

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 672 197 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

31.03.1999 Patentblatt 1999/13

(51) Int Cl.⁶: **C23C 4/04, C23C 4/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP93/01483

(21) Anmeldenummer: **93912953.2**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 94/00616 (06.01.1994 Gazette 1994/02)

(22) Anmeldetag: **11.06.1993**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SCHUTZSCHICHT AUF MIT HEISSEN GASEN, INSBESONDERE RAUCHGASEN BEAUFSCHLAGTEN METALLISCHEN WÄNDEN**

PROCESS FOR PRODUCING A PROTECTIVE COATING ON METAL WALLS SUBJECT TO ATTACK BY HOT GASES, ESPECIALLY FLUE GASES

PROCEDE DE FABRICATION D'UNE COUCHE DE PROTECTION SUR DES PAROIS METALLIQUES SOUMISES A L'INFLUENCE DE GAZ CHAUDS, NOTAMMENT DE GAZ BRULES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **19.06.1992 DE 4220063**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.09.1995 Patentblatt 1995/38

(73) Patentinhaber:

- **Häuser & Co. GmbH**
47137 Duisburg (DE)
- **Thyssen Stahl Aktiengesellschaft**
47166 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:

- **HÄUSER, Bodo**
D-4630 Bochum (DE)

- **HEESEN, Wilhelm**
D-4130 Moers (DE)

- **HERMSEN, Johannes**
D-4100 Duisburg 17 (DE)

(74) Vertreter: **Dahlkamp, Heinrich-Leo, Dipl.-Ing.**
Thyssen Industrie AG
Patentabteilung
Postfach
45117 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 183 638

EP-A- 0 340 791

DE-A- 2 630 507

DE-A- 3 821 658

US-A- 3 911 891

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 672 197 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf mit heißen Gasen, insbesondere Rauchgasen beaufschlagten Wänden aus metallischem Grundwerkstoff, vorzugsweise von Verbrennungsanlagen oder Wärmetauschern, bei dem mit Hilfe eines Plasmaspritzverfahrens auf die zuvor gereinigten, metallischen Wände zur Bildung der Schutzschicht ein Pulver aus metallischen, karbidischen, oxidkeramischen oder silicidischen Werkstoffen oder Mischungen dieser Werkstoffe aufgetragen wird.

[0002] Derartige Schutzschichten sollen z.B. auf Kühlwände von Abhitzeesseln an Stahlkonvertern aufgetragen werden. Diese Wände sind besonders hohen Belastungen ausgesetzt. Auf der einen Seite strömen ca. 1400° - 1800° C heiße, mit Asche und Schlackepartikeln beladene Rauchgase entlang, während auf der anderen Seite Sattedampfdrücke von ca. 20 - 80 bar herrschen. Die sattedampfgeköhlten Rohrwände haben dabei Innendruck-Gradienten von bis zu 2 bar/min.

[0003] Aus der DE 23 55 532 C2 ist ein Verfahren zum Pulverauftragsschweißen von Metallen und Legierungen auf eine durch Sandstrahlen vorbereitete, vorgewärmte Metallunterlage bekannt, bei dem die Metallunterlage zuvor auf mindestens 100 bis etwa 650° C erhitzt wird. Sowohl beim Auftragsschweißen mittels Stabelektrode als auch beim Pulverauftragsschweißen oder Flamspritzen mit nachträglichem Einschmelzen wird beim Aufbringen der Schutzschicht der Grundwerkstoff sehr stark erhitzt, was zu einer unerwünschten Gefügeänderung führt. Insbesondere bei dem Flamspritzen liegt die Einschmelztemperatur in Abhängigkeit von dem verwendeten Spritzpulver zwischen 980 und 1060° C. Bedingt durch die hohe Wärmeeinbringung kommt es außerdem zum Verzug der zu beschichtenden Wände. Beim Einbau dieser Wände kann es dann zu Problemen und zusätzlichen Kosten wegen der Maßungenaugigkeiten kommen. Wenn die Schutzschichten mit diesen bekannten Verfahren nachträglich aufgebracht werden, können die temperaturbedingten Spannungen nicht in Form von Verzug reagieren, sondern führen bei den eingebauten Wandelementen zu Rissen in der Oberfläche, insbesondere im Bereich der Schweißnähte. Beim Auftragsschweißen hat die Schutzschicht eine Dicke von etwa 8 bis 10 mm und beim Flamspritzen von 1 bis 2 mm.

