UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: **Ing. Milan Mauer**

VEDOUCÍ PRÁCE: **prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**

ŠKOLITEL SPECIALISTA: **doc. Ing. Milan Honner, PhD.**

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

Studium vlivu složení plniva kompozitního systému na jeho emisivitu

DISERTAČNÍ PRÁCE

2017

Ing. Milan Mauer

UNIVERSITY OF PARDUBICE

FAKULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MACROMOLECULAR MATERIALS

Department of Paints and Organic Coatings

Study of influence of filler compositionin in composite systems on emissivity

DISSERTATION THESIS

2017

Ing. Milan Mauer

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci použil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č.121/2000 Sb., Autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 Autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na úhradu díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 20.9.2017 Ing. Milan Mauer

Dovoluji si na tomto místě poděkovat prof. Ing. P. Kalendovi, CSc. a doc. Ing. M. Honnerovi, PhD. za ochotu, pomoc a cenné rady, které mi byly v průběhu studia z jejich strany poskytovány.

Dále bych chtěl poděkovat prof. Ing. A. Kalendové, CSc. a ing. P.Honnerové, PhD. za pomoc při měření a vyhodnocování výsledků.

A především děkuji manželce, dětem a rodičům za neustálou podporu, lásku a zázemí během práce na této disertaci.

Zvláštní poděkování

Tento výzkum byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu České Republiky prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu v rámci projektu FR-TI1/273 "Výzkum a vývoj vysoceemisivních kompozitních povlaků pro vysokoteplotní aplikace". Dále se na tomto projektu finančně podílele firma BG SYS HT s.r.o. Pardubice.

Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpl, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaným v rámci programu MŠMT NPU I.

Souhrn

Tato disertační práce se zabývá možností ovlivnit emisivní vlastnosti anorganického kompozitního povlaku pomocí změny složení části plniva. Tyto kompozity bývají používány v zařízeních vyrábějících teplo a mohou zvýšit účinnost těchto zařízení díky vysoké hodnotě emisivity. Cílem této práce byl vývoj materiálů, které budou vykazovat velmi vysokou spektrální normálovou emisivitu (0,75 - 0,99) při krátkých a středních vlnových délkách infračerveného spektra elektromagnetického záření (1,5 – 8,0 μm) a při teplotách nad 700 ^{o}C, při nichž dochází k přenosu většiny tepelné energie. V této spektrální oblasti mají vyzdívkové materiály emisivitu 0,20 - 0,40 a ocel 0,60 - 0,80. To poskytuje dostatečně velkou oblast pro použití emisivního povlaku, který ovšem musí odolávat podmínkám panujících v tepelných zařízeních (vysoké teploty a různá míra abraze). V této práci se právě z takového odolného materiálu vycházelo (BG HitCoat®). Ten jako aktivní složku svého plniva obsahuje oxid chromitý. V rámci výzkumu se do matrice kompozitu podařilo zabudovat i jiné aktivní složky. Některé z nich měly vysokou hodnotu emisivity (železo, karbid křemíku), jiné vysokou hodnotu teploty tání (např. magnezit, magnetit, kaolín, karbid bóru, nitrid bóru, oxid zirkoničitý, atd.). Následovalo porovnání naměřených emisivit těchto nově vytvořených vzorků.

Pro měření spektrální normálové emisivity byla použita infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací. Výzkum vyžadoval provádět měření hlavně za vysokých teplot. Vyzařování zkoumaných materiálů bylo porovnáváno s vyzařováním referenčního vysokoteplotního povlaku na bázi Cr_2O_3 a s vyzařováním černého tělesa. Podařilo se prokázat vliv složení plniva na emisivní vlastnosti ve sledované oblasti infračervaného záření. Nejméně emisivní aktivní složka (oxid zirkoničitý) měla v této oblasti hodnoty 0,09 - 0,60, nejvíce emisivní (směs nitridů) v intervalu 0,75 - 0,93.

Materiál s touto nejvíce emisivní aktivní složkou byl následně podroben srovnávacím laboratorním testům s původní recepturou. Byly porovnány parametry důležité pro budoucí použití (teplotní odolnost, teplotní vodivost, přilnavost, morfologie). Ve všech těchto testech snesl nový materiál srovnání s tím původním.

Klíčová slova: anorganické kompozity, IČ spektrometrie, emisivita.

Summary

The research work is focused on the possibility to influence the emissivity of an inorganic composite coating by changing the filler composition. These coatings can also be used in power-producing equipment and they can increase the efficiency of this type of equipment thanks to high emissivity. The intention of our project is to develop a system which will provide a very high normal spectral emissivity (0.75 - 0.99) within a short and medium wavelength range of infrared spectrum of electromagnetic radiation (1,5 – 8,0 μm) and at temperatures above 700 ^{o}C where most of the thermal energy is transfered. For example lining materials usually have the emissivity of 0.20 – 0.40 in this spectral zone, steel has the emissivity of 0.60 – 0.80. This provides sufficient space for the emissivity improvement by the developed emissivity coatings. The coatings have to be resistant to the given conditions which occure in the thermal equipments (very high temperature and different level of abrasion). BG HitCoat® is one of these protective coatings. Chromium Oxide is the active ingredient which is contained in the filler of its basic composition. Other active ingredients were also built into the matrix of the composite. Some of the active ingredients had high value of emissivity (Iron, Silicon Carbide), others had high value of melting temperature (Magnezite, Magnetite, Kaolin, Boron Carbide, Boron Nitride, Zirconium Oxide, etc.). Emissivity comparison of new samples then followed.

Fourrier Transform Infra-Red (FTIR) Spectrometry was applied for measurement of normal spectral emissivity. Research required measurements carried out mainly at high temperatures. Radiation of researched materials was compared with radiation of the comparative high temperature coating based on Cr_2O_3 and with radiation of the black body. Influence of filler composition on the emissivity in monitored range of infrared spectrum was demonstrated. The least emissive active ingredient (Zirconium Oxide) had the values of 0.09 – 0.60 in the range, the most emissive one (mixture of nitrides) had the values of 0,75 - 0,93.

The material with the most emissive active ingredient was then subjected to comparison with the original formulation. All important parameters were compared (thermal resistance, thermal conductivity, adhesion, morphology) and the new material was comparable in all the tests.

Keywords: inorganic composites, IR spectrometry, emissivity.

Seznam symbolů veličin

α	pohltivost (absorbance) [-]
β	absorpční koeficient [m^{-1}]
δ	tloušťka tělesa [m]
ε	emisivita [-]
$\varepsilon_{\lambda,\theta,\varphi}$	směrová spektrální emisivita [-]
$\varepsilon_{\lambda,n}$	normálová spektrální emisivita [-]
θ	polární úhel [^{o}, rad]
λ	vlnová délka [m]
ν	frekvence [Hz ≈ s^{-1}]
ρ	odrazivost (reflektance) [-]
σ_o	odtrhová pevnost [$N \cdot mm^{-2}$, MPa]
τ	propustnost (transmitance) [-]
φ	azimutální úhel [^{o}, rad]
ω	úhlová frekvence záření [s^{-1}, $rad \cdot s^{-1}$]
A	plocha [m^2]
d_{10}	velikost síta, kterým propadne 10% sypké látky [μm]
d_{50}	velikost síta, kterým propadne 50% sypké látky [μm]
d_{90}	velikost síta, kterým propadne 90% sypké látky [μm]
E	energie [J]
F	odtrhová síla [N]
I	intenzita záření [$W \cdot m^{-2}$]
L_λ	spektrální radiance povrchu reálného tělesa [-]
L_λ^B	spektrální radiance ideálního černého tělesa [-]
m	hmotnost [g]
P	výkon [W]
pH	potential of hydrogen (vodíkový exponent)
R_a	drsnost povrchu, střední aritmetická odchylka profilu [μm]
R_z	drsnost povrchu, výška nerovnosti profilu určená z 10 bodů [μm]
S	plocha [m^2]
Sa	stupeň přípravy povrchu otryskáváním (dle ČSN ISO 8501-1)
T	termodynamická teplota [K]

Seznam zkratek

ČSN	československá státní norma
FTIR	Fourier-transform infrared (infračervený s Fourierovou transformací)
HPDD	High Power Direct Diode (vysoce výkonný diodový)
IČ	infračervená
IR	infrared (infračervený)
OKP	objemová koncentrace plniv
KFe	karbonylové železo
SEM	scanning electron microscopy (rastrovací elektronová mikroskopie)
SNEHT	spectral normal emisivity at high temperature (spektrální normálová emisivita za vysové teploty)

Seznam konstant

α	numerická konstanta (2.821439)
σ	Stefanova-Boltzmannova konstanta ($5{,}67 \cdot 10^{-8}$ $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$)
b	Wienova konstanta ($2{,}90 \cdot 10^{-3}$ $m \cdot K$)
c	rychlost světla ve vakuu ($3{,}00 \cdot 10^{8}$ $m \cdot s^{-1}$)
h	Planckova konstanta ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ $J \cdot s$)
ħ	redukovaná Planckova konstanta ($1{,}05 \cdot 10^{-34}$ $J \cdot s$)

Seznam obrázků a grafů

Obr. 1 Graf závislosti intenzity záření černého tělesa na frekvenci ω…..…… 20
Obr. 2 Graf závislosti intenzity záření černého tělesa na vlnové délce…… 22
Obr. 3 Spektrum elektromagnetického záření…….....…… 26
Obr. 4 Ukázka různých tvarů plniv…….....……...…….. 29
Obr. 5 Schéma přenosu tepelné energie sáláním uvnitř spalovací komory…… 31
Obr. 6 Intenzita záření spalin a černého tělesa…… 32
Obr. 7 Spektrální závislost norm. emisivity různě připr. vzorků HastelloyX… 33
Obr. 8 Spektrální závislost emisivity vzorků před a po 100 tepl.šocích…… 34
Obr. 9 Teplotní závislost totál.emisivity vzorků s vláknitým a kulovým SiC… 35
Obr. 10 Diagram časové posloupnosti jednotlivých testů…… 39
Obr. 11 Míchací zařízení s osazenou ultrazvukovou sondou (a zdrojem)……. 43
Obr. 12 Řez vzorkem pro spektrometrické měření……. 45
Obr. 13 Teflonová matrice…….. ……..... 47
Obr. 14 Matrice se suspenzí…….. ……..…… 47
Obr. 15 Proříznutá vrstva povlaku okolo zkušebního tělesa…..... 49
Obr. 16 Schéma průběhu laserového paprsku po zadní straně vzorku …… 50
Obr. 17 Schéma experimentálního pracoviště, ohřev blokovou pecí …..... 51
Obr. 18 Schéma průběhu spektrometrického měření (1. etapa)…… 51
Obr. 19 Schéma experimentálního pracoviště, ohřev laserovým paprskem…… 52
Obr. 20 Schéma průběhu spektrometrického měření (2. etapa)…… 52
Obr. 21 Termogram pro stanovení povrchové teploty…… 54
Obr. 22 Celkové uspořádání robotizovaného systému……..... 55
Obr. 23 Konstantní rychlost pohybu paprsku a zvyšování jeho výkonu…… 56
Obr. 24 Schéma testování vysokoteplotní odolnosti…..……..... 56
Obr. 25 Trhací zařízení Elcometer 106…..... ……..... 58
Obr. 26 Vzorky s nalepenými terčíky…….…… 58
Obr. 27 Osazení trhacího zařízení (a), lomová plocha (b)……..... 58
Obr. 28 Spektrální a teplotní závislost normálové emisivity ref. povlaku …….. 60
Obr. 29 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S02 (Cr_2O_3), S04 (KFe) a S06 (Cr_2O_3+KFe).....……. 61
Obr. 30 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S08 (SiC), S13 (B_4C) a S16 (SiC+B_4C).....…… 62
Obr. 31 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S05 (BN), S07 (AlN) a S17 (BN+AlN).....…… 63
Obr. 32 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejnižšími hodnotami při teplotě 800 ^oC.....…….. 64
Obr. 33 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejnižšími hodnotami při teplotě 1100 ^oC.....……. 65
Obr. 34 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejvyššími hodnotami při teplotě 800 ^oC.....…… 66
Obr. 35 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejvyššími hodnotami při teplotě 1100 ^oC.....…… 67
Obr. 36 Spektrální a teplotní závislost normálové emisivity ref. povlaku ….. 68
Obr. 37 Absolutní (800 a 980 ^oC) a relativní (1100 ^oC) spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S02 (Cr_2O_3), S04 (KFe) a S06 (Cr_2O_3+KFe).....……..…….. 69
Obr. 38 Absolutní (800 a 980 ^oC) a relativní (1100 ^oC) spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S05 (BN), S07 (AlN) a S17 (BN+AlN).....……. 70

Obr. 39 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejnižšími hodnotami při teplotě 980 ^{o}C..... 71
Obr. 40 Relativní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejnižšími hodnotami při teplotě 1100 ^{o}C..... 71
Obr. 41 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejvyššími hodnotami při teplotě 980 ^{o}C..... 72
Obr. 42 Relativní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejvyššími hodnotami při teplotě 1100 ^{o}C..... 73
Obr. 43 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity aktivní složky KFe s různými podíly..... 75
Obr. 44 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivní složky KFe s různými podíly při teplotě 800 ^{o}C..... 75
Obr. 45 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivní složky KFe s různými podíly při teplotě 980 ^{o}C..... 76
Obr. 46 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity aktivní složky nitridů s různými podíly..... 78
Obr. 47 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivní složky nitridů s různými podíly při teplotě 800 ^{o}C..... 78
Obr. 48 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivní složky nitridů s různými podíly při teplotě 980 ^{o}C..... 79
Obr. 49 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity aktivní složky nitridů s různými podíly..... 81
Obr. 50 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivních složek KFe a nitridů s různými podíly při teplotě 800 ^{o}C..... 81
Obr. 51 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivních složek KFe a nitridů s různými podíly při teplotě 980 ^{o}C..... 82
Obr. 52 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity původního mat. (S02) a nejemisivnějšího vzorku (S17) při teplotách 800 a 980 ^{o}C..... 83
Obr. 53 Porovnání působení laserového paprsku o stoupajícím výkonu na oba materiály..... 84
Obr. 54 Teploty naměřené na trajektorii č.2..... 84
Obr. 55 Teploty naměřené na trajektorii č.4..... 85
Obr. 56 Teploty naměřené na trajektorii č.6 85
Obr. 57 Mikroskopické snímky žlutě označeného místa..... 86
Obr. 58 Porovnání teplotní závislosti součinitele tepelné vodivosti původního materiálu (S02) a materiálu s nejvyšší emisivitou (S17)... 87
Obr. 59 Porovnání přilnavosti jednotlivých vzorků..... 89
Obr. 60 Struktura vzorku **S**02, bez tep. úpravy, zvětšeno 250 a 2500 x..... 91
Obr. 61 Struktura vzorku **S**02, bez tep. úpravy, zvětšeno 1500 a 3000 x..... 91
Obr. 62 Struktura vzorku **S**02, bez tep. úpravy, zvětšeno 5000 a 20000 x.... 91
Obr. 63 Struktura vzorku **S**02, vypál. na 1000 ^{o}C, zvětšeno 1000 a 5000 x... 92
Obr. 64 Struktura vzorku **S**02, vypál. na 1000 ^{o}C, zvětšeno 5000 a 30000 x. 92
Obr. 65 Struktura vzorku **S**17, bez tep. úpravy, zvětšeno 2500 a 4500 x..... 93
Obr. 66 Struktura vzorku **S**17, bez tep. úpravy, zvětšeno 18000 a 20000 x... 93
Obr. 67 Struktura vzorku **S**17, bez tep. úpravy, zvětšeno 10000 x..... 93
Obr. 68 Struktura vzorku **S**17, vypál. na 1000 ^{o}C, zvětšeno 1000 a 20000 x.. 94
Obr. 69 Struktura vzorku **S**17, vypál. na 1000 ^{o}C, zvětšeno 2500 a 5000 x… 94
Obr. 70 Struktura vzorku **S**17, vypál. na 1000 ^{o}C, zvětšeno 10000 a 30000 x. 94

Seznam tabulek

Tab. 1 Charakteristika a vlastnosti pojiva……...…….. 40
Tab. 2 Charakteristika a vlastnosti složek plniva……..……. 40
Tab. 3 Charakteristika a vlastnosti aktivních složek (1)……...……. 41
Tab. 4 Charakteristika a vlastnosti aktivních složek (2)……...……. 42
Tab. 5 Charakteristika a vlastnosti aktivních složek (3)……...……. 42
Tab. 6 Základní receptura…….…….. 44
Tab. 7 Přehled připravených vzorků……...……... 44
Tab. 8 Hodnoty součinitele tepelné vodivosti při různých teplotách..…….. 87
Tab. 9 Přilnavost a lomová charakteristika, S02, bez tep.úpravy……. 88
Tab. 10 Přilnavost a lomová charakteristika, S02, vypáleno na 1000 ^{o}C……... 88
Tab. 11 Přilnavost a lomová charakteristika, S17, bez tep.úpravy……. 89
Tab. 12 Přilnavost a lomová charakteristika, S17, vypáleno na 1000 ^{o}C……... 89

Seznam rovnic

$$\varepsilon_{\lambda,\theta,\varphi}\ (\lambda,\theta,\varphi,T) = \frac{L_\lambda(\lambda,\theta,\varphi,T)}{L_\lambda^B(\lambda,T)} \tag{1}$$

$$\varepsilon_{\lambda,n}\ (\lambda,\ T) = \frac{L_\lambda(\lambda,\theta\leq 15o,T)}{L_\lambda^B(\lambda,T)} \tag{2}$$

$$I = \sigma\, T^4 \tag{3}$$

$$E = h\, \nu \tag{4}$$

$$dI = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2}\,\frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\,d\omega \tag{5}$$

$$dI = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5}\,\frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1}\,d\lambda \tag{6}$$

$$dI = \frac{2\pi h \nu^3}{c^2}\,\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\,d\nu \tag{7}$$

$$dI = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2}\,\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\,d\omega \tag{8}$$

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T} \tag{9}$$

$$W_\lambda = konst \cdot T^5 \tag{10}$$

$$\nu_{max} = \frac{\alpha}{h}\,kT \tag{11}$$

$$dI = -\,\beta\, I\, d\delta \tag{12}$$

$$I = I_0\ e^{-\beta\delta} \tag{13}$$

$$I = I_0\, \tau \tag{14}$$

$$I = \varepsilon\, \sigma\, T^4 \tag{15}$$

$$P = A\, I = A\, \varepsilon\, \sigma\, T^4 \tag{16}$$

$$I = \varepsilon\, \sigma\, (T_a^{\,4} - \mathrm{T_b}^4) \tag{17}$$

$$\sigma_o = \frac{F}{S} \tag{18}$$

Obsah

1. Úvod……. 17

2. Teoretická část (Přehled současného stavu)…… 18

2.1. Emisivita……. 18

2.1.1. Definice emisivity…… 18

2.1.2. Černé těleso…….. 19

2.1.3. Planckův vyzařovací zákon…….. 20

2.1.4. Wienův posunovací zákon…… 21

2.1.5. Lambertův zákon…….. 22

2.1.6. Typy těles……. 23

2.1.7. Reálná tělesa…… 24

2.2. Způsoby přenosu tepelné energie ...……. 24

2.2.1. Kondukce, vedení……...…… 25

2.2.2. Konvekce, proudění……...…… 25

2.2.3. Radiace, sálání……...…… 26

2.3. Kompozitní materiály...……..…….. 27

2.3.1. Kompozitní materiály – všeobecně…….…… 27

2.3.2. Anorganické kompozity BG HitCoat®…….……... 28

2.3.2.1. Pojiva……... 28

2.3.2.2. Plniva……... 28

2.3.2.3. Aktivní složky……. 29

2.3.3. Emisivní povlaky a jejich využití…….……... 30

3. Cíl práce……... 36

4. Experimentální část …… 38

4.1. Časová posloupnost testů…….…….. 38

4.2. Přehled použitých chemikálií…….……... 40

4.2.1 Specifikace surovin - pojiva……... 40

4.2.2 Specifikace surovin - plniva……... 40

4.2.3 Specifikace surovin - aktivní složky……...……... 41

4.3. Příprava vzorků……...…….. 43

4.3.1 Příprava jednotlivých receptur…… 43

4.3.2 Příprava vzorků pro spektrometrické měření …….……... 45
4.3.3 Příprava vzorků pro porovnávací testy…….…….. 46
4.3.3.1 Příprava vzorků pro stanovení teplotní odolnosti…….. 46
4.3.3.2 Příprava vzorků pro stanovení tepelné vodivosti…… 47
4.3.3.3 Příprava vzorků pro stanovení přilnavosti…….. 48
4.3.3.4 Příprava vzorků pro analýzu SEM…….. 49
4.3.4 Měření tloušťky povlaků…….…… 49
4.4. Testování vlastností kompozitů……. 50
4.4.1 Spektrometrické měření normálové emisivity…….……... 50
4.4.1.1 Metoda měření emisivity za vysokých teplot..…….. 50
4.4.1.2 Složení měřicí aparatury…….. 53
4.4.1.3 Rozsahy teplot a teplotní režim…… 53
4.4.1.4 Požadavky na substrát……. 54
4.4.1.5 Výsledky měření…….. 54
4.4.2 Testování tepelné odolnosti použitím výkonného laseru…… 55
4.4.3 Stanovení tepelné vodivosti……. 57
4.4.4 Stanovení přilnavosti……..……. 57
4.4.5 Skenovací elektronová mikroskopie……... 59
5. Výsledky a diskuze……. 60
5.1. Měření spektrální normálové emisivity (1.etapa)...……... 60
5.1.1 Měření spektrální normálové emisivity referenčního povlaku... 60
5.1.2 Měření spektrální normálové emisivity vzorků (1.etapa)……... 61
5.2. Měření spektrální normálové emisivity (2.etapa)……... 68
5.2.1 Měření spektrální normálové emisivity referenčního povlaku... 68
5.2.2 Měření spektrální normálové emisivity vzorků (2.etapa)……... 69
5.3. Vliv obsahu aktivní složky na spekt. norm. emisivitu (3.etapa). 74
5.3.1 Vliv obsahu aktivní složky karbonylového železa…… 74
5.3.2 Vliv obsahu aktivní složky nitridů…..…….…… 77
5.4. Vliv kombinace aktivních složek (4.etapa)……...… 80
5.5. Vyhodnocení ……... 83
5.6. Stanovení vysokoteplotní odolnosti…….…....….. 84
5.7. Stanovení součinitele tepelné vodivosti……..……... 87
5.8. Stanovení přilnavosti.…….……..…...……...……... 88

5.9. Analýza SEM …….…….……..…...…… 91

5.9.1 Analýza SEM vzorku S02…..…… 91

5.9.1.1 Snímky SEM, vzorek S02, bez tepelné úpravy…..….. 91

5.9.1.2 Snímky SEM, vzorek S02, vypálení na 1000 ^{o}C…….. 92

5.9.2 Analýza SEM vzorku S17…..……..……... 93

5.9.2.1 SnímkySEM, vzorek S17, bez tepelné úpravy……. 93

5.9.2.2 Snímky SEM, vzorek S17, vypálení na 1000 ^{o}C…… 94

5.9.3 Vyhodnocení analýz..……...……...…….. 95

6. Přínosy pro vědu a praxi…….….. 96

7. Závěry……..... 97

8. Seznam použité literatury…….…… 99

9. Seznam autorem publikovaných prací…….……... 104

1. Úvod

V posledních desítkách let se začaly, pro ochranu teplosměnných ploch, které jsou namáhány žárem, nápeky, abrazí a vysokoteplotní korozí, používat anorganické systémy na bázi křemíku. Pokud tyto povlaky mají současně také vysokou míru emisivity, mohou se používat v různých tepelných zařízeních (průmyslové pece, spalovací komory, výměníky tepla, atd.) pro dosažení vyšší energetické účinnosti a ekonomiky provozu. Předmětem celosvětového výzkumu a vývoje v této oblasti jsou jak nové materiály povlaků a technologie jejich nanášení, tak teoretické analýzy i praktické využití těchto povlaků. Požadován je i vývoj nových metod a zařízení pro měření emisivit.

Na podobný výzkum a vývoj byl zaměřen projekt FR-TI1/273 "Výzkum a vývoj vysoceemisivních kompozitních povlaků pro vysokoteplotní aplikace", který byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu České Republiky prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu. Tento projekt také spolufinancovala firma BG SYS HT s.r.o., která je výrobcem anorganického kompozitního materiálu BG HitCoat®. Cílem tohoto projektu bylo nalezení vhodnější aktivní složky, která tomuto materiálu vylepší emisivní vlastnosti.

Na úvod bylo nutné provést analýzu stavu využití emisivních povlaků v tepelných zařízeních ve světě. V prvním kroku výzkumu byly hledány vhodné aktivní složky a připravovány vzorky pro měření emisivity. Poté proběhlo několik etap měření spektrální normálové emisivity.

Výsledkem práce bylo nalezení nejvhodnější aktivní složky, která vylepšila emisivní vlastnosti původního materiálu. Nový materiál pak byl podroben srovnávacím testům s původní recepturou.

2. Teoretická část

2.1. Emisivita

2.1.1. Definice emisivity

Emisivita ε je veličina, která popisuje vyzařovací schopnosti povrchu reálného tělesa. Emisivita je definována jako poměr radiance povrchu reálného tělesa a černého tělesa za stejné teploty, stejných geometrických i spektrální podmínek. Z definice má černé těleso hodnotu emisivity $\varepsilon = 1$. U reálných těles se hodnota emisivity pohybuje v intervalu (0 - 1) a je závislá na druhu materiálu (kovy, plasty, nekovy), povrchových vlastnostech (drsnost, mikrostruktura, atd.), povrchové teplotě, vlnové délce, směru vyzařování a polarizačním stupni.

Emisivity se využívá pro teoretickou analýzu tepelného procesu, stejně tak jako pro bezkontaktní [1] měření teploty. Proto byla vyvinuta řada metod určování emisivity. Existují metody, které měří emisivitu za normální teploty [2-4] nebo za vysoké teploty [5-9].

Rozeznávány jsou různé typy emisivit. Základní veličinou je spektrální směrová emisivita. Ta je závislá na vlnové délce, teplotě a směru vyzařování. Od této veličiny mohou být odvozeny ostatní typy emisivit (normálová, hemisférická, pásmová, celková směrová a celková hemisférická).

Spektrální směrová emisivita je definována tímto vztahem:

$$\varepsilon_{\lambda,\theta,\varphi}\,(\lambda,\theta,\varphi,T) = \frac{L_\lambda(\lambda,\theta,\varphi,T)}{L_\lambda^B(\lambda,T)} \qquad (1)$$

- $\varepsilon_{\lambda,\theta,\varphi}$ – směrová spektrální emisivita [-],
- λ – vlnová délka [m],
- θ – polární úhel [^{o}, rad],
- φ – azimutální úhel [^{o}, rad],
- L_λ – spektrální radiance povrchu reálného tělesa [-],
- L_λ^B – spektrální radiance ideálního černého tělesa [-],
- T – termodynamická teplota [K].

V případě, že povrch tělesa je izotropní v azimutálním směru a snímaný polární úhel (od normály) je menší než 15°, pak je tato veličina označována jako spektrální normálová emisivita. Pak platí vztah:

$$\varepsilon_{\lambda,n}\ (\lambda,\ T) = \frac{L_\lambda(\lambda,\theta \leq 15o,T)}{L_\lambda^B(\lambda,T)} \qquad (2)$$

2.1.2. Černé těleso

Černé těleso je hypotetické fyzikální těleso, které pohlcuje veškeré dopadající elektromagnetické záření, bez ohledu na frekvenci a úhlu dopadu. Naproti tomu bílé těleso je takové, které kompletně ve všech směrech odráží všechny typy záření [10].

Černé těleso je ideálním difúzním zářičem, tj. při každé frekvenci vyzáří stejně nebo více energie než jiné těleso o stejné teplotě**,** a energie je vyzařována izotropně, nezávisle na směru [10].

Kirchhoff už v roce 1860 představil teoretický koncept černého tělesa s plně absorbující povrchovou vrstvou o nekonečně malé tloušťce. Planck jej doplnil o tyto tři požadavky: černé těleso musí (1) umožnit záření vstoupit, ale neodrazit; (2) mít minimální tloušťku umožňující pohltit dopadající záření; (3) splňovat další omezení pro rozptyl [11, 12].

Stefanův-Boltzmannův zákon publikovaný roku 1879 popisuje celkovou intenzitu záření absolutně černého tělesa. Tento zákon říká, že intenzita vyzařování v celém oboru spektra je přímo úměrná čtvrté mocnině termodynamické teploty zářícího tělesa [13].

$$I = \sigma\, T^4 \qquad (3)$$

- I – celková intenzita záření (podíl výkonu a plochy) [$W \cdot m^{-2}$],
- σ - Stefanova-Boltzmannova konstanta ($5{,}67 \cdot 10^{-8}\ W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$),
- T – termodynamická teplota [K].

2.1.3. Planckův vyzařovací zákon

Německý fyzik Max Planck se zabýval problémem záření černého tělesa a uvažoval, co zapříčiňuje selhávání klasické teorie. Vyslovil hypotézu, podle které si harmonický oscilátor může vyměňovat energii s okolím jen nespojitě po jistých kvantech [14]:

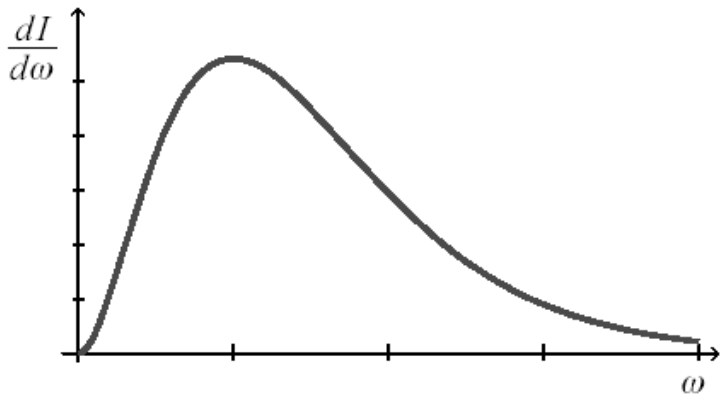
$$E = h\,\nu \tag{4}$$

- E - energie harmonického oscilátoru [J],
- ν - frekvence oscilátoru [Hz ≈ s^{-1}],
- h - Planckova konstanta ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s).

Planckův vyzařovací zákon vyjadřuje závislost intenzity záření I černého tělesa na frekvenci ω [14]:

$$dI = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega \tag{5}$$

- ω - úhlová frekvence záření [rad·s^{-1}],
- I - intenzita záření [W·m^{-2}],
- T - teplota černého tělesa [K],
- $\hbar$ - redukovaná Planckova konstanta ($1{,}05 \cdot 10^{-34}$ J·s),
- c - rychlost světla ve vakuu ($3{,}00 \cdot 10^{8}$ m·s^{-1}),
- k - Boltzmannova konstanta ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J·K^{-1}).



Obr. 1 Graf závislosti intenzity záření černého tělesa o frekvenci ω na frekvenci ω (zdroj:https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Planckuv_vyzarovaci_zakon_graf_zavislosti.png)

Intenzitu záření je třeba chápat tak, že spektrum je rozděleno na nekonečně malé a stejně velké intervaly frekvencí. Intenzita záření I o frekvenci ω pak znamená intenzitu záření o frekvencích z intervalu, který obsahuje frekvenci ω.

Na základě představy, že těleso se skládá z velkého množství takových oscilátorů, odvodil zákon záření černého tělesa, který se vyjadřuje například v některé z těchto podob [14]:

$$dI = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1} d\lambda \qquad (6)$$

$$dI = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} d\nu \qquad (7)$$

$$dI = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} d\omega \qquad (8)$$

- dI – změna intenzity vyzařování na vlnových délkách od λ do $\lambda+d\lambda$, resp. na frekvencích od ν do $\nu+d\nu$, resp. na úhlových frekvencích od ω do $\omega+d\omega$,
- T - teplota černého tělesa [K],
- h - Planckova konstanta ($6{,}63\cdot10^{-34}$ J·s),
- $\hbar$ - redukovaná Planckova konstanta ($1{,}05\cdot10^{-34}$ J·s),
- c - rychlost světla ve vakuu ($3{,}00\cdot10^{8}$ m·s^{-1}),
- k - Boltzmannova konstanta ($1{,}38\cdot10^{-23}$ J·K^{-1}).

2.1.4. Wienův posunovací zákon

Poloha maxima závislosti, kterou popisuje Planckův zákon, je dána Wienovým posunovacím zákonem.

Wienův posunovací zákon je fyzikální zákon, který konstatuje, že v záření černého tělesa je maximální energie vyzařována na vlnové délce, která se s rostoucí termodynamickou teplotou snižuje (tj. čím teplejší je těleso, tím vyzařuje na kratších vlnových délkách, tj. vyšších frekvencích) [15]:

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T} \qquad (9)$$

- λ_{max} - vlnová délka maxima spektrální hustoty vyzařování [m],
- T - teplota tělesa [K],
- b - Wienova konstanta ($2{,}90\cdot10^{-3}$ m·K).

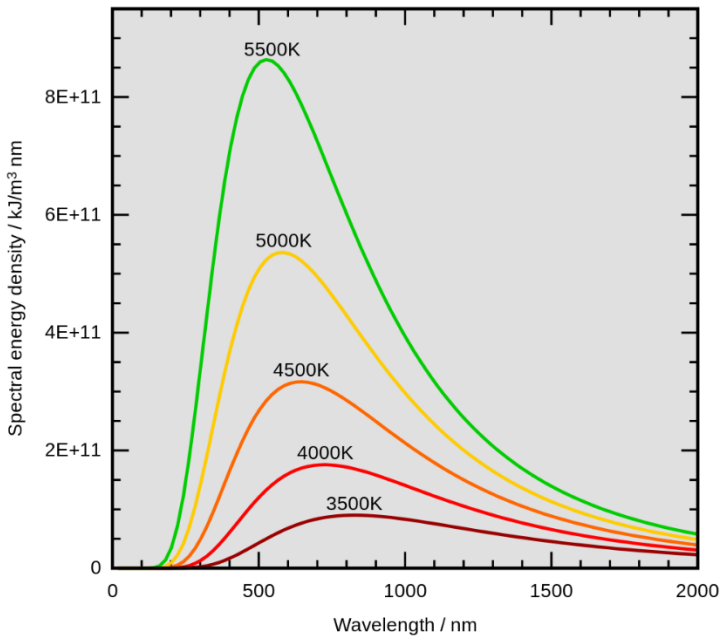
Spektrální hustota záření v tomto maximu je přitom úměrná páté mocnině teploty:

$$W_\lambda = konst \cdot T^5 \qquad (10)$$

Frekvence tohoto maxima je rovna [15]:

$$\nu_{max} = \frac{\alpha}{h} kT \qquad (11)$$

- $\alpha \approx 2.821439$ je numerická konstanta,
- k - Boltzmannova konstanta ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J·K^{-1}),
- h - Planckova konstanta ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s),
- T - termodynamická teplota [K].



