

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 177

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

F 02 M 25/00

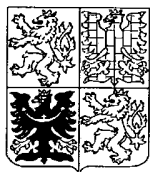
F 02 B 47/00

F 02 C 3/20

F 02 K 11/00

C 04 B 35/577

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17.01.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **26.02.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/259364**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.10.2000**
(Věstník č. 10/2000)

(71) Přihlašovatel:

GENERAL ELECTRIC COMPANY, Schenectady, NY,
US;

(72) Původce:

Brun Milivoj Konstantin, Ballston Lake, NY, US;
Luthra Krishan Lal, Schenectady, NY, US;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hájkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob prevence recesivní ztráty materiálů
obsahujících oxid křemičitý a křemík a prostředí
spalných plynů**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v přímém nástřiku účinného množství,
obvykle v úrovni ppm, křemíku nebo sloučenin obsahujících
křemík do spalných plynů.

Způsob prevence recesivní ztráty materiálů obsahujících oxid křemičitý a křemík v prostředí spalných plynů

Tento vynález se vypracoval na základě smlouvy vlády Spojených Států s ministerstvem energie, smlouva číslo DE-FC02-92CE41000. Vláda Spojených Států může mít určitá práva k tomuto vynálezu.

Oblast techniky

Tento vynález se týká materiálů obsahujících křemík v prostředích spalných plynů a zejména se týká způsobů snižování nebo předcházení ztrát materiálu obsahujícího oxid křemičitý a křemík v prostředích spalných plynů o vysoké teplotě, s jakými se setkává v průmyslových pozemních turbínách, motorech letadel, automobilech a výměnících tepla.

Dosavadní stav techniky

Monolitické keramické materiály na bázi křemíku, jako karbid křemíku, nitrid křemíku a kompozity obsahující křemík, včetně keramických kompozitů vyztužených nepřetržitými vlákny, jsou přitažlivými kandidáty na použití pro strukturální aplikace při vysokých teplotách, jako součástkách plynových turbín, motorů letadel a výměníků tepla. Tyto materiály obsahující křemík jsou přitažlivé zejména pro jejich znamenité vlastnosti při vysokých teplotách a nízkou hustotu. Například se výhodné vlastnosti v prostředí spalných plynů získají nahrazením chlazených kovových součástek nechlazenými nebo méně chlazenými součástkami z keramického materiálu obsahujícího křemík. Materiálová náhrada součástí cesty horkých plynů součástkami

keramickými poskytuje vyšší výrobu energie, zvyšuje tepelnou účinnost a snižuje emise NO_x . V závislosti na velikosti součástky a mechanických podmínkách, které musí součástka splňovat v provozu, se někdy kompozitní keramické materiály obsahující křemík, včetně keramických kompozitů vyztužených nepřetržitým nebo přetržitým vláknem, jako vláknem z karbidu křemíku vyztužených kompozitů na bázi karbidu křemíku nebo na bázi matrice křemík-karbid křemíku, vybírají z monolitických keramických materiálů pro jejich dokonalou odolnost proti tepelným a mechanickým rázům, vysokou snášenlivost vůči poškození a vysokou schopnost namáhání než dojde k poškození. Příklady kompozitních materiálů vyztužených přetržitým vláknem zahrnují kompozitní materiály vyztužené viskery z karbidu křemíku. Příklady monolitických keramických materiálů jsou karbid křemíku, nitrid křemíku a keramické materiály na bázi křemík-karbid křemíku.

Hlavní výhodou keramických materiálů obsahujících křemík nebo kompozitů obsahujících křemík (zde keramické materiály nebo kompozity obsahující křemík) oproti kovům je jejich dokonalejší odolnost vůči vysokým teplotám, což umožňuje vyšší teploty na vstupu do rotoru turbíny. Kromě toho vykazují nízký koeficient tepelné roztažnosti a nižší hustotu ve srovnání se superslitinami na bázi niklu. Poměrně vysoká tepelná vodivost kompozitních systémů obsahujících křemík je za používaných teplot podobná tepelné vodivosti slitin na bázi niklu.

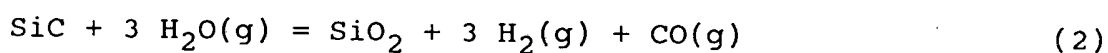
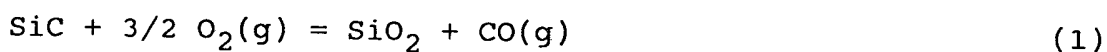
Součástky plynové turbíny, u kterých se uvažuje použití keramických materiálů obsahujících křemík nebo kompozitů obsahujících křemík, zahrnují kryt a vložku spalovacího prostoru. Kryt tvoří cestu toku spalín vně turbíny a tvoří uzavřenou plochu kolem celé prohlubně pro rotor. Je

základním prvkem systémů světlé výšky a zaoblenosti konců turbíny a je rozdělen na části ve větších strojích. Slouží jako tepelný štít a izoluje nádobu turbíny od proudu horkých plynů. Jako část cesty toku spalin musí mít kryt dostatečnou odolnost proti oxidaci/korozi a musí být strukturně vhodný pro splnění předpokládané životnosti, která se vyžaduje za teplotních, tlakových a průtokových podmínek stroje.