[0004] Aus der DE-AS 26 30 507 ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten auf Werkstücken gegen Heißgaskorrosion und/oder mechanischen Verschleiß bekannt, bei dem mittels Plasmaspritzen im Vakuum ein aus verschiedenen Legierungen bestehendes Beschichtungspulver auf das Werkstück aufgetragen wird. Bei diesem Vakuumspritzverfahren muß mit erheblichem Aufwand in einer von außen nicht zugänglichen Bearbeitungskammer ein Vakuum erzeugt und die Beschichtung durchgeführt werden. Bei größeren, z. B. im Abhitzeessel eingebauten

Wänden ist dies nicht möglich.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Verfahren vorzuschlagen, bei dem diese Probleme nicht auftreten und insbesondere der Verzug der Werkstücke und rißbildende Spannungen im Grundwerkstoff vermieden werden.

[0006] Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist im Kennzeichen des Anspruchs 1 wiedergegeben. Die Unteransprüche 2 bis 8 enthalten sinnvolle ergänzende Verfahrensschritte.

[0007] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vor dem Auftragen des Pulvers mit dem atmosphärischen Plasmaspritzverfahren nicht nur die Oberfläche der Wände aufgeraut, sondern auch der Grundwerkstoff der Wände in der Weise mit hochreinem Edelmetall aktiviert, daß Störungen im metallischen Gitter erzeugt werden, wodurch die Adhäsionskräfte erhöht werden. Unmittelbar anschließend, bevor diese Störungen im Gitter wieder aufgehoben sind, wird dann unter atmosphärischen Bedingungen nach dem Plasmaspritzverfahren das Pulver auf die Wände aufgetragen, deren Oberfläche dabei etwa Raumtemperatur behält.

[0008] Die Zusammensetzung des Pulvers wird in Abhängigkeit von dem vorhandenen Grundwerkstoff und den späteren Betriebsbedingungen, insbesondere den vorgegebenen Temperaturbereichen, bestimmt. Erfindungsgemäß sollen für den Übergangsbereich zwischen Grundwerkstoff und aufgetragener Schicht im nichtbeanspruchten Zustand, d.h. bei Raumtemperatur, Zugspannungen zwischen 50 und 800 N/mm², vorzugsweise zwischen 500 und 800 N/mm² vorliegen, die in dem vorgegebenen beanspruchten Temperaturbereich im wesentlichen auf 0 abgebaut sind oder geringe Druckspannungen aufweisen. Diese Spannungszustände (vgl. beigefügte Figur) werden rechnerisch mit Hilfe der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Grundwerkstoff einerseits und von aus verschiedenen Pulvern hergestellten Probewerkstücken andererseits ermittelt. Eine Überprüfung der rechnerischen Bestimmung kann dann nach DIN 50121 durchgeführt werden.

[0009] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann z.B. auf ebenen oder gebogenen Wänden von Verbrennungsanlagen, Wärmetauschern, insbesondere von Abhitzeesseln an Stahlkonvertern eine wärmeschockunempfindliche und reparaturfreundliche Schutzschicht gegen Heißgaskorrosion und/oder mechanischen Verschleiß erzeugt werden.

[0010] Es hat sich gezeigt, daß eine Endschildtdicke von 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise 0,15 bis 0,25 mm bereits ausreicht, um auch über einen wesentlich längeren Zeitraum als bisher möglich einen nennenswerten Verschleiß zu verhindern. Zur Aufbringung einer derartigen Schutzschicht hat sich vor allem eine 80 KW-Plasmaspritzanlage mit Innenpulverzuführung als besonders geeignet erwiesen. Es wird dabei Pulver mit einer Korngröße von weniger als 75 µm, vorzugsweise 20 bis 40 µm verwendet. Mit diesem Pulver kann insbesondere

eine sehr dünne Schicht aufgebracht werden, die die Bedingung der Wärmeschockunempfindlichkeit und der Beständigkeit gegen Heißgaskorrosion erfüllt, und hohe Eigenspannung, bedingt durch den prozeßbedingten laminaren Schichtaufbau, vermeidet. Die Gesamtschicht wird günstigerweise in mindestens zwei Übergängen hergestellt.

[0011] Vor dem Plasmaspritzen kann die zu behandelnde Oberfläche der Wände mit Edelmetall, vorzugsweise mit hochreinem weißen Edelmetall aufgeraut und aktiviert werden.

[0012] Weiterhin hat es sich als günstig erwiesen, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren die Oberfläche durch den Plasmastrahl und die darin aufgeschmolzenen Pulverpartikel nur auf ca. 40° C maximal 60° C erwärmt wird. Hierdurch kann insbesondere ein Verzug der Wandflächen ausgeschlossen werden.