Obr. 2 Graf závislosti intenzity vyzařování černého tělesa na vlnové délce, při různých absolutních teplotách. *Každá křivka má vrchol na jiné vlnové délce, tuto závislost popisuje právě Wienův zákon* (zdroj: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wiens_law.svg)

2.1.5. Lambertův zákon

Při pohlcení světelné energie může dojít k její přeměně na kinetickou energii neuspořádaného pohybu částic absorbující látky, tedy na teplo. Experimentálně bylo zjištěno, že při průchodu světla o intenzitě I vrstvou látky o tloušťce $d\delta$ dojde

k zeslabení této intenzity o hodnotu dI, která je úměrná původní intenzitě světla a síle vrstvy:

$$dI = -\beta I \, d\delta \qquad (12)$$

Integrací tohoto vztahu získáme tzv. Lambertův zákon (Lambertův-Beerův zákon) [16]:

$$I = I_0 \, e^{-\beta\delta} \qquad (13)$$

- I –intenzita záření po průchodu prostředím o tloušťce δ [W·m^{-2}],
- I_0 –intenzita záření po průchodu prostředím při nulové tloušťce [W·m^{-2}],
- β – absorpční koeficient [m^{-1}],
- δ – tloušťka tělesa [m].

Konstanta $e^{-\beta\delta}$ bývá označována jako propustnost τ. Je to množství světla určité vlnové délky, které projde vzorkem:

$$I = I_0 \, \tau \qquad (14)$$

- τ – propustnost [-],
- I - intenzita světla, které prošlo vzorkem [W·m^{-2}],
- I_0 - intenzita světla, které do vzorku vstoupilo [W·m^{-2}].

2.1.6. Typy těles

Tělesa se mohou v elektromagnetickém záření chovat různě. Existuje několik typů:

- **Neprůhledné těleso** je takové, které nepropustí žádné záření, ale může záření pohlcovat a odrážet [17, 18]. To znamená, že τ (propustnost) = 0 a α (pohltivost) + ρ (odrazivost) = 1.
- **Transparentní** (propustné, průhledné) **těleso** je takové, kterým projde (se propustí) veškeré záření. To znamená, že τ =1 a α = ρ = 0.
- **Šedé teleso** je takové, které má podíl všech tří složek (α, ρ i τ) ve všech vlnových délkách. Hodnota α je u něj závislá jak na teplotě, tak na vlnové délce.

- **Bílé těleso** je takové, které všechno dopadající záření odráží rovnoměrně do všech směrů. Zde $\tau = 0$, $\alpha = 0$ a $\rho = 1$.
- **Černé těleso** je takové, které všechno dopadající záření pohltí. Zde $\tau = 0$, $\alpha = 1$ a $\rho = 0$ [19].

2.1.7. Reálná tělesa

Reálná tělesa mají hodnotu emisivity vždy nižší než 1. Díky tomu mají hodnotu intenzity tepelného záření vůči černému tělesu úměrně nižší [36]. Pro "šedé (reálné) těleso" lze Stefanův-Boltzmannův zákon psát jako [20]

$$I = \varepsilon \, \sigma \, T^4 \qquad (15)$$

- ε - emisivita povrchu tělesa (platí $0 < \varepsilon < 1$),
- I – intenzita záření [$W \cdot m^{-2}$],
- σ - Stefanova-Boltzmannova konstanta ($5{,}67 \cdot 10^{-8}$ $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$),
- T – termodynamická teplota [K].

Pro zjištění celkového výkonu vyzařeného tělesem musíme intenzitu vyzařování vynásobit plochou tělesa:

$$P = A \, I = A \, \varepsilon \, \sigma \, T^4 \qquad (16)$$

- P – výkon [W],
- A – plocha tělesa [m^2].

2.2. Způsoby přenosu tepelné energie

Šíření tepla (někdy též sdílení tepla) je jedním ze způsobů přenosu energie. Šíření tepelné energie z jednoho místa na druhé může probíhat vedením, prouděním nebo sáláním. Teplo se vždy šíří od místa s vyšší teplotou k místu s nižší teplotou (Clausiova formulace druhého zákona termodynamiky [21]).

V prostředí, které je vyplněno látkou, se tepelná energie může šířit pouze vedením a prouděním. Příčinou šíření je neustálý pohyb částic hmoty. Vzájemným působením

mezi jednotlivými částicemi (např. srážkami) dochází k předávání kinetické energie, a to tak dlouho, dokud nedojde k vyrovnání teplot [22].

Sálání se svou povahou odlišuje od vedení a proudění, neboť tepelná energie se může přenášet i v prostoru, který není vyplněn látkou (tedy ve vakuu). Důvodem je skutečnost, že sálání představuje elektromagnetické záření, které ke svému přenosu hmotu nepotřebuje.

Rychlost přenosu tepla závisí na teplotě systémů a vlastností média, přes který se přenáší teplo.

V průmyslové praxi je velmi častou technologií tepelné zpracování. Teplota zpracování se pohybuje v oblastech okolo 1000 ^{o}C [23]. Přenos tepla sáláním (radiací) se stává při takto vysokých teplotách dominantní, a to nezávisle na typu zařízení i způsobu ohřevu [24, 25].

2.2.1. Kondukce, vedení

K přenosu tepelné energie vedením dochází mezi objekty, které jsou ve fyzickém kontaktu. Tepelná vodivost je vlastnost materiálu vést teplo.

Vedení tepla funguje v mikroskopickém měřítku tak, že v teplé části tělesa se rychleji pohybují nebo vibrují atomy a molekuly a ovlivňují tak sousední atomy a molekuly tím, že jim předají část kinetické energie. Vedení je nejvýznamnějším způsobem přenosu tepla uvnitř pevného tělesa nebo mezi pevnými objekty, které jsou v kontaktu. Kapaliny a plyny jsou špatně vodivé [26].

2.2.2. Konvekce, proudění

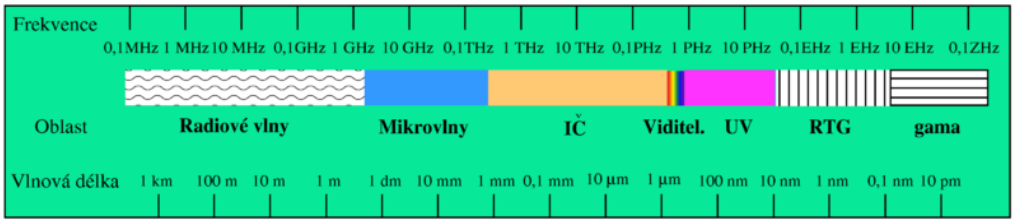
Konvekce je přenos tepla z jednoho místa na druhé pomocí pohybu kapalin a plynů. Konvekce je obvykle dominantní forma přenosu tepla v kapalinách a plynech [27].

Proudění může být vynuceno buď pomocí vztlakových sil, které ovlivňují přenos tepelné energie šířící se kapalinou (přirozená konvekce, např.difuzí) nebo vnějšími procesy (nucená konvekce). Při nucené konvekci je kapalina nucena k pohybu použitím mechanicých prostředků (pumpy, čerpadla atd.) [28].

2.2.3. Radiace, sálání

Radiace bez problémů prochází vakuem nebo jakéhokoliv transparentním médiem. Jedná se o přenos energie pomocí elektromagnetického vlnění [29].

Radiace je energie vyzařovaná tělesem jako elektromagnetické vlnění a platí pro všechny látky s teplotou nad absolutní nulou. Radiace se šíří i bez přítomnosti hmoty také vakuem vesmírného prostoru [30].



Obr. 3 Spektrum elektromagnetického vlnění (zdroj: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ElmgSpektrum.png)

Pro přenos tepla mezi dvěma objekty ve vakuu platí Stefan-Boltzmannův zákon, který popisuje tepelný tok (množství vyzářené energie) takto [13]:

$$I = \varepsilon\, \sigma\, (T_a^4 - T_b^4) \qquad (17)$$

- I - tepelný tok [$W \cdot m^{-2}$],
- ε - emisivita povrchu chladnějšího tělesa (platí $0 < \varepsilon < 1$).
- σ - Stefanova-Boltzmannova konstanta ($5{,}67 \cdot 10^{-8}$ $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$),
- T_a - termodynamická teplota teplejšího objektu [K],
- T_b - termodynamická teplota chladnějšího objektu [K].

Tepelný tok sáláním je závislý na teplotě těles a jejich emisivitě. Na rozdíl od konvekce a kondukce, které jsou definovány teplotními rozdíly, je tepelný tok sáláním vyjádřen rozdílem čtvrtých mocnin těchto teplot. Tento způsob přenosu tepla je důležitý pro velmi horká tělesa, nebo pro objekty s velkým teplotním rozdílem. V technické praxi se setkáváme hlavně s teplotami, při níž se hlavní část zářivé energie přeměňuje v teplo při vlnových délkách spadajících do krátké a střední oblasti IČ spektra, tedy 1,5 – 8,0 µm [31, 32].

V reálném prostředí se může mezi sálavými povrchy vyskytovat transportní médium, například produkty spalování. To může ovlivňovat sálání například absorpcí i emisí energie (tepla) do okolí. Na rozdíl od pevných těles, u plynného média musí být definovány všechny složky, vč. propustnosti. Tyto složky jsou pak závislé na chemickém složení, vlnové délce, termodynamickém stavu plynu (tlak, teplota) a tloušťce vrstvy. V případě spalování zemního plynu nebo jiných spalin, je obvykle velmi silná závislost na vlnové délce, na které je záření emitováno a absorbováno [33]. Podrobný popis přenosu tepla zářením je možno nalézt například v [33-35].

2.3. Kompozitní materiály

2.3.1. Kompozitní materiály – všeobecně

Kompozit je heterogenní materiál, ve kterém jsou kombinovány dvě nebo více komponent, které se liší fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Dochází zde k tzv. synergii, tj. vlastnosti jednotlivých složek jsou horší než vlastnosti vzniklého celku. Nelze tedy sečíst vlastnosti jednotlivých složek, výsledné vlastnosti kompozitu závisí na složení, geometrickém rozložení a vzájemném ovlivňování jeho jednotlivých složek.

Každý kompozitní materiál se skládá z pojiva (též matrice) a plniva (též výztuže). Pojivo je spojitá kapalná fáze, plnivo je nespojitá pevná fáze. Objemový (nebo hmotnostní) podíl plniva udává koncentraci plniva [36, 37].

Kompozity můžeme rozdělit několika způsoby, například podle vlastností plniva nebo druhu pojiva. Základním rozdělením je dle použitého pojiva. To může být buď kovové, polymerní (termoset, termoplast, elastomer), keramické, anorganické (křemičitany), případně kombinované.

Plniva dělíme na částicové a vláknové. Vlákna se vyznačují tím, že jeden jejich rozměr je výrazně větší oproti zbylým dvěma. U částicových plniv jsou tvary ve všech osách obdobné. Kompozity pak členíme na částicové s pravidelným (koule a destičky) a nepravidelným tvarem dispergovaných částic a na vláknové kompozity. Vláknové kompozity pak dělíme na krátkovláknové (uhlíková a wolframová vlákna) a dlouhovláknové (skleněná, uhlíková a polymerní vlákna), případně s uspořádanou nebo neuspořádanou orientací vlákna [38].

2.3.2. Anorganické kompozitní systémy BG HitCoat®

Povlaky BG HitCoat® jsou anorganické kompozitní systémy na bázi křemíku, které byly vyvinuty pro ochranu teplosměnných ploch namáhaných žárem, nápeky, abrazí a vysokoteplotní korozí. V průmyslové praxi jsou používány více než 15 let. Jsou vodou ředitelné, snadno se nanášejí všemi dostupnými lakařskými technologiemi a zasychají za běžné teploty. Konečných vlastností dosahují až po vypálení na provozní teplotu.

Tyto povlaky jsou (dle typu) odolné až do teploty 1900 ^{o}C, jsou odolné abrazi popílkem, teplotním šokům a koroznímu namáhání za vysokých teplot. Jedná se o vysoce odolnou nepropustnou inertní bariéru s dokonalou přilnavostí na všechny konstrukční materiály používané v tepelných zařízeních (uhlíková, nízkolegovaná i CrNi ocel, všechny druhy žáruvzdorných vyzdívek (šamot, žárobeton, korund, SiC) i vláknité materiály). Povlak je zcela bez vnitřního pnutí, protože nejdříve zakotví k podkladu a teprve potom síťuje do definitivní struktury. To spolu s vysokou odolností tepelným šokům (nad 700 ^{o}C/s) skýtá optimální technologické vlastnosti v provozu většiny tepelných zařízení v různých průmyslových odvětvích [39].

Tyto povlaky se vyrábí smísením surovin s vysokou čistotou, míchání probíhá za normální teploty, dispergaci plniv se napomáhá použitím ultrazvuku. Pojivo je ve formě kapalné a všechna plniva (vč. aktivních složek) jsou v pevné formě.

2.3.2.1. Pojiva

Pojiva v kompozitních systémech poskytují pružnost, přilnavost, tepelnou a chemickou odolnost a celistvost. Při vysychání pojivo vytváří amorfní vrstvu, ve které se vážou plniva a aktivní složky mezi sebou a současně k podkladu.

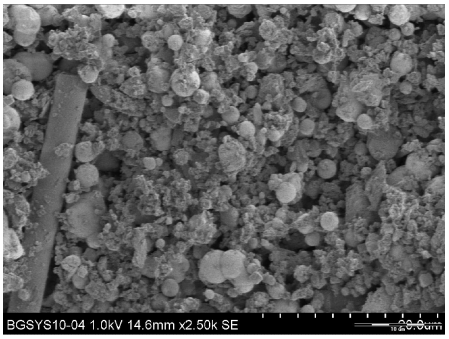
Pojivo povlaku BG HitCoat® se skládá z křemičitanů a síťujícího činidla [39].

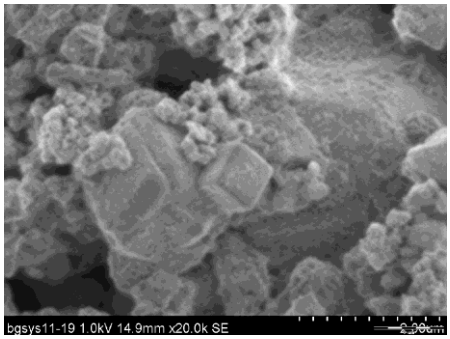
2.3.2.2. Plniva

Plniva svým rozmanitým tvarem a velikostí částeček ovlivňují výsledné vlastnosti kompozitu. Ploché a vláknitě tvarované částečky jsou přidávány pro zlepšení schopností odolávat jak vnitřním tak vnějším silám (např. pnutí během zasychání). Jílové podíly jsou využity jako plastifikátory při teplotních pnutích.

Kulové částečky rozdílných velikostí mohou zlepšovat přilnavost kompozitu k podkladu a zlepšovat odolnost proti teplotním šokům.

V materiálu BG HitCoat® jsou jako plniva používány mj. tyto oxidy: oxid křemičitý, oxid chromitý, oxid zirkoničitý a oxid wolframový. Tyto látky mají kulový tvar s průměrem mezi 1 až 8 µm. Jako vláknité plnivo je používán wollastonit, který zlepšuje pevnost v tahu a v ohybu, a zlepšuje tepelnou a rozměrovou stabilitu při zvýšených teplotách [39].

a) 

b) 

Obr. 4 Ukázka různých tvarů plniv, kulové a vláknité (a) a krychlové (b)

2.3.2.3. Aktivní složky

Aktivní složky se přidávají do kompozitních materiálů pro ovlivnění některých vlastností (např. abraze, nalepování, emisivita).

Velkým problémem pro zařízení spalující uhlí je působení abraze. Abrazi způsobují popeloviny, které buď kvůli velkému množství (výsypky) nebo velkým rychlostem (ekonomizéry) způsobují úbytek základního materiálu (oceli), většinou jde o tlakový celek. Tento úbytek se může pohybovat mezi 100 - 300 µm / rok. Použitím vhodné aktivní složky (ZrO_2, SiC, Al_2O_3) v tomto kompozitu lze vytvořit jeden z nejefektivnějších způsobů bariérové ochrany. Povlak o obvyklé tloušťce 150 µm má životnost 2 – 5 let, jeho úbytek je tedy cca 30 - 70 µm / rok. Po uplynutí doby životnosti lze povlak znovu obnovit nástřikem.

V zařízeních spalujících uhlí a biomasu vznikají na různých místech nápeky. Nápeky vzniknou roztavením chemických složek popela a jejich ulpěním na chladnějších částech zařízení kotle ve formě škváry. Nápeky mohou dosahovat tloušťky až stovek milimetrů a buď negativně ovlivňují přestup tepla teplosměnnou plochou, nebo mohou vlastní vahou pádem (z výšky) poškodit zařízení v dolních

partiích. Vhodnou aktivní složkou pro řešení tohoto problému je mastek. Nanesená vrstva pak zamezuje pevnému ulpívání částeček škváry [39].

Zajímavou variantou tohoto materiálu by mohl být tzv. vysoce emisivní povlak. Emisivní aktivní složkou je v něm oxid chromitý. Existují však i jiné látky, které by tento oxid mohly nahradit.

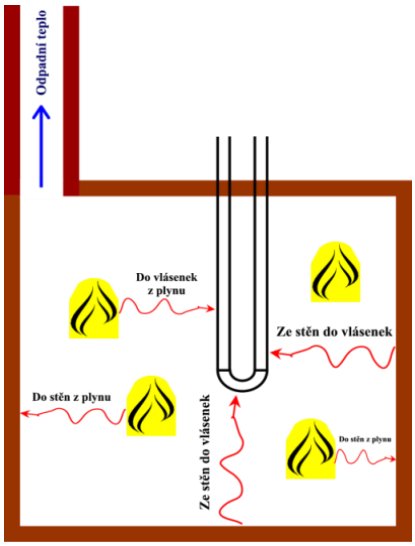
2.3.3. Emisivní povlaky a jejich využití

Emisivní povlaky lze využívat pro dosažení vyšší energetické účinnosti a ekonomiky provozu v různých tepelných zařízeních (průmyslové pece, spalovací komory, výměníky tepla, atd.) V této oblasti byla vedena řada výzkumů [40-56]. Hledají se nové materiály [41, 54, 55, 56] i jejich praktické využití [46, 47]. Požadován je i vývoj nových metod a zařízení pro měření emisivit [48-53].

Dan a kol. popisují ve své práci jednoduché a pohodlné řešení, jak zvýšit teplotu ohřívaného vzduchu potřebného pro provoz vysoké pece. Jednalo se o vysokou pec o objemu 1750 m^3. Emisivní povlak byl nanesen na tři ohřívače vzduchu v oblasti s vysokou teplotou (cca 1200 ^oC) a porovnání proběhlo se třemi ohřívači bez povlaku. Plnivo tohoto emisivního povlaku bylo tvořeno z žáruvzdorných prášků (Al_2O_3 a SiO_2) a emisivních materiálů (SiC, Cr_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3 a TiO_2). Pojivem byla anorganická pryskyřice. Teplota vzduchu se díky emisivnímu povlaku zvýšila o 28 ^oC (o 2,3 %), teplota odplynů se snížila o 13 ^oC (o 5 %) a došlo k úspoře 10 % paliva (svítiplyn) [45].

Heyndrickx a kol. popisují ve své práci z roku 2004 [46] teoretický model fungování emisivního povlaku. Účinnost aplikace emisivního povlaku byla namodelována na reaktorové trubky a stěny krakovací pece. Pro správné výpočty je potřeba pro vyzařování spalin použít pásový model a pro vyzařování pevného povrchu použít model pro nešedá tělesa. Vyzařování plynů se odlišuje od vyzařování pevných těles. Pevné tělesa absorbují a vyzařují tepelnou energii při všech vlnových délkách elektro-magnetického vlnění. Plynné látky absorbují a vyzařují pouze na určitých vlnových délkách (tzv. absorbční pásy), závislých na složení plynů (zde spalin). Z plynných i pevných paliv vznikají převážně dvě plynné substance: voda (vodní pára) a CO_2. Pohltivost spalin je dána součtem pohltivosti jednotlivých plynů, s korekcí na překrývající se ekvivalentní pásy.

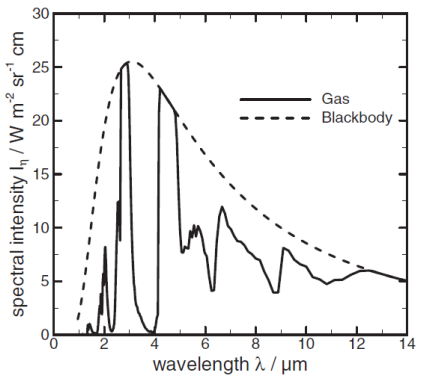
Aplikací emisivního povlaku na reaktorové trubky dojde ke snížení množství odražené energie a zvýší se množství pohlcené (a následně znovu vyzářené) energie. Proto se zvýší schopnost trubek převést teplo ze svého povrchu do ohřívaného produktu. Aplikací emisivního povlaku na zdi pece se zvýší množství energie absorbované do této zdi. Jelikož se jedná o tepelně izolační materiály a ztráty odvodem do okolí jsou velmi nízké, naprostá většina energie bude vyzářena zpět do pece.



Obr. 5 Schéma přenosu tepelné energie sáláním uvnitř spalovací komory

Na druhou stranu, množství odražené energie na stěně pece se odpovídajícím způsobem sníží. V důsledku toho se bude více energie přenášet ze spalin do reaktorových trubek díky zpětně vyzářené energii ze stěn pece, za cenu menšího množství energie převedené ze spalin do reaktorových trubek pomocí odrazu od stěn pece. Nicméně, tepelná energie spalin, odrážená od stěn pece, si zachovává svůj (pásový) charakter. Pevná tělesa však vyzařují spojitě, takže ta část záření spalin, která byla pohlcena a zpětně vyzářena, je již spojitě rozložena do celého frekvenčního spektra. Následkem toho je část energie vyzářena v oblasti pásů spalin, ale zbytek je vyzářen v původních tzv. prázdných oknech a přechází rovnou do pláště reaktorových trubek, aniž by byla ovlivněna spalinami. Přenos tepla by použitím emisivnějšího povlaku měl být účinnější.

Pro účely zmiňovaného výzkumu byla oblast vlnové délky mezi 1 až 18 μm rozdělena na 17 pásů. Mezi nimi bylo 8 absorpčních pásů spalin a 9 prázdných oken.



Obr. 6 Intenzita záření spalin (pásy, spojitá linie) a černého tělesa (přerušovaná linie) při teplotě 1400 ^{o}C (zdroj [42])

Teoretické porovnání tepelných účinností krakovací pece bylo provedeno mezi dvěma simulacemi: bez povlaku a s povlakem. Vyšší teplota spalin byla vypočtena pro nenatřené plochy. Dále byla vypočtena vyšší teplota stěn pro nenatřené plochy. Nátěrem vnitřních ploch zvýšíme účinnost o 5 %, tepelný tok se zvýší o více než 15 %. Také se zvýší teplota povrchu reaktorových trubek a současně teplota produktu o cca 45 ^{o}C. To vše znamená zvýšení produkce a snížení množství paliva [46].

O čtyři roky později se Heynderickx a Stefanidis rozhodli ověřit svá teoretická tvrzení provozním testováním [47]. Cílem jejich práce bylo zjistit, zda emisivita stěny pece má vliv na tepelný tok do reaktorové trubky a na tepelnou účinnost pece. Jelikož měla pec osovou souměrnost, mohla být rozdělena na dvě stejné části, a v nich připraveny dvě simulace. Simulace se lišily pouze v hodnotě emisivity stěny pece. Palivo a povrch reakčních trubek bylo v obou případech totožné. Na ploše bez povlaku byla emisivita povrchu pece dána materiálem tepelné izolace, která je relativně nízká (0,39). Zbytek povrchu pece byl opatřen emisivním povlakem a jeho hodnota emisivity je pro potřeby výpočtů stanovena na 0,74.

Krakovací pec byla vytápěna pomocí 224 hořáků umístěných v 16 sloupcích na obou (dlouhých) stěnách. Teplota spalin uvnitř pece byla cca 1600 ^{o}C.

Výsledkem provozního experimentu bylo, že v místě s vyšší emisivitou povrchu stěny pece došlo ke zvýšení tepelné účinnosti z 40 na 41 %. Následkem toho efektivita konverze ropy stoupla z 93,4 hm. % na 94,5 hm. % a výtěžek ethylenu stoupl z 24,1 hm. % na 24,6 hm. %. Tyto rozdíly jsou malé, ale vzhledem k průmyslovému významu a rozsahu procesu krakování jsou velmi významné [47].

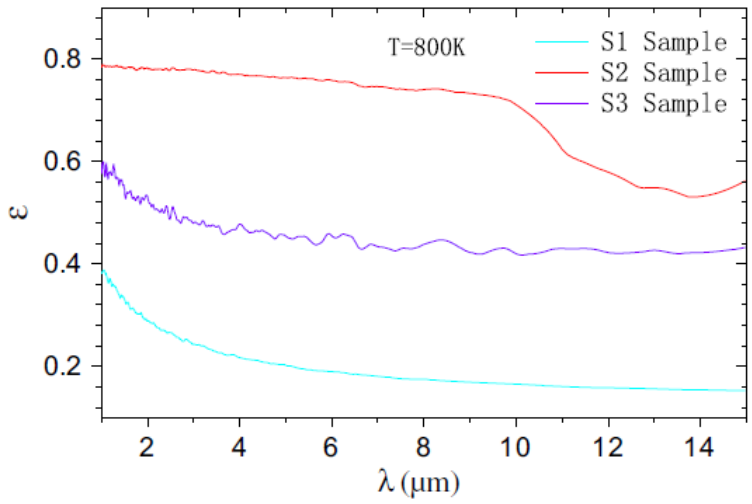
Bo Kong a kol. se zaměřili ve své práci [54] na zkoumání emisivity ocelového podkladu s ohledem na různý stav povrchu. Byla vybrána niklová slitina HastelloyX,

protože má výjimečnou pevnost a odolnost až do 1200 °C, zamezuje koroznímu praskání a je široce využívána v petrochemii. Její teplota tání je 1260 °C, lze ji snadno tvarovat a svařovat.

Všechny vzorky byly při výrobě shodně opracovány, aby měly shodnou mikromorfologii povrchu. Mastnoty byly odstraněny koupelí v acetonu. Vzorek S1 měl pouze tuto úpravu. Vzorek S2 byl ponechán 12 hodin v muflové peci při teplotě 900 °C. Vzorek S3 byl 20 minut opalován v naftovém difůzním hořáku.

Spektrální normálová emisivita byla měřena pomocí FTIR spektrometru až do teploty 900 °C. Bylo zjištěno, že emisivita klesá s rostoucí vlnovou délkou a lineárně roste s rostoucí teplotou. U zoxidovaného vzorku (S2, muflová pícka) rapidně vzrostla hodnota emisivity a změnil se trend vlnové závislosti. Povrchová oxidická vrstva byla (dle XRD analýzy) tvořena Cr_2O_3 a $NiCrMnO_4$. Záření bylo tedy emitováno těmito nekovy než kovovým podkladem. Proces oxidace způsobil také větší drsnost.

Při použití plamene (S3) je množství kyslíku velmi nízké a tak na povrchu vznikne jen velmi omezené množství oxidických zplodin. Povrch se stane hrubým a má drobné vady. Díky tomuto došlo u tohoto vzorku pouze k mírnějšímu zvýšení emisivity [54].



Obr. 7 Spektrální závislost normálové emisivity různě připravených vzorků HastelloyX při teplotě 530 °C (zdroj [54])

Wu Yongbin a kol. se ve své práci [55] zabývali měřením spektrální emisivity svého vysoceemisivního povlaku s ohledem na šokové namáhání. Emisivita tohoto

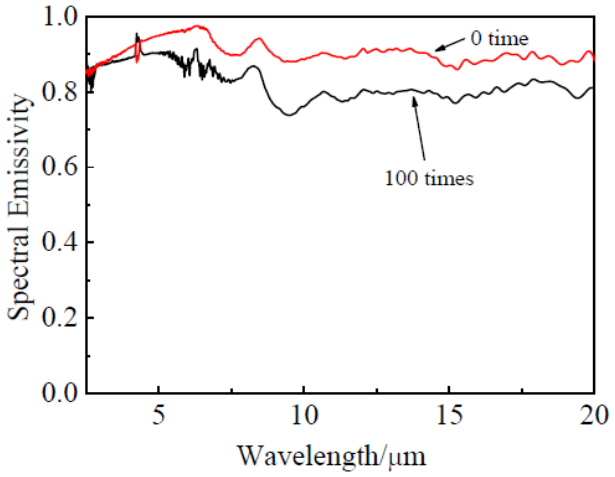
povlaku při teplotě 950 °C byla 0,90. Povlak měl výtečnou odolnost teplotním šokům, kdy vzorek byl prudce zchlazen z 950 °C ponořením do vody (mnohokrát).

Suspenze povlaku byla připravena mletím v kulovém mlýně a obsahovala jemná vlákna $Mg_2B_2O_5$ a částečky $Na_2Si_2O_3$, SiO_2, BC_4, $MoSi_2$ and SiB_4. Mletí v prostředí destilované vody trvalo 8 hodin a pak byla suspenze nastříknuta na substrát. Jako substrát byla použita niklová slitina Haynes 214. Následovalo vysušení v sušárně a nakonec vypálení (850 °C, 1 hod). Povlak měl tloušťku 50 µm.

Odolnost teplotním šokům byla měřena tak, že vzorek byl ohřátý na 950 °C po dobu 10 minut a pak byl na 5 minut ponořen do vody, celé bylo opakováno 100 x.

Po sérii testů bylo znát, že na povrchu povlaku i uvnitř něj došlo ke změnám. Objevilo se zvýšené množství pórů, povlak však neměl tendenci k odlupování. Póry byly vytvářeny pravděpodobně těkáním vznikajícího $Si(OH)_4$ a MoO_3. Naproti tomu, vznikající kapalná látka $SiO_2.xB_2O_3$ penetrovala do těchto prasklinek a pórů, lze říci, že povrch byl chráněn viskózním sklem. Takže tající borosilikátové sklo napomáhá odolnosti teplotním šokům.

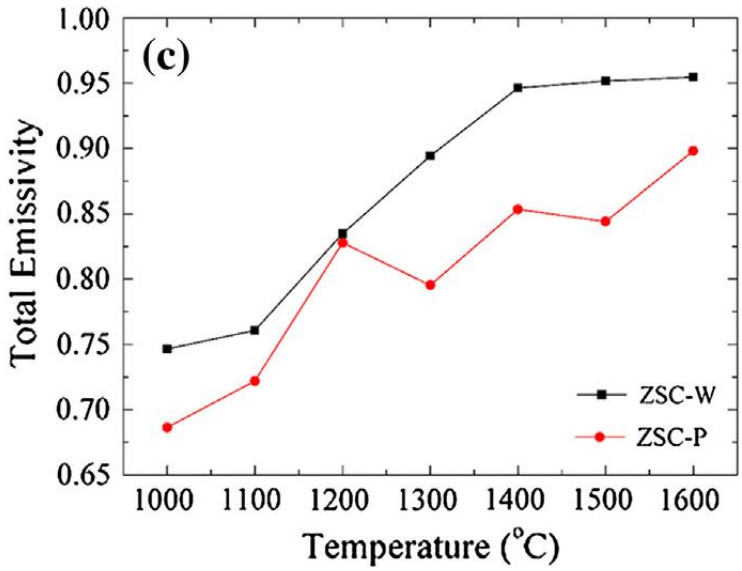
Průměrná emisivita povlaku byla na počátku 0,90 ± 0,02. Po 100 cyklech šokového namáhání byla emisivita 0,85 ± 0,03. To ukazuje, že emisivita jednotlivých složek a drsnost povlaku má významný vliv na emisivitu povlaku. Snížení emisivity vyplývá ze snížení drsnosti povlaku během šoků [55].



Obr. 8 Spektrální závislost emisivity vzorku před a po 100 tepelných šocích, měřeno při teplotě 950 °C (zdroj [55])

Fuyuang Wang a kol. se ve svém výzkumu [56] zabývali vlivem tvaru SiC na emisivní vlastnosti keramiky ZrB_2-SiC. Keramika byla připravena tlakovým spékáním, kdy SiC bylo použito ve formě vláken nebo kulových částeček. Byly použity tyto rozměry: kulové částečky ZrB_2 o průměru 1 µm, kulové částečky SiC o průměru 1 µm, vlákna SiC o průměru 1,5 µm a délce 18 µm. V porovnání s částečkami měly vlákna menší plochu povrchu při stejném objemovém poměru. K základnímu materiálu ZrB_2 bylo vždy přidáno 20 obj. % SiC. Smíchání látek bylo provedeno v prostředí čistého alkoholu a suspenze byla mleta v kulovém mlýnu po dobu 24 hod. Po zaschnutí ve vakuové sušárně byl namletý materiál vložen do lisu a v jedné ose slisován do válcové pelety (20 MPa, 1 min), Pak byly pelety vystaveny tlaku dusíku (30 MPa) uvnitř grafitové pece. Vypalovací křivka byla 20 ^{o}C/min až na teplotu 1950 ^{o}C. Na této teplotě pak byly ponechány 1 hod, pak chlazeny rychlostí 30 ^{o}C/min. Tyto vzorky pak byly strojně opracovány na rozměry 6x6x3 mm a vyleštěny diamantovou pastou na drsnost povrchu 1 µm. Takto připravený vzorek byl vypálen na teplotu 1300 ^{o}C po dobu 15 hodin.