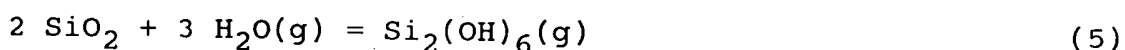
Vložka spalovacího prostoru obsahuje reakční spalovací zónu a vede horké plyny do vstupu do turbíny. V nízkoemisních spalovacích komorách se minimalizuje teplota plamene pro omezení vzniku tepelných NO_x . Toho se dosahuje vedením kompresorového vzduchu, kromě chladicího vzduchu pro turbínu, skrz premixéry a minimalizováním množství chladicího nebo ředícího vzduchu vložkou. Soubor tepelných gradientů a zvýšené teploty ve vložce mohou vést k nadměrné deformaci v kovech, což způsobuje ztrátu těsnosti, omezení průtoku chladicího vzduchu a zvyšuje přestup tepla na horké straně. Kompozity obsahující křemík nabízejí odolnost proti nízkoobrátkové tvarové únavě a velmi malou deformaci. Stejně jako v případě krytu, musí mít spalovací vložka dostatečnou odolnost proti oxidaci/korozi. Další součástky dílů turbíny zahrnují trysky, lopatky, listy vrtulí a přechodové díly.

Vysoká odolnost proti oxidaci se uděluje tvorbou ochranné vrstvy oxidu křemičitého (SiO_2) na povrchu keramického materiálu nebo kompozitu obsahujícího křemík. Výše zmiňovaná použití materiálů obsahujících křemík je umísťují do přímého styku se spalnými plyny, které jsou zplodinami hoření kapalných paliv, zemního plynu, vodíku nebo uhlí. U zemního plynu, kapalných nebo uhelných paliv obsahují zplodiny hoření až do asi 19 % objemových vodních par, v závislosti na poměru paliva a vzduchu. Dokonce vyšší

úrovně vodní páry se získávají u směsí zemního plynu a vodíku nebo u čistého vodíku. V prostředí obsahujícím vodní páru a kyslík ukazují termodynamické výpočty, že hlavní reakce probíhající při oxidaci křemíku (přítomného např. jako karbid křemíku) jsou:



Vodík a oxid uhelnatý spolu reagují za vzniku vodní páry a oxidu uhličitého. Vrstva oxidu křemičitého vytvořená na kompozitu nebo keramice obsahující křemík se může ve směsi kyslíku a vodní páry současně vypařovat za tvorby hydroxidu křemičitého nebo různých oxyhydroxidů křemíku. Například některé možné reakce spojené s vypařováním jsou:



Vypařování oxidu křemičitého má za následek ztráty materiálu ústící ve zmenšení tloušťky keramických nebo kompozitních materiálů obsahujících křemík. Pozorované míry ztrát jsou v řádu od několika setin milimetru (milů) do desetin milimetru (desítek milů) za tisíc hodin působení v prostředí spalných plynů. V závislosti na použitém palivu, se u takového paliva, jako je zemní plyn, reakce podporuje vysokým obsahem vodní páry (až do asi 19 % objemových), vysokými tlaky (obvykle 3 až 4 MPa) a vysokými teplotami (až do asi 1200 až 1500 °C) nacházejícími se při mnoha použitích

v turbínách, strojích a výměnících tepla. Pro dlouhodobou chemickou odolnost kompozitů nebo keramických materiálů obsahujících křemík v prostředí spalných plynů je tedy třeba kontrolovat těkavost vrstvy oxidu křemičitého během životnosti součástky.

Podstata vynálezu

Výše uvedené potřeby se uspokojí tímto vynálezem, který poskytuje způsob snížení ztrát materiálu keramických materiálů obsahujících křemík a keramických kompozitů obsahujících křemík v prostředí spalných plynů, přičemž tento způsob zahrnuje krok nastříknutí účinného množství křemíku do uvedeného prostředí spalných plynů, kde křemíkem je alespoň jedna látka vybraná z elementárního křemíku, sloučeniny obsahující křemík nebo jejich směsi. Křemík nebo sloučenina (sloučeniny) obsahující křemík se mohou přidat do spalných plynů, paliva, spalovacího vzduchu, přímo do spalovací komory nebo do jejich kombinace. Dále, některými způsoby, kterými se mohou křemík nebo sloučeniny obsahující křemík přidat do prostředí spalných plynů jsou jako pevná látka, kašovitá kapalina nebo suspence, kapalina, kapalný roztok, jemně rozptýlený postřik, plynná látka nebo směs kterýchkoli výše zmíněných možností. Účinné množství křemíku znamená takové množství křemíku v prostředí spalných plynů, které předchází nebo snižuje vypařování vrstvy oxidu křemičitého nacházející se na keramice obsahující křemík nebo na keramickém kompozitu obsahujícím křemík a které dále může zabránit nebo snížit ztrátu keramického materiálu nebo keramického kompozitu obsahujícího křemík. Výsledkem snížení vypařování vrstvy oxidu křemičitého je, že si podkladový keramický materiál nebo keramický kompozit obsahující křemík zachovává provozní tloušťku a netrpí působením prostředí

a recesí ve spalovacím prostředí. Tento vynález je také použitelný, pokud se používají ochranné povlaky na součástkách v prostředí spalných plynů.