[0013] Zweckmäßig wird ein eine Ni-Legierung enthaltendes Pulver verwendet.

[0014] Es hat sich gezeigt, daß die atmosphärische Plasmabeschichtung spätestens 45 Min., vorzugsweise spätestens 30 Min. nach der Aktivierung der Oberfläche der Wände durchgeführt werden sollte.

[0015] Schließlich kann die Beanspruchungstemperatur der mit einer Schutzschicht behandelten Wände im Bereich zwischen 300 und 1800° C, vorzugsweise 600 und 1000° C liegen.

[0016] In der beigefügten Figur wird in einem Spannungs-Temperaturdiagramm beispielhaft das Spannungsverhalten in der Übergangszone des Grundwerkstoffes und der aufgetragenen Schutzschicht im Temperaturbereich zwischen 0 und etwa 1200° C dargestellt. Grundlage sind dabei die gemessenen, mittleren linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten der beiden Werkstoffpartner.

Im nichtbeanspruchten Zustand der beschichteten Wandfläche eines Konverter-Abhitzebeckens sind in der Übergangszone zwischen dem Grundwerkstoff und dem Beschichtungswerkstoff Zugspannungen oberhalb 600 N/mm² vorhanden.

[0017] Im Betriebszustand der beschichteten Abhitzebeckens-Wandfläche wird die Spritzschicht plötzlich durch hohe Temperaturen der aus dem Konverter hochspritzenden Stahlschmelze und der heißen Schlacke beaufschlagt. In dem Diagramm ist der Vorgang durch den Spannungsverlauf dargestellt, indem bei ca. 700° C der neutrale Spannungsbereich durchlaufen wird und sich oberhalb 700° C in der Übergangszone Druckspannungen aufbauen, die ein Abplatzen der Schicht oder die Rißbildung in der Schicht verhindern. Durch die üblicherweise wassergekühlten Rohre der Abhitzebeckenswände baut sich nach der Beanspruchung langsam der Zugspannungszustand wieder auf, d.h. in dem Diagramm wird die eingezeichnete Linie des Spannungsverlaufes in umgekehrter Richtung durchfahren. In der Figur ist lediglich ein beispielhafter Spannungsverlauf abhängig von der Temperatur dargestellt. Für andere Beanspruchungsbereiche kann naturgemäß auch der

sogenannte 0-Zustand statt bei 700° C auch bei 400° oder bei 800° C liegen.

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf mit heißen Gasen, insbesondere Rauchgasen beaufschlagten Wänden aus metallischem Grundwerkstoff, vorzugsweise von Verbrennungsanlagen oder Wärmetauschern, bei dem mit Hilfe eines Plasmaspritzverfahrens auf die zuvor gereinigten, metallischen Wände zur Bildung der Schutzschicht ein Pulver aus metallischen, karbidischen, oxidkeramischen oder silicidischen Werkstoffen oder Mischungen dieser Werkstoffe aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß

a) die Oberfläche der Wände mit hochreinem Edelmetall aufgeraut und aktiviert wird und, b) unmittelbar anschließend bei Raumtemperatur und unter atmosphärischen Bedingungen nach dem Plasmaspritzverfahren das Pulver aufgetragen wird, wobei

c) die Zusammensetzung des Pulvers zuvor so gewählt wird, daß die mit Hilfe der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Grundwerkstoff und von aus verschiedenen Pulvern hergestellten Probewerkstücken für den Übergangsbereich zwischen Grundwerkstoff und aufgetragener Schicht ermittelte Spannung als Funktion der Temperatur im nichtbeanspruchten Zustand (bei Raumtemperatur) Zugspannungen zwischen 50 und 800 N/mm², vorzugsweise zwischen 500 und 800 Nmm², ergibt, die in dem vorgesehenen beanspruchten Temperaturbereich von 300 bis 1800°C, vorzugsweise 600 bis 1000°C im wesentlichen auf 0 abgebaut ist oder geringe Druckspannungen aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgetragene Schutzschicht eine Enddicke von 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise 0,15 bis 0,25 mm besitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht mit einer 80 KW-Plasmaspritzanlage mit Innenpulverzuführung aufgetragen wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Pulver mit einer Korngröße von weniger als 75 µm, vorzugsweise 20 bis 40 µm zum Auftragen der Schutzschicht verwendet wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutz-

schicht in mindestens zwei Übergängen hergestellt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Wände durch den Plasmastrahl mit den darin aufgeschmolzenen Pulverpartikeln nur bis auf ca. 45° C, maximal 60° C erwärmt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ni-Legierung enthaltendes Pulver verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die atmosphärische Plasmabeschichtung spätestens 45 Min., vorzugsweise spätestens 30 Min. nach der Aktivierung der Oberfläche der Wände durchgeführt wird.

Claims

1. Process for producing a protective coating on walls made of metallic base material exposed to hot gases, especially flue gases, preferably in combustion plants or heat exchangers, in which a powder of metallic, carbide, oxide ceramic or silicide materials, or any mixtures thereof, is applied onto the previously cleaned metallic walls by means of a plasma jet technique to form the said protective coating, **characterized in that**

- a) the surface of the walls is roughened and activated with high-purity special fused alumina and
- b) immediately afterwards, the powder is applied by the plasma jet technique at ambient temperature and under atmospheric conditions,
- c) the composition of the powder having previously been selected so that the stress as a function of the temperature in the unstressed state (at room temperature) determined, by means of the thermal expansion coefficients of the base material and test pieces made of various powders, for the transition zone between base material and coating applied gives tensile stresses of between 50 and 800 N/mm², preferably between 500 and 800 N/mm², which is reduced to zero or exhibits slight compressive stresses in the specified temperature range of 300 to 1,800 °C, preferably of 600 to 1,000 °C.

2. Process according to claim 1, **characterized in that** the protective coating applied has a final thickness of 0.1 to 0.5 mm, preferably 0.15 to 0.25 mm.

3. Process according to claim 1 or 2, **characterized in that** the protective coating is applied by an 80 KW plasma jet installation with internal powder feeding.

4. Process according to at least one of the claims 1 through 3, **characterized in that** powder having a grain size of less than 75 µm, preferably 20 to 40 µm, is used for applying the protective coating.

5. Process according to at least one of the claims 1 through 4, **characterized in that** the protective coating is applied in at least two passes.

6. Process according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the surface of the walls is only heated to approx. 45 °C, maximum 60 °C, by the plasma jet and the powder particles melted in the same.

7. Process according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** a nickel alloy containing powder is used to produce the protective coating.

8. Process according to claim 1, **characterized in that** atmospheric plasma spraying is carried out not later than 45 minutes, preferably not later than 30 minutes, after activation of the wall surface.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une couche de protection sur des parois métalliques, de préférence d'installations de combustion ou d'échangeurs de chaleur, soumises à l'influence de gaz chauds, notamment de gaz brûlés, une poudre de matériaux à base de métal, de carbure, de céramique oxydée ou de silicium ou de mélanges de ces métaux étant appliquée par un procédé de projection au plasma de protection sur les parois métalliques nettoyées auparavant pour former une couche caractérisé en ce

- a) que la surface des parois est quadrillée et activée au moyen d'un corindon affiné de grande pureté et
- b) qu'immédiatement après, la poudre est appliquée à température ambiante et dans des conditions atmosphériques selon le procédé de projection au plasma,
- c) la composition de la poudre étant choisie au préalable de manière telle que la tension pour la zone de transition entre le matériau de base et la couche appliquée déterminée au moyen des coefficients de dilatation thermique du matériau de base et de pièces d'oeuvre d'essai fa-

briquées à partir de différentes poudres en tant que fonction de la température à l'état non sollicité (à température ambiante) donne des efforts de traction situés entre 50 et 800 N/mm², de préférence entre 500 et 800 N/mm², ladite tension étant pour l'essentiel annulée dans la plage de température sollicitée prévue entre 300 et 1800 °C, de préférence entre 600 et 1000°C, ou ne présentant que de faibles tensions de compression. 5 10

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la couche de protection appliquée a une épaisseur finale de 0,1 à 0,5 mm, de préférence de 0,15 à 0,25 mm. 15
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la couche de protection est appliquée au moyen d'un dispositif de projection au plasma 80 KW avec amenée intérieure de la poudre. 20
4. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la poudre utilisée pour l'application de la couche de protection présente une granulométrie inférieure à 75µm, de préférence de 20 à 40 µm. 25
5. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la couche de protection est réalisée en au moins deux phases. 30
6. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la surface des parois n'est échauffée qu'à env. 45 °C, maximum 60 °C, par le jet de plasma et les particules de poudre fondues dans ledit jet. 35
7. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'une poudre contenant un alliage Ni est utilisée. 40
8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le revêtement atmosphérique au plasma est réalisé 45 minutes au plus tard, de préférence 30 minutes au plus tard, après l'activation de la surface des parois. 45

50

55

