(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 309 657 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **88110585.2**

(51) Int. Cl.4: **C23C 4/06**

(22) Anmeldetag: **02.07.88**

(30) Priorität: **08.07.87 DE 3722532**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **05.04.89 Patentblatt 89/14**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **Castolin S.A.**
Postfach 360
CH-1001 Lausanne-St. Sulpice(CH)

(72) Erfinder: **Steine, Hans-Theo**
Rte de la Plaine 15
CH-1022 Chavannes/Lausanne(CH)
Erfinder: **Wasserman, Christofer**
Eden Golf 107
CH-1000 Lausanne 25(CH)

(74) Vertreter: **Hiebsch, Gerhard F., Dipl.-Ing.**
Erzbergerstrasse 5A Postfach 464
D-7700 Singen 1(DE)

(54) Pulverförmiger metallhaltiger Werkstoff und Verfahren zum Herstellen eines Schutzes.

(57) Ein Verfahren zum Herstellen eines korrosionsfesten Schutzes an Flossenwänden und Ueberhitzerrohren in schwefelhaltigen Heißgasen, die bei Oberflächentemperaturen von über 400° C in Verbrennungsanlagen eingesetzt sind, sowie ein dafür geeigneter pulverförmiger Werkstoff sollen es ermöglichen, solche Flossenwände und Ueberhitzerrohre in schwefelhaltigen Heißgasen gut und dauerhaft einsetzbar zu machen.

Hierzu wird zur Bildung einer Schutzschicht -- von bevorzugt 0,2 bis 1,5 mm Dicke -- ein aus dem Schmelzfluß verdüstes Metallpulver bestimmter Zusammensetzung mit einer Oberfläche von mehr als 200 cm^2/g mit einem autogenen Flammspritzbrenner aufgetragen bei einer Gasdurchflußmenge zwischen etwa 1000 bis 3000 NL/h bzw. 1500 bis 2500 NL/h für das Brenngas. Die bevorzugte Zusammensetzung des eingesetzten Metallpulvers weist Cr 15 % bis 35 %, Mn 0,05 % bis 3 %, Mo 0,05 % bis 5,0 %, C 0,1 % bis 3 %, Si 0,1 % bis 3 %, Al 2 % bis 15 % mit einem Rest Fe auf.

EP 0 309 657 A1

Pulverförmiger metallhaltiger Werkstoff und Verfahren zum Herstellen eines Schutzes.

Die Erfindung betrifft einen pulverförmigen Werkstoff sowie ein Verfahren zum Herstellen eines korrosionsfesten Schutzes an Flossenwänden und Ueberhitzerrohren in schwefelhaltigen Heißgasen, die bei Oberflächentemperaturen von über 400 °C in Verbrennungsanlagen eingesetzt sind.

An Flossenwänden, insbesondere von Großfeuerungsanlagen, beispielsweise in thermischen Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen od.dgl., treten in Abhängigkeit von dem eingesetzten flüssigen, gasförmigen oder festen Brennstoff in der Turbulenzzone der Flamme bzw. des Feuerballes starke Korrosionserscheinungen auf.

Die Entstehung dieses Korrosionsangriffes ist auf die oxydierende bzw. reduzierende Flamme und auf die verschiedenen Oxyde von Elementen in den Flammengasen wie z.B. SO_2 oder CO zurückzuführen. Bis heute werden an den stark korrodierten Stellen die Rohre bzw. Teile der Flossenwand herausgeschnitten und durch neue Teile ersetzt. Bei Verwendung von Plasma und Drahtspritzverfahren konnte ein solcher Austausch teilweise bzw. in begrenzten Fällen vermieden werden. Allerdings zeigten diese Beschichtungen unbefriedigend kurze Standzeiten bzw. bei Einsatz einer Haftschicht Abl6seerscheinungen.