V tomto vynálezu termín "ztráta materiálu" znamená, že se během reakce materiálu obsahujícího křemík s plynnou atmosférou, zejména vodní párou, za vysoké teploty, vyskytuje ztráta materiálu kompozitu. V plném materiálu má ztráta materiálu za následek snížení tloušťky součástky. Jestliže je materiál porézni, bude ztráta materiálu probíhat také v rámci otevřené porozity, kromě snižování tloušťky podobně jako u plného materiálu. Podle zkušenosti bude mít porézni materiál větší ztrátu materiálu než materiál plný.

Ještě jiným provedením vynálezu je způsob zachovávání dlouhodobé chemické odolnosti keramických materiálů obsahujících křemík včetně intermetalických látek nebo kompozitů obsahujících křemík v prostředí spalných plynů zahrnující smíchání několika dílů křemíku nebo sloučenin obsahujících křemík s několika miliony dílů spalných plynů během provozu turbíny nebo výměníku tepla.

Jiným provedením tohoto vynálezu jsou součástky z keramického materiálu obsahujícího křemík nebo z keramického kompozitu obsahujícího křemík s chemicky stabilní vrstvou oxidu křemičitého na povrchu těchto součástek z keramického materiálu nebo keramického kompozitu v prostředí spalných plynů o teplotě alespoň 500 °C.

Popis obrázků na výkresech

Obrázek 1 zobrazuje graf ukazující ztrátu hmotnosti vzorku karbidu křemíku vystaveného parnímu prostředí.

Obrázek 2 zobrazuje graf ukazující omezení ztráty hmotnosti u vzorku karbidu křemíku v parním prostředí nasyceném křemíkem.

Popis vynálezu

I když jsou keramické materiály a keramické kompozity obsahující křemík náchylné ke ztrátě tloušťky (také někdy zmiňované jako recesivní ztráty nebo ztráty materiálu) v prostředí spalných plynů, zavádí tento vynález způsob pro předcházení nebo velké snížení ztrát materiálu nastříkáním účinného množství, obvykle v úrovni ppm, křemíku nebo sloučenin obsahujících křemík do spalných plynů. Příkladem účinného množství je úroveň křemíku od asi 0,01 do asi 10,0 ppm nebo od asi 0,009 do 0,6 ppm hmotnostních spalných plynů. Křemík nebo sloučeniny obsahující křemík se mohou přidat přímo do spalovaného paliva, do spalovacího vzduchu, přímo do spalovací komory, přímo do spalných plynů nebo všemi výše zmíněnými způsoby. Křemík nebo sloučeniny obsahující křemík mohou být v pevném, kapalném nebo plynném stavu, za předpokladu, že sloučeniny ve spalných plynech tékají. Důležitým znakem tohoto vynálezu je tedy předcházení nebo zmírnění ztrát materiálu předcházením reakcím součástí z keramického materiálu nebo keramických kompozitů obsahujících křemík se spalnými plyny.

Keramický materiál nebo keramický kompozit obsahující křemík mohou být keramickým materiálem nebo keramickým kompozitem na bázi křemíku, kde největší podíl materiálu v procentech hmotnostních má křemík. Podobně mohou být keramické kompozity obsahující křemík keramickými kompozity zpevněnými nepřetržitým vláknem, někdy zmiňovanými jako

CFCC. Příklady keramických materiálů obsahujících křemík jsou karbid křemíku (SiC), nitrid křemíku (Si_3N_4), křemík - karbid křemíku a disilicid molybdenu. Příklady keramických kompozitů obsahujících křemík jsou kompozity křemík - karbid křemíku (Si/SiC) a kompozity karbid křemíku - karbid křemíku (SiC/SiC), aby se zmínily alespoň některé. Příkladem keramického kompozitu obsahujícího křemík s nepřetržitými vlákny je kompozit křemík - karbid křemíku s vlákny obsahujícími karbid křemíku a kterékoli výše zmiňované keramické materiály nebo kompozity, obsahující jako vlákna CFCC. Vlákem obsahujícím karbid křemíku se míní vlákno s kompozicí, která obsahuje karbid křemíku s výhodnou obsahuje v podstatě karbid křemíku. Například může mít vlákno jádro z karbidu křemíku obklopené uhlíkem nebo naopak může mít vlákno uhlíkové jádro obklopené nebo zapouzdřené karbidem křemíku. Tyto příklady se uvádějí pro vysvětlení termínu "vlákno obsahující karbid křemíku" a neomezují se na tyto zvláštní kombinace. Uvažují se jiné vláknité kompozice, pokud obsahují karbid křemíku.

Například jiné materiály jádra, které se mohou povléci karbidem křemíku, zahrnují uhlík a wolfram. Vlákenný materiál může být amorfní, krystalický nebo může být jejich směsí. Krystalický materiál může být jedním krystalem nebo polykrystalický. Příklady vláknitých materiálů obsahujících karbid křemíku jsou karbid křemíku, Si-C-O , Si-C-O-N , Si-C-O-kov , kde se kovová složka může lišit, ale často jde o titan nebo zirkonium nebo hliník. V oboru jsou známy způsoby, které pro výrobu vláken obsahujících karbid křemíku používají organické prekursory, které mohou do vláken zavádět širokou škálu prvků.

