



(11) **EP 1 985 722 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.10.2008 Patentblatt 2008/44

(51) Int Cl.:
C23C 4/06^(2006.01) C23C 4/18^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08004327.6**

(22) Anmeldetag: **08.03.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(30) Priorität: **27.04.2007 DE 102007020420**

(71) Anmelder: **Häuser&Co. GmbH
47137 Duisburg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Häuser, Bodo
44799 Bochum (DE)**
• **Häuser, Hendrik
44799 Bochum (DE)**

(74) Vertreter: **Wettlaufer, Frank et al
Dr. Niemann & Wettlaufer
Patentanwälte
Stockumer Straße 58a
58453 Witten (DE)**

(54) **Plasmaspritzverfahren zur Beschichtung von Überhitzerrohren**

(57) Die Erfindung betrifft ein thermisches Spritzverfahren zum Herstellen einer Schutzschicht auf mit heißen Gasen, insbesondere Rauchgasen beaufschlagten metallischen Wänden, vorzugsweise von Kesselrohren, bei dem ein Pulver auf die metallischen Wände aufgetragen wird.

Um bei geringerer Wärmeeinbringung in den Grundwerkstoff eine geschlossene, in sich eingeschmolzene

Schutzschicht ohne diffusiven Verbund mit dem Grundwerkstoff zu erreichen, wird vorgeschlagen, ein Plasmaspritzverfahren durchzuführen, bei dem als Pulver eine selbstfließende Metalllegierung mit grober Körnung auf die metallischen Wände gespritzt wird, wobei die Schutzschicht nach dem Aufspritzen angeschmolzen wird.

EP 1 985 722 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein thermisches Spritzverfahren zum Herstellen einer Schutzschicht auf mit heißen Gasen, insbesondere Rauchgasen beaufschlagten metallischen Wänden vorzugsweise von Kesselrohren, bei dem ein Pulver auf die zuvor behandelten metallischen Wände zur Bildung der Schutzschicht aufgetragen wird.

[0002] In Kraftwerken, insbesondere in Müllverbrennungsanlagen bzw. deren Überhitzerkesseln herrscht eine sehr aggressive, korrosive Umgebung aufgrund der sehr spezifischen Zusammensetzung des Brennstoffs (Abfall). Die Wände der Kessel, aber auch Rohrbündel bzw. Überhitzerrohrbündel müssen daher insbesondere gegen Varianten der Hochtemperaturkorrosion geschützt werden. Aus einer Vielzahl von Schutzmaßnahmen gegen Hochtemperaturkorrosion und Verschleiß ist zum Beispiel das thermische Spritzen, beispielsweise als Flammsspritzen oder auch als Plasmaspritzverfahren bekannt

[0003] Mittels des Flammsspritzens werden Pulver als Beschichtungswerkstoff auf die zu beschichtenden Werkstoffe, z.B. Stahlwerkstoffe aufgebracht. Hierzu wird das zu beschichtende Werkstück zunächst gereinigt und anschließend mit Korund oder dergleichen gestrahlt. Eine Vorwärmung des Grundwerkstoffs auf eine Temperatur von 150°C bis 250°C vor dem Strahlen ist oft notwendig, wobei die genannte Vorwärmtemperatur insbesondere bei dem Flammsspritzen mit selbstfließenden Pulvern empfohlen wird. Die Beschichtungswerkstoffe weisen einen Schmelzpunkt unterhalb der Schmelztemperatur des zu beschichtenden Werkstoffs auf, und werden nach dem Aufspritzen in den Grundwerkstoff eingeschmolzen. Die Schutzschicht weist vor dem Einschmelzen eine relativ große Schichtdicke von bis zu 2 mm bei relativ hoher Porosität von 15 bis 20 % auf. Diese Faktoren bedingen das Einschmelzen. Das Einschmelzen wird üblicherweise mit einer harten Acetylen-Sauerstoffflamme durchgeführt, so dass die Schutzschicht auf eine Temperatur von bis zu 1200°C erwärmt wird. Durch dieses Einschmelzen nimmt die Schichtdicke um ca. 20 Volumenprozent ab, wobei sich nachteiliger Weise eine Diffusionsschicht bildet, d.h. Elemente der Schutzschicht diffundieren aufgrund der Wärmebelastung in den Grundwerkstoff. Somit wird ein