Besondere Erschwernisse entstehen durch die Größe der erforderlichen Spritzanlagen und den beim Spritzen auftretenden Geräuschpegel, der ein Arbeiten mit Gehörschutz notwendig macht. Auch die bei diesen Verfahren einzuhaltenden Spritzdistanzen zum Aufbringen einer konstanten Schicht sind beim Arbeiten in Kesselanlagen schwierig einzuhalten.

Gegen den Einsatz an sich bekannter autogener Flammspritzbrenner bestanden in der Fachwelt erhebliche Bedenken, weshalb derartige Geräte auf dem in Rede stehenden Gebiet nicht angewendet wurden.

Angesichts dieser Gegebenheiten hat sich der Erfinder das Ziel gesetzt, das eingangs erwähnte Verfahren unter Meidung der erkannten Mängel zu verbessern sowie einen dafür geeigneten pulverförmigen Werkstoff zu schaffen, der in schwefelhaltigen Heißgasen gut und dauerhaft eingesetzt werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zur Bildung einer Schutzschicht -- von bevorzugt 0,2 bis 1,5 mm Dicke -- ein aus dem Schmelzfluß verdüstes Metallpulver bestimmter Zusammensetzung mit einer Oberfläche von mehr als 200 cm^2 g mit einem autogenen Flammspritzbrenner aufgetragen bei einer Gasdurchflußmenge zwischen etwa 1000 bis 3000 NL h bzw. 1500 bis 2500 NL h für das Brenngas. Hierbei weist die bevorzugte Zusammensetzung des eingesetzten Metallpulvers Cr 15 % bis 35 %, Mn 0,05 % bis 3 %, Mo 0,05 % bis 5,0 %, C 0,1 % bis 3 %, Si 0,1 % bis 3 %, Al 2 % bis 15 % mit einem Rest Fe auf.

Bevorzugte Bereiche sind Cr 20 % bis 30 %, Mn 0,1 % bis 2 %, Mo 0,1 % bis 4 %, C 0,1 % bis 3 %, Si 0,5 % bis 2 %, Al 3 % bis 10 %, Rest Fe.

Die Schicht hat einen gleichmäßigen Aufbau und wird ohne Haftgrund aufgespritzt. Durch die Homogenität und die Zusammensetzung ist eine gute Korrosionsbeständigkeit in schwefelhaltigen Heißgasen mit einem Schwefelgehalt über 0,2 % bis 5 % gegeben.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels sowie anhand der Zeichnung; diese zeigt in

Fig. 1 einen Steilrohrkessel im Querschnitt;

Fig. 2 eine schematisierte Wiedergabe des Steilrohrkessels.

Ein Steilrohrkessel 10 für Kohlefeuerung weist über einem Entascher 12 einen Feuerraum 14 mit Brenner 15 und eine Vielzahl von Wasserrohren 16 an den Kesselwänden 17 auf. Mit 18 sind Schottenüberhitzer unterhalb einer Kesseltrommel 20 bezeichnet, mit 22 Berührungsüberhitzer und mit 24 Speisewasservorwärmer oder Ekonomiser. Zwischen den Speisewasservorwärmern 24 -- in welchen mit den Abgasen der Kesselanlage das Speisewasser unter Einsparung von Brennstoff und Verringerung der Wärmespannungen im Kessel vorgewärmt wird -- sind an der rechten Flanke der Fig. 1 Luftvorwärmer 26 angeordnet. In jenen Ueberhitzern 18, 22 wird Sattdampf ohne Drucksteigerung auf eine höhere Temperatur gebracht, d.h. überhitzt.

Die Fig. 2 zeigt typische Belastungszonen für Korrosion (Index k) und Erosion (Index a). Korrosionen sind vornehmlich am Brenner 15_k, an der Kesselwand 17_k und an den Schottenüberhitzern 18_k zu finden, die Erosionser scheinungen hingegen unterhalb des Feuerraums 14 bei 13_a, an der Kesselwand bei 17_a, am Rußbläser 19_a des Schottenüberhitzers 18, an den in Strömungsrichtung x ersten Berührungsüberhitzern 22_a sowie am Vorwärmer 24_a. Zudem gibt es Erosionen an einer oberen Zugangsöffnung 30_a.