Kromě toho mohou keramické kompozity vyztužené

souvislým vláknem obsahovat kompozit křemík-karbid křemíku nebo kompozit karbid křemíku-karbid křemíku s vlákny obsahujícími uhlík nebo křemík nebo vlákny obsahujícími uhlík a křemík s nebo bez potažení těchto vláken. Použitelnými povlaky pro taková vlákna by byly, bez omezení na ně, nitridy, boridy, karbidy, oxidy, silicidy nebo jiné podobné keramické žáruvzdorné materiály. Představiteli keramických karbidových povlaků jsou karbidy boru, chromu, hafnia, niobu, křemíku, tantalu, titanu, vanadu, zirkonia a jejich směsi. Představiteli keramických nitridů použitelných tímto způsobem je nitrid boru, hafnia, niobu, křemíku, tantalu, titanu, vanadu, zirkonia a jejich směsi. Příklady keramických boridů jsou boridy hafnia, niobu, tantalu, titanu, vanadu, zirkonia a jejich směsi. Příklady oxidových povlaků jsou oxidy hliníku, yttria, titanu, zirkonia, berylia, křemíku a prvků vzácných zemin. Tloušťka povlaku může být od asi 0,1 do asi 4,0 mikrometru. Výhodná tloušťka je asi od 0,3 do 1,0 mikrometru. Některé další příklady povlaků pro vlákna se vybírají ze skupiny obsahující nitrid boru, křemíkem dotovaný nitrid boru, nitrid křemíku, karbid křemíku, uhlík a jejich směsi.

Vláknité materiály mohou mít více než jeden povlak. Dodatečný povlak se může smáčet křemíkem a být silný od asi 50 nanometrů do asi 3 mikrometrů. Představitelem použitelného křemíkem smáčitelného materiálu může být elementární uhlík, karbid kovu, kovový povlak, který následně reaguje s roztaveným křemíkem za vzniku silicidu, nitrid kovu, jako nitrid křemíku a silicid kovu. Elementární uhlík je výhodný a obvykle se nanáší na podkladový povlak ve formě pyrolytického uhlíku. Obvykle je karbidem kovu karbid křemíku, tantalu, titanu nebo wolframu. Nitridem kovu může být nitrid boru, hafnia, niobu, křemíku, tantalu, titanu,

vanadu, zirkonia a jejich směsi. Obvykle je silicidem kovu silicid chromu, molybdenu, tantalu, titanu, wolframu a zirkonia. Kov, který následně reaguje s roztaveným křemíkem za vzniku silicidu musí mít teplotu tání vyšší, než je teplota tání křemíku a výhodně vyšší než asi 1450 °C. Obvykle jsou kov a jeho silicid v tomto způsobu pevnými látkami. Představitely takových kovů jsou chrom, molybden, tantal, titan a wolfram.

Keramické materiály nebo kompozity obsahující křemík se vyrábějí způsoby známými v oboru. Pro objasnění tohoto bodu, kompozity křemík - karbid křemíku se mohou vyrábět infiltračním způsobem v tavenině, jak se popisuje v US patentech č. 5 015 540, 5 330 854 a 5 336 350, zde začleněných odkazem. Nepřetržitě vláknité keramické kompozity obsahující křemík se mohou také vyrábět různými způsoby známými v oboru, jak se zmiňuje US patent č. _____ (číslo 08/777 129), začleněný zde odkazem.

Tento vynález je použitelný na kterýkoli materiál obsahující křemík, který se vystavuje prostředí spalných plynů. Příklady součástek nebo částí používaných v turbínách jsou vložky spalovacího prostoru, lopatky a listy vrtulí, vstřikovací trysky, přechodové kusy, kryty a přizpůsobené keramické lopatky.

Vyžaduje se přidání křemíku nebo sloučenin obsahujících křemík ve formě, která vede k rychlému vypařování křemíku ve formě hydroxidu křemičitého. Pokud nedochází k rychlému vypařování, byly by pro předcházení recesi nebo ztrátě tloušťky vrstvy oxidu křemičitého a podkladového keramického materiálu nebo kompozitu obsahujícího křemík potřebné větší úrovně křemíku než se uvádějí v tabulkách I a II. Sloučeniny

křemíku se mohou přidávat do kapalného paliva jako organické sloučeniny v roztoku nebo jako kal, který se může emulgovat. Příklady organických sloučenin, které se mohou použít pro přidávání do paliva jsou siloxany, jako, bez omezení na ně, oktamethylcyklotetrasiloxan $\{\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8\}$ a hexamethyldisiloxan $\{\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6\}$. Obě tyto sloučeniny jsou nízkoviskózními kapalinami s dobrou stabilitou ve vodních párách ve vzduchu.

Sloučeniny obsahující křemík se také mohou přidat do vzduchu používaného pro spalování. Mohou se přidat za kompresor a téměř před spalovací komoru. Mohou se také přidat přímo do spalných plynů, ale bylo by výhodné je přidat do vzduchu používaného pro spalování, což umožňuje rychlé odpaření. Sloučeniny obsahující křemík mohou být ve formě organických sloučenin, které by se odpařovaly snadno nebo ve formě kalů jemných částecí sloučenin obsahujících křemík, jako například, bez omezení na ně, oxidu křemičitého, křemíku, karbidu křemíku, nitridu křemíku, boridu křemíku a jejich směsí. Kromě toho se sloučenina obsahující křemík vybírá ze souboru obsahujícího siloxany, silany, oxid křemičitý, silikony, karbidy křemíku, nitridy křemíku, oxidy křemíku, křemičitany, písek a jejich směsi. Tetramethylsilan $\{\text{Si}(\text{CH}_3)_4\}$ s teplotou varu $26,5^\circ\text{C}$ se může přidat přímo do zemního plynu jako paliva. Výše zmiňované siloxany, oktamethylcyklotetrasiloxan $\{\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8\}$ a hexamethyldisiloxan $\{\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6\}$ mají vyšší teploty varu než tetramethylsilan, takže se se mohou nastříkovat jako kapaliny do stlačeného vzduchu téměř před premixéry. Způsob by také zahrnoval předmíchané, předem odpařené systémy, kde dochází k předchozímu odpaření paliva a materiálu obsahujícího křemík, poté, před spálením, dochází ke smíchání odpařeného paliva/materiálu obsahujícího křemík se stlačeným vzduchem. Kromě toho se může přímo do proudu

vzduchu před spalovací komoru nastříknout koloidní oxid křemičitý ve vodě. Koloidní oxid křemičitý je v dispersi přítomný v množství až do 60 % hmotnostních a výhodně asi 40 % hmotnostních.

Křemík zavedený do spalných plynů vychází z turbíny nebo jiného prostředí spalných plynů ve formě čistého oxidu křemičitého nebo jiných sloučenin, které se mohou tvořit reakcemi oxidu křemičitého s jinými nečistotami přítomnými v palivu nebo ve vzduchu. Vysoce čistá kapalná paliva obvykle obsahují několik ppm nečistot. Mnoho kapalných paliv používaných v průmyslových plynových turbínách obsahuje od desítek do několika set ppm nečistot, které nakonec přecházejí do odcházejících spalin. Použitím způsobu podle tohoto vynálezu a nastřikováním křemíku nebo sloučenin obsahujících křemík do spalných plynů by se u vysoce čistých paliv, jaká se používají pro letecké motory, zvýšila úroveň částic ve spalinách a mohla by se nepatrně změnit u nečistých nebo znečištěných paliv používaných v turbínách.

Úroveň křemíku potřebná pro nastřikování nebo vmíchání do spalných plynů je množství tvořící dostatečnou koncentraci hydroxidů křemíku, jako Si(OH)_4 , tak, aby významně snížilo nebo odstranilo termodynamickou sílu pro odpaření vrstvy oxidu křemičitého nanesené na součástkách z keramického materiálu nebo keramického kompozitu obsahujícího křemík. Úrovně křemíku potřebné pro zmírnění nebo zamezení ztráty tloušťky vrstvy oxidu křemičitého a součástky rostou se stechiometrickým poměrem, tlakem a teplotou. Čím vyšší je úroveň vodní páry ve spalných plynech, tím vyšší úroveň křemíku je potřebná pro nastříknutí do spalných plynů. Například výpočítáním poměru vodík/uhlík (H/C) v palivu se může vypočítat úroveň vodní

páry ve spalných plynech a množství křemíku pro převedení na hydroxidy křemíku nebo oxyhydroxidy křemíku. Palivo, zemní plyn s poměrem H/C asi 4,0 by vyžadovalo nástřik vyšší úrovně křemíku ve srovnání s kapalnými palivy s atomovým poměrem H/C od asi 1,7 do asi 2,0. Poměr paliva ke vzduchu asi jedna, což je stechiometrická směs, odpovídá poměru, při němž dochází k hoření bez přebytku vzduchu. Poměr menší než jedna ukazuje na přebytek vzduchu, zatímco poměr větší než jedna ukazuje na nedostatek vzduchu pro spalování. Popsaný způsob se může použít pro poměr vzduchu k palivu jak vyšší než jedna, tak menší než jedna. Tabulka I ukazuje výsledky pro stechiometrický poměr až do jedné za použití úrovně dodávání křemíku za různých provozních podmínek turbíny. Úrovně křemíku se udávají jak pro palivo, tak pro vzduch. Požadované úrovně křemíku ve spalných plynech budou v podstatě podobné úrovním ve vzduchu, protože hmotnostní poměry vzduch/palivo jsou velmi vysoké. Předpokládá se, že úrovně křemíku potřebné pro předcházení recesivní ztrátě dosahují maxima pro stechiometrický poměr asi jedna, ale odborník v oboru je může snadno stanovit vhodnými pokusy. Při vyšších stechiometrických poměrech by měl obsah vodní páry dále klesat, což by vyžadovalo optimalizaci v přidávání křemíku nebo sloučenin křemíku, která má být definována podmínkami testování.