Poté proběhlo měření totální emisivity při různých teplotách. Vlákna SiC pozměnila orientaci elektro-magnetického vlnění v některých směrech. Také nižší poměr plochy povrchu vůči objemu u těchto vláken snížil rozptyl energie u tohoto vzorku. Oba tyto účinky měly vliv na spektrální závislost emisivity a v konečném důsledku vlákna vylepšily emisivní vlastnosti vzorku [56].



Obr. 9 Teplotní závislost totální emisivity vzorku s vláknitým SiC (W) a kulovým SiC (P) (zdroj [56])

3. Cíl práce

Cílem práce bylo nalezení vhodné aktivní složky, která pozitivně ovlivní emisivitu výsledného materiálu za vysokých teplot a současně odolá náročným podmínkám, které nastávají v tepelných zařízeních. Z jiných výzkumů a literatury [31, 32] bylo známo, že naprostá většina tepelné energie je přenášena na vlnové délce 1,5 – 8,0 μm. Výsledky byly tedy posuzovány právě v této oblasti krátkých a středních vlnových délek infračerveného spektra elektromognetického vlnění.

V této spektrální oblasti mívají izolační materiály (např. vyzdívky) emisivitu 0,20 – 0,40 a ocelové konstrukční prvky (vlásenky, přehříváky) emisivitu 0,60 – 0,80, což poskytuje dostatečný rozsah pro vylepšení sálavosti povrchu [57] pomocí odolného emisivního povlaku. Úkolem tedy bylo vyvinout takový povlak, který zajistí velmi vysokou emisivitu $\varepsilon \in (0{,}75;0{,}99)$ a bude mít srovnatelné vlastnosti s původní recepturou.

Součástí práce bylo studium vlivu změny aktivní složky plniva kompozitního systému na jeho emisivní vlastnosti. Byly testovány různé aktivní složky, u kterých byl předpoklad, že budou moci býti zabudovány do matrice tohoto kompozitu. U některých aktivních složek byla z dostupných tabulek [58, 59] známa emisivita samostatné látky za normální (nebo nízké) teploty. Ostatní aktivní složky byly vybrány pro svou vysokou teplotu tání.

V této práci se vycházelo z komerčně vyráběného materiálu BG HitCoat®, který je odolný náročným podmínkám, které nastávají v tepelných zařízeních (vysoká teplota a vysoká abraze). Úkolem bylo zjistit jeho emisivitu, nahradit stávající aktivní složku (oxid chromitý) v jeho matrici jinými aktivními složkami, proměřit emisivní vlastnosti připravených vzorků, vybrat ten nejlepší a u něj porovnat i další vlastnosti s ohledem na použití v tepelných zařízeních.

Jednotlivé kroky ke splnění cíle byly následující:

- Výběr vhodných aktivních složek.
- Zabudování aktivních složek (nebo jejich směsí) do matrice původního kompozitu.
- Stanovení spektrální a teplotní závislosti emisivity jednotlivých vzorků.
- Ověření vlivu koncentrace aktivní složky na spektrální a teplotní závislost emisivity.

- Ověření vlivu kombinace aktivních složek na spektrální a teplotní závislost emisivity.
- Porovnání nového (emisivnějšího) materiálu s původním kompozitem i v jiných důležitých parametrech (teplotní odolnost, teplotní vodivost, přilnavost, morfologie).

4. Experimentální část

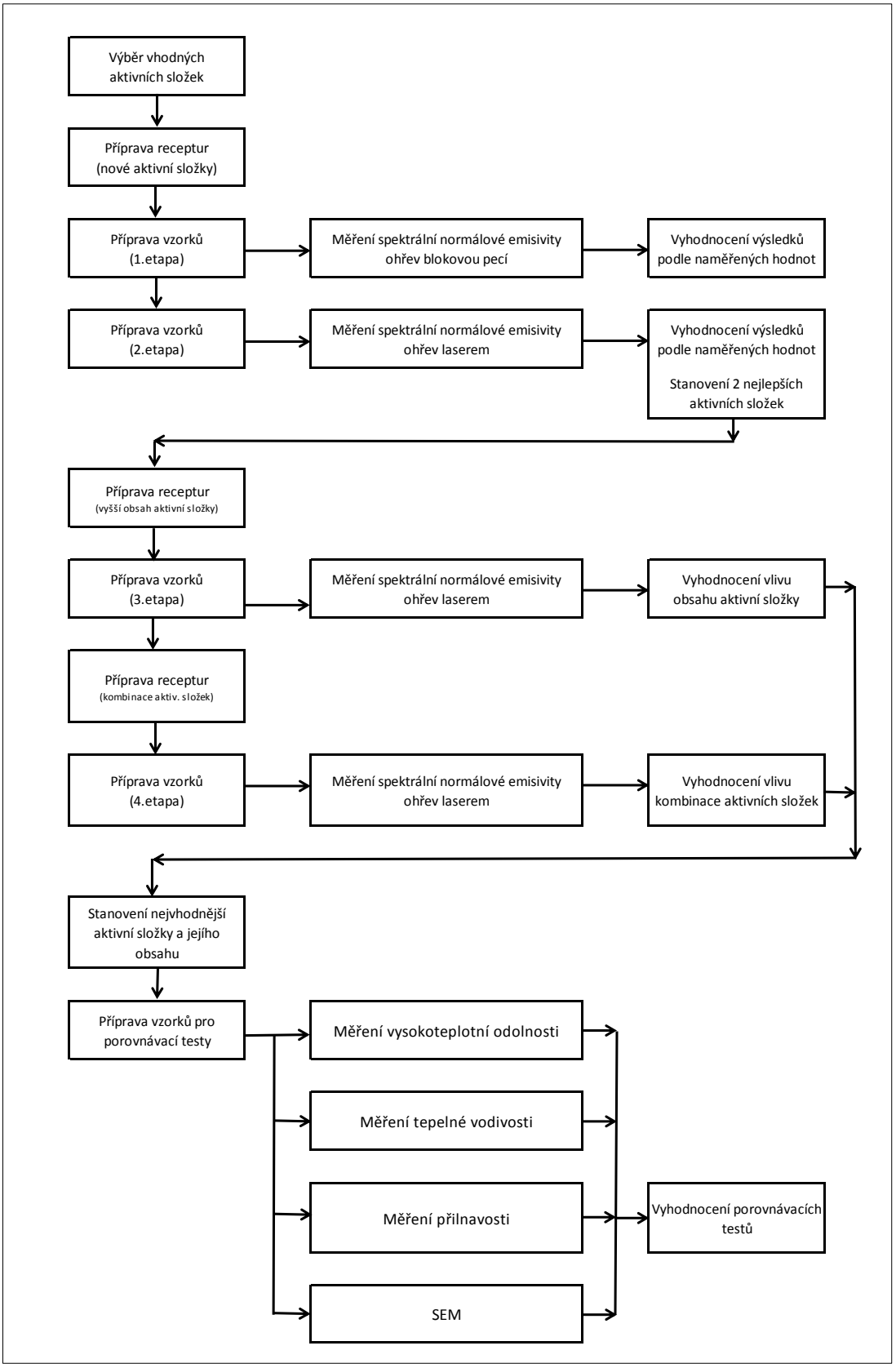
4.1. Časová posloupnost testů

V původním materiálu byl jako aktivní emisivní složka použit oxid chromitý. Nejprve byly vytipovány vhodné látky, které by mohly být pro výzkum použity. Musely mít vyšší hodnotou emisivity (pokud byla známa) nebo alespoň vysokou teplotou tání (> 1500 ^{o}C). Tyto látky pak v receptuře nahradily (jednotlivě) výše zmíněný oxid chromitý. Z těchto receptur poté mohly být připraveny vzorky pro spektrometrické měření. Jelikož v té době ještě nebylo k dispozici laserový ohřev, první etapa spektrometrického měření proběhla s ohřevem vzorků pomocí blokové (odporové) pícky. Získaná data byla vyhodnocena podle různých kritérií (např. porovnání jednotlivých a zkombinovaných aktivních složek). Jakmile byl k dispozici laserový způsob ohřevu, mohly proběhnout další etapy měření. Ve druhé etapě se znovu proměřila většina vzorků (jeden byl přidán, čtyři odebrány).

Po vyhodnocení všech dat byly vybrány dvě aktivní složky s nejlepšími výsledky, aby byly prozkoumány detailněji. Zkoumalo se, zda vyšší obsah těchto složek (ve 3. etapě), případně jejich kombinace (ve 4. etapě), nepřinesou ještě vyšší hodnotu emisivity. Výsledkem tohoto testování bylo určení aktivní složky s nejvyšší spektrální normálovou emisivitou a určení nejvýhodnější koncentrace v plnivu.

Aby mohl být tento nový materiál použit i v poloprovozních a provozních zkouškách, proběhly pak srovnávací testy s původním materiálem. Srovnání proběhlo v těchto parametrech: odolnost vysoké teplotě, tepelná vodivost, přilnavost k ocelovému substrátu a morfologie povrchu.

Pro názornost je na obrázku č. 10 uveden diagram s časovou posloupností jednotlivých testů.



Obr. 10 Diagram časové posloupnosti jednotlivých testů

4.2. Přehled použitých chemikálií

4.2.1 Specifikace surovin – pojiva

V tabulce č.1 jsou uvedeny informace o složkách pojiva. Všechny použité chemikálie byly v technické čistotě.

Tab. 1 Charakteristika a vlastnosti složek pojiva

	Pojivo	**Síťující činidlo**
Popis	směs alkalických křemičitanů a koloidního oxidu křemičitého	$Si(-O-C_2H_5)_4$ tetraethyl orthosilan
Výrobce/ dodavatel	BG SYS HT s.r.o. (ČR)	Lučební závody Draslovka (ČR)
pH	11,5 – 12,5	x
Hustota (g/cm^3, 20 °C)	1,16	0,94
Kinematická viskozita (@20°C, 4 mm) (m^2/s)	$9,63.\ 10^{-6}$	$1,42.\ 10^{-6}$
Sušina (%)	28	0
Teplota tání (°C)	x	-77
Teplota varu (°C)	x	165
Vzhled	čirá kapalina	čirá kapalina

4.2.2 Specifikace surovin – plniva

V tabulce č.2 jsou uvedeny informace o použitých složkách plniva.

Tab. 2 Charakteristika a vlastnosti složek plniva

	Oxid chromitý	**Oxid zirkoničitý**	**Wollastonit**	**Oxid wolframový**
Vzorec	Cr_2O_3	ZrO_2	$Ca_2(Si_2O_6)$ (49% SiO_2 + 46% CaO)	WO_3
Výrobce/ dodavatel	BASF (Belgie)	Krátoška Chemin (ČR)	Minko s.r.o. (ČR)	Fisher Scientific (ČR)
Hustota (g/cm^3, 20 °C)	5,1	5,9	2,9	7,2

Teplota tání (°C)	2 435	2 715	1 540	1 473
Teplota varu (°C)	4 000	4 550	x	1 700
Čistota	min.98	min.95	min.95	min.97
Délka vlákna (µm)	x	x	18±2 (délka/šířka => 20:1)	x
Vzhled	zelený prášek	bílý prášek	bílý prášek	žlutý prášek

4.2.3 Specifikace surovin – aktivní složky

V tabulkách č. 3 – 5 jsou uvedeny dostupné informace o použitých aktivních složkách. Tyto látky byly vybrány podle dvou základních kritérií: emisivita vyšší než 0,75 a/nebo teplota tání vyšší než 1 500 °C. Z tabulky známých emisivit [59] tak byly vybrány tyto 2 látky: železo a karbid křemíku. Pro ostatní látky emisivita známá nebyla nebo byla nižší, vyhovující však byla vyšší teplota tání.

Tab. 3 Charakteristika a vlastnosti aktivních složek (1)

	Oxid chromitý	**Karbonylové železo (KFe)**	**Železo (NanoFer)**	**Oxid ceričitý**	**Magnetit**
Vzorec	Cr_2O_3	Fe	Fe	CeO_2	Fe_3O_4 ($FeO..Fe_2O_3$)
Výrobce/ dodavatel	BASF (Belgie)	BASF (Německo)	Nano Iron (ČR)	Porta (ČR)	Ace Trade (ČR)
Hustota (g/cm^3, 20 °C)	5,1	7,9	1,2	7,2	5,1
Emisivita	0,81 + (viz Obr. 28)	0,74 -0,84 (100 – 500 °C)	0,74 -0,84 (100 – 500 °C)	x	x
Teplota tání (°C)	2 435	1 538	x	2 650	1 550
Teplota varu (°C)	4 000	2 861	x	x	1 700
Čistota	min.98	min.97	min.80	min.99,9	min.96
Distribuce částic	d_{10} 0,8 µm d_{50} 1,5 µm d_{90} 3,0 µm	d_{10} 0,5 µm d_{50} 1,0 µm d_{90} 4,0 µm	d_{10} 0,032 µm d_{50} 0,045 µm d_{90} 0,060 µm	d_{10} 6,4 µm d_{50} 8,5 µm d_{90} 11,0 µm	d_{10} 3,8 µm d_{50} 7,6 µm d_{90} 9,8 µm
Vzhled	zelený prášek	tmavě šedý prášek	černá suspenze	žlutý prášek	černý prášek

Tab. 4 Charakteristika a vlastnosti aktivních složek (2)

	Baryt	**Magnezit**	**Kaolin**	**Karbid křemíku**	**Karbid bóru**
Vzorec	$BaSO_4$	MgO	$Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$	SiC	B_4C
Výrobce/ dodavatel	Krátoška Chemin (ČR)	SMZ Jelšava (Slovensko)	Sedlecký kaolin (ČR)	Carborundum Electrite (ČR)	Porta (ČR)
Hustota (g/cm^3, 20 °C)	4,5	3,6	1,8	3,2	2,5
Emisivita	x	0,55 – 0,20 (227 – 1700 °C)	x	0,92 – 0,82 (1000 – 1400 °C)	x
Teplota tání (°C)	1 580	2 800	x	2 730	1 720
Teplota varu (°C)	x	3 600	x	x	x
Čistota	min.93	min.86	min.95	min.95	min.98
Distribuce částic	d_{10} 4,7 µm d_{50} 9,6 µm d_{90} 13,6 µm	d_{10} 8,1 µm d_{50} 20,3 µm d_{90} 31,2 µm	d_{10} 2,0 µm d_{50} 5,3 µm d_{90} 12,2 µm	d_{10} 5,1 µm d_{50} 9,2 µm d_{90} 19,9 µm	d_{10} 3,8 µm d_{50} 9,7 µm d_{90} 21,2 µm
Vzhled	bílý prášek	hnědý prášek	světle žlutý prášek	tmavě šedý prášek	černý prášek

Tab. 5 Charakteristika a vlastnosti aktivních složek (3)

	Nitrid bóru	**Nitrid hliníku**	**Oxid zirkoničitý**
Vzorec	BN	AlN	ZrO_2
Výrobce/ dodavatel	Porta (ČR)	Porta (ČR)	Krátoška Chemin (ČR)
Hustota (g/cm^3, 20 °C)	2,2	3,3	5,9
Emisivita	x	x	x
Teplota tání (°C)	2 973	2 200	2 715
Teplota varu (°C)	x	2 517	4 500
Čistota	min.98	min.99	min.95
Distribuce částic	d_{10} 1,3 µm d_{50} 3,2 µm d_{90} 5,9 µm	d_{10} 0,9 µm d_{50} 2,8 µm d_{90} 5,1 µm	d_{10} 1,8 µm d_{50} 4,6 µm d_{90} 8,1 µm
Vzhled	světle šedý prášek	světle šedý prášek	bílý prášek

Naprostá většina těchto látek je dlouho známá a snadno dostupná. Liší se pouze jediná a to Nanofer. Jedná se o extrémně reaktivní vodnou disperzi nanočástic železa [60]. Tato aktivní složka byla použita jako jediná s velikostí částic v jednotkách nano, ostatní látky měli velikost částic v jednotkách mikrometrů.

4.3. Příprava vzorků

4.3.1 Příprava jednotlivých receptur

Předem připravená směs plniv (včetně příslušné aktivní složky) byla vpravena za stálého míchání vrtulovým míchadlem do roztoku pojiva. Správné dispergaci bylo napomáháno ultrazvukem. Míchací nádoba byla osazena sondou, která převádí vysokofrekvenční napětí na ultrazvukové vlnění (viz Obr. 11). Dispergace probíhala po dobu 10 minut při frekvenci otáček 500 min^{-1}.

Složení plniva pro jednotlivé receptury vycházelo ze základní formulace komerčně využívaného kompozitu BG HitCoat® (viz Tab. 6). V základní receptuře byl jako aktivní složka použit oxid chromitý. Ten byl v ostatních vzorcích nahrazován výše uvedenými látkami. Přehled připravených vzorků s popisem použitých aktivních složek je uveden v tabulce č. 7. V první fázi bylo zachováno procentuální zastoupení původní aktivní složky v plnivu (25 obj. %). Ve druhé fázi (3. a 4. etapa) byly vybrány aktivní složky s nejlepšími emisivními výsledky, u nich byl zvýšen podíl aktivní složky na 50 a 75 obj. % a byl zkoumán případný vliv jejich množství nebo jejich kombinace na hodnotu spektrální normálové emisivity.

Obr. 11 Míchací zařízení s osazenou ultrazvukovou sondou (a zdrojem)

Tab. 6 Základní receptura

Surovina	**Hmotnostní díl [%]**
pojiva	45 - 55
plniva	45 - 55
aktivní složka - oxid chromitý	25 obj. % (v plnivu)
Sušina (%)	75 - 85
Kinematická viskozita (m^2/s, @ 20 ^oC, 4 mm)	$2,35 \cdot 10^{-6}$
OKP (%)	50 - 60

Tab. 7 Přehled připravených vzorků

Číslo vzorku	Aktivní složka	Tloušťka povlaku [μm]	Podíl akt.složky v plnivu [obj. %]	OKP[B)] [%]
S01	ocel [A)]	-	-	-
S02	Cr_2O_3	153 ± 12	25	50 - 60
S04	KFe	148 ± 10	25	50 - 60
S05	BN	145 ± 8	25	50 - 60
S06	KFe + Cr_2O_3 (1:1)	156 ± 11	25	50 - 60
S07	AlN	150 ± 13	25	50 - 60
S08	SiC	153 ± 10	25	50 - 60
S09	Fe_3O_4	158 ± 11	25	50 - 60
S10	nanoFe	148 ± 9	25	50 - 60
S11	$BaSO_4$ (baryt)	153 ± 10	25	50 - 60
S12	CeO_2	159 ± 13	25	50 - 60
S13	B_4C	146 ± 10	25	50 - 60
S14	MgO	149 ± 10	25	50 - 60
S15	kaolin	155 ± 11	25	50 - 60
S16	karbidy (SiC + B_4C, 1:1)	159 ± 9	25	50 - 60
S17	nitridy (BN + AlN, 1:1)	148 ± 11	25	50 - 60
S18	ZrO_2	151 ± 12	25	50 - 60
S21	nitridy (BN + AlN, 1:1)	156 ± 15	50	50 - 60
S23	KFe	149 ± 8	50	50 - 60
S24	KFe	146 ± 10	75	50 - 60
S25	KFe + nitridy (2:1:1)	144 ± 11	50	50 - 60
S26	nitridy (BN + AlN, 1:1)	150 ± 10	75	50 - 60
S28	KFe + nitridy (2:1:1)	153 ± 15	75	50 - 60
S29	KFe + nitridy (2:1:1)	156 ± 13	25	50 - 60

a) žáruvzdorná ocel (ČSN 41 7153)

b) ve všech vzorcích stejná hodnota OKP

4.3.2 Příprava vzorků pro spektrometrické měření

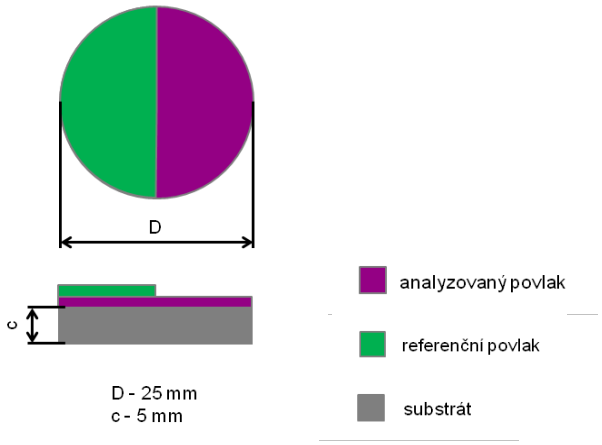
Předem byly připraveny ocelové substráty, na kterých poté spektrometrické měření probíhalo. Jako substrát byla zvolena žáruvzdorná ocel (ČSN 41 7153), která byla použita ve tvaru válce o průměru 25 mm a výšce 5 mm. Tento válec byl na dotčené ploše (horní kruh) odmaštěn a otryskán inertním abrazivem. Odmaštěná plocha musela mít hodnotu povrchového napětí vyšší než 38 $mN \cdot m^{-1}$. Tato plocha po otryskání musela splňovat tyto parametry: čistota Sa 3, drsnost R_a 35 – 45 µm.

Na takto připravené plochy byla nanesena suspenze vyrobená podle příslušných receptur uvedených v předchozí kapitole. Povlak byl nanesen vzduchovým stříkáním ve třech vrstvách tak, aby se výsledná tloušťka povlaku po zaschnutí pohybovala okolo 150 µm. Povlak zasychal při normální teplotě.

Na každý takto připravený vzorek byl dále proveden nástřik tenké vrstvy referenčního povlaku. Byla použita barva ve spreji, která obsahovala čistý oxid chromitý (výrobce ZYP Coating, Inc., USA). Způsob nanesení je uveden na obrázku č. 12.

Pro srovnání byl připraven také vzorek S01, který neměl žádný povlak a byl tedy tvořen pouze substrátem (žáruvzdorná ocel) a referenční vrstvou.

Takto připravené byly vzorky předány k měření. Receptur bylo celkem 23, z každé bylo připraveno minimálně 20 ks vzorků. Každá série měření byla prováděna na 5 ks vzorků, naměřené hodnoty spektrální normálové emisivity byly zprůměrovány.



Obr. 12 Řez vzorkem pro spektrometrické měření (zdroj: http://ttp.zcu.cz/cz/laboratore/opticke-vlastnosti/metody/sneht)

Jelikož většina vzorků v první etapě vykazovala změny spektra v průběhu času (při ustálení na požadované teplotě), pro druhou a další etapy byly připravené vzorky předem teplotně stabilizovány na 900 ^{o}C. Ohřev na uvedenou teplotu probíhal v laboratorní muflové pícce Lin LM 112.27, ve vzduchové atmosféře, s rychlostí ohřevu 5 ^{o}C/min, a se setrváním 60 minut na maximální teplotě. Tím byly tyto problémy odstraněny.

Pro třetí etapu bylo plnivo kompozitního systému upraveno tak, aby ve vzorcích došlo k výraznému zvýšení obsahu aktivní složky (z původních 25 obj. % na 50 a 75 obj. %). Tato etapa se týkala jen 2 nejlépe hodnocených aktivních složek.

Ve čtvrté etapě došlo ke smísení těchto dvou aktivních složek v poměru 1:1 a porovnání proběhlo i pro zvýšené podíly (25, 50 i 75 obj. %).

4.3.3 Příprava vzorků pro porovnávací testy

Předem byly zvoleny testy, na kterých bylo provedeno porovnání mezi původní recepturou a recepturou s nejlepšími výsledky spektrální normálové emisivity. Pro některé testy bylo nutné povlaky nanést na ocelové plechy (vysokoteplotní odolnost, přilnavost, SEM), pro jeden z testů (tepelná vodivost) bylo potřeba připravit monolity.

Do porovnávacích testů byly vybrány 2 receptury: původní (základní) receptura a ta s nejvyšší naměřenou hodnotou spektrální normálové emisivity.

4.3.3.1 Příprava vzorků pro stanovení teplotní odolnosti

Jako substrát byla zvolena žáruvzdorná ocel (ČSN 41 7153). Pro tento typ testu byly použity kvádry o rozměrech 200 x 150 x 5 mm. Každý kvádr byl na dotčené straně (horní obdélník) odmaštěn. Odmaštěná plocha musela mít hodnotu povrchového napětí vyšší než 38 $mN \cdot m^{-1}$. Poté došlo k otryskání inertním abrazivem. Otryskaná plocha musela splňovat tyto parametry: čistota Sa 3, drsnost R_a 35–45 μm.

Podle postupu v bodu 4.3.1 byly vyrobeny příslušné receptury. Povlak byl nanesen vzduchovým stříkáním ve třech vrstvách tak, aby se jeho výsledná tloušťka po zaschnutí pohybovala okolo 150 μm. Povlak zasychal při normální teplotě.

Vzorky takto připravené byly předány k měření. Pro každou recepturu byly připraveny tři kusy vzorků. Na každém bylo provedeno měření, naměřené hodnoty povrchové teploty byly zprůměrovány.

4.3.3.2 Příprava vzorků pro stanovení tepelné vodivosti

Pro tento test musel být vyroben monolitický vzorek. Pro výrobu monolitu byla použita teflonová matrice ve tvaru válce (průměr 30 mm, výška 50 mm). Do ní byl na jedné straně vyvrtán otvor ve tvaru válce (průměr 16 mm, výška 20 mm) (viz Obr. 13).

Podle postupu v bodu 4.3.1 byly vyrobeny příslušné receptury. Otvor v teflonové matrici byl naplněn suspenzí (viz Obr. 14), ta byla ponechána vyschnout za normální teploty (několik dnů). Po úplném vyschnutí byl vzniklý monolit z otvoru vyjmut. Tento monolit měl vlivem pnutí při zasychání nepravidelný tvar. Pro měření teplotní vodivosti musel být monolit opracován na mikrofrézce do tvaru kvádru o rozměrech 5 x 5 x 2 mm.

Takto připravené byly vzorky předány k měření. Pro každou recepturu byly připraveny tři kusy monolitických kvádrů. Na každém bylo provedeno měření, naměřené hodnoty tepelné vodivosti byly zprůměrovány.

Obr. 13 Teflonová matrice

Obr. 14 Matrice se suspenzí

4.3.3.3 Příprava vzorků pro stanovení přilnavosti

Jako substrát byla zvolena žáruvzdorná ocel (ČSN 41 7153). Pro tento typ testu byly použity kvádry o rozměrech 150 x 100 x 5 mm. Každý kvádr byl na dotčené straně (horní obdélník) odmaštěn. Odmaštěná plocha musela mít hodnotu povrchového napětí vyšší než 38 $mN \cdot m^{-1}$. Poté došlo k otryskání inertním abrazivem. Otryskaná plocha musela splňovat tyto parametry: čistota Sa 3, drsnost R_a 35 – 45 µm.

Podle postupu v bodu 4.3.1 byly vyrobeny příslušné receptury. Povlak byl nanesen vzduchovým stříkáním ve třech vrstvách tak, aby se jeho výsledná tloušťka po zaschnutí pohybovala okolo 150 µm. Povlak zasychal při normální teplotě.

Pro každou recepturu byly připravené dva kusy vzorků. Vzorky s naneseným povlakem byly ponechány několik dnů při teplotě (20±2) ^{o}C a relativní vlhkosti vzduchu (50±10) %. První kus byl ponechán bez tepelné úpravy a druhý kus byl vypálen na 1000 ^{o}C. Ohřev na uvedenou teplotu probíhal v laboratorní muflové pícce Lin LM 112.27, ve vzduchové atmosféře, s rychlostí ohřevu 5 ^{o}C/min, a se setrváním 120 minut při maximální teplotě.

Funkční plocha odtrhového zkušebního tělesa byla zdrsněna smirkovým papírem a odmaštěna. Zaschlý povrch povlaku byl lehce přebroušen smirkovým papírem. Na funkční plochu zkušebního tělesa bylo naneseno lepidlo A4545 (pevnost v tahu 28 MPa) a zkušební těleso bylo položeno na vzorek a zatíženo závažím. Na obdélníkovou plochu vzorku byla nalepena dvě zkušební tělesa. Doba vytvrzení tohoto lepidla byla 6 hodin. Poté bylo možné řezným nástrojem proříznout vrstvu povlaku (okolo nalepeného zkušebního tělesa) až na ocelový substrát (viz Obr. 15). Takto připravené vzorky s nalepenými zkušebními tělesy byly ponechány 24 hodin při teplotě (20±2) ^{o}C a relativní vlhkosti vzduchu (50±10) %. Poté bylo provedeno měření. Po odtrhnutí mohla být v jiných místech nalepena další zkušební tělesa.

Obr. 15 Proříznutá vrstva povlaku okolo nalepeného zkušebního tělesa

4.3.3.4 Příprava vzorků pro anylýzu SEM

Jako substrát byla zvolena žáruvzdorná ocel (ČSN 41 7153). Pro tento typ testu byly použity kvádry o rozměrech 50 x 60 x 3 mm. Každý kvádr byl na dotčené straně (horní obdélník) odmaštěn. Odmaštěná plocha musela mít hodnotu povrchového napětí vyšší než 38 $mN \cdot m^{-1}$. Poté došlo k otryskání inertním abrazivem. Otryskaná plocha musela splňovat tyto parametry: čistota Sa 3, drsnost R_a 35 – 45 µm.

Podle postupu v bodu 4.3.1 byly vyrobeny příslušné receptury. Povlak byl nanesen vzduchovým stříkáním ve třech vrstvách tak, aby se jeho výsledná tloušťka po zaschnutí pohybovala okolo 150 µm. Povlak zasychal při normální teplotě.

Pro každou recepturu byly připravené čtyři kusy vzorků. První dva kusy byly ponechány bez tepelné úpravy a zbývající dva kusy byly vypáleny na 1000 ^{o}C. Ohřev na uvedenou teplotu probíhal v laboratorní muflové pícce Lin LM 112.27, ve vzduchové atmosféře, s rychlostí ohřevu 5 ^{o}C/min, a se setrváním 120 minut na maximální teplotě.

Takto připravené byly vzorky předány k měření. Na každém bylo provedeno několik snímků elektronovým mikroskopem s různým zvětšením. Snímky byly prezentovány a komentovány.

4.3.4 Měření tloušťky povlaků

Tloušťky povlaků na ocelových substrátech byly měřeny podle normy ČSN EN ISO 2808 pomocí tloušťkoměru Surfix Pro (sonda FN), výrobce: Phynix, Německo.

4.4. Testování vlastností kompozitů

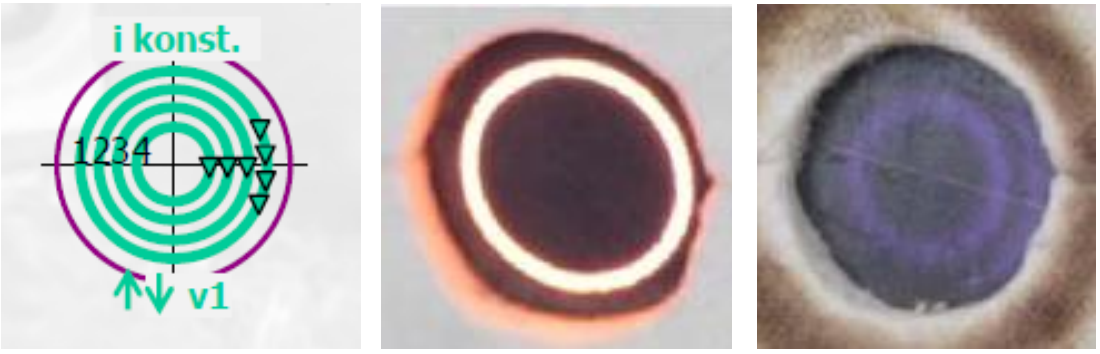
4.4.1 Spektrometrické měření normálové emisivity

4.4.1.1 Metoda měření spektrální normálové emisivity za vysokých teplot

Měření byla prováděna ve výzkumném centru Nové technologie při Západočeské univerzitě v Plzni. Pro potřeby tohoto výzkumu bylo vyvinuto několik měřících metod, včetně funkčních vzorků a softwarů pro zpracování výsledků [55 - 63].

Bylo připraveno 23 různých receptur (viz Tab. 7), pro každou minimálně 20 kusů vzorků. V první etapě byly tyto vzorky bez tepelné úpravy, ve druhé a v dalších byly tyto vzorky předem teplotně stabilizovány při teplotě 900 ^{o}C.

Měřený vzorek byl umístěn v držáku z keramické vláknité izolace, který byl uchycený na optickou desku tak, aby bylo možné pomocí lineárních mikroposuvů a optické tyčky zajistit jeho přesnou pozici. Ohřev vzorku byl realizován v první etapě blokovou pecí, v dalších etapách vláknovým laserem (výkon 400 W) se skenovací hlavou. Regulací výkonu laseru bylo dosaženo požadované teploty vzorku, vhodnou volbou časoprostrového průběhu laserového paprsku po zadní straně vzorku pak homogenního teplotního pole přední strany vzorku (viz Obr. 16) [65].

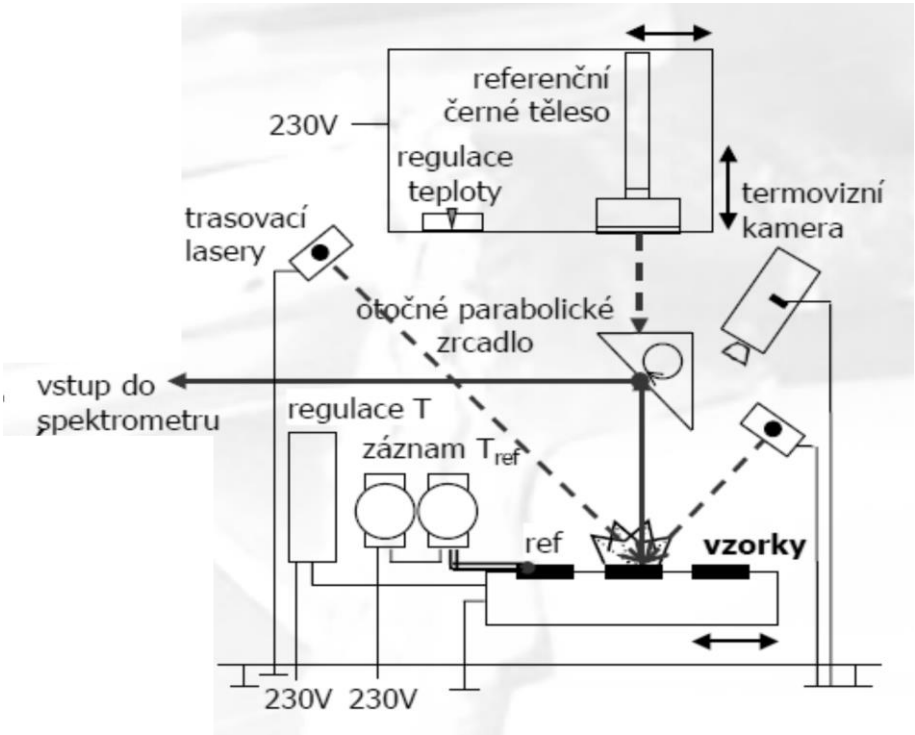


Obr. 16 Schéma průběhu laserového paprsku po zadní straně vzorku (zdroj: [65])

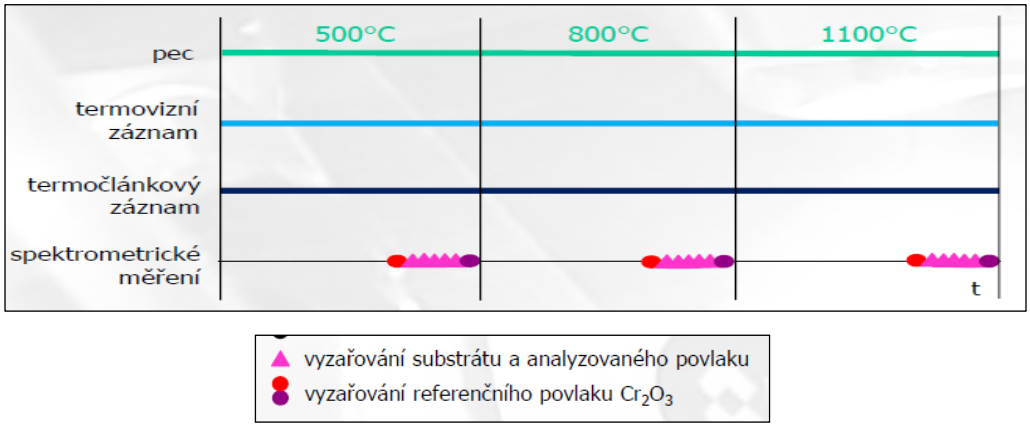
Povrchová teplota vzorku byla měřena dvěma metodami. První metoda využívala termovizní kameru a referenční povlak se známou emisivitou nanesený na polovinu každého vzorku. Druhá metoda byla založena na kontaktním měření teploty termočlánky přivařenými na povrch každého vzorku [67, 68].

V první etapě byla spektrální závislost normálové emisivity měřena při teplotách 500, 800 a 1100 ^{o}C, přičemž ohřev obstarávala bloková (odporová) pícka (viz

Obr. 17). Spektrální závislost byla měřena při všech teplotách vůči předem změřené spektrální závislosti referenčního povlaku. Z obrázku znázorňujícího průběh měření (Obr. 18) je patrné, že po dosažení teploty nastal tento měřící režim: ustálení na teplotě po dobu 10 minut, změření vyzařování referenčního povlaku, změření vyzařování analyzovaného vzorku (5 hodnot), opětovné změření vyzařování referenčního povlaku [64].

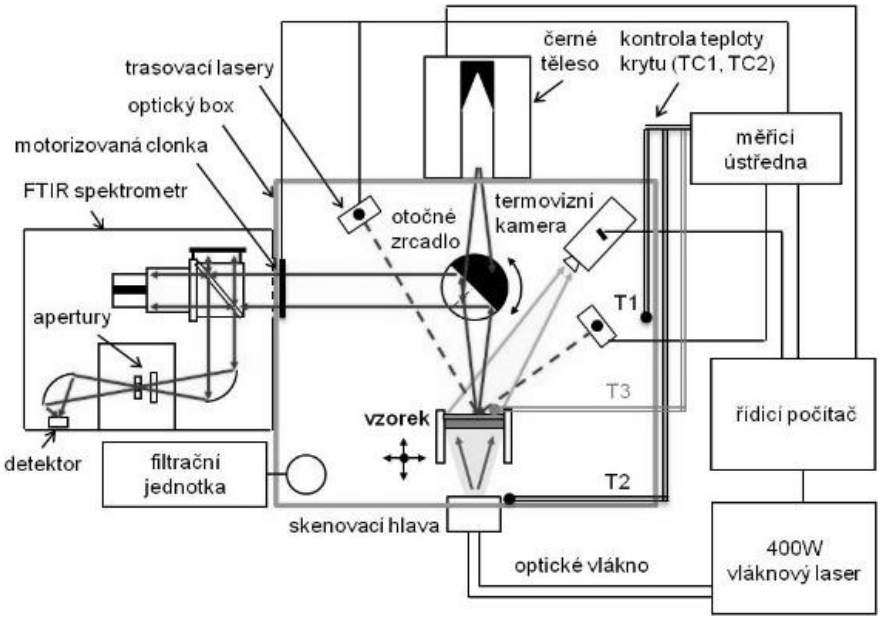


Obr. 17 Schéma experimentálního pracoviště pro měření spektrální normálové emisivity povlaků, ohřev blokovou pecí (zdroj: [63])

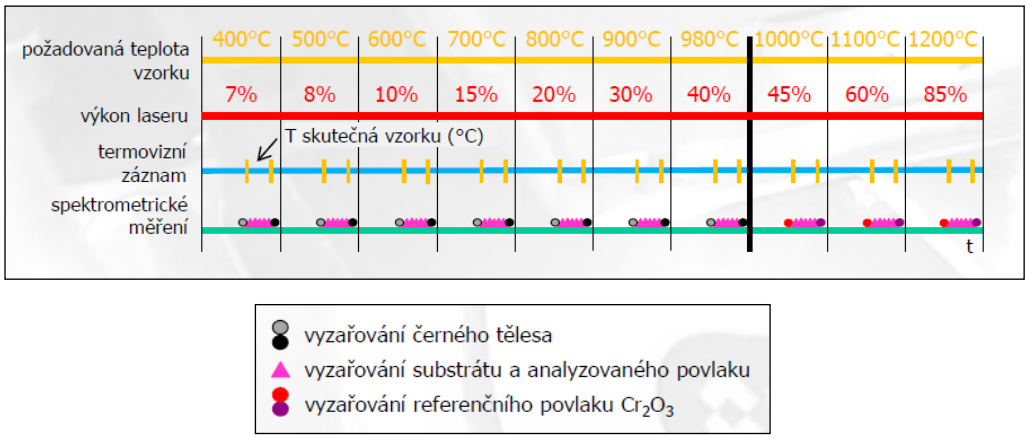


Obr. 18 Schéma průběhu spektrometrického měření (1. etapa) (zdroj: [64])

Ve druhé etapě (a dalších) byla spektrální závislost normálové emisivity měřena v rozsahu teplot 400 až 1200 °C (s krokem po 100 °C), přičemž ohřev obstarával laserový paprsek (viz Obr. 19). V rozsahu teplot 400 – 980 °C byly hodnoty měřeny proti černému tělesu nastavenému na teplotu shodnou s povrchovou teplotou vzorku. V rozsahu teplot 1000 – 1200 °C byla spektrální závislost měřena vůči referenčnímu povlaku. Z obrázku znázorňujícího průběh měření (Obr. 20) je patrné, že po ustálení teploty nastal tento měřící režim: změření vyzařování černého tělesa (nebo referenčního povlaku), změření vyzařování analyzovaného vzorku (5 hodnot v intervalu 10 minut), opětovné změření vyzařování černého tělesa (nebo referenčního povlaku).



Obr.19 Schéma experimentálního pracoviště pro měření spektrální normálové emisivity povlaků, ohřev laserovým paprskem (zdroj: [60])



Obr. 20 Schéma průběhu spektrometrického měření (2. etapa) (zdroj: [66])

4.4.1.2 Složení měřicí aparatury

Detekční systém aparatury byl tvořen spektrometrem FTIR Nicolet 6700. Jako referenční zdroj záření posloužilo laboratorní černé těleso Omega BB-4A. Vzorek byl na vysokou teplotu ohříván v první etapě blokovou (odporovou) pískou, ve druhé a dalších etapách vláknovým laserem Jenoptik JenLas Fiber CW (400 W). Laserový paprsek byl na zadní stranu vzorku rozkmitán pomocí skenovací hlavy Scanlab Hurryscan.

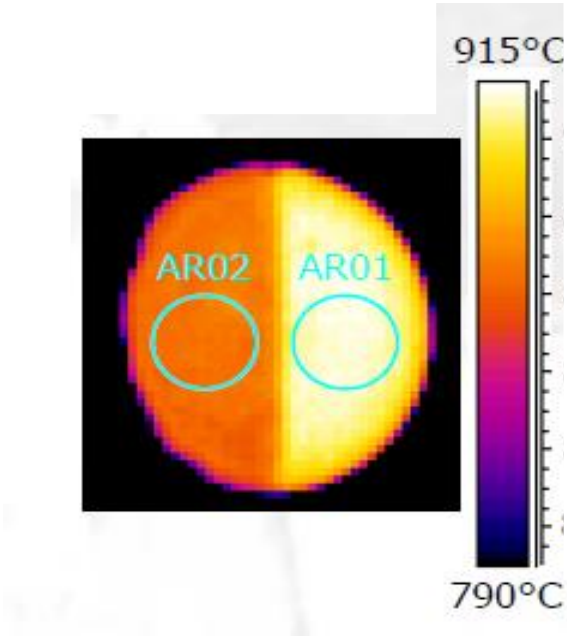
Povrchová teplota přední části vzorku byla měřena dvěma způsoby: bezkontaktně pomocí termovizní kamery FLIR A320 a kontaktně pomocí termočlánkového měřicího systému Adam 4018.

Aparatura dále obsahovala optomechanické komponenty: držák vzorků, motorizované a ruční mikroposuvy, motorizovaná clonka, trasovací lasery, termočlánky, otočné parabolické zrcadlo, apertury, filtrační jednotka a optický box [67, 68].

4.4.1.3. Rozsahy teplot a teplotní režim

Měření v první etapě (bloková pícka) bylo prováděno při teplotách 500, 800 a 1100 °C, vždy po 10-ti minutovém ustálení na požadované teplotě [63].

Měření v dalších etapách (laser) bylo prováděno v teplotním rozsahu 400 až 1200 °C. Teplotní režim byl zvolen krokově po 100 ^{o}C. Požadovaná teplota byla zajištěna změnou výkonu laserového zařízení (viz Obr. 20). Povrchová teplota vzorku byla stanovena z termogramu pořízeného zkalibrovanou termovizní kamerou FLIR A320 (viz obr. 21) [65, 66].



Obr. 21 Termogram pro stanovení povrchové teploty (zdroj: [65])

4.4.1.4. Požadavky na substrát

Substrát nesměl propouštět záření o vlnové délce 1064 nm a musel odolávat požadovanému teplotnímu zatížení. Těmto podmínkám vyhovoval i zvolený podklad z žáruvzdorné oceli (ČSN 41 7153).

4.4.1.5. Výsledky měření

Výsledkem tohoto měření byl rozsáhlý soubor dat, který udával hodnoty spektrální normálové emisivity v závislosti na vlnové délce (vlnočtu) a teplotě povrchu.

V první etapě spektra ukazují absolutní spektrální průběh normálové emisivity měřeného vzorku při teplotách 500, 800 a 1100 ^{o}C.

Ve druhé etapě (a dalších) spektra ukazují absolutní spektrální průběh normálové emisivity měřeného vzorku v rozsahu teplot 400 až 980 °C (krokově po 100 ^{o}C) a relativní průběh spektra vzorku vůči spektru referenčnímu povlaku v rozsahu teplot 1000 až 1200 °C (krokově po 100 ^{o}C).

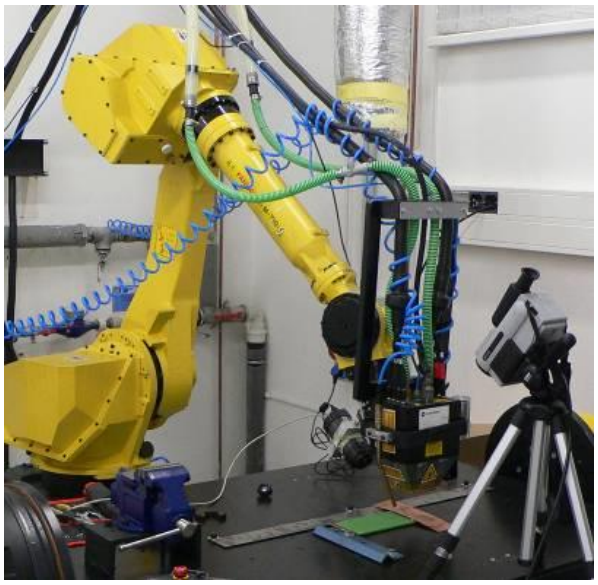
Uvedené spektra jsou hodnoty zprůměrované z pěti měření. Tyto hodnoty byly vyneseny do grafů a byly porovnávány různé variace (nejlepší, nejhorší, různé kombinace).

4.4.2 Testování tepelné odolnosti použitím výkonného laseru

Pro potřeby tohoto výzkumu byla ve výzkumném centru Nové technologie při Západočeské univerzitě v Plzni navržena, ověřena a realizována nová metoda vysokoteplotního testování životnosti povlaků využitím HPDD laseru [70].

Byly připraveny dvě receptury (původní a nová), pro každou tři kusy vzorků, všechny bez tepelné úpravy.

Měřicí a testovací robotizovaný systém pro vysokoteplotní analýzu tepelných vlastností povlaků využíval k ohřevu vzorků výkonný kontinuální laser umístěný na průmyslovém robotu. Kombinace bezkontaktního ohřevu až do velmi vysokých teplot a pohybu laserového svazku po testovaném vzorku materiálu umožňovala provádět životnostní testy povlaků.



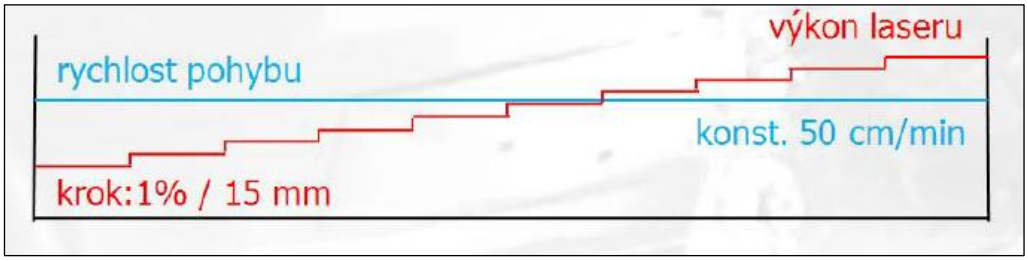
Obr.22 Celkové uspořádání robotizovaného systému (zdroj: [70])

Metoda spočívala v přejíždění vzorků laserovou stopou konstantní rychlostí se zvyšujícím se výkonem. Během ohřevu vzorků byla povrchová teplota měřena bezkontaktně. Lokální ohřev povrchu vzorku byl zajištěn bezkontaktně laserovým svazkem s obdélníkovou stopou o šíři 12,5 mm. Rychlost laserové stopy byla konstantní (0,5 m/min), po lineární trajektorii, a postupně byl zvyšován výkon (22 W/s).

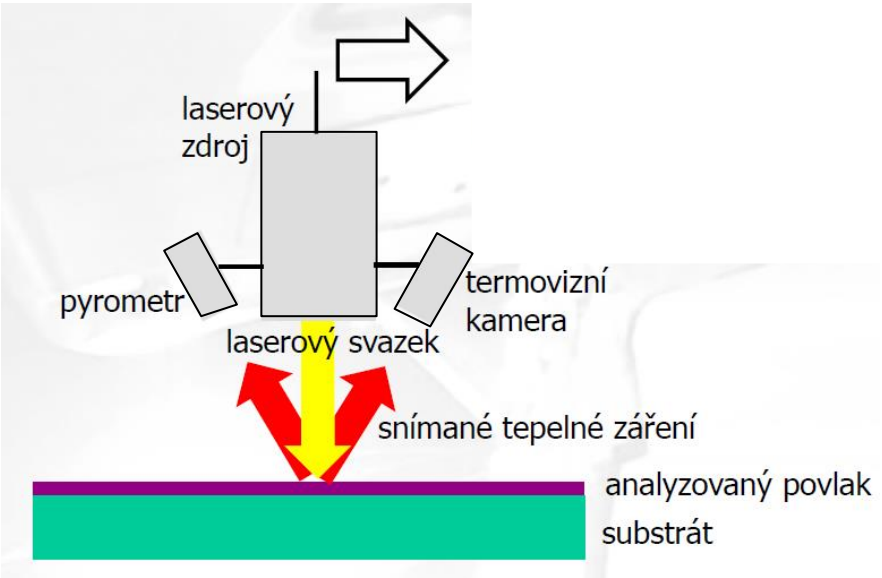
Laserový paprsek byl vytvářen vysokovýkonným přímým diodovým laserem Coherent ISL-4000L o maximálním výkonu 4 kW.

Teplota povrchu vzorku v laserové stopě byla bezkontaktně měřena dvoupásmovým pyrometrem a termovizní kamerou, které se pohybovali spolu s laserovým svazkem. Pyrometr SIEMENS ARDOCELL PZ40/D měl teplotní rozsah 1000 - 3000 °C a pracoval ve spektrálním pásmu λ1 = 0,95 µm, λ2 = 1,05 µm. Termovizní kamera FLIR SC2000 snímala v pásmu vlnových délek 7,5 - 13 µm a v teplotním rozsahu -40 až 2000 °C.

Působením absorbovaného výkonu laserového záření docházelo na trajektorii přejezdu k rychlému ohřevu povlaku do vysokých teplot a následně po průchodu laserové stopy k rychlému ochlazení, zejména odvodem tepla do materiálu.



Obr. 23 Konstantní rychlost pohybu laserového paprsku a postupné zvyšování jeho výkonu (zdroj [70])



Obr. 24 Schéma testování vysokoteplotní odolnosti (zdroj [70])

Výsledkem tohoto měření byl soubor dat, který udával hodnoty povrchové teploty v závislosti na vzdálenosti v ose x. Tyto hodnoty byly vyneseny do grafů a byly mezi sebou porovnávány. Současně byl prozkoumán povrch vzorku v trajektorii stopy paprsku pomocí optického mikroskopu.

4.4.3 Stanovení tepelné vodivosti

Měření bylo prováděno v Ústavu fyziky plazmatu při Akademii věd ČR.

Byly připraveny dvě receptury (původní a nová), z každé z nich tři kusy monolitických kvádrů, všechny bez tepelné úpravy.

K měření tepelné vodivosti byla použita záblesková metoda (xenon-flash) na přístroji Anter FL3000. Měření bylo prováděno v ochranné atmosféře dusíku při teplotách 500, 600, 700, 800 a 900 ^{o}C. Při každé teplotě bylo provedeno měření ze třech po sobě jdoucích záblesků. Pro zamezení průchodu infračerveného záření byly vzorky pokryty tenkým povlakem zlata, pro zajištění absorpce záblesku tenkým povlakem grafitu.

Výsledkem tohoto měření byl soubor dat, který udával hodnoty tepelné vodivosti v závislosti na teplotě vzorku. Tyto hodnoty byly vyneseny do grafů a byly mezi sebou porovnávány.

4.4.4 Stanovení přilnavosti

Byly připraveny dvě receptury (původní a nová). Pro každou recepturu byly připravené dva kusy vzorků. První kus byl ponechán bez tepelné úpravy a druhý kus byl vypálen na 1000 ^{o}C. Poté byly pomocí silného lepidla přilepeny zkušební odtrhová tělíska. Po zaschnutí lepidla byla vrstva povlaku okolo nalepeného zkušebního tělesa proříznuta řezným nástrojem až na ocelový substrát.

Stanovení přilnavosti bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN 24624. Jako trhací zařízení byl použit přístroj Elcometer 106 (viz Obr. 25). Pomocí tohoto trhacího zařízení byla změřena hodnota přilnavosti a byla posouzena lomová plocha (viz Obr. 27). Tahové napětí bylo zvyšováno s rychlostí nepřevyšující 1 Mpa/s a to kolmo k rovině tak, aby k odtržení došlo maximálně 90 s od počátku nárůstu napětí. Celkem bylo provedeno pět odtrhů na každém vzorku.

Obr. 25 Elcometer 106 **Obr. 26** Vzorky s nalepenými terčíky

a) b)

Obr. 27 Osazení trhacího zařízení (a), lomová plocha (b)

Hodnota přilnavosti pak mohla být vyjádřena jako odtrhová pevnost takto:

$$\sigma_o = \frac{F}{S} \tag{18}$$

- σ_o – odtrhová pevnost ($N \cdot mm^{-2}$, MPa),
- F – odtrhová síla (N),
- S – plocha nalepeného zkušebního tělesa (mm^2).

Výsledkem tohoto měření byl soubor dat, který udával hodnoty přilnavosti v závislosti na složení plniva (různé aktivní složky) a vypálení. Tyto hodnoty byly vyneseny do grafů a byly mezi sebou porovnávány.

4.4.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Měření byla prováděna v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů při Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci.

Byly připraveny dvě receptury (původní a nová), pro každou recepturu byly připravené čtyři kusy vzorků. První dva kusy byly ponechány bez tepelné úpravy a zbývající dva kusy byly vypáleny na 1000 ^{o}C.

Pro studium vzhledu povlaků byla použita skenovací elektronová mikroskopie. Pokovení vrstvou zlata bylo provedeno na přístroji SCD 050. Skenovací elektronová mikroskopie byla realizována na vysokorozlišujícím mikroskopu Hitachi SU6600.

Výsledkem tohoto měření byl soubor snímků s různým zvětšením v závislosti na složení a na vypálení. Snímky byly prezentovány a komentovány.

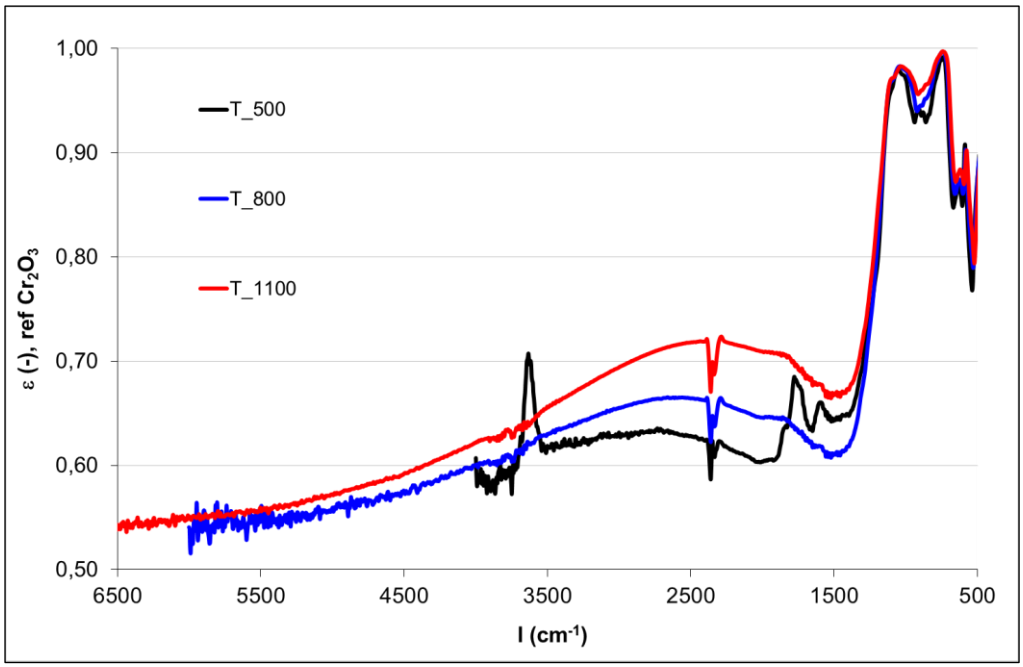
5. Výsledky a diskuze

5.1. Měření spektrální normálové emisivity (1.etapa)

V první etapě byla proměřena spektrální normálová emisivita referenčního povlaku (ZYP Coating), ocelového podkladu (vzorek S01) a vzorků připravených pro první etapu (S02 až S17). V této fázi výzkumu byla pro ohřev vzorků k dispozici jen bloková (odporová) pícka.

5.1.1 Měření spektrální normálové emisivity referenčního povlaku

Prvním krokem bylo proměření spektrální normálové emisivity referenčního povlaku. Ta byla měřena vůči emisivitě černého tělesa. Získaná spektrální závislost byla ve všech dalších měřeních využívána pro stanovení absolutní hodnoty emisivity jednotlivých měřených vzorků. Teplota vzorku byla měřena termočlánkem a teplota černého tělesa termovizní kamerou.



Obr. 28 Spektrální a teplotní závislost normálové emisivity referenčního povlaku

Hodnoty pro teplotní závislost se od sebe více liší jen v úseku 3700 – 1300 cm^{-1} (2,7 – 7,7 μm). V tomto úseku se stoupající teplotou rostou i hodnoty emisivity. Pro teplotu 800 ^{o}C o maximálně 8 % a pro teplotu 1100 ^{o}C o maximálně 19 %. Pro vlnočet pod 1300 cm^{-1} (nad 7,7 μm) je průběh naměřeného spektra takřka totožný.

5.1.2 Měření spektrální normálové emisivity vzorků (1.etapa)

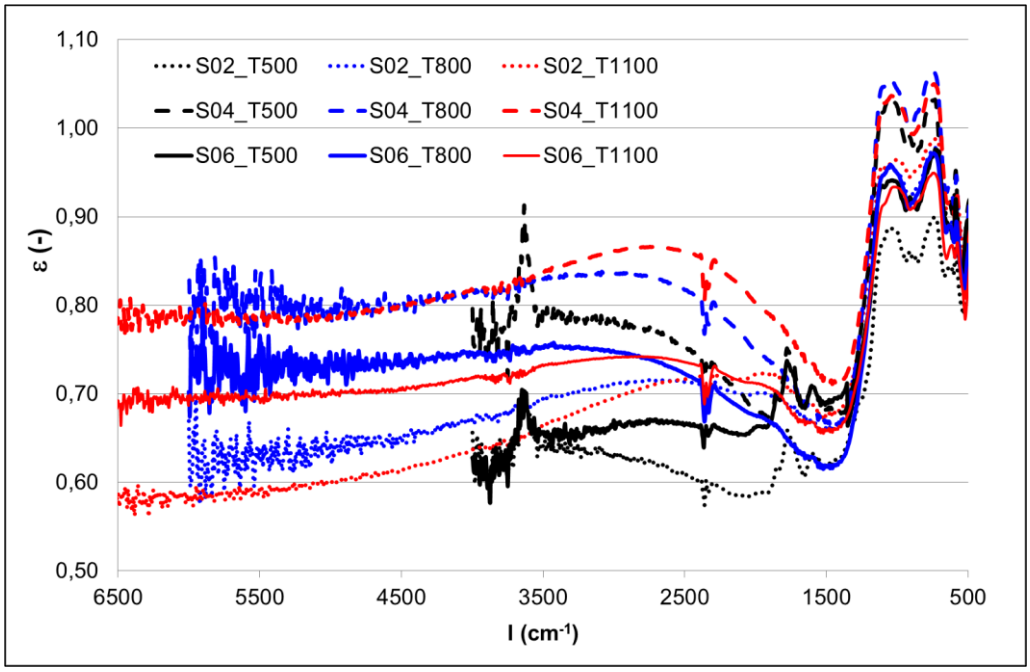
Nejprve byla proměřena spektrální normálová emisivita při třech různých teplotách pro všechny připravené vzorky. V rámci této etapy bylo provedeno porovnání podle některých kritérií.

Nejprve byly porovnány rozdíly mezi dvěmi rozdílnými aktivními složkami: oxid chromitý, karbonylové železo a jejich směs. Tato kombinace byla předem vybrána, protože je hojně využívána v průmyslovém využití tohoto kompozitního materiálu (BG HitCoat® [39]).

Poté byly mezi sebou porovnány obdobné materiály (karbid křemíku s karbidem bóru a jejich směs, nitrid bóru s nitridem hliníku a jejich směs).

Nakonec byly porovnány vzorky s nejnižšími a nejvyššími naměřenými hodnotami emisivity.

Na obrázku č. 29 jsou v jednom grafu porovnány hodnoty pro vzorky, ve kterých byly jako aktivní složky použity oxid chromitý (S02), karbonylové železo (S04) a jejich směs (S06).

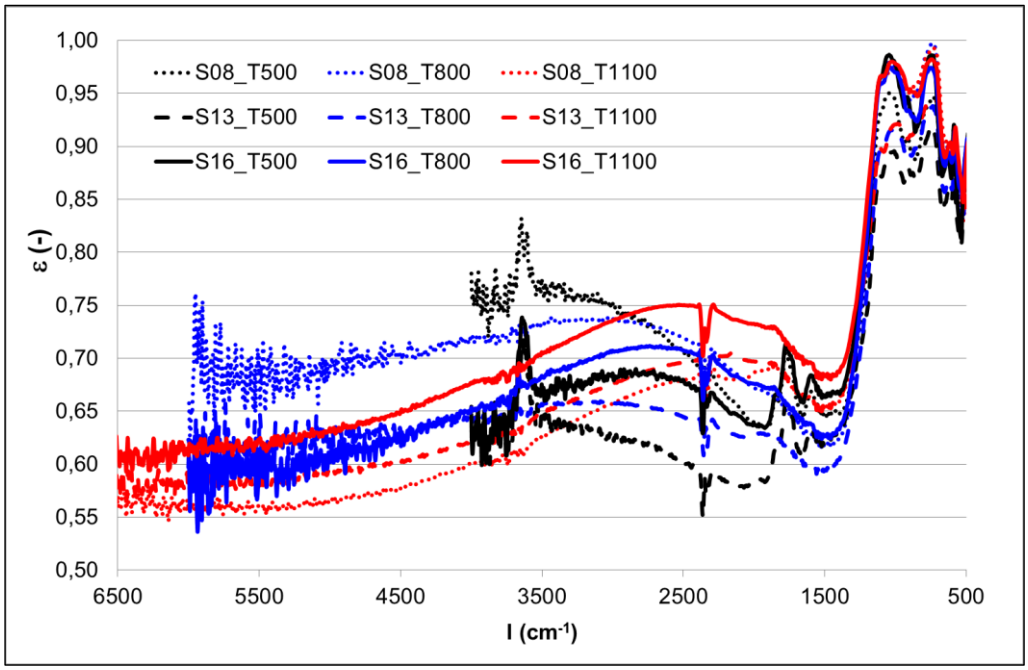


Obr. 29 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S02 (Cr_2O_3), S04 (KFe) a S06 (Cr_2O_3 + KFe, 1:1)

Pro všechny tři teploty platí, že vzorek se samostatným železem měl hodnoty výrazně vyšší než zbývající vzorky, vzorek se samostatným oxidem chromitým měl hodnoty nejnižší. Lze říci, že v případě smísení těchto látek dojde k tomu, že výsledná

hodnota pro směs aktivních složek je mezi hodnotami pro samostatné aktivní složky. V tomto a všech dalších grafech této první etapy je možno vypozorovat, že pro teplotu 500 °C začíná signál při vlnočtu 3900 cm^{-1} (od 2,5 µm), pro teplotu 800 °C při vlnočtu 6000 cm^{-1} (od 1,7 µm). Hodnoty vyšší než 1,0 lze tolerovat a přisoudit je chybě měření.

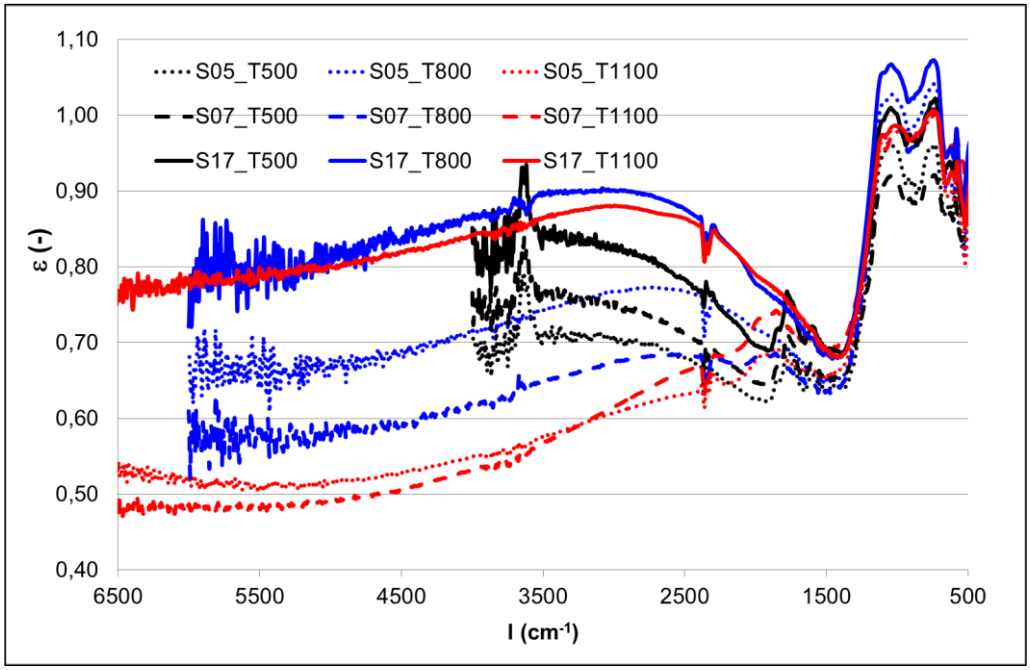
Na obrázku č. 30 jsou v jednom grafu porovnány hodnoty pro vzorky, ve kterých byly jako aktivní složky použity karbid křemíku (S08), karbid bóru (S13) a jejich směs (S16).



Obr. 30 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S08 (SiC), S13 (B_4C) a S16 (SiC + B_4C, 1:1)

Pro tyto látky platí jiné závěry. Při nižších teplotách (500 a 800 °C) leží výsledná hodnota pro směs mezi hodnotami pro samostatné látky pouze v intervalu vlnočtu 3500 – 1300 cm^{-1} (2,7 – 7,7 µm). Při vyšším vlnočtu (nižší vlnové délce) je podobná hodnotám samostatnému karbidu bóru. Při nejvyšší teplotě jsou naměřené hodnoty pro směs vyšší v celém rozsahu měřeného spektra. Pro vlnočet pod 1300 cm^{-1} (nad 7,7 µm) je rozdíl mezi jednotlivými vzorky velmi malý.

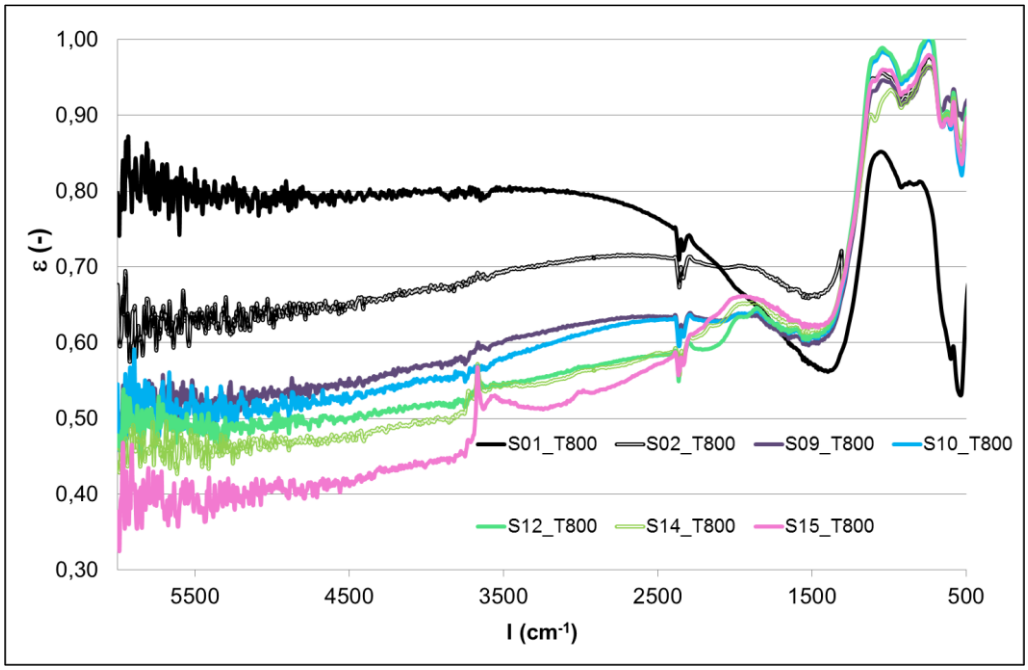
Na obrázku č. 31 jsou v jednom grafu porovnány hodnoty pro vzorky, ve kterých byly jako aktivní složky použity nitrid bóru (S05), nitrid hliníku (S07) a jejich směs (S17).



Obr. 31 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S05 (BN), S07 (AlN) a S17 (BN + AlN, 1:1)

Pro tyto látky platí úplně jiné zjištění. Pro všechny tři teploty platí, že vzorek se směsí látek měl hodnoty výrazně vyšší než obě samostatné látky. Lze říci, že smísením těchto látek dojde k výraznému posílení emisivních vlastností. Pro vlnočet pod 1350 cm^{-1} (nad 7,4 μm) je rozdíl mezi jednotlivými vzorky velmi malý.

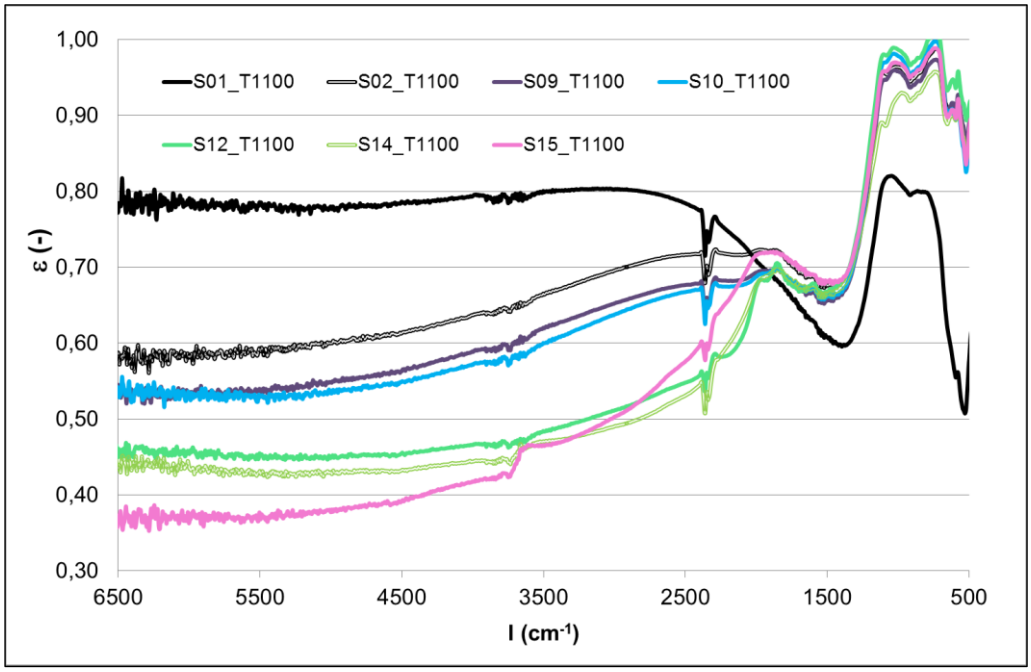
Na obrázku č. 32 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s naměřenými nejnižšími hodnotami spektrální normálové emisivity, a to při teplotě blokové pícky 800 ^{o}C. Pro srovnání je uveden i vzorek ocelového substrátu (S01) a vzorek původní receptury (S02). V tomto grafu jsou porovnány vzorky S09 (magnetit), S10 (nanoFe), S12 (oxid ceričitý), S14 (magnezit) a S15 (kaolin).



Obr. 32 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejnižšími hodnotami (při teplotě 800 °C)

Vliv rozdílného složení (různé aktivní složky) je zřejmý zejména pro vlnočet nad 1700 cm^{-1} (do 5,9 μm). Všechny tyto uvedené vzorky mají hodnoty nižší než původní povlak (S02). Hodnoty se jim ve sledované oblasti IČ spektra pohybují v rozmezí 0,40 až 0,65. Nejvyšší hodnoty z této série vykazují vzorky S09 (magnetit) a S10 (nanoFe), a zcela nejnižší hodnoty má vzorek S15 (kaolin). Pro vlnočet pod 1300 cm^{-1} (nad 7,7 μm) neexistuje prakticky významnější rozdíl mezi těmito jednotlivými vzorky, odlišuje se pouze ocelový substrát (S01).

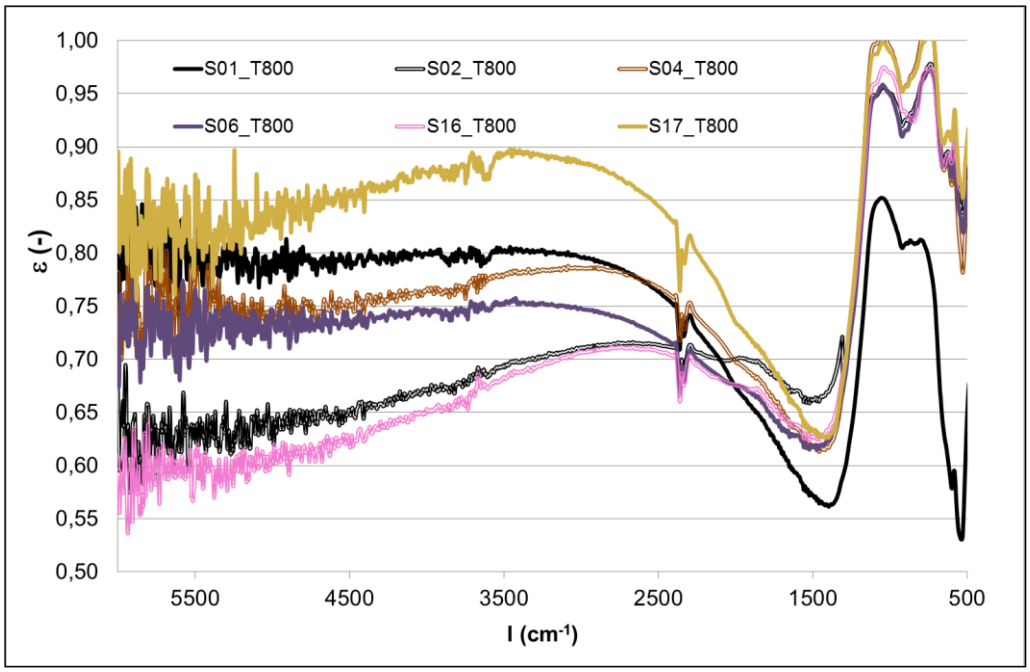
V následujícím grafu jsou srovnány tytéž vzorky při teplotě 1100 °C (Obr. 33).



Obr. 33 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejnižšími hodnotami (při teplotě 1100 °C)

Vliv rozdílného složení (různé aktivní složky) je zřejmý zejména pro vlnočet nad 1800 cm^{-1} (do 5,5 µm). Všechny tyto uvedené vzorky mají hodnoty nižší než původní povlak (S02). Hodnoty se jim ve sledované oblasti IČ spektra pohybují v rozmezí 0,37 až 0,72. Nejvyšší hodnoty z této série vykazují vzorky S09 (magnetit) a S10 (nanoFe), a zcela nejnižší hodnoty má vzorek S15 (kaolin). Pro vlnočet pod 1500 cm^{-1} (nad 6,7 µm) neexistuje prakticky významnější rozdíl mezi těmito jednotlivými vzorky, odlišuje se pouze ocelový substrát (S01).

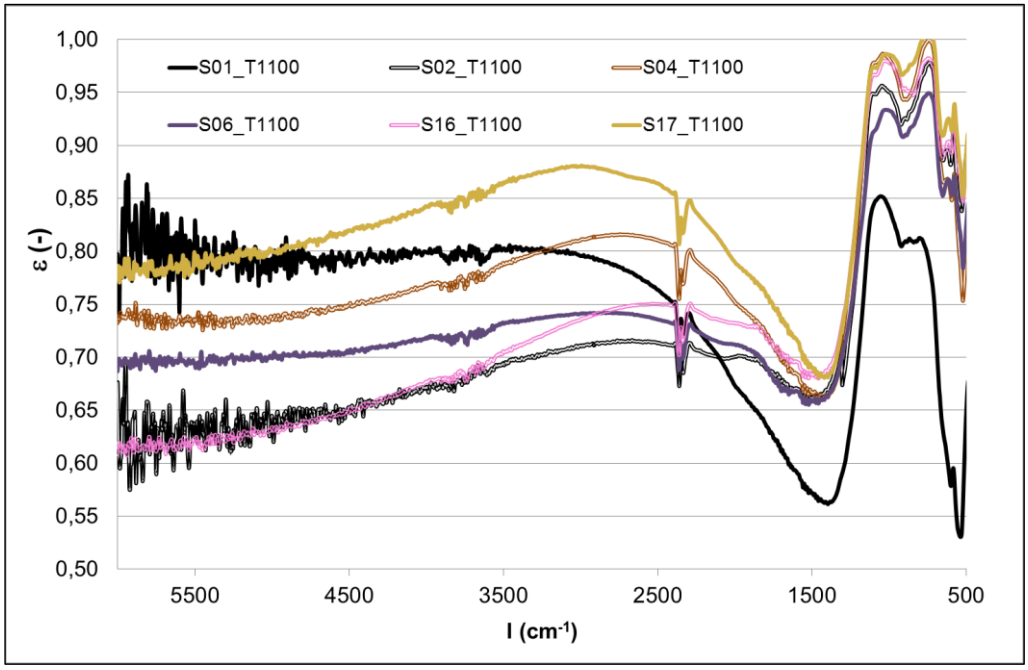
Na obrázku č. 34 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s nejvyššími hodnotami spektrální normálové emisivity, a to při teplotě blokové pícky 800 °C. Pro srovnání je uveden i vzorek ocelového substrátu (S01). Zde je zajímavé zjištění, že tento ocelový podklad má u kratších vlnových délek emisivitu srovnatelnou s nejlepšími povlaky, s rostoucí vlnovou délkou však emisivita výrazně klesá. V tomto grafu jsou porovnány vzorky S02 (Cr_2O_3), S04 (KFe), S06 (KFe+Cr_2O_3), S16 (karbidy) a S17 (nitridy).



Obr. 34 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejvyššími hodnotami (při teplotě 800 ^{o}C)

Vliv rozdílného složení (různé aktivní složky) je zřejmý zejména pro vlnočet nad 1500 cm^{-1} (pod 6,7 μm). Hodnoty se jim ve sledované oblasti IČ spektra pohybují v rozmezí 0,58 až 0,90. Nejvyšší spektrální emisivitu z této série vykazuje vzorek S04 (KFe) a S17 (nitridy), nejnižší emisivitu vzorek S16 (karbidy). Ukazuje se, že pro vlnočet pod 1400 cm^{-1} (nad 7,1 μm) neexistuje prakticky významnější rozdíl mezi těmito jednotlivými vzorky, odlišije se pouze ocelový substrát (S01).

V následujícím grafu jsou srovnány tytéž vzorky při teplotě 1100 ^{o}C (Obr. 35).



Obr. 35 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejvyššími hodnotami (při teplotě 1100 ^{o}C)

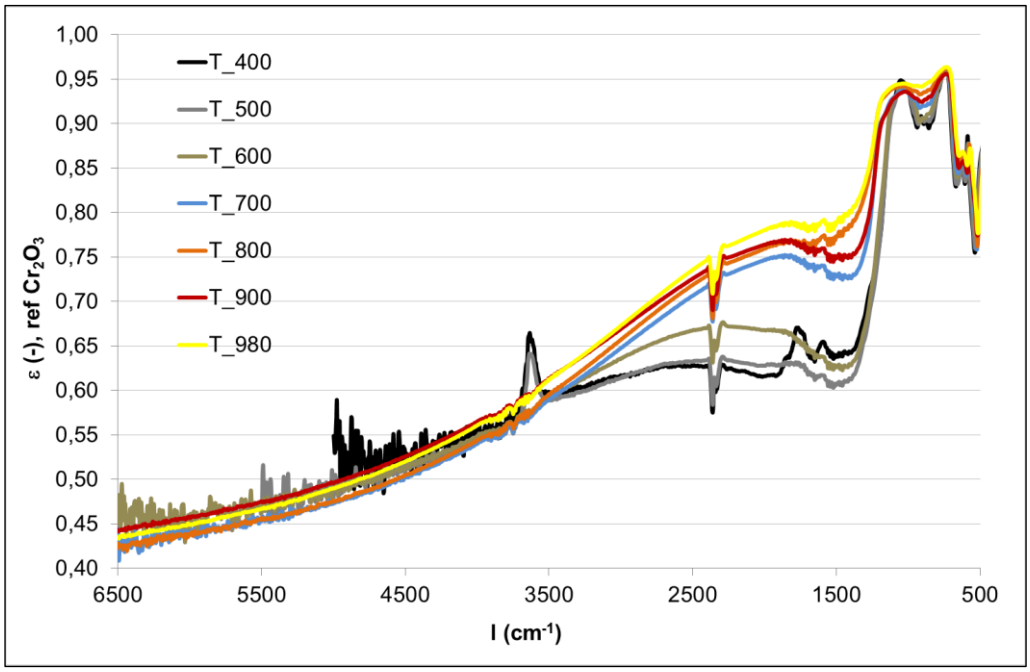
Vliv rozdílného složení (různé aktivní složky) je zřejmý zejména pro vlnočet nad 1350 cm^{-1} (pod 7,4 μm). Hodnoty se jim ve sledované oblasti IČ spektra pohybují v rozmezí 0,60 až 0,88. Nejvyšší spektrální emisivitu z této série vykazuje vzorek S04 (KFe) a S17 (nitridy), nejnižší emisivitu vzorek S02 (Cr_2O_3). Ukazuje se, že pro vlnočet pod 1400 cm^{-1} (nad 7,1 μm) neexistuje prakticky významnější rozdíl mezi těmito jednotlivými vzorky, odlišuje se pouze ocelový substrát (S01).

V první etapě byl ohřev vzorků prováděn v blokové pícce. Nejprve byla změřena spektrální nornálová emisivita referenčního povlaku (ZYP (čistý Cr_2O_3)). Poté již mohly být změřeny hodnoty pro všechny přichystané vzorky (vč.ocelového podkladu). Po provedení této série měření byly zjištěny zajímavé informace. Některé aktivní látky při kombinaci s jinými ztrácejí své emisivní vlastnosti (např. karbonylové železo), jiné kombinací naopak posilují svou emisivitu (ze samostatných nitridů byla získána výhodnější směs nitridů). Nejvyšší průběh spektrální normálové emisivity měly právě vzorky karbonylového železa a nitridů. Bylo rozhodnuto, že v další etapě už nebudou zkoumány některé aktivní složky: nanoželezo (S10), byryt (S11), oxid ceričitý (S12) a karbid bóru (S13). Je zajímavé, že železo ve velikosti částeček v oblasti nano mělo nižší emisivitu (ve sledované oblasti a při teplotě 800 ^{o}C 0,52 - 0,62), než železo chemicky upravené (vyrobené z pentakarbonyl železa), které mělo hodnoty 0,62 - 0,78.

5.2. Měření spektrální normálové emisivity (2.etapa)

Ve druhé etapě byla sada vzorků doplněna o vzorek S18 (ZrO_2), některé vzorky z první etapy byly vypuštěny (S10 (nanoFe), S11 (baryt), S12 (oxid ceričitý) a S13 (karbid bóru)). U zbylých byla znovu proměřena spektrální normálová emisivita. V této a dalších etapách byly vzorky zahřívány laserovým paprskem.

5.2.1 Měření spektrální emisivity referenčního povlaku



Obr. 36 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity referenčního povlaku

Na obrázku č. 36 můžeme vidět spektrální normálovou emisivitu referenčního povlaku v závislosti na teplotě. Hodnoty pro teplotní závislost se od sebe liší jen v úseku 3700 – 1200 cm^{-1} (2,7 – 8,3 μm). V tomto úseku se stoupající teplotou rostou i hodnoty emisivity. Pro teplotu 400 a 500 ^{o}C jsou hodnoty nejnižší, při teplotě 600 ^{o}C dochází k nárůstu a od teploty 800 ^{o}C jsou již hodnoty podobné, přesto s rostoucí teplotou mírně vyšší. Mimo tento úsek je průběh naměřeného spektra pro všechny teploty takřka totožný.

5.2.3 Měření spektrální normálové emisivity vzorků (2.etapa)

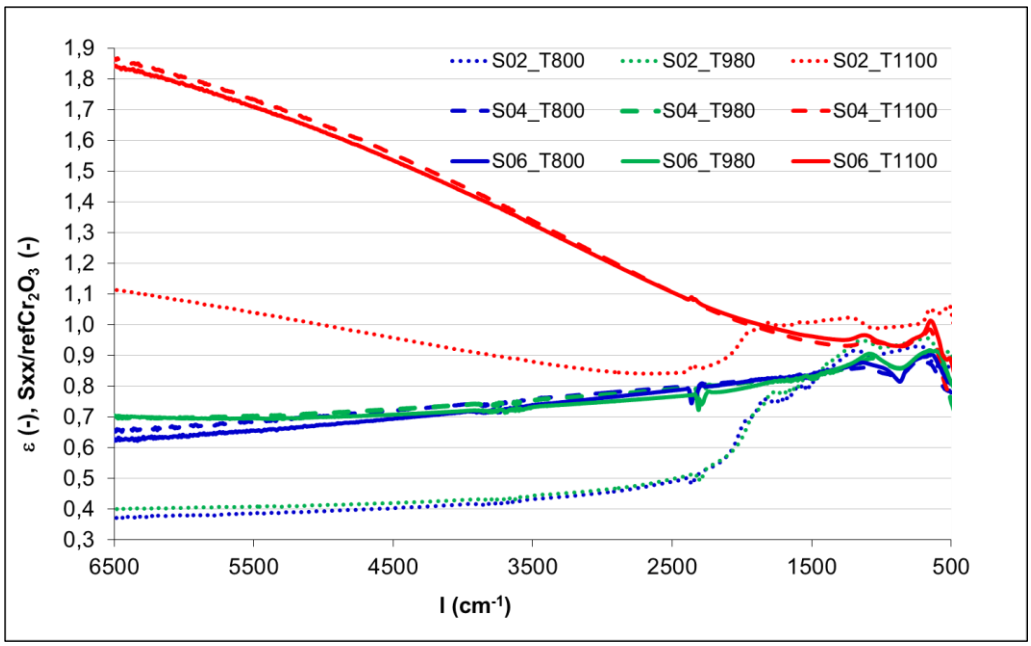
V rámci této etapy bylo provedeno porovnání získaných hodnot podle obdobných kritérií jako v minulé etapě.

Nejprve byly porovnány rozdíly mezi dvěma rozdílnými aktivními složkami: oxid chromitý, karbonylové železo a jejich směs. Tato kombinace byla předem vybrána, protože je hojně využívána v průmyslovém použití tohoto kompozitního materiálu (BG HitCoat® [39]).

Poté byly mezi sebou porovnány obdobné materiály (nitrid bóru s nitridem hliníku a jejich směs).

Nakonec byly porovnány vzorky s nejnižšími a nejvyššími naměřenými hodnotami emisivity.

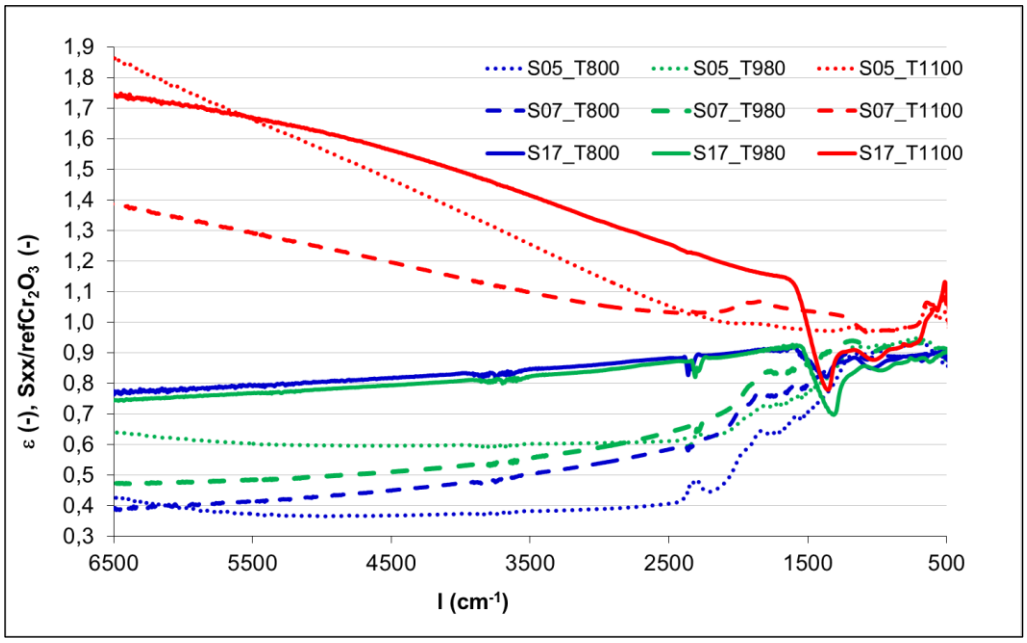
Na obrázku č. 37 jsou v jednom grafu porovnány hodnoty pro oxid chromitý (S02), karbonylové železo (S04) a jejich směs (S06).



Obr. 37 Absolutní (800 a 980 °C) a relativní (1100 °C) spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S02 (Cr_2O_3), S04 (KFe) a S06 (Cr_2O_3 + KFe, 1:1)

Pro všechny tři teploty platí, že vzorek se samostatným oxidem chromitým měl hodnoty nejnižší. Vzorek se samostatným karbonylovým železem měl hodnoty takřka totožné vzorku se směsí obou látek. Pro vlnočet pod 1500 cm^{-1} (nad 6,7 μm) je rozdíl mezi jednotlivými vzorky velmi malý.

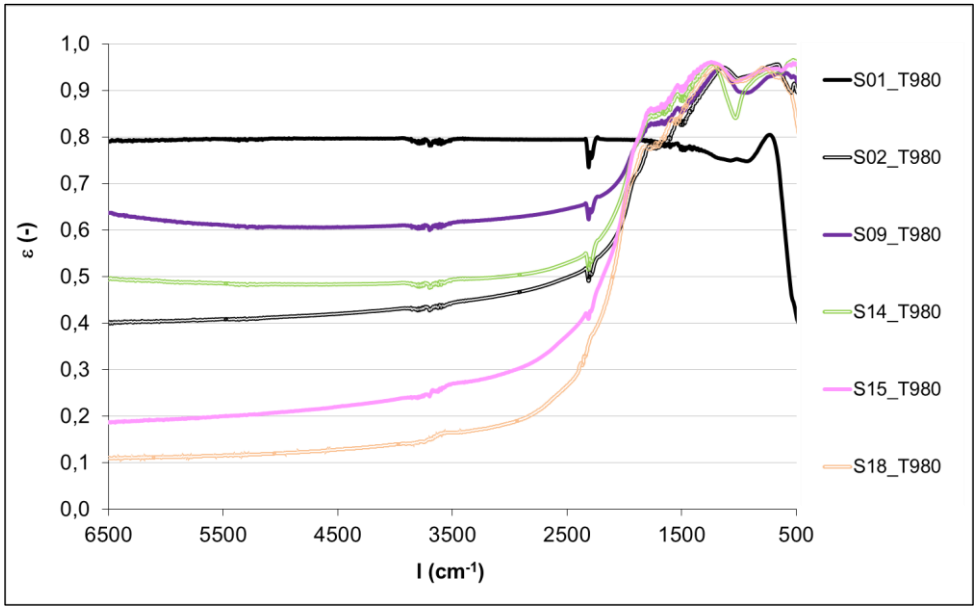
Na obrázku č. 38 jsou v jednom grafu porovnány hodnoty pro nitrid bóru (S05), nitrid hliníku (S07) a jejich směs (S17).



Obr. 38 Absolutní (800 a 980 °C) a relativní (1100 °C) spektrální a teplotní závislost normálové emisivity vzorků S05 (BN), S07 (AlN) a S17 (BN + AlN, 1:1)

Zde pro všechny tři teploty platí, že vzorek se směsí látek měl hodnoty výrazně vyšší než obě samostatné látky. Lze říci, že smísením těchto látek dojde k výraznému posílení emisivních vlastností. Jedinou vyjímkou z tohoto pravidla byla při nejvyšší teplotě oblast vlnočtu nad 5500 cm^{-1} (do 1,8 μm). Pro vlnočet pod 1500 cm^{-1} (nad 6,7 μm) je rozdíl mezi jednotlivými vzorky velmi malý.

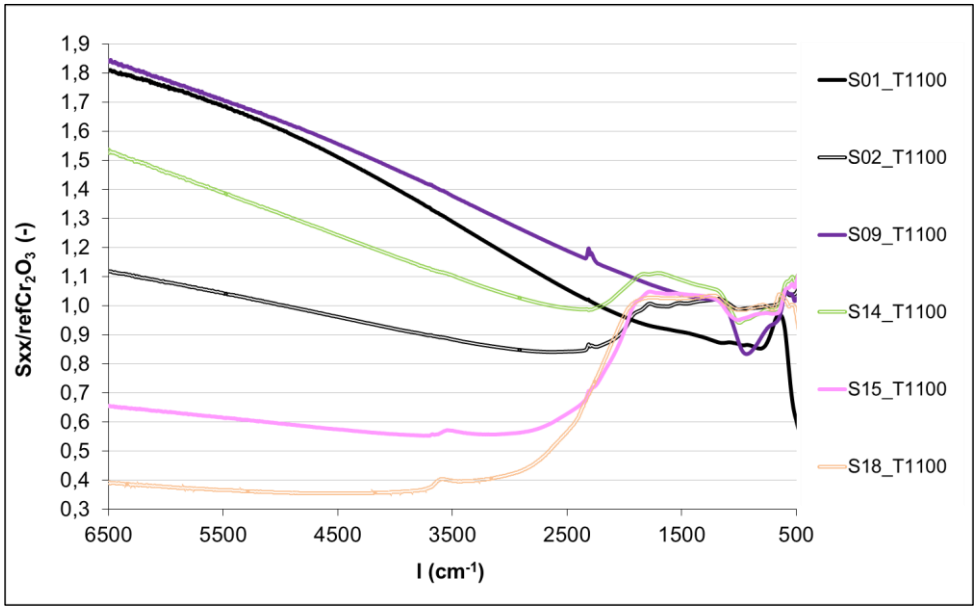
Na obrázku č. 39 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s nejnižšími hodnotami spektrální normálové emisivity, a to při teplotě 980 °C. Pro srovnání je uveden i vzorek ocelového substrátu (S01) a vzorek původní receptury (S02). V tomto grafu jsou porovnány vzorky, které měly hodnoty emisivity nejnižší (S09 (magnetit), S14 (magnezit), S15 (kaolin) a S18(oxid zirkoničitý)).



Obr. 39 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejnižšími hodnotami při teplotě 980 °C

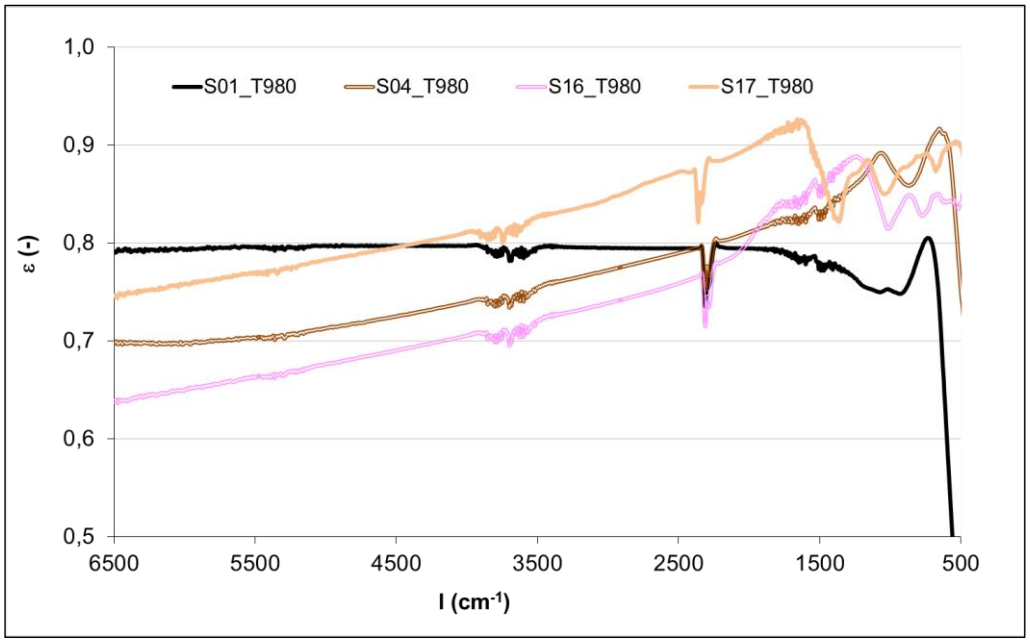
Vliv rozdílného složení (různé aktivní složky) je zřejmý zejména pro vlnočet nad 2000 cm^{-1} (pod 5 μm). Vyšší spektrální emisivitu než původní receptura z této série vykazuje vzorek S09 (magnetit) a S14 (MgO), a zcela nejnižší emisivitu vzorek S15 (kaolin) a S18 (ZrO_2). Ukazuje se, že pro vlnočet pod 2000 cm^{-1} (nad 5,0 μm) neexistuje prakticky významnější rozdíl mezi těmito jednotlivými vzorky, pouze ocelový substrát má výrazně horší průběh spektra.

V následujícím grafu jsou srovnány tytéž vzorky při teplotě 1100 °C (Obr. 40).



Obr. 40 Relativní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejnižšími hodnotami při teplotě 1100 °C

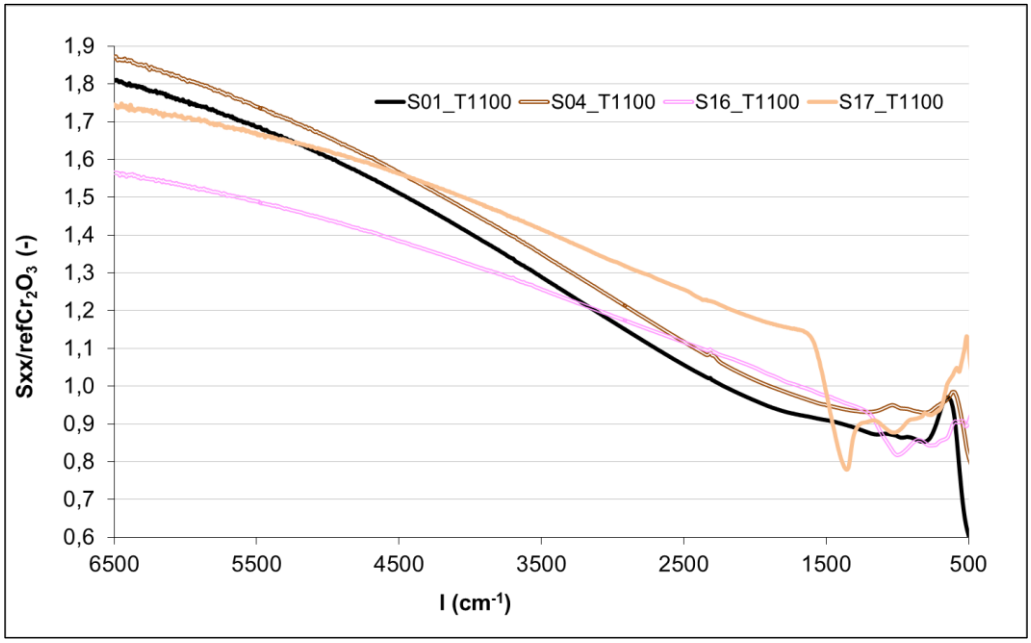
Na obrázku č. 41 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s nejvyššími hodnotami spektrální normálové emisivity (S04 (KFe), S16 (karbidy) a S17 (nitridy)), a to při teplotě 980 ^{o}C. Pro srovnání je uveden i vzorek ocelového substrátu (S01). Zde se potvrdilo zajímavé zjištění z 1.etapy, že tento ocelový podklad má u kratších vlnových délek emisivitu srovnatelnou s nejlepšími povlaky (v některých oblastech dokonce vyšší), s rostoucí vlnovou délkou však roste emisivita pouze u ostatních vzorků a u oceli se drží konstantní a u vyšších vlnových délek (pod 700 cm^{-1}, nad 14 μm) prudce klesá .



Obr. 41 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejvyššími hodnotami při teplotě 980 ^{o}C

Vliv rozdílného složení (různé aktivní složky) je zřejmý zejména pro vlnočet nad 1500 cm^{-1} (do 6,6 μm). Nejvyšší spektrální normálovou emisivitu z této série vykazuje vzorek S17 (nitridy), jeho hodnoty se pohybují od 0,75 do 0,93. Tyto hodnoty jsou ve sledované oblasti spektra vyšší o cca 12 % oproti druhému v pořadí, vzorku S04 (karbonylové železo). Pro vlnočet do 1150 cm^{-1} (nad 8,7 μm) neexistuje prakticky významnější rozdíl mezi těmito jednotlivými vzorky, odlišuje se pouze ocelový substrát (S01), má výrazně horší průběh spektra.

V následujícím grafu jsou srovnány tytéž vzorky při teplotě 1100 ^{o}C (Obr. 42).



Obr. 42 Relativní spektrální závislost normálové emisivity vzorků s nejvyššími hodnotami při teplotě 1100 °C

V tomto případě vzorky s nejvyšší emisivitou vykazují víceméně podobný průběh (relativních) hodnot spektrální normálové emisivity a to včetně ocelového podkladu.

Ve druhé etapě byl ohřev vzorků prováděn laserovým paprskem. Druhá etapa přinesla tyto výsledky:

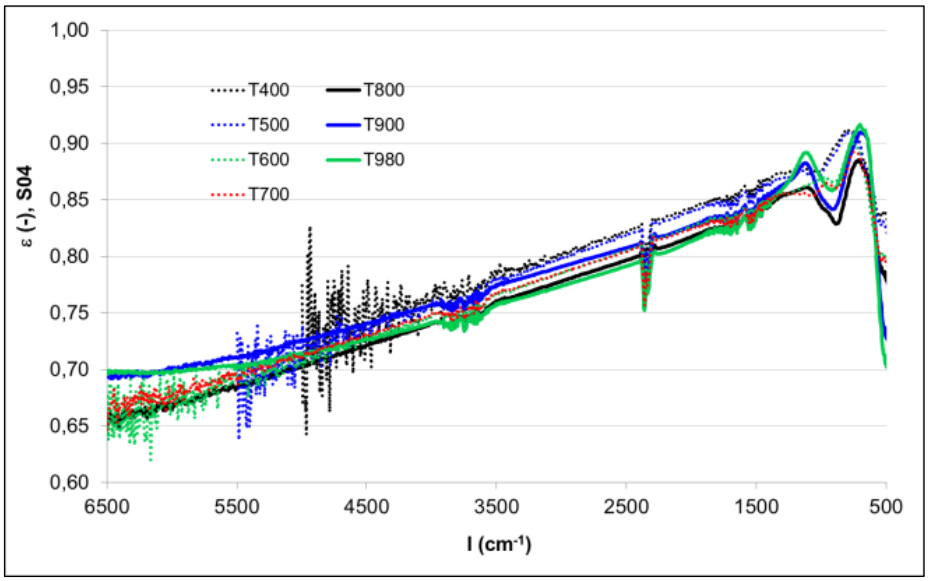
- podařilo se potvrdit závěry z první etapy, při níž k ohřevu vzorků docházelo pomocí blokové pícky, laserový způsob ohřevu přináší hlavně úsporu času,
- nízké hodnoty spektrální emisivity (nižší než 0,50 ve sledované oblasti), vykazovaly tyto aktivní složky: magnetit, magnezit, kaolin a oxid zirkoničitý,
- vysoké hodnoty spektrální emisivity (mezi 0,70 až 0,93 ve sledované oblasti), vykazovaly tyto aktivní složky: karbonylové železo, karbidy a nitridy,
- pro další etapy testování byly vybrány již jen 2 aktivní složky s nejvyšší spektrální emisivitou: karbonylové železo a nitridy, přičemž nitridy měly hodnoty emisivity vyšší, v oblasti do 6 µm o cca 12 %.

5.3. Vliv obsahu aktivní složky na spektrální emisivitu (3.etapa)

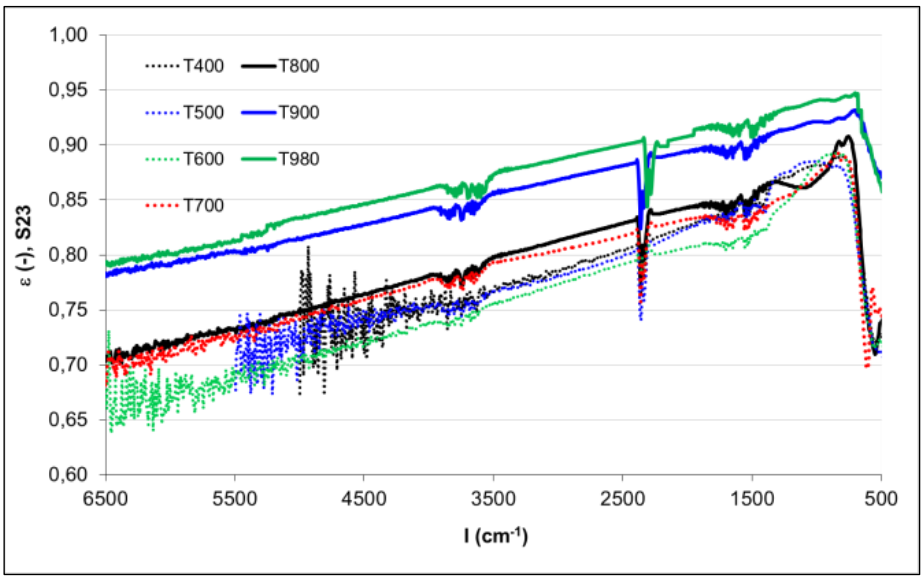
Do této etapy byly vybrány 2 nejlepší aktivní složky vzešlé z předchozího měření (karbonylové železo a nitridy).

5.3.1 Vliv obsahu aktivní složky karbonylového železa

U připravených vzorků byla proměřena spektrální a teplotní závislost normálové emisivity (viz Obr. 43).

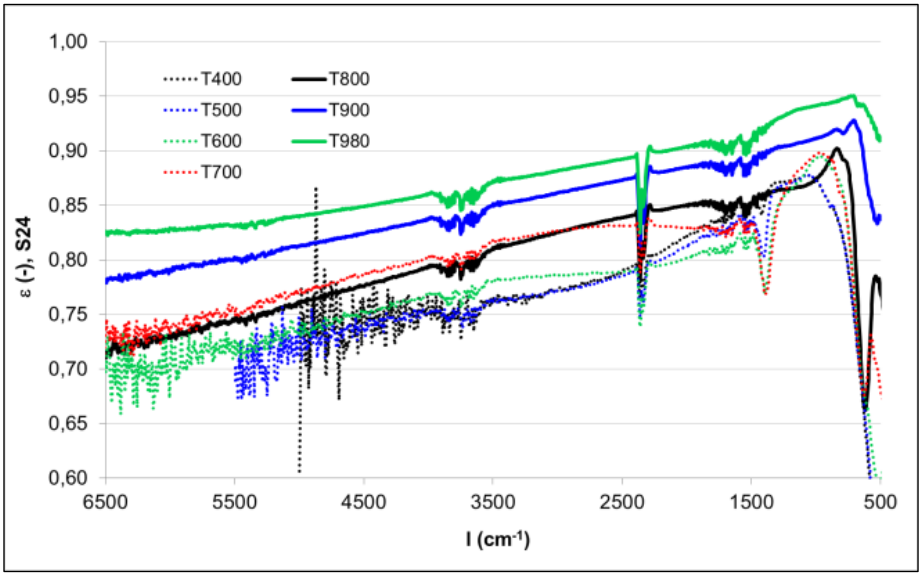


(a)



(b)

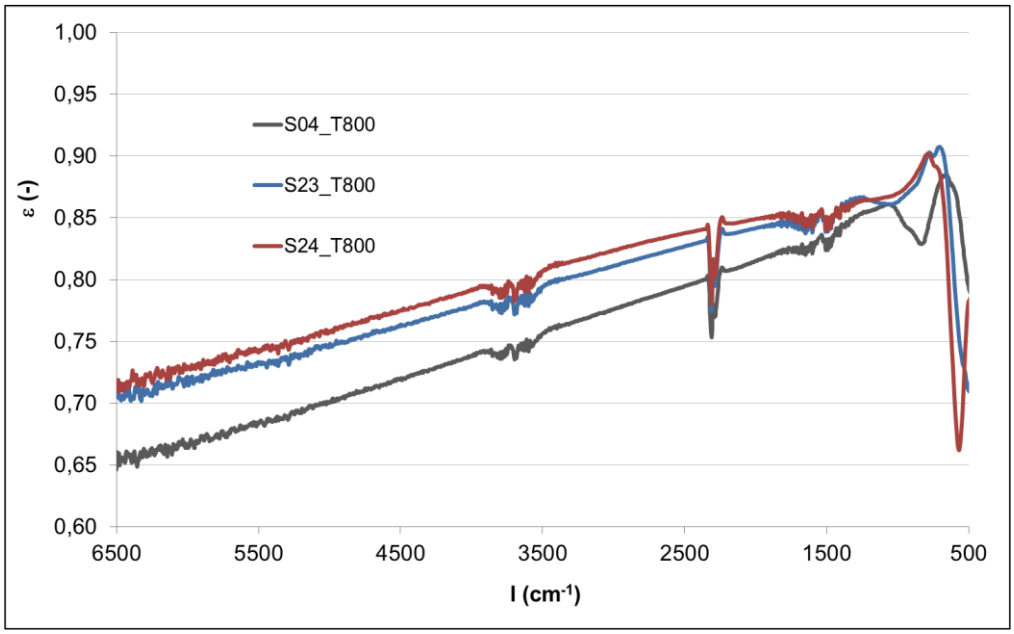
(c)



Obr. 43 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity aktivní složky KFe při podílu (a) 25 obj.%, (b) 50 obj.%, (c) 75 obj.%

Porovnání vzorků při stejných teplotách je znázorněno na obrázcích č. 44 a 45.

Na obrázku č. 44 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s aktivní složkou karbonylové železo, a to při teplotě 800 °C.

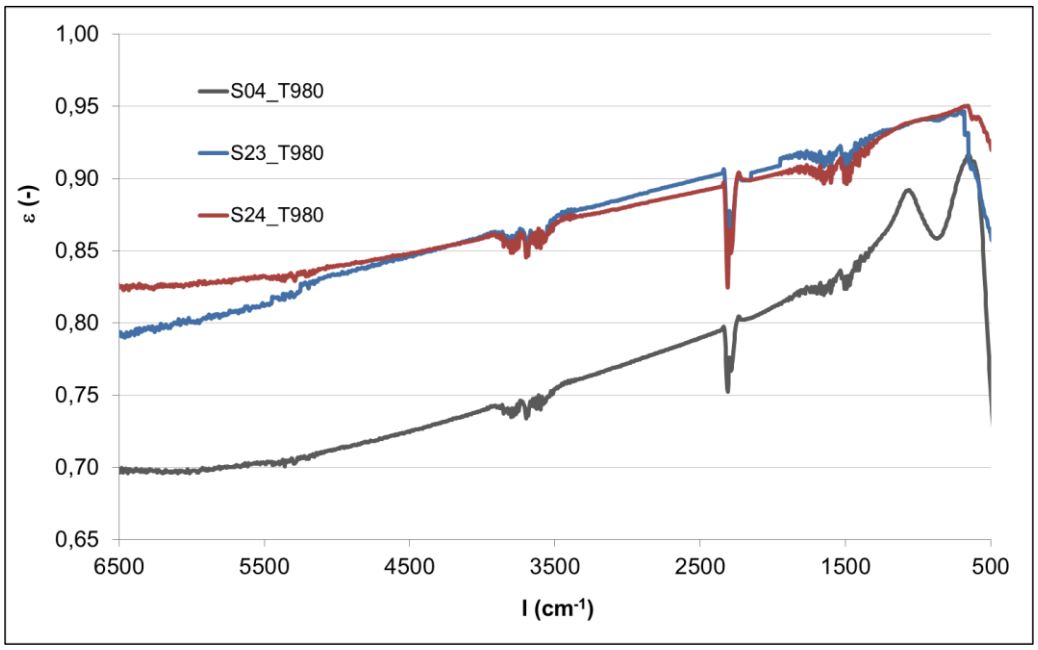


Obr. 44 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivní složky KFe s podílem 25 obj.% (S04), 50 obj.% (S23) a 75 obj.% (S24) při teplotě 800 °C

Vliv rozdílného podílu aktivní složky je při této teplotě zřejmý v celém měřeném intervalu. Nejvyšší spektrální emisivitu z této série vykazuje vzorek S24 (75 obj.%), jeho hodnoty se pohybují od 0,72 do 0,90. Vzorek S23 s obsahem 50 obj.% má

hodnoty nižší jen o cca 2% a pohybují se od 0,71 do 0,90. Vzorek S04 se standartním obsahem (25 obj.%) má hodnoty od 0,65 do 0,88.

Na obrázku č. 45 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s aktivní složkou karbonylové železo, a to při teplotě 980 ^{o}C.



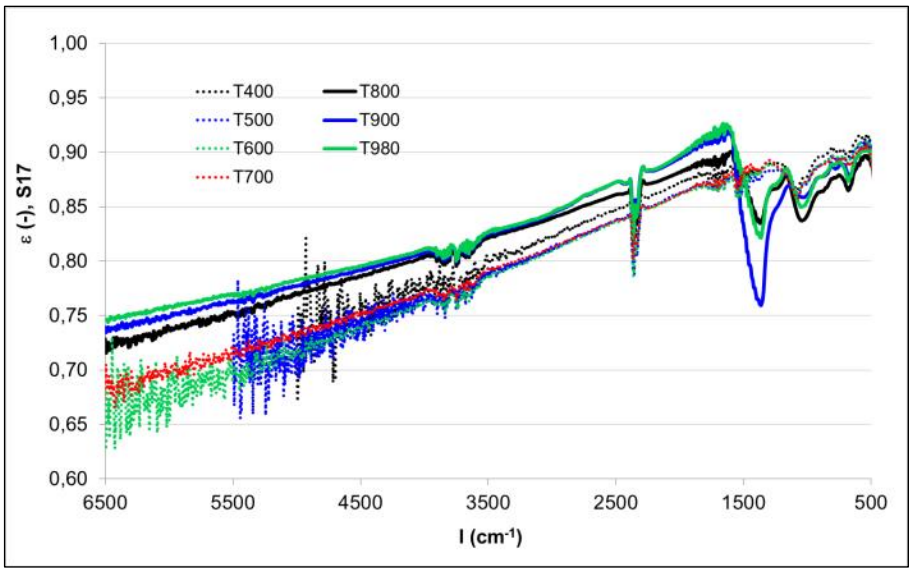
Obr. 45 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivní složky KFe s podílem 25 obj.% (S04), 50 obj.% (S23) a 75 obj.% (S24) při teplotě 980 ^{o}C

Vliv rozdílného podílu aktivní složky je při této teplotě zřejmý v celém měřeném intervalu. Vzorky s vyšším podílem aktivní složky vykazují obdobné hodnoty a jsou oproti vzorku se standartním podílem vyšší o cca 15%. Nejvyšší spektrální normálovou emisivitu z této série vykazuje vzorek S24 (75 obj.% železa), jeho hodnoty se pohybují od 0,82 do 0,95. Vzorek S04 se standartním obsahem železa (25 obj.%) má hodnoty od 0,70 do 0,92.

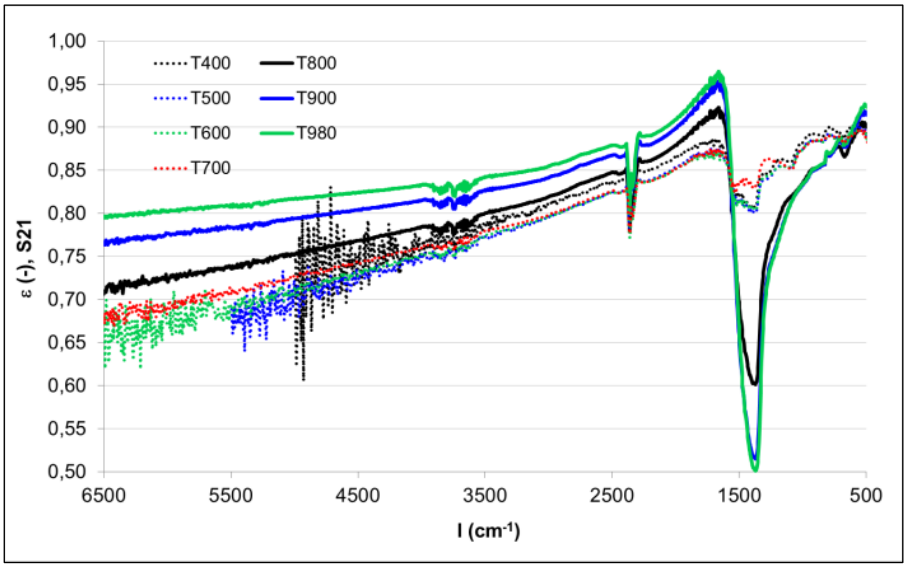
Pro aktivní složku karbonylové železo platí následující závěr. Navýšením podílu aktivní složky v plnivu dojde ve sledované oblasti IČ spektra k mírnému zvýšení emisivity (cca 15%). Toto zvýšení však bude pro praktické využití nerentabilní (násobně se zvýší poměr cena/výkon).

5.3.2 Vliv obsahu aktivní složky nitridů

Nejprve došlo u připravených vzorků k proměření spektrální a teplotní závislosti normálové emisivity (viz Obr. 46).

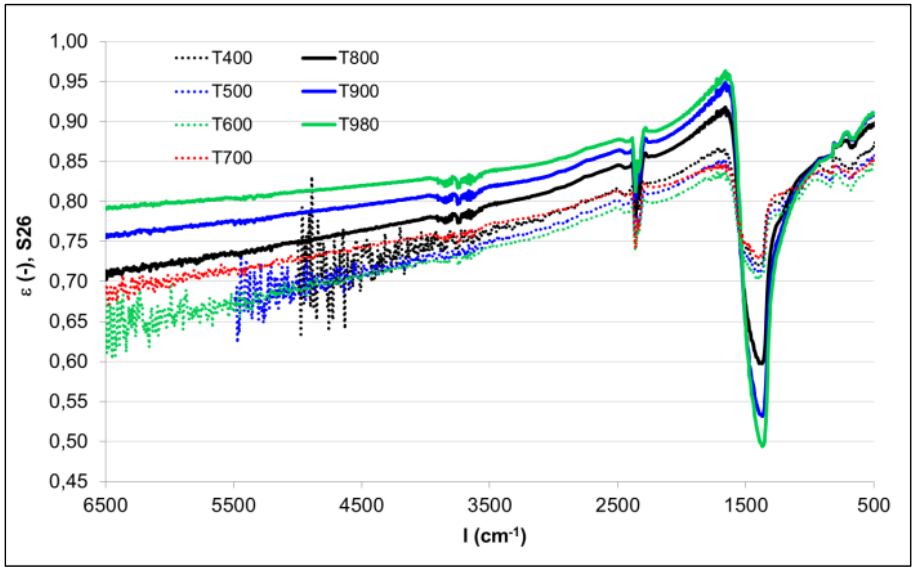


(a)



(b)

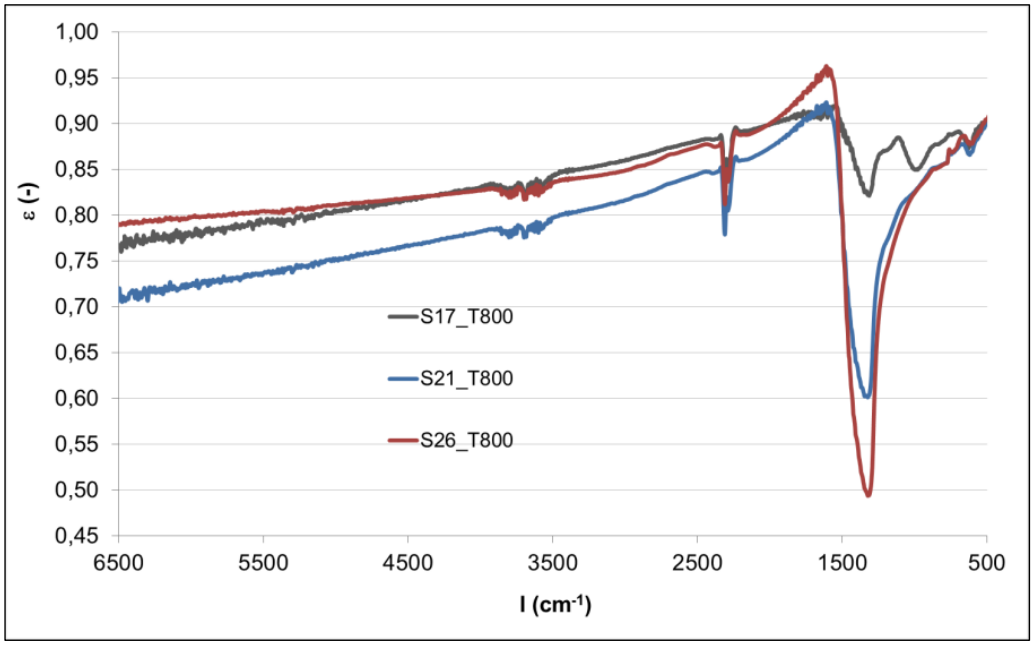
(c)



Obr. 46 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity aktivní složky nitridů při podílu (a) 25 obj.%, (b) 50 obj.%, (c) 75 obj.%

Porovnání vzorků při stejných teplotách je znázorněno na obrázcích č. 47 a 48.

Na obrázku č.47 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s aktivní složkou nitridy, a to při teplotě 800 ^{o}C.

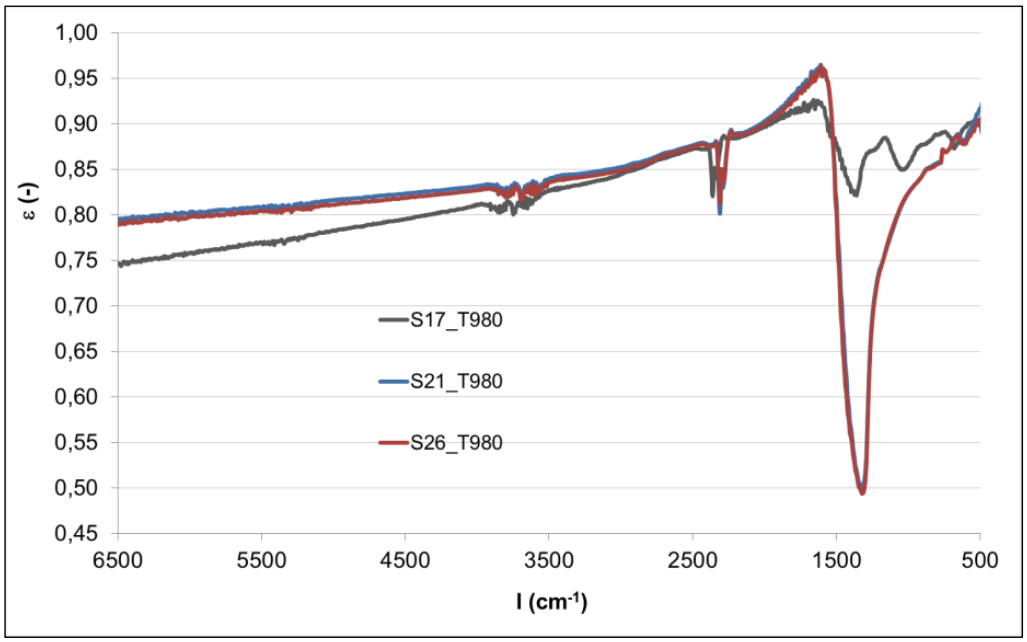


Obr. 47 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivní složky nitridů s podílem 25 obj.% (S17), 50 obj.% (S21) a 75 obj.% (S26) při teplotě 800 ^{o}C

V tomto případě má vzorek se standartním obsahem nitridů (S17, 25 obj.%) nejvyšší spektrální emisivitu, jeho hodnoty se pohybují od 0,77 do 0,91. Vzorky

s vyšším podílem mají tentokrát neobvyklý průběh. Při vlnočtu nad 1535 cm^{-1} (vlnová délka do 6,5 µm) je průběh spektra takřka stejný (pro S26) nebo o cca 5 – 6 % nižší (pro S21). Velká změna nastala v oblasti vlnočtu 1500 – 700 cm^{-1} (vlnové délky 6,7 – 14,3 µm). Vzorek S17 (25 obj.%) má hodnoty v rozmezí 0,82 - 0,90, ale vzorek S21 (50 obj.%) v rozmezí 0,60 – 0,90 a vzorek S26 (75 obj.%) v rozmezí a pohybuje se v rozmezí 0,49 – 0,90.

Na obrázku č. 48 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s aktivní složkou nitridy, a to při teplotě 980 ^{o}C.



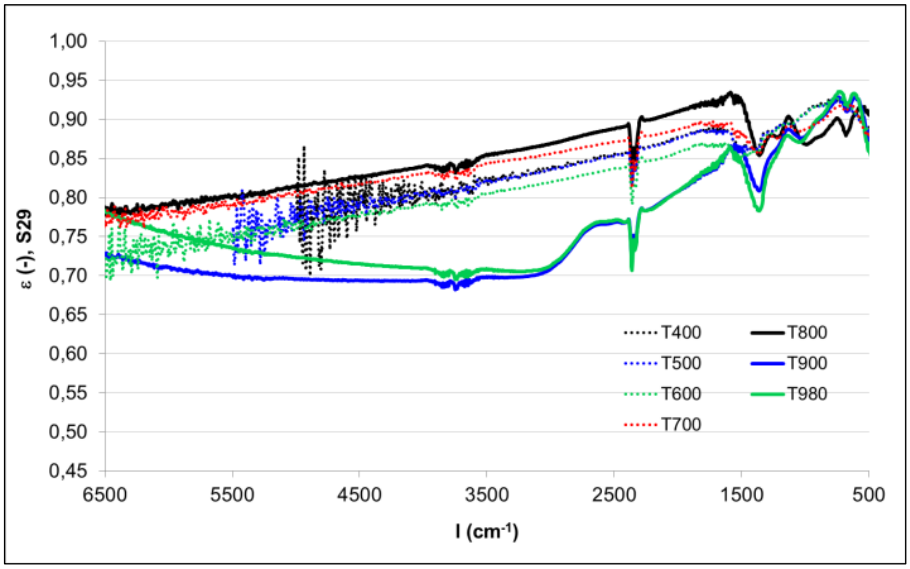
Obr. 48 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity aktivní složky nitridů s podílem 25 obj.% (S17), 50 obj.% (S21) a 75 obj.% (S26) při teplotě 980 ^{o}C

V tomto případě má vzorek se standartním obsahem nitridů (S17, 25 obj.%) vyšší spektrální normálovou emisivitu jen v oblasti vlnočtu do 1525 cm^{-1} (nad 6,5 µm), jeho hodnoty se pohybují od 0,75 do 0,92. Vzorky s vyšším podílem mají i při této teplotě neobvyklý průběh. V celé měřené oblasti jsou hodnoty obou těchto vzorků naprosto totožné. Opět se vyskytla zvláštnost v oblasti vlnočtu 1500 – 700 cm^{-1} (vlnové délky 6,7 – 14,3 µm). V této oblasti má vzorek S17 (25 obj.%) hodnoty v rozmezí 0,83 - 0,89, ale vzorky S21 (50 obj.%) a S26 (75 obj.%) v rozmezí 0,49 – 0,88.

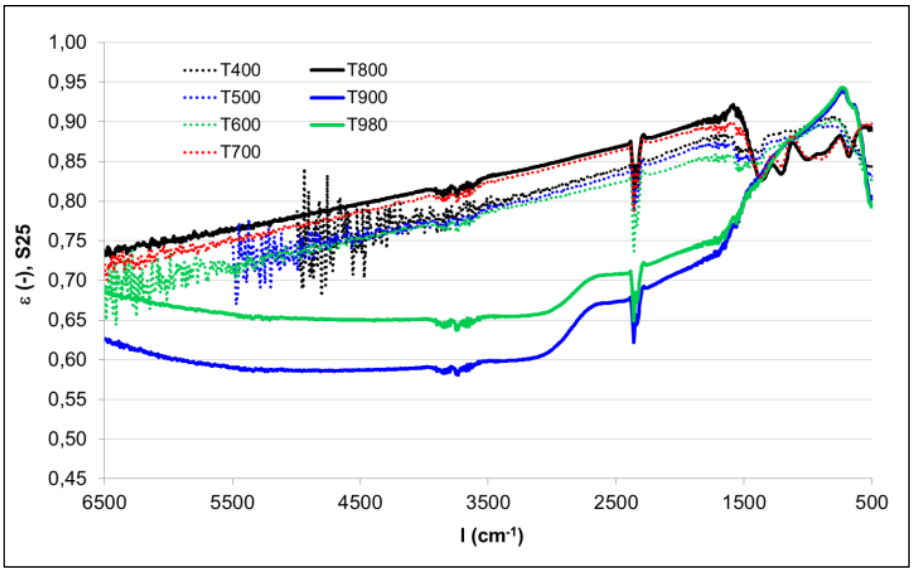
Pro aktivní složku nitridy platí následující závěr. Navýšení podílu aktivní složky v plnivu nemá ve sledované oblasti IČ spektra na emisivitu žádný nebo spíše negativní vliv.

5.4. Vliv kombinace aktivních složek (4.etapa)

U připravených vzorků byla proměřena spektrální a teplotní závislost normálové emisivity (viz Obr. 49).

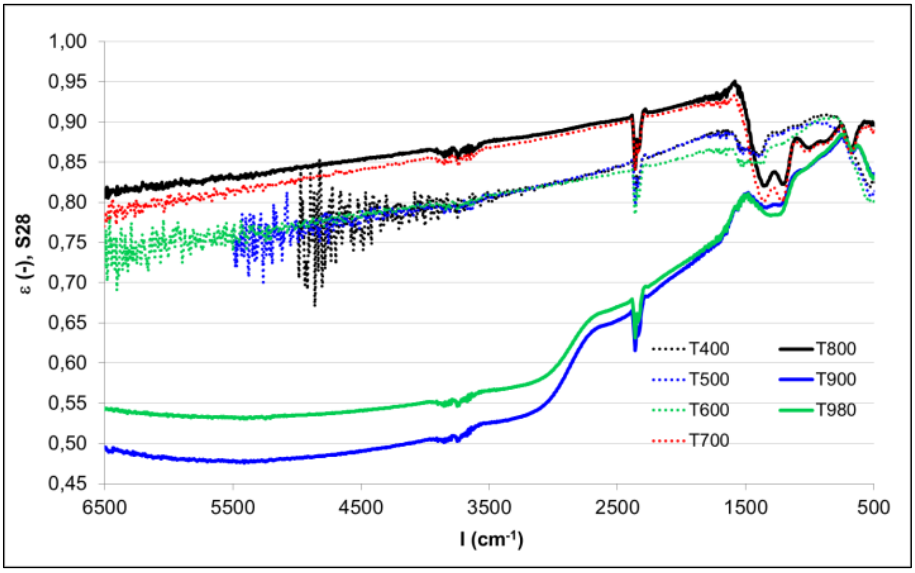


(a)



(b)

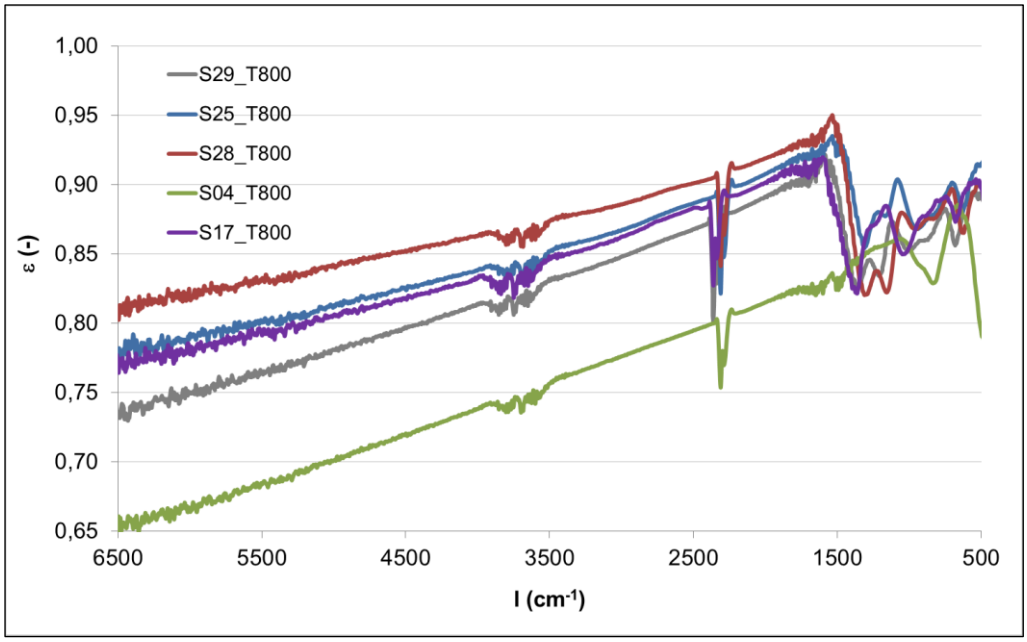
(c)



Obr. 49 Absolutní spektrální a teplotní závislost normálové emisivity aktivních složek KFe a nitridů při podílu (a) 25 obj.%, (b) 50 obj.%, (c) 75 obj.%

Porovnání vzorků při stejných teplotách je znázorněno na obrázcích č. 50 a 51.

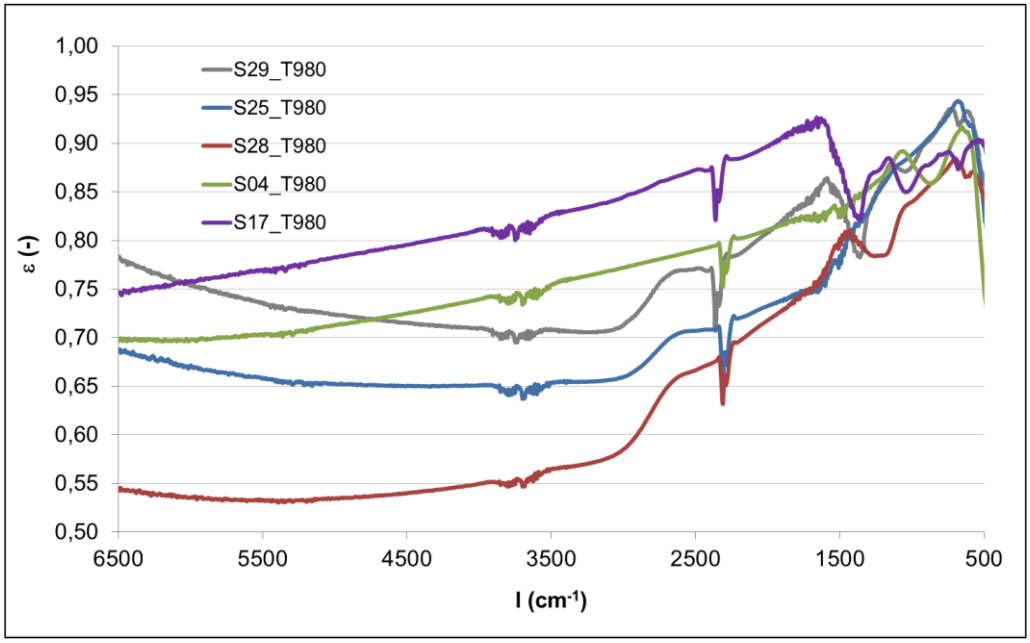
Na obrázku č. 50 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s kombinací dvou nejlepších aktivních složek, a to při teplotě 800 °C. Pro zajímavost jsou do grafu vloženy i vzorky samostatných složek.



Obr. 50 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity směsi aktivních složek KFe a nitridů s podílem 25 obj.% (S29), 50 obj.% (S25) a 75 obj.% (S28) při teplotě 800 °C

V tomto případě má nejvyšší spektrální emisivitu vzorek s nejvyšším obsahem zkombinovaných aktivních složek (S28, 75 obj.%), jeho hodnoty se pohybují v rozmezí 0,81 - 0,95. Vzorek samostatných nitridů (S17) má takřka podobný průběh spektra se vzorkem, který má 50 obj.% kombinovaných aktivních složek (S25), hodnoty se pohybují v rozmezí 0,77 - 0,93. Ostatní vzorky mají hodnoty ještě nižší. Pro vlnočet pod 1500 cm^{-1} (nad 6,7 μm) neexistuje prakticky významnější rozdíl mezi těmito jednotlivými vzorky.

Na obrázku č. 51 jsou v jednom grafu zobrazeny vzorky s kombinací dvou nejlepších aktivních složek, a to při teplotě 980 ^{o}C. Pro zajímavost jsou do grafu vloženy i vzorky samostatných složek.



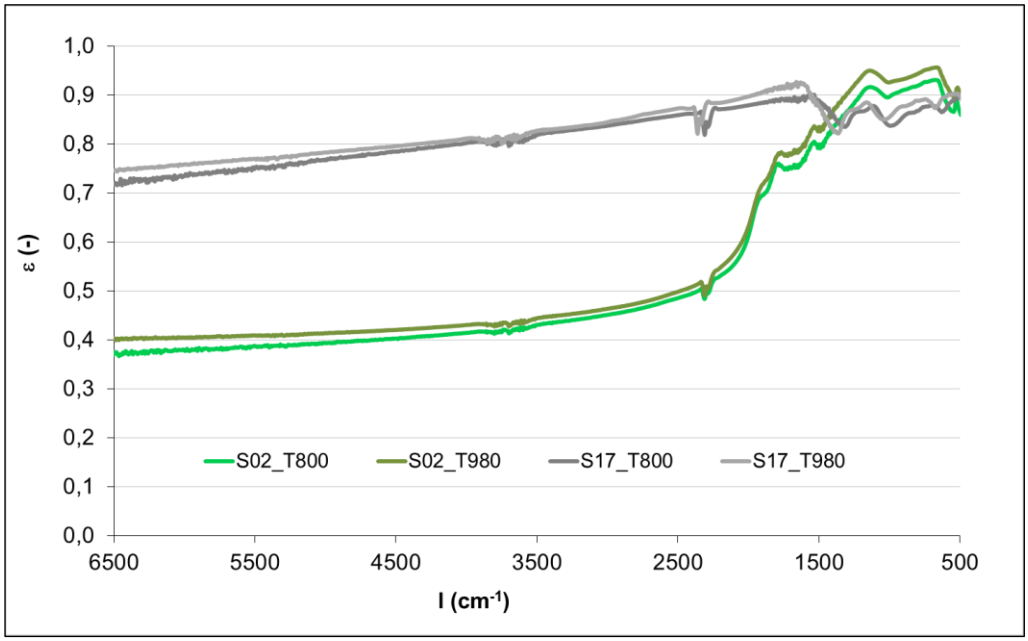
Obr. 51 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity směsi aktivních složek KFe a nitridů při podílu 25 obj.% (S29), 50 obj.% (S25) a 75 obj.% (S28) při teplotě 980 ^{o}C

Samostatné aktivní složky mají vyšší hodnoty než vzorky s kombinací složek. Nejvyšší spektrální emisivitu má vzorek samostatných nitridů, pak vzorek samostatného karbonylového železa. Při této teplotě došlo k tomu, že se stoupajícím podílem zkoumané složky došlo ke snižování emisivity. Pro vlnočet pod 1500 cm^{-1} (nad 6,7 μm) neexistuje prakticky významnější rozdíl mezi těmito jednotlivými vzorky.

Ve 4. etapě byly dvě nejlepší aktivní složky zkombinovány (1:1) a i v tomto případě byly proměřeny i vzorky se zvýšeným obsahem (50 a 75 obj.%). Kombinace složek neměla na spektrální normálovou emisivitu většího vlivu, dokonce při vysoké teplotě (980 ^{o}C) se s rostoucím podílem hodnota emisivity rapidně snižovala.

5.5. Vyhodnocení spektrometrických měření

Pro porovnávací testy s původní recepturou byla tedy vybrána receptura vzorku S17 (nitridy s obsahem 25 obj. %). Na následujícím grafu (viz Obr. 52) je vidět porovnání mezi původním materiálem a materiálem s vylepšenou spektrální normálovou emisivitou.

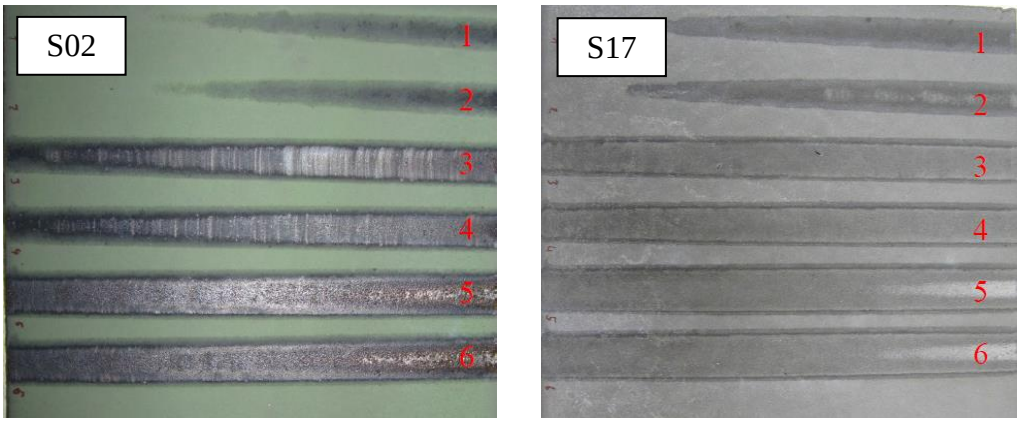


Obr. 52 Absolutní spektrální závislost normálové emisivity původního materiálu (S02) a nejemisivnějšího vzorku (S17) při teplotách 800 a 980 ^{o}C

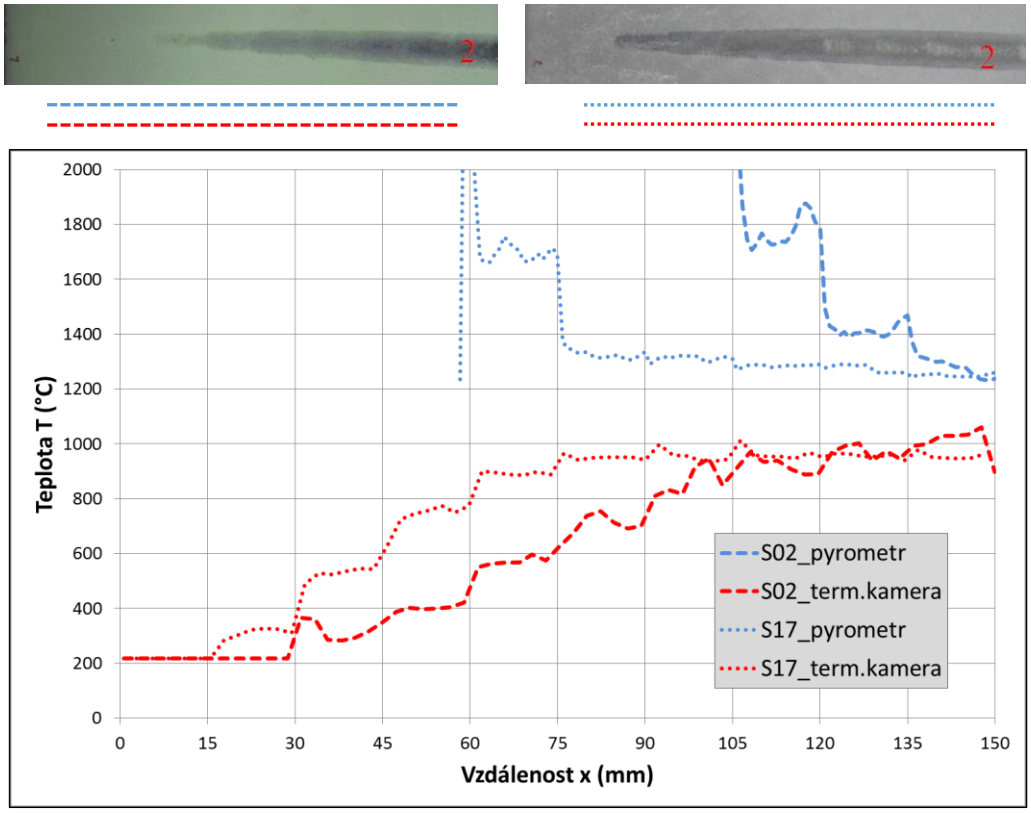
Další všeobecný závěr byl ten, že u všech povlaků (i u těch s nízkou emisivitou ve sledované oblasti) byl velmi podobný průběh emisivity v oblastech nad 7 µm (do 1430 cm^{-1}) a pohyboval se v rozmezí 0,80 – 0,93. Jediné vzorky, které se v této oblasti lišily, byly čistý ocelový substrát a nitridy se zvýšeným podílem.

5.6. Stanovení vysokoteplotní odolnosti

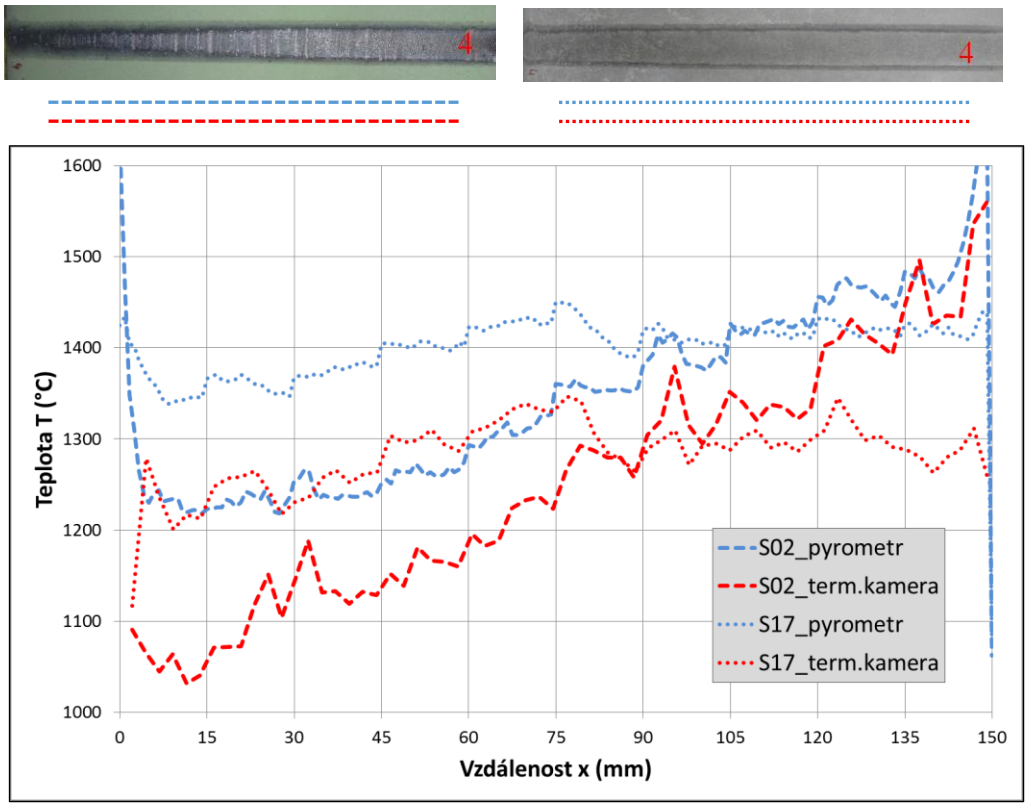
Výsledek experimentu můžeme pozorovat na obrázku č. 53. Fotografie jednotlivých trajektorií jsou doplněny i o teplotní záznam (viz Obr. 54-55).



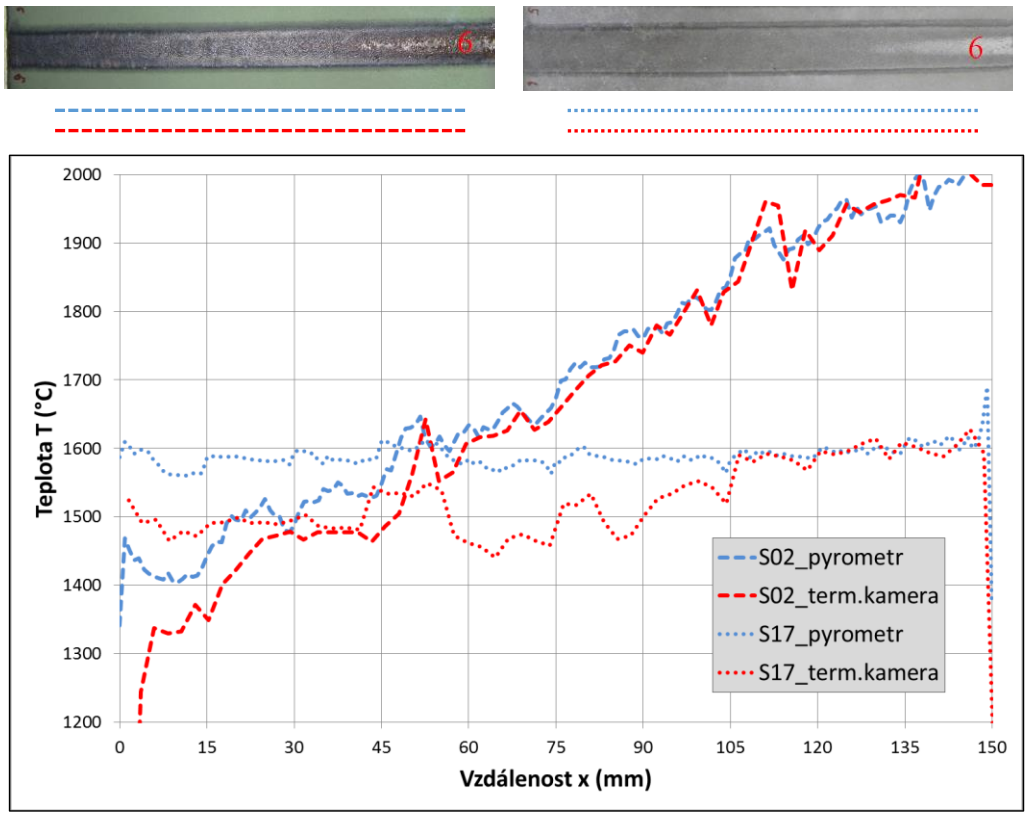
Obr.53 Porovnání působení laserového paprsku o stoupajícím výkonu na oba materiály



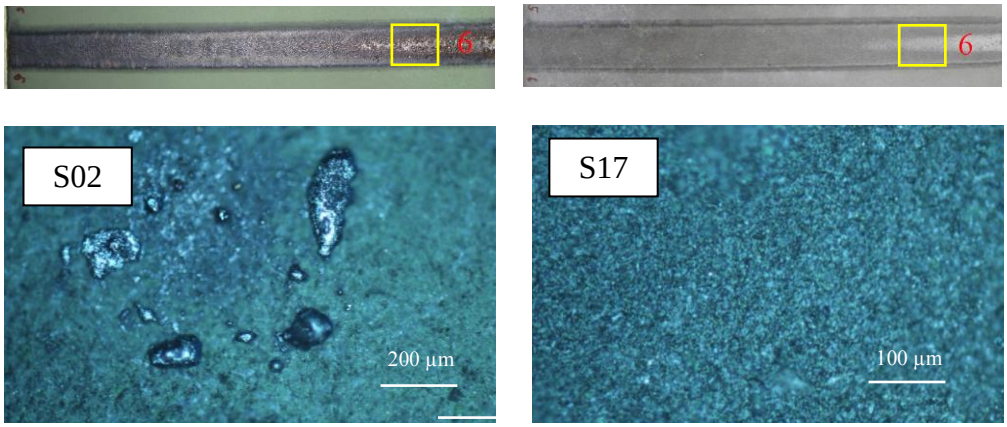
Obr.54 Teploty naměřené na trajektorii č.2



Obr.55 Teploty naměřené na trajektorii č.4



Obr.56 Teploty naměřené na trajektorii č.6



Obr.57 Mikroskopické snímky žlutě označeného místa

Už na první pohled bylo patrné, že se materiály chovaly rozdílně. Sledovaný povrch se zahříval rozdílnou rychlostí a na různou povrchovou teplotu. To bylo zapříčiněno rozdílnými hodnotami emisivit a tepelné vodivosti. Pro povlak S02 platí, že jeho teplota rostla úměrně s rostoucím výkonem paprsku a pohybovala se až do 2000 ^{o}C. Oproti tomu povlak S17 byl laserovým paprskem ohříván rychleji, ale jeho teplota nestoupala úměrně s výkonem. Došlo k zastavení nárůstu a teplota se ustálila. Proto maximální teplota povrchu povlaku S17 nepřesáhla 1600 ^{o}C.

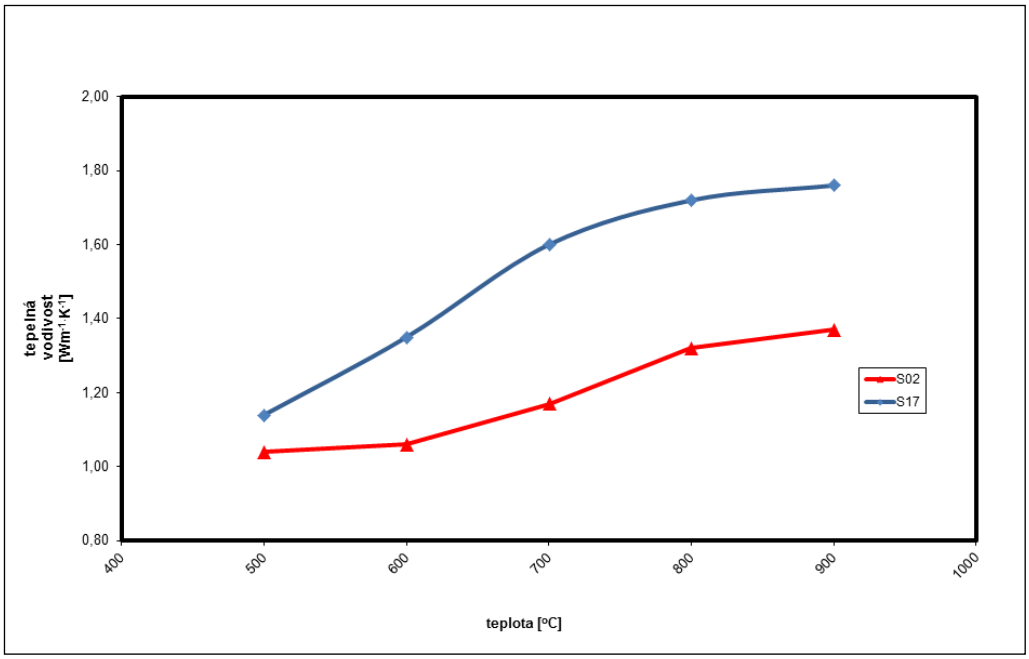
Povlaky se chovaly rozdílně i vůči působení laserového paprsku. Zatímco povlak S17 byl takřka nezměněn v celé výkonové škále, povlak S02 byl působením vyššího výkonu pozměněn (nataven). Z tohoto úhlu pohledu byl povlak S17 odolnější působení vyšším teplotám.

5.7. Stanovení součinitele tepelné vodivosti

Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 8 a hodnoty vyneseny do grafu (viz Obr.58).

Tab. 8 Hodnoty součinitele tepelné vodivosti při různých teplotách

vzorek	S02	S17
teplota [°C]	Součinitel tepelné vodivosti [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]	Součinitel tepelné vodivosti [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
500	1,04	1,14
600	1,06	1,35
700	1,17	1,60
800	1,32	1,72
900	1,37	1,76



Obr.58 Porovnání teplotní závislosti součinitele tepelné vodivosti původního materiálu (S02) a materiálu s nejvyšší emisivitou (S17)

Výsledky ukazují tepelnou vodivost v oblasti hodnot typických pro keramické materiály [78]. U obou vzorků byl pozorován mírný nárůst s teplotou. Materiál vzorku S17 bude díky vyššímu součiniteli tepelné vodivosti vodivější, v daném teplotním rozsahu v rozmezí 10 až 37%.

5.8. Stanovení přilnavosti

Přehled naměřených hodnot a posouzení lomové charakteristiky pro vzorek s původní recepturou (S02) je uveden v tabulkách č. 9 a 10, pro vzorek s nejvyšší emisivitou (S17) v tabulkách č. 11 a 12. Průměrné hodnoty jsou porovnány v grafu na obrázku č.59.

Tab. 9 Hodnoty přilnavosti a lomová charakteristika pro vzorek S02, bez vypálení

Označení terčíku	**Přilnavost [MPa]**	**Lomová charakteristika***
A	8,5	80% A/B, 20% B
B	7,0	70% A/B, 30% B
C	9,5	85% A/B, 15% B
D	10,0	90% A/B, 10% B
E	8,0	70% A/B, 30% B
	(8,60 ± 0,92)	

**viz ČSN EN 24624 (A/B = adhezní lom mezi podkladem a nátěrem, B = kohezní lom v nátěru)*

Tab. 10 Hodnoty přilnavosti a lomová charakteristika pro vzorek S02, vypáleno na 1000 ^{o}C

Označení terčíku	**Přilnavost [MPa]**	**Lomová charakteristika***
A	10,5	80% A/B, 20% B
B	9,0	75% A/B, 25% B
C	9,5	70% A/B, 30% B
D	10,5	80% A/B, 20% B
E	10,0	60% A/B, 40% B
	(9,90 ± 0,52)	

**viz ČSN EN 24624 (A/B = adhezní lom mezi podkladem a nátěrem, B = kohezní lom v nátěru)*

Tab. 11 Hodnoty přilnavosti a lomová charakteristika pro vzorek S17, bez vypálení

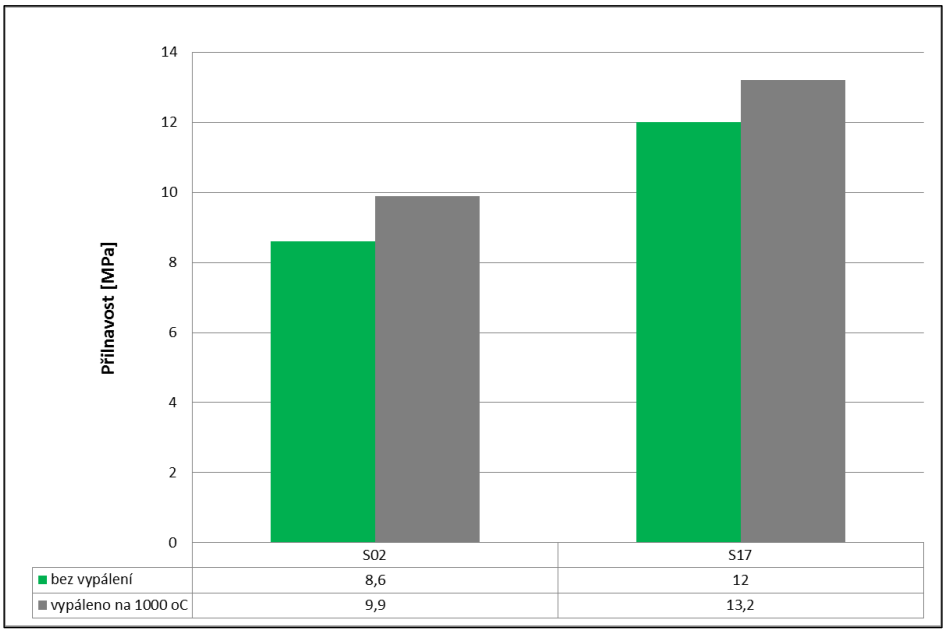
Označení terčíku	Přilnavost [MPa]	Lomová charakteristika*
A	11,5	70% A/B, 30% B
B	13,0	90% A/B, 10% B
C	10,5	75% A/B, 25% B
D	12,0	80% A/B, 20% B
E	13,0	95% A/B, 5% B
	(12,00 ± 0,80)	

**viz ČSN EN 24624 (A/B = adhezní lom mezi podkladem a nátěrem, B = kohezní lom v nátěru)*

Tab. 12 Hodnoty přilnavosti a lomová charakteristika pro vzorek S17, vypáleno na 1000 °C

Označení terčíku	Přilnavost [MPa]	Lomová charakteristika*
A	12,5	60% A/B, 40% B
B	14,0	75% A/B, 25% B
C	13,5	75% A/B, 25% B
D	12,0	80% A/B, 20% B
E	14,0	75% A/B, 25% B
	(13,20 ± 0,76)	

**viz ČSN EN 24624 (A/B = adhezní lom mezi podkladem a nátěrem, B = kohezní lom v nátěru)*



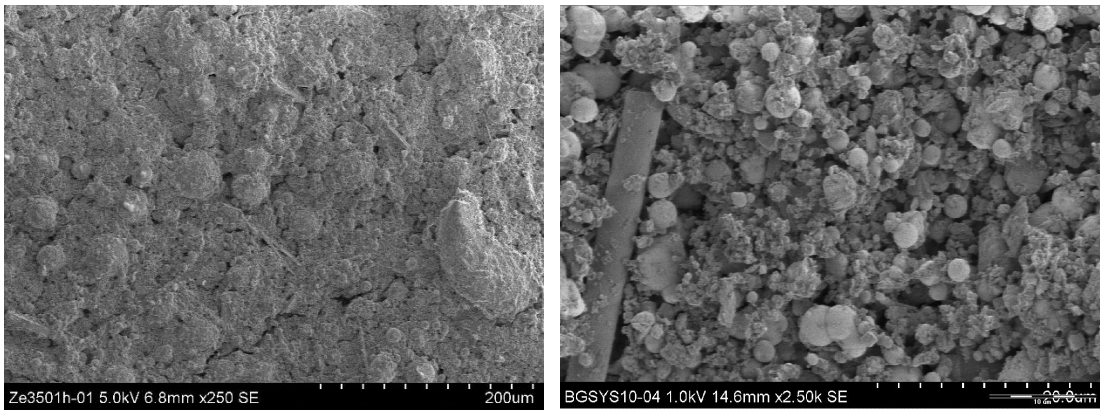
Obr.59 Porovnání přilnavosti jednotlivých vzorků

První porovnání bylo provedeno pro vypálené vzorky. Vypálením se u původní receptury (S02) přilnavost zvýší o 15%, u vzorku S17 o 10%. Druhé porovnání bylo provedeno pro rozdílné aktivní složky. Přilnavost se u vzorků s nitridy zvýšila o 40% u nevypáleného povlaku a o 33% u vypáleného povlaku. Z tohoto hlediska byl povlak S17 (nitridy) přilnavější k ocelovému podkladu než povlak s původní recepturou (Cr_2O_3).

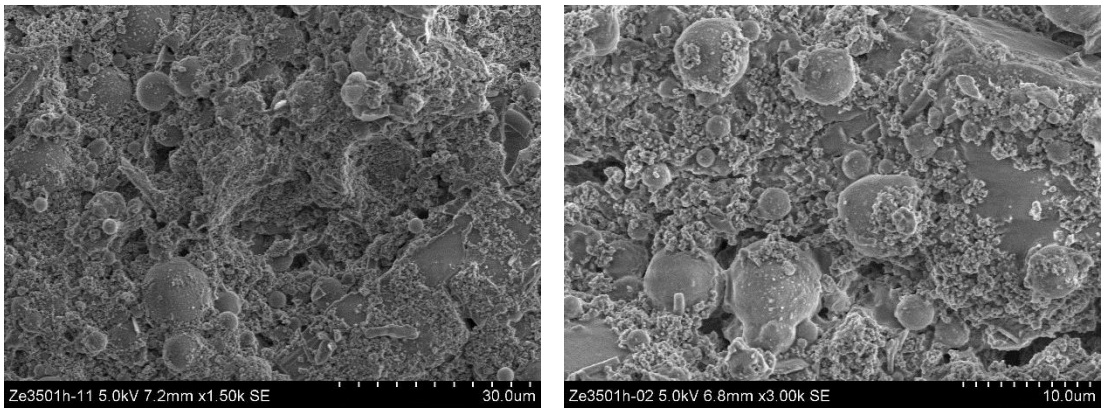
5.9. Analýza SEM

5.9.1 Analýza SEM vzorku S02

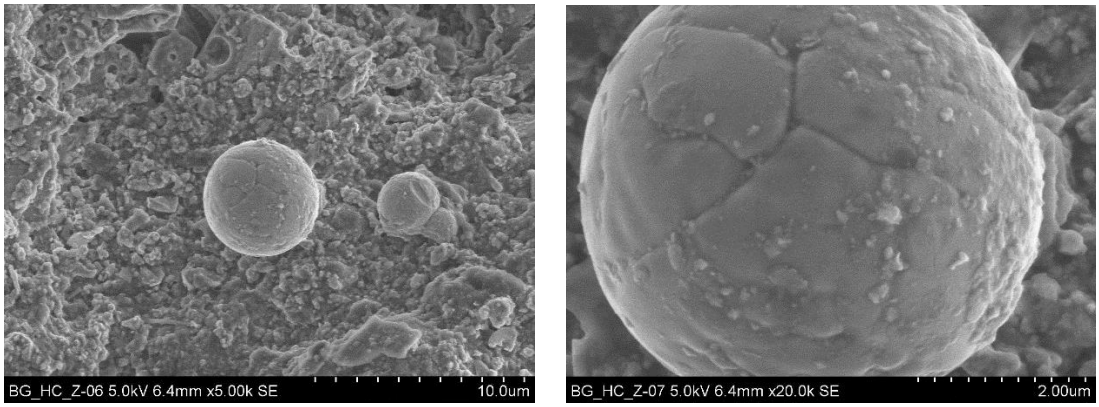
5.9.1.1 Snímky SEM, vzorek S02, bez tepelné úpravy



Obr.60 Struktura vzorku S02, bez tepelné úpravy, zvětšeno 250 a 2500x

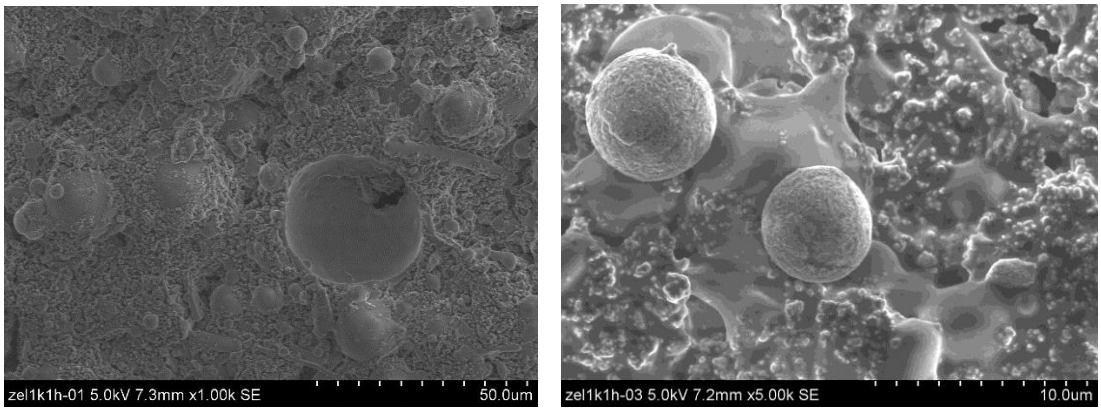


Obr.61 Struktura vzorku S02, bez tepelné úpravy, zvětšeno 1500 a 3000x

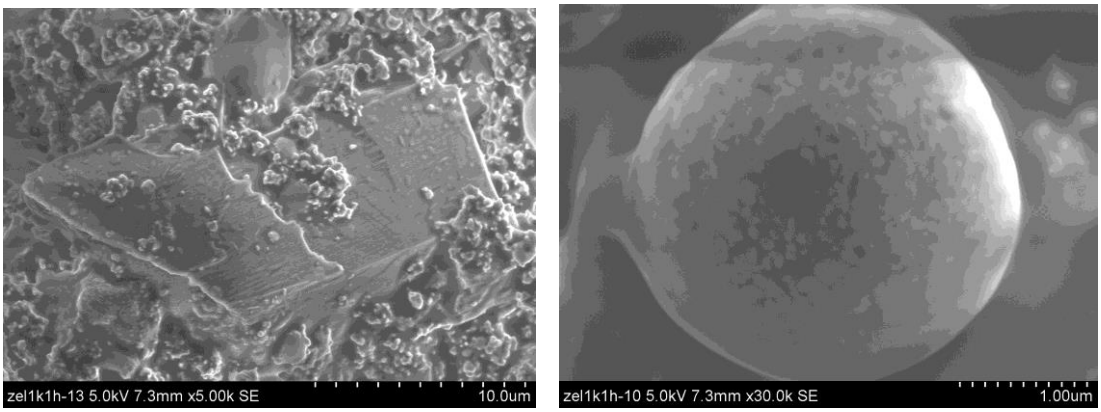


Obr.62 Struktura vzorku S02, bez tepelné úpravy, zvětšeno 5000 a 20000x

5.9.1.2 Snímky SEM, vzorek S02, vypálení na 1000 ^{o}C



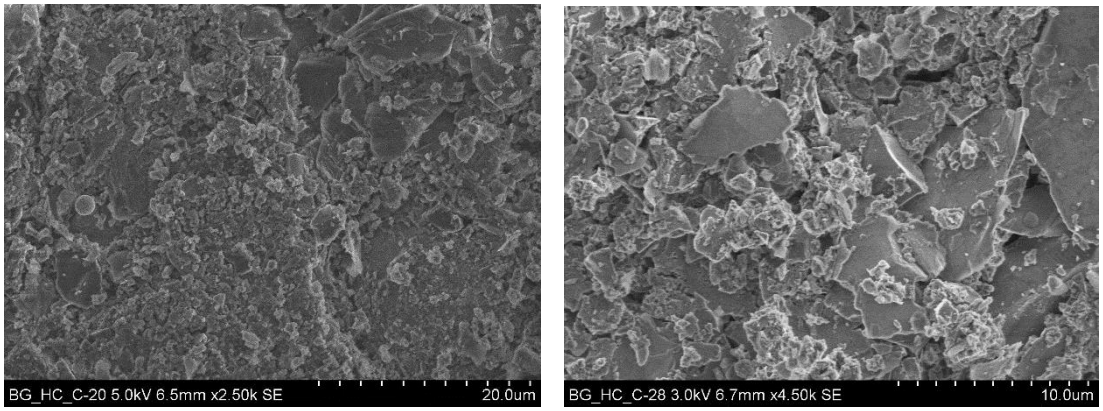
Obr.63 Struktura vzorku S02, po vypálení na 1000 ^{o}C, zvětšeno 1000 a 5000x



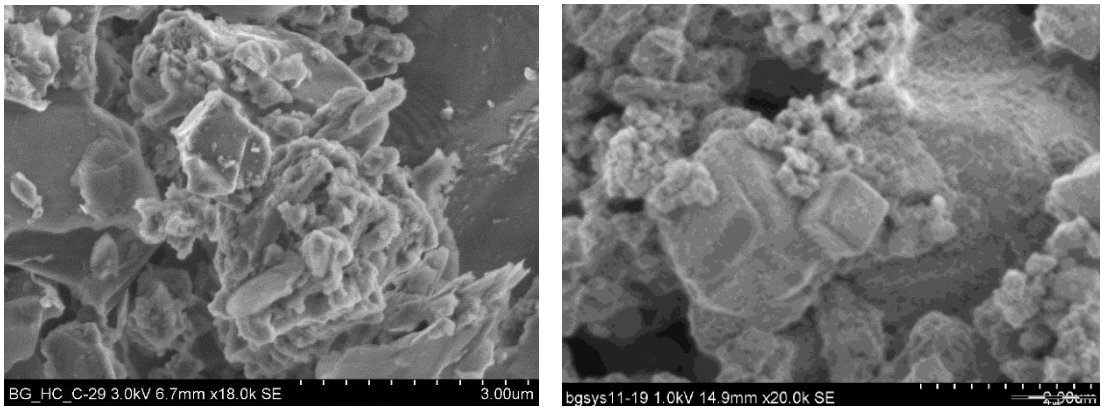
Obr.64 Struktura vzorku S02, po vypálení na 1000 ^{o}C, zvětšeno 5000 a 30000x

5.9.2 Analýza SEM vzorku S17

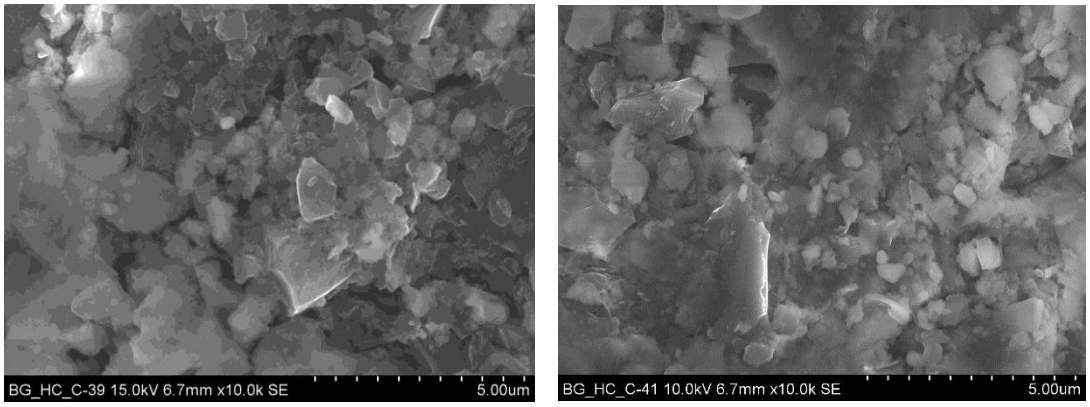
5.9.2.1 Snímky SEM, vzorek S17, bez tepelné úpravy



Obr.65 Struktura vzorku S17, bez tepelné úpravy, zvětšeno 2500 a 4500x

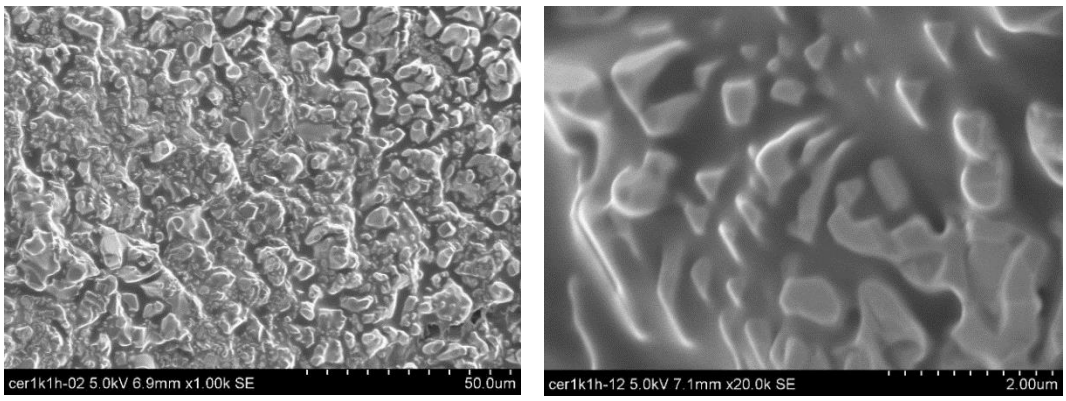


Obr.66 Struktura vzorku S17, bez tepelné úpravy, zvětšeno 18000 a 20000x

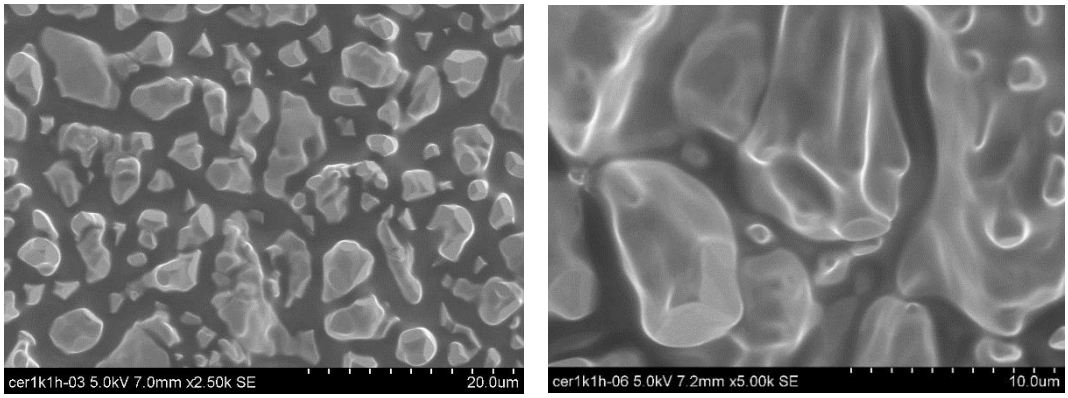


Obr.67 Struktura vzorku S17, bez tepelné úpravy, zvětšeno 10000x

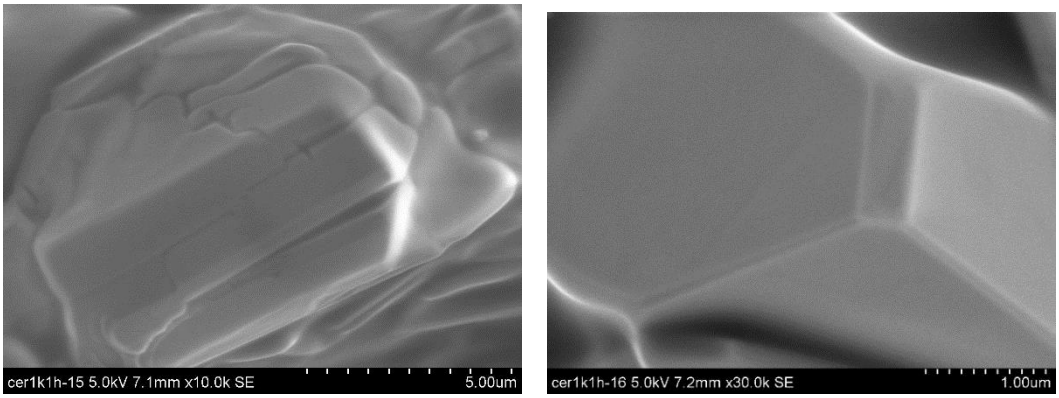
5.9.2.2 Snímky SEM, vzorek S17, vypálení na 1000 ^{o}C



Obr.68 Struktura vzorku S17, po vypálení na 1000 ^{o}C, zvětšeno 1000 a 20000x



Obr.69 Struktura vzorku S17, po vypálení na 1000 ^{o}C, zvětšeno 2500 a 5000x



Obr.70 Struktura vzorku S17, po vypálení na 1000 ^{o}C, zvětšeno 10000 a 30000x

5.9.3 Vyhodnocení snímků SEM

Na snímcích původního materiálu (vzorek S02) bez tepelné úpravy je možné ve struktuře vidět vláknité (wollastonit) i kulovité částice plniva (včetně aktivní složky oxidu chromitého). Působení vysoké teploty způsobilo slinutější morfologii povrchu a do prostoru nad povrch vystupují už jen pouze větší částečky.

Na snímcích nového materiálu (vzorek S17) bez tepelné úpravy je možné ve struktuře vidět kulovité částice plniva a v převážné míře destičkovité útvary aktivní složky. Působení vysoké teploty způsobilo slinutější morfologii povrchu a do prostoru nad povrch vystupují už jen pouze větší částečky.

Porovnáním snímků po působení vysoké teploty lze konstatovat, že oba materiály mají naprosto shodnou morfologii povrchu a jsou tedy v tomto ohledu srovnatelné.

6. PŘÍNOSY PRO VĚDU A PRAXI

Pro potřeby tohoto výzkumu bylo vyvinuto několik měřících metod, včetně funkčních vzorků a softwarů pro zpracování výsledků (vše na ZČU Plzeň, výzkumném centru Nové technologie). Nutno zmínit alespoň systém pro vysokoteplotní testování povlaků [62-64, 66-68] a systém pro laserový ohřev vzorků [65], a software EMISCALC (pro výpočet emisivity z teploty vzorku) [69].

Po ukončení měření, které jsou uvedeny v této práci, následovaly poloprovozní testy v malých plynových a elektrických pískách (ZČU Plzeň, výzkumné centrum Nové technologie) [72-78] a velké provozní testy v reálném tepelném zařízení (VŠB Ostrava v Elektrárnách Opatovice, granulační kotel G220) [79, 80]. Všechny tyto testy potvrdily závěry dosažené v této práci.

Materiál bude moci být používán v různých tepelných zařízeních. Díky vysoké hodnotě emisivity bude mít významný vliv na přenos tepla do sálavých výhřevných ploch. Absorbovaná energie bude při zpětném vyzáření pronikat pecní atmosférou, aniž ji ohřeje a proto bude tato energie lépe zužitkována (např. při ohřevu přehříváků v tepelných elektrárnách).

7. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo nalezení vhodné aktivní složky, která pozitivně ovlivní spektrální normálovou emisivitu výsledného materiálu v oblasti krátkých a středních vlnových délek IČ spektra a současně bude mít vůči výchozímu materiálu srovnatelné i další vlastnosti.

Na počátku výzkumu byla pozornost věnována nalezení aktivních složek, u kterých byla známá vysoká hodnota emisivity (> 0.75) a současně teplota tání vyšší než 1500 ^{o}C (železo, karbid křemíku). Dále byly použity i látky, u nichž emisivita známá nebyla, ale měly vysokou teplotu tání (oxid chromitý, karbonylové železo, oxid ceričitý, magnezit, magnetit, baryt, kaolin, nitrid hliníku, nitrid bóru, oxid zirkoničitý, karbid bóru).

V průběhu spektrometrického měření byly zjištěny zajímavé poznatky:

- všechny vzorky měly prakticky totožný spektrální průběh emisivity v oblasti vlnových délek záření nad 7 μm (i referenční povlak, odlišný (nižší) průběh měl pouze ocelový substrát),
- rozdílné složení (různé aktivní složky) mělo ve sledované oblasti IČ spektra (1,5 – 8,0 μm) vliv v dosti širokém intervalu (1,5 – 7,0 μm),
- vysoké hodnoty spektrální normálové emisivity vykazovaly tyto aktivní složky: karbonylové železo a nitridy, jejich hodnoty se ve sledovaném pásmu pohybovaly mezi 0,70 až 0,93, nitridy měly hodnoty emisivity vyšší, v oblasti do 6 μm o cca 12 %,
- ani zvýšení obsahu aktivní složky v plnivu, ani kombinace těchto dvou složek nevedlo k dalšímu vylepšení emisivních vlastností.

Jako aktivní složka s nejlepšími výsledky spektrální normálové emisivity byla vybrána složka nitridy (vzorek S17) v základní koncentraci (25 obj.%). V porovnávacích testech bylo provedeno jeho srovnání s původní recepturou S02 (oxid chromitý). Tyto testy byly vybrány s ohledem na praktické využití výsledků v průmyslové praxi.

Vůči působení vyšším teplotám byl nový materiál (S17) odolnější. Laserový paprsek o vysokém výkonu (4 kW) nezanechal na povrchu povlaku žádné viditelné (ani mikroskopické) stopy.

Nový materiál (S17) byl tepelně vodivější, v daném teplotním rozsahu (500 – 900 °C) v rozmezí o 10 až 37%.

Nový materiál (S17) byl přilnavější k ocelovému podkladu o 40 % u nevypáleného povlaku a o 33 % u povlaku vypáleného na 1000 °C.

Nový materiál (S17) vykazoval po vypálení na 1000 °C obdobnou slinutější morfologii povrchu jako původní materiál.

Závěrem lze říci, že tato práce splnila vytyčené cíle. Podařilo se prokázat vliv složení plniva na emisivní vlastnosti v oblasti kratších a středních vlnových délek infračervaného záření. Byla nalezena optimální aktivní složka plniva anorganického kompozitu (BG HitCoat®, komerčně využívaný v průmyslové praxi), která maximálně zvýšila jeho emisivitu. Touto aktivní složkou je směs nitridu hlinitého a nitridu boritého (v objemovém poměru 1:1, v práci označovaná jako “nitridy”). Tento nový produkt byl laboratorně podroben srovnávacím testům, ve kterých plně vyhověl srovnání s původní recepturou.

Výzkum umožnil propojení podnikatelské sféry s akademickou, přičemž akademickou půdu zastupovalo několik univerzit: Univerzita Pardubice, Západočeská univerzita v Plzni a Univerzita Palackého v Olomouci. Pro provozní testování byla přizvána Technická univerzita v Ostravě (Báňská fakulta).

Tento výzkum byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu České Republiky prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu v rámci projektu FR-TI1/273 "Výzkum a vývoj vysoceemisivních kompozitních povlaků pro vysokoteplotní aplikace". Dále se na tomto projektu finančně podílela firma BG SYS HT s.r.o. Pardubice.

Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpl, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaným v rámci programu MŠMT NPU I.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] M. Švantner, P. Vacíková, M. Honner, Non-contact charge temperature measurement on industrial continuous furnaces and steel charge emisivity analysis, Infrared Phys. Technol., 61, 2013, 20–26.

[2] W. Minkina, A.Dudzik, Infrared Thermography, Errors and Uncertainties, John Wiley & Sons Ltd., United Kingdom, 2009.

[3] J. Hameury, B. Hay, J.R. Filtz, Measurement of infrared spectral directional hemispherical reflectance and emissivity at BNM-LNE, Int. J. Thermophys., 26 (6), 2005, 1973–1983.

[4] C. Monte, B. Gutschwager, S.P. Morozova, J. Hollandt, Radiation thermometry and emissivity measurements under vacuum at the PTB, Int. J. Thermophys., 30, 2009, 203–219.

[5] C. Cagran, L.M. Hanssen, M. Noorma, A.V. Gura, S.N. Mekhontsev, Temperature-resolved infrared spectral emissivity of SiC and Pt–10Rh for temperature up to 900 _C, Int. J. Thermophys., 28 (2), 2007, 581–597.

[6] C. Cagran, H. Reschab, R. Tanzer, W. Schützenhöfer, A. Graf, G. Pottlacher, Normal spectral emissivity of the industrially used alloys NiCr20TiAl, inconel 718, X2CrNiMo18-14-3, and another austenitic steel at 684.5 nm, Int. J. Thermophys., 30, 2009, 1300–1309.

[7] M.F. Modest, Radiative Heat Transfer, Elsevier, 2003.

[8] P. Honnerová, J. Martan, M. Kučera, M. Honner, J. Hameury, New experimental device for high-temperature normal spectral emisivity measurements of coatings, Measurement Science and Technology, 25, 2014, 95501-95509.

[9] B. Hay, J. Hameury, N. Fleurence, P. Lacipiere, M. Grelard, V. Scoarnec, G. Davee, New facilities for the measurements of high temperature thermophysical properties at LNE, Int. J. Thermophys., 2013.

[10] M. Massoud, Engineering Thermofluids: Thermodynamics, Fluid Dynamics and Heat Transfer, Springer, 2005, 568.

[11] M. Planck, The Theory of Heat Radiation, Philadelphia, 1914, 9-10.

[12] G. Kirkhoff, Annalen der Physik, Wiley, 185, 275-301.

[13] J. Kalčík, K. Sýkora, Technická termomechanika, Academia Praha, 1973, 469.

[14] Z. Horák, F. Krupka, Fyzika pro fakulty strojního inženýrství, SNTL, 1966, 672-673.

[15] Z. Horák, F. Krupka, Fyzika pro fakulty strojního inženýrství, SNTL, 1966, 671.

[16] J. Kalčík, K. Sýkora, Technická termomechanika, Academia Praha, 1973, 470-472.

[17] M. Kaviany, Principles of Heat Transfer, Wiley, 2002, 381.

[18] B.K. Venkanna, Fundamentals of heat and mass transfer, Prentice-Hall Of India, 2010, 385-386.

[19] M. Planck, The Theory of Heat Radiation, Philadelphia, 1914, 9-10.

[20] M. Massoud, Engineering Thermofluids: Thermodynamics, Fluid Dynamics and Heat Transfer, Springer, 2005, 568.

[21] R. Clausius, Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheoriein, Annalen der Physik und Chemie, 93, 1854, 481–506.

[22] P.A. Tipler, Phisics for Scientists and Engineers, NY Worth Publishers, 1, 2008, 666-670.

[23] M. Honner, Z. Veselý , M. Švantner, Temperature and heat transfer measurement in continuous reheating furnaces, Scand. J. Metall., 32, 2003, 225–232.

[24] F. Kreith, CRC Handbook of Thermal Engineering, CRC Press, 1999.

[25] Ch. Long, N. Sayma, Heat Transfer, Ventus Publishing ApS, 2009.

[26] J.M. Abbott, H.C. Smith, M.M. Van Ness, Introduction to chemical engineering thermodynamics, Mc Graw-Hill, 2005.

[27] Y.A. Cengel, Heat Transfer, Mc Graw-Hill, 2003, 932.

[28] A. Faghri, Y. Zhang, J.R. Howell, Advanced Heat and Mass Transfer, Global Digital Press, 2010.

[29] J.C. Geankoplis, Transport processes and separation process principles, Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003.

[30] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, John Wiley & Sons, 1983.

[31] S.S. Kutateladze, V.M. Borišanskij, Příručka sdílení tepla, SNTL, 1962, 241.

[32] M. Švantner, P. Honnerová, Z. Veselý, The influence of furnace wall emissivity on steel charge heating, Infrared Physics & Technology, 74, 2016, 63-71.

[33] A.J. Chapman, Heat Transfer, Macmillan Publishing Co., Inc, New York.

[34] H.C. Hottel, A.F. Sarofim, Radiative Heat Transfer, McGraw-Hill, 1967.

[35] K.G.T. Hollands, Thermal Radiation Fundamentals, Begell House, 2004.

[36] G.W.Ehrenstein, Polymerní kompozitní materiály, Scientia, 2009, 351, ISBN 978-808-6960-296.

[37] R.A.Bareš, Kompozitní materiály, SNTL, 1988, 325.

[38] D.D.L.Chung, Composite materials: Science and applications, London Springer, 2010, 349, ISBN 184-882-8306.

[39] BG HitCoat®, BG SYS HT s.r.o., http://www.bgsysht.cz/hitcoat/

[40] K. Takada, Far-infrared radiant ceramics and its application, Bull. Ceram. Soc. Jpn., No.4, 23, 1998, 310.

[41] B. Stanley, Ceramic refractory coatings: their application and performance, Ind. Heat, No.7, 49, 1982, 27.

[42] D.G. Ellison, The effect of surface emissivity on furnace performance, J. Inst. Energy, No.12, 60, 1987, 155.

[43] I. Benko, High infrared emissivity coatings for energy conservation and protection of inner surfaces in furnaces, Int. J. Global Energy Issues, 1 (17), 2002, 60.

[44] J. Hellander, Ceramic coatings: reheat furnace application. Iron Steel Eng., 6 (64), 1987, 40.

[45] Z. Dan et al., Microstructure and properties of high emissivity coatings, J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 5 (15), 2008, 627-632.

[46] G.J. Heynderickx, M. Nozawa, High-emissivity coatings on reactor tubes and furnace walls in steam cracking furnaces, Chemical Engineering Science, 59, 2004, 5657-5662.

[47] G.D. Stefanidis et al., Evaluation of high-emissivity coatings in steam cracking furnaces using a non-grey gas radiation model, Chemical Engineering Journal, 137, 2008, 411- 421.

[48] X. He at al., High emissivity coatings for high temperature applications: Progress and prospect, Thin Solid Films, 517, 2009, 5120-5129.

[49] M. Honner, P. Honnerová, M. Kučera, J. Martan, Laser scaning heating method for high-temperature spectral amissivity analyses, Applied Thermal Engineering, 94, 2016, 76-81.

[50] M. Kobayashi, M. Otsuki, H. Sakate, F. Sakuma, A. Ono, System for measuring the spectral distribution of normal emissivity of metals with direct current heating, Int. J. Thermophys., 20, 1999, 289–298.

[51] M. Honner, P. Honnerová, Survey of emissivity measurement by radiometric methods, Appl. Opt., 54, 2015, 669–683.

[52] C.H. Monte, J. Hollandt, The measurement of directional spectral emissivity in the temperature range from 80 °C to 500 °C at the Physikalisch-Technische Bundesanstalt, High Temp. High Press., 39, 2010, 151–164.

[53] R.B. Pérez-Sáez, L. del Campo, M.J. Tello, Analysis of the accuracy of methods for the direct measurement of emisivity, Int. J. Thermophys., 29, 2008, 1141–1155.

[54] Bo Kong, Ting Li, Qitai Eri, Normal spectral emissivity of GH536 (HastelloyX) in three surface condition, Applied Thermal Engineering, 2017, 113, 20-26.

[55] Wu Yongbin, Ma Xiaofei, Zhang Huazhen, Zhou Yang, New high emissivity coating on Ni-based superalloy substrate, Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(3), 0588-0592.

[56] Fuyuang Wang et al., Effects of SiC shape and oxidation on the infrared emissivity properties of ZrB_2-SiC ceramics, Journal of Alloys and Compounds, 2015, 625, 1-7.

[57] J. Hellander, Throughput enhancement and tube temperature stabilization, Hydrocarbon Procassing, 1997.

[58] J. Kalčík, K. Sýkora, Technická termomechanika, Academia Praha, 1973, 524-525.

[59] tabulky známých emisivit:
http://www.omega.com/literature/transactions/volume1/emissivitya.html
http://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html
http://www-eng.lbl.gov/~dw/projects/DW4229_LHC_detector_analysis/calculations/emissivity2.pdf

[60] Nanofer 25, Nanoiron, s.r.o., http://www.nanoiron.cz/cs/nanofer-25

[61] metoda SNEHT, http://ttp.zcu.cz/cz/laboratore/opticke-vlastnosti/metody/sneht

[62] P. Honnerová, M. Honner, Měření emisivity vysokoteplotních povlaků použitím FTIR spektrometru, 2009, FR-Tl1/273 – 09/05, nepublikováno.

[63] P. Honnerová, M. Honner, J. Martan, Vysokoteplotní metoda měření emisivity povlaků použitím FTIR spektrometru, 2009, FR-Tl1/273 – 09/07, nepublikováno.

[64] P. Honnerová, M. Honner, Spektrometrické měření emisivity vysokoteplotních kompozitních povlaků pomocí vysokoteplotní FTIR metody, 2010, FR-Tl1/273 – 10/07, nepublikováno.

[65] P. Honnerová, M. Kučera, Ohřev vzorků 400 W laserem ve vysokoteplotní metodě měření emisivity, 2011, FR-Tl1/273 – 11/03, nepublikováno.

[66] P. Honnerová, Finální měření povlaků přímou FTIR metodou, 2011, FR-Tl1/273 – 11/07, nepublikováno.

[67] P. Honnerová, J. Klepáček, V. Lang, Úpravy pracoviště FTIR metody měření emisivity, 2012, FR-Tl1/273 – 12/05, nepublikováno.

[68] J. Mertl, T. Kohlschutter, P. Honnerová, Částečná automatizace FTIR metody měření emisivity, 2012, FR-Tl1/273 – 12/09, nepublikováno.

[69] J. Tesař, P. Honnerová, EMISCALC (Emissivity Calculator) - software for automatic emissivity evaluation from known temperature of the sample, 2010, nepublikováno.

[70] M. Honner, Š. Houdková, J. Tesař, M. Hruška, Návrh, realizace a ověření metody vysokoteplotního testování životnosti povlaků využitím výkonného laseru, 2011, FR-Tl1/273 – 11/10, nepublikováno.

[71] tabulka součinitelů tepelné vodivosti:
http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html

[72] Z. Veselý, M. Honner, Měření vlivu povlaků na vnitřním povrchu stěn pece z vláknitého Sibralu na plynový ohřev vsázky, 2011, FR-Tl1/273 – 11/05, nepublikováno.

[73] Z. Veselý, M. Honner, Měření vlivu povlaků na vnitřním povrchu stěn pece z hrudkovitého Sibralu na plynový ohřev vsázky, 2011, FR-Tl1/273 – 11/09, nepublikováno.

[74] Z. Veselý, M. Honner, Vyhodnocení vlivu povlaků na vnitřním povrchu stěn pece z vláknitého Sibralu na plynový ohřev vsázky, 2012, FR-Tl1/273 – 12/02, nepublikováno.

[75] Z. Veselý, M. Honner, Vyhodnocení vlivu povlaků na vnitřním povrchu stěn pece z hrudkovitého Sibralu na plynový ohřev vsázky, 2012, FR-Tl1/273 – 12/03, nepublikováno.

[76] Z. Veselý, M. Honner, Měření vlivu povlaků na vnitřním povrchu stěn pece z vláknitého Sibralu při 1. a opakovaných elektrických ohřevech vsázky, 2012, FR-Tl1/273 – 12/06, nepublikováno.

[77] Z. Veselý, M. Honner, Vyhodnocení vlivu povlaků na vnitřním povrchu stěn pece z hrudkovitého Sibralu při 1. a opakovaných elektrických ohřevech vsázky, 2012, FR-Tl1/273 – 12/07, nepublikováno.

[78] Z. Veselý, M. Honner, Shrnutí výsledků zjišťování vlivu povlaků na vnitřním povrchu stěn pece při elektrickém a plynovém ohřevu vsázky, 2012, FR-Tl1/273 – 12/08, nepublikováno.

[79] B. Čech, J. Matoušek, M. Stáňa, Z. Szeliga, O. Pumprla, Výsledky 1.etapy měření vlivu povlaků na přehřívák PP III v kotli K6 v Elektrárnách Opatovice, 2011, FR-Tl1/273 – 11/13, nepublikováno.

[80] B. Čech, J. Matoušek, M. Stáňa, Z. Szeliga, O. Pumprla, Výsledky měření vlivu povlaků na přehřívák PP III v kotli K6 v Elektrárnách Opatovice, 2012, FR-Tl1/273 – 12/10, nepublikováno.

8. PUBLIKAČNÍ ČINNOST

A1 (publikace v zahraničních a mezinárodních recenzovaných časopisech)

Mauer, Kalenda, Honner, Vacíková
Composite fillers and their influence on emissivity
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73, 2012, 1550 – 1555
ISSN 0022-3697

Mauer, Kalenda, Honner, Vacíková
Composite fillers and their influence on emissivity
Physics Procedia, 44, 2013, 262 – 269
ISSN 1875-3892

C1 (Přednášky na domácích konferencích)

Mauer, Honner, Vacíková
Anorganické kompozity a jejich emisivita
40.Mezinárodní konference o nátěrových hmotách
Pardubice, 05/2009
Str. 43-48
ISBN 978-80-7395-176-4

Čech, Mauer, Bartel, Grasse
Vodouředitelné keramické nástřiky
konference „Energetika a životní prostředí“
Ostravice, 09/2010
Str. 5 - 7
ISBN 978-80-248-2286-0

Mauer, Honner, Vacíková
Anorganické kompozitní systémy a jejich emisivita
41.Mezinárodní konference o nátěrových hmotách
Pardubice, 05/2010
Str. 37-42
ISBN 978-80-7395-258-7

Mauer, Kalenda
Anorganické kompozitní systémy a jejich emisivita
42.Mezinárodní konference o nátěrových hmotách
Pardubice, 05/2011
Str. 237-244
ISBN 978-80-7395-399-7

Mauer, Kalenda, Čech
Emisivní povlaky a jejich použití v energetice
43.Mezinárodní konference o nátěrových technologiích
Pardubice, 05/2012
Str. 37-50
ISBN 978-80-7395-490-1

Mauer, Kalenda, Čech
Emisivní povlaky a jejich použití v energetice
Odborná konference „Kotle a energetická zařízení 2012“
Brno, 03/2012

Ing.Mauer, Ing.Bartel, Ing.Petrásek
Kompozitní povlaky a jejich využití v energetice
Odborná konference „Kotle a energetická zařízení 2014“
Brno, 03/2014
ISSN 1804-6673

C2 (Postery na domácích konferencích)

Mauer, Kalenda, Honner, Vacíková
Composite fillers and their influence on emissivity
konference „International Days of Materials Science 2011“
Pardubice, 09/2011
Str. 55
ISBN 978-80-7395-419-2

Mauer, Kalenda, Honner, Vacíková
Composite fillers and their influence on emissivity
konference „10th International Conference Solid State Chemistry“
Pardubice, 06/2012
Str. 176
ISBN 978-80-7395-499-4

Mauer, Honner, Vacíková
Anorganické kompozitní systémy a jejich emisivita
Odborná konference „Kotle 2011“
Česká republika, Brno, 03/2011

Mauer, Kalenda, Honner, Vacíková
Composite fillers and their influence on emissivity
konference „16th International Symposium on Intercalation Compounds“
Seč, 05/2011
Str. 148
ISBN 978-80-85009-66-8

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Studium vlivu složení plniva kompozitního systému na jeho emisivitu
Autor práce	Ing. Milan Mauer
Obor	studijní program: P2833 „Chemie a technologie materiálů“ studijní obor: 2808V027 „Povrchové inženýrství“
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr Kalenda, CsC.
Anotace	Byla studována možnost ovlivnit emisivní vlastnosti keramického kompozitu pouho změnou složení plniv. Cílem bylo najít takové složení plniv, které bude mít velmi vysokou emisivitu (> 0.90) a to i za teplot, ve kterých operují tepelná zařízení. Následně bylo nutné provést porovnávací testy mezi původní recepturou a nově vyvinutým emisivním materiálem (teplotní odolnost, tepelná vodivost, přilnavost a SEM analýzy vzorků vypalených při různých teplotách).
Klíčová slova	Anorganické kompozity, IČ spektrometrie, emisivita