Die Temperaturen in dem korrosions- und oxidationsbelasteten Feuerraum liegen etwa zwischen 1000 ° und 1200 ° C (Zone A), in Zone B bei etwa 700 ° C sowie im Bereich der Vorwärmer 24, 26 bei etwa 400 ° C (Zone C).

Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Werkstoffe werden auf Flossenwände und Ueberhitzer-

rohre auf dem Wege des thermischen Spritzens aufgetragen, die bei Oberflächentemperaturen von weit mehr als 400 ° C eingesetzt sind.

Ansprüche

Verfahren zum Herstellen eines korrosionsfesten Schutzes an Flossenwänden und Ueberhitzerrohren in schwefelhaltigen Heißgasen, die bei Oberflächentemperaturen von über 400 ° C in Verbrennungsanlagen eingesetzt sind,
dadurch gekennzeichnet,
daß zur Bildung einer Schutzschicht ein aus dem Schmelzfluß verdüstes Metallpulver mit einer Oberfläche von mehr als 200 cm^2/g und der folgenden Zusammensetzung

Cr 15,0 % bis 35,0 %,
Mn 0,05 % bis 3 %,
Mo 0,05 % bis 5 %,
C 0,1 % bis 3 %,
Si 0,1 % bis 3 %,
Al 2,0 % bis 15 %,
Rest Fe

mit einem autogenen Flammspritzbrenner aufgetragen wird bei einer Gasdurchflußmenge zwischen etwa 1000 bis 3000 NL/h für das Brenngas.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch das Auftragen eines Metallpulvers der folgenden Zusammensetzung:

Cr 20,0 % bis 30,0 %
Mn 0,1 % bis 2 %,
Mo 0,1 % bis 4 %,
C 0,1 % bis 2,9 %,
Si 0,5 % bis 2 %
Al 3 % bis 10 %,
Rest Fe,

das mit einem autogenen Flammspritzbrenner aufgetragen wird bei einer Gasdurchflußmenge zwischen etwa 1000 bis 3000 NL/h für das Brenngas.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen autogenen Flammspritzbrenner mit 1500 bis 2500 NL/h.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulvermenge von 3 bis 10 kg/h, bevorzugt 4 bis 8 kg/h, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Spritzdistanz von 150 bis 200 ± 50 mm.

6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht bis zu einer Dicke von 0,2 bis 1,5 mm aufgetragen wird.

7. Werkstoff zur Durchführung des Verfahrens nach wenigstens einem der voraufgehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung des pulverförmigen Werkstoffes:

Cr 15,0 % bis 35,0 %, bevorzugt 20 bis 30 %,
Mn 0,05 % bis 3 %, bevorzugt 0,1 % bis 2 %,
Mo 0,05 % bis 5 %, bevorzugt 0,1 % bis 4 %,
C 0,1 % bis 3 %, bevorzugt 0,1 % bis 2,9 %,
Si 0,1 % bis 3 %, bevorzugt 0,5 % bis 2 %,
Al 2,0 % bis 15 %, bevorzugt 3 % bis 10 %,
Rest Fe.