Tabulka I

Úrovně dodávání křemíku potřebné pro zmírnění recesivní ztráty křemíku a keramických materiálů a keramických kompozitů obsahujících křemík za různých provozních podmínek turbíny

Typ paliva	Stechiometrický poměr (Phi)	Hmotnostní poměr vzduch/palivo	Úroveň vody v plynech [% objemová]	Tlak [MPa]	Teplota [°C]	Požadované úrovně křemíku [ppm]	
						ve vzduchu	v palivu
Zemní plyn	0,250	68,7	5,1	1,5	1100	6,5	0,10
	0,250	68,7	5,1	1,5	1200	9,1	0,13
	0,250	68,7	5,1	1,5	1300	12,3	0,18
	0,250	68,7	5,1	1,5	1400	15,9	0,23
	0,325	52,8	6,6	15	1100	8,4	0,16
	0,325	52,8	6,6	15	1200	11,8	0,22
	0,325	52,8	6,6	15	1300	15,8	0,30
	0,325	52,8	6,6	15	1400	20,5	0,38
	0,400	42,9	8,1	15	1100	10,3	0,24
	0,400	42,9	8,1	15	1200	14,4	0,34
	0,400	42,9	8,1	15	1300	19,3	0,45
	0,400	42,9	8,1	15	1400	25,1	0,58
	0,250	48,7	5,1	1	1200	0,6	0,01
	0,250	48,7	5,1	10	1200	6,1	0,09
	0,250	48,7	5,1	20	1200	12,2	0,18
	0,250	48,7	5,1	30	1200	18,3	0,27
Kapalné palivo	0,250	57,1	3,1	15	1100	2,0	0,03
	0,250	57,1	3,1	15	1200	2,7	0,05
	0,250	57,1	3,1	15	1300	3,7	0,06
	0,250	57,1	3,1	15	1400	4,8	0,08
	0,325	44,0	4,0	15	1100	2,5	0,06
	0,325	44,0	4,0	15	1200	3,5	0,08
	0,325	44,0	4,0	15	1300	4,8	0,11
	0,325	44,0	4,0	15	1400	6,2	0,14
	0,400	35,7	4,9	15	1100	3,1	0,09
	0,400	35,7	4,9	15	1200	4,3	0,12
	0,400	35,7	4,9	15	1300	5,8	0,46
	0,400	35,7	4,9	15	1400	7,5	0,21

Výhod v ochraně oxidu křemičitého a keramických materiálů a kompozitů obsahujících křemík lze také dosáhnout za nižších úrovní křemíku, než jsou úrovně ukázané v tabulce I. Někaké zmenšení se vyskytne při úrovních křemíku nižších, než jsou úrovně v tabulce I. Tabulka II ukazuje vliv úrovně křemíku na snížení míry recesivní ztráty. Tabulka II ukazuje, že problému recesivní ztráty se dá teoreticky zcela předcházet. Avšak v praxi 100% snížení recesivní ztráty nelze dosáhnout. Kvůli malé rychlosti odpařování křemíkových aditiv a kvůli odlišným provozním podmínkám turbín, než se uvádějí v tabulkách I a II, mohou být také potřebné vyšší úrovně křemíku, až do činitele od asi 5 do asi 10, než jsou úrovně uvedené v tabulkách I a II.

Tabulka II

Vliv úrovně křemíku ve spalovacím vzduchu na snížení rychlosti povrchové recese v keramických materiálech obsahujících křemík*

Úroveň křemíku ve vzduchu [ppm]	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20
% snížení	0,0	22	45	67	90

* Tlak = 1,5 MPa, $\Phi = 0,325$ (stechiometrický poměr paliva ke vzduchu), teplota = 1200 °C.

Pro další objasnění tohoto vynálezu, aniž by tím byl jakkoli omezen, se uvádějí následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Kus slinutého karbidu křemíku se tepelně zpracoval v prostředí páry při teplotě 1200 °C. Velikost vzorku byla 25,4 mm x 12,7 mm x 2,54 mm a na jednom konci se vyvrtal malý otvor pro zachycení vzorku na platinové lanko. Vzorek se uchovával ve svislé trubicové peci s muflí z oxidu hlinitého. Atmosféra se opatřila proplachováním trubice směsí 90 % páry a 10 % kyslíku. Před zahájením pokusu se zaznamenala hmotnost vzorku. Během expozice se vzorek pravidelně vyjímal z pece a stanovovala se hmotnost. Výsledky pokusu se uvádějí na obrázku 1. Může se pozorovat, že vzorek stále ztrácí hmotnost. Při oxidaci karbidu křemíku vzorek nabývá na hmotnosti. Ztráta hmotnosti je vlivem reakce vrstvy oxidu křemičitého s vodou, což vede ke ztrátě vrstvy. Ztráta hmotnosti vlivem reakce oxidu křemičitého s vodou převažuje nad přírůstkem hmotnosti oxidací.

Příklad 2

Jiný vzorek karbidu křemíku, ve všech ohledech podobný vzorku v příkladu 1, se tepelně zpracoval při stejné teplotě ve stejné atmosféře. Avšak plyn se před stykem se vzorkem nasýtil křemíkem. Nasycení plynu křemíkem se získalo průchodem plynu skrz houbu oxidu křemičitého udržovanou při stejné teplotě jako vzorek. Výsledky vystavení působení páry nasycené křemíkem se uvádějí v tabulce II. Vzorek karbidu křemíku vykazuje stálé nabývání hmotnosti. Nárůst hmotnosti je vlivem oxidace karbidu křemíku.

Tyto příklady ukazují, že nasycení páry křemíkem účinně zabraňuje reakci oxidu křemičitého a vody, která vede ke ztrátě hmoty karbidu křemíku.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob snižování ztráty materiálu vybraného z keramických materiálů obsahujících křemík a keramických kompozitů obsahujících křemík v prostředí spalných plynů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje krok nastříknutí účinného množství křemíku do uvedeného prostředí spalných plynů, kde tímto křemíkem je alespoň jedna látka vybraná z elementárního křemíku, sloučeniny obsahující křemík nebo jejich směsi.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík je vybrán ze skupiny obsahující karbid křemíku, nitrid křemíku, křemík-karbid křemíku, silicid molybdenu nebo jejich směsi.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík je karbid křemíku.

4. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík je nitrid křemíku.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík zahrnuje křemík jako převládající složku.

6. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík je keramický kompozit vyztužený nepřetržitým vláknem.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e

t í m, že vlákno je vybráno ze skupiny zahrnující uhlík, karbid křemíku, materiál obsahující karbid křemíku a jejich směsi.

8. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vlákno má alespoň jeden povlak na svém povrchu.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že povlak je vybrán ze skupiny obsahující nitrid boru, nitrid boru s přídavkem křemíku, nitrid křemíku, karbid křemíku, uhlík a jejich směsi.

10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí spalných plynů obsahuje produkty hoření kapalných paliv, zemního plynu, vodíku nebo uhlí.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že produkty hoření paliv obsahují až do 19 % objemových vodní páry.

12. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se křemík nastříkuje do spalných plynů, spalovacího vzduchu nebo do obou.

13. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sloučenina obsahující křemík je vybrána ze skupiny obsahující siloxany, silany, oxid křemičitý, silikony, karbidy křemíku, nitridy křemíku, oxidy křemíku, křemičitany, písek a jejich směsi.

14. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že křemík nebo sloučenina obsahující křemík se nastříkuje jako pevná látka, kal, kapalina, kapalný roztok,

rozprášený postřík, plynná látka nebo jejich směs.

15. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že účinné množství křemíku je množství křemíku nastříkované do prostředí spalných plynů, které zabraňuje nebo snižuje vypařování vrstvy oxidu křemičitého nanesené na keramický materiál obsahující křemík a keramické kompozity obsahující křemík.

16. Způsob podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že účinné množství je od asi 0,01 do asi 10 ppm hmotnostních spalných plynů.

17. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík nebo keramický kompozit obsahující křemík je vložka spalovacího prostoru, kryt, lopatka, list vrtule, přechodový kus nebo jejich kombinace.

18. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí spalných plynů je v průmyslových pozemních turbínách, leteckých motorech, automobilových motorech nebo výměnících tepla.

19. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík nebo keramický kompozit obsahující křemík má na svém povrchu vrstvu oxidu křemičitého.

20. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí spalných plynů je při teplotě alespoň 500 °C.

21. Způsob podle nároku 20, v y z n a č u j í c í s e t í m, že teplota je nad 1000 °C.

22. Způsob zachování dlouhodobé chemické odolnosti keramických materiálů obsahujících křemík nebo keramických kompozitů obsahujících křemík v prostředích spalných plynů v y z n a č u j í c í s e t í m, že se vmíchají ppm křemíku nebo sloučenin obsahujících křemík do spalných plynů během provozu turbíny nebo výměníku tepla.

23. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík je vybrán ze skupiny obsahující karbid křemíku, nitrid křemíku, křemík-karbid křemíku, silicid molybdenu a jejich směsi.

24. Způsob podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík je karbid křemíku.

25. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický kompozit obsahující křemík je vybrán ze skupiny obsahující karbid křemíku, nitrid křemíku, křemík-karbid křemíku, silicid molybdenu a jejich směsi.

26. Způsob podle nároku 25, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický kompozit obsahující křemík je nepřetržitě vláknitý keramický kompozit.

27. Způsob podle nároku 26, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vlákno je vybráno ze skupiny obsahující uhlík, karbid křemíku, materiál obsahující karbid křemíku a jejich směsi.

28. Způsob podle nároku 26, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vlákno má alespoň jeden povlak na svém povrchu.

29. Způsob podle nároku 28, v y z n a č u j í c í s e t í m, že povlak je vybrán ze skupiny obsahující nitrid boru, křemíkem dotovaný nitrid boru, nitrid křemíku, karbid křemíku, uhlík a jejich směsi.

30. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí spalných plynů obsahuje produkty hoření kapalných paliv nebo zemního plynu.

31. Způsob podle nároku 30, v y z n a č u j í c í s e t í m, že produkty hoření paliva obsahují až do asi 19 % objemových vodní páry.

32. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se křemík nastříkuje do spalných plynů, paliva, spalovacího vzduchu nebo jejich směsí.

33. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sloučenina obsahující křemík je vybrána ze skupiny obsahující siloxany, silany, oxid křemičitý, silikony, karbidy křemíku, nitridy křemíku, oxidy křemíku, křemičitany, písek a jejich směsi.

34. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se křemík nebo sloučenina obsahující křemík míchají jako pevná látka, kal, kapalný roztok, rozprašovaný postřík, plynná látka nebo jejich směs.

35. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e

t í m, že se křemík nebo sloučeniny obsahující křemík míchají v prostředí spalných plynů, k zabránění nebo snížení vypařování vrstvy oxidu křemičitého umístěné na keramickém materiálu obsahujícím křemík nebo na keramických kompozitech obsahujících křemík.

36. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se od asi 0,01 do asi 10,0 ppm hmotnostních křemíku nebo sloučeniny obsahující křemík smíchá se spalnými plyny.

37. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík nebo keramický kompozit obsahující křemík je vložka spalovacího prostoru, kryt, nebo obojí.

38. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí spalných plynů je v průmyslových pozemních turbínách, leteckých motorech, automobilových motorech nebo výměnících tepla.

39. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že keramický materiál obsahující křemík nebo keramický kompozit obsahující křemík má na svém povrchu vrstvu oxidu křemičitého.

40. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředí spalných plynů je při teplotě alespoň 500 °C.

41. Způsob podle nároku 40, v y z n a č u j í c í s e t í m, že teplota je nad 1000 °C.

42. Součástka z keramického materiálu obsahující křemík nebo keramického kompozitu obsahujícího křemík v prostředí spalných plynů o teplotě alespoň 500 °C v y z n a č u j í c í s e t í m, že je opatřen chemicky stabilní vrstvou oxidu křemičitého na povrchu této součástky z keramického materiálu nebo keramického kompozitu obsahujícího křemík.

43. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že siloxan je oktamethylcyklotetrasiloxan, hexamethyldisiloxan nebo jejich směsi.

44. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sloučenina obsahující křemík je nízkoviskózní kapalina.

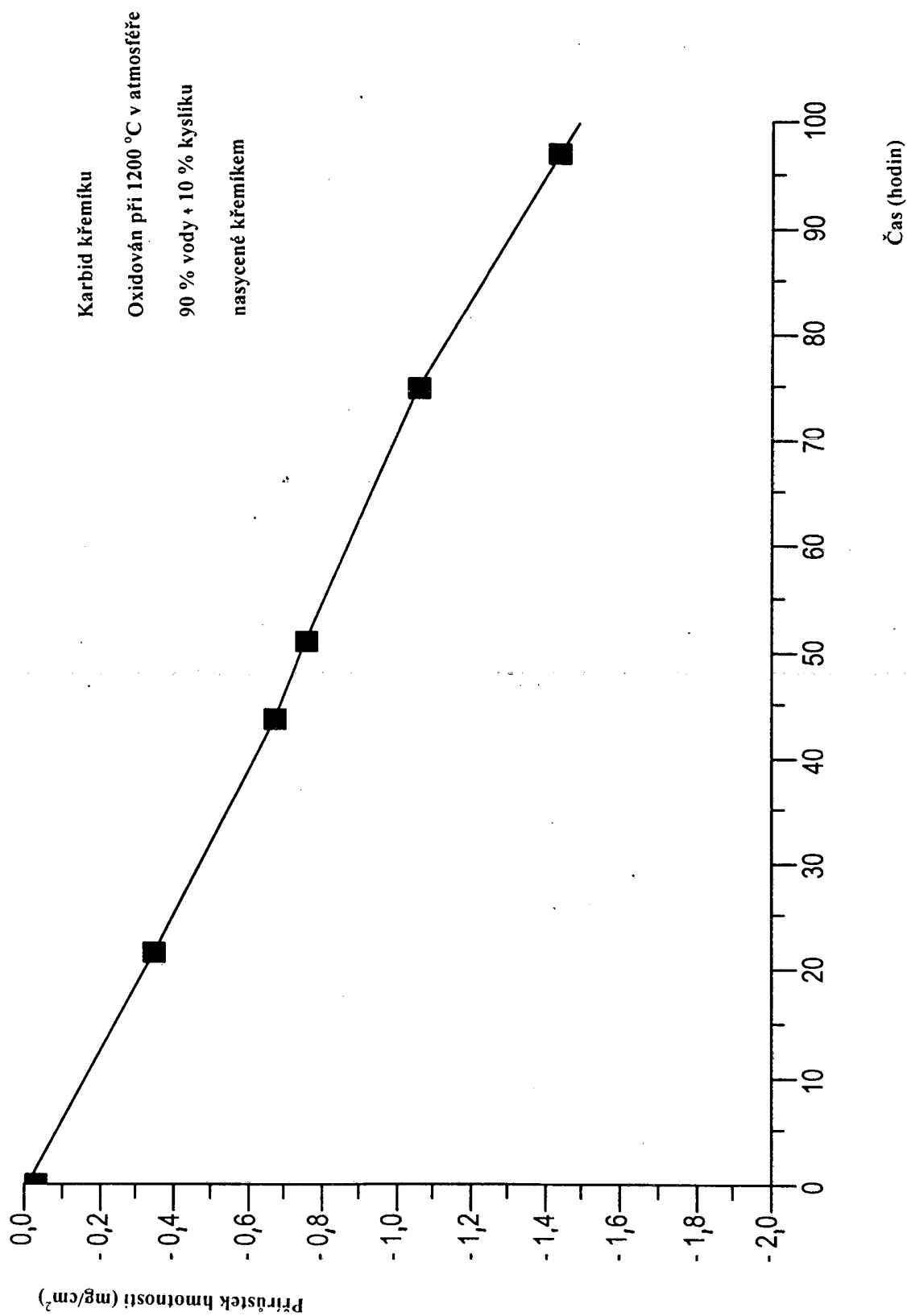
45. Způsob podle nároku 33, v y z n a č u j í c í s e t í m, že siloxan je oktamethylcyklotetrasiloxan, hexamethyldisiloxan nebo jejich směsi.

46. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sloučenina obsahující křemík je nízkoviskózní kapalina.

04.04.00

2000-177

Obr. 1



04.04.00

1000-147

Obr. 2