8. Werkstoff nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch eine asphärische Kornform.

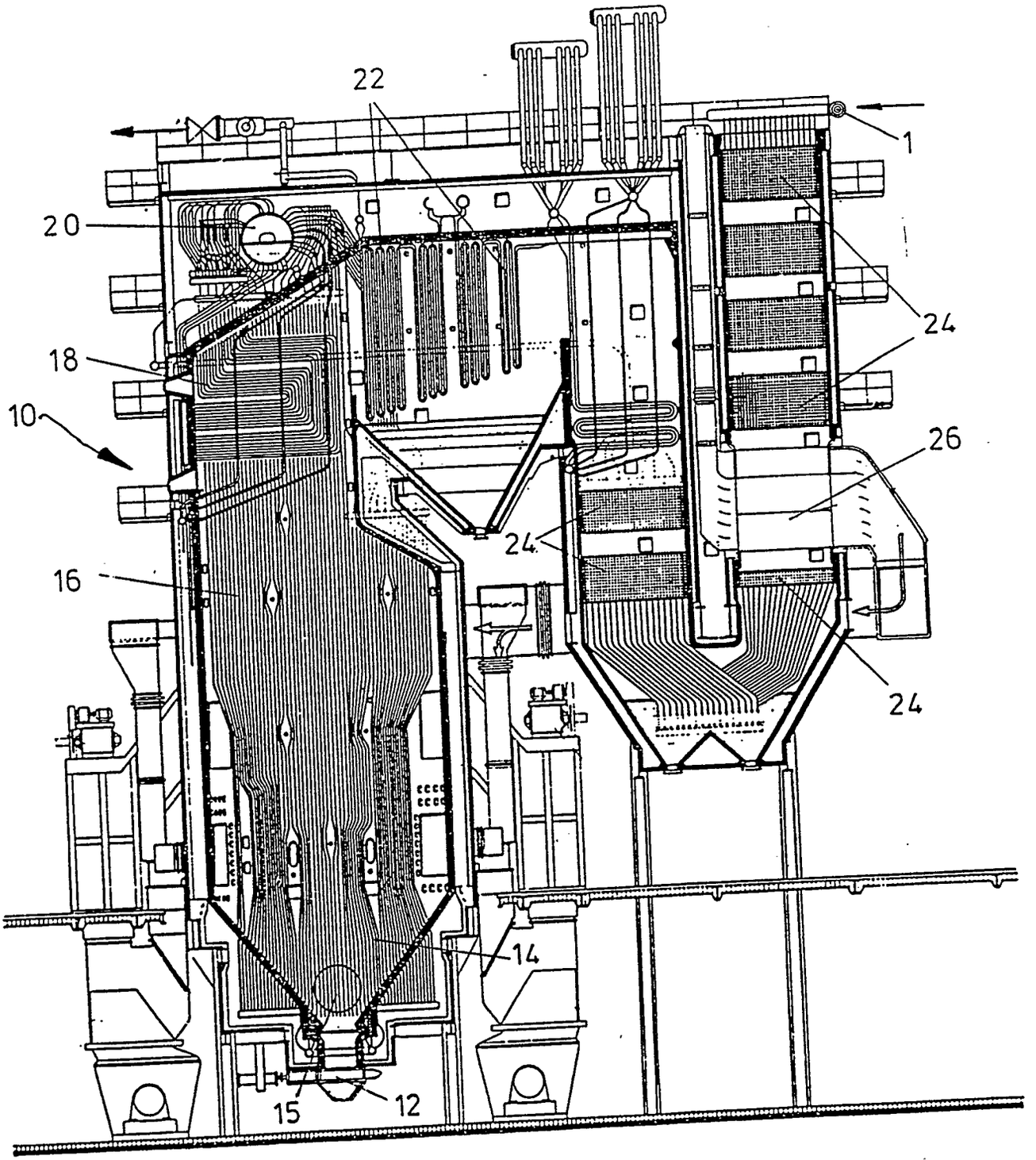

Fig.1

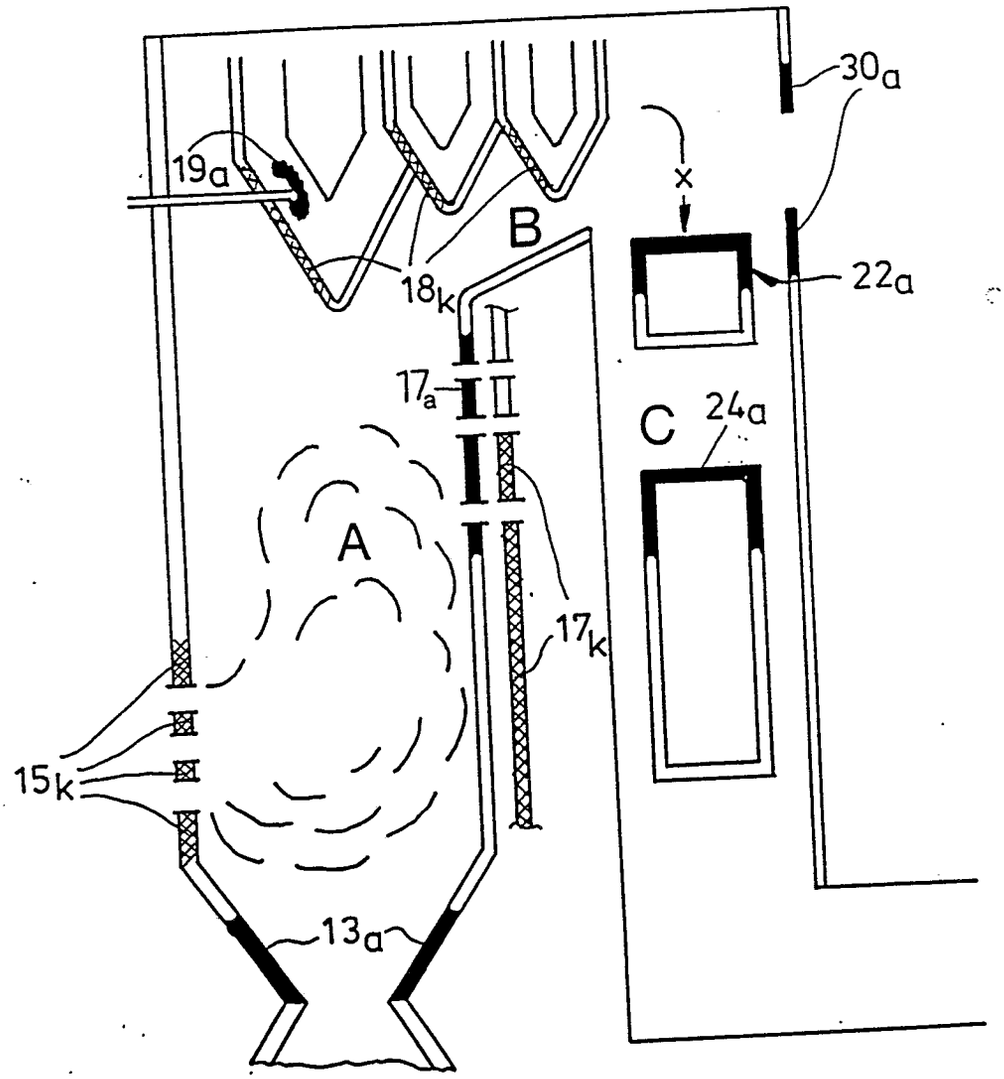

Fig.2

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 0585

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	GB-A-2 095 700 (HOWMET TURBINE COMPONENTS CORP.) * Zusammenfassung; Seite 4, Zeile 50 - Seite 5, Zeile 5; Ansprüche 1,20,23,28,55,58 * ---	1-7	C 23 C 4/06
A	EP-A-0 163 020 (METCO INC.) * Seite 2, Zeilen 21-26; Seite 5, Zeilen 27-31; Seite 6, Zeilen 6-12; Beispiele 1-4 * ---	1-5,7	
A	WO-A-8 503 465 (CASTOLIN S.A.) * Zusammenfassung; Seite 2, Zeilen 2-7; Seite 2, Zeilen 12-27 * ---	1,2,7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr. 3 (C-86)[881], 9. Januar 1982; & JP-A-56 127 766 (SHOWA DENKO K.K.) 06-10-1981 * Insgesamt * -----	1,2,7	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)

C 23 C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	30-09-1988	JOFFREAU P.O.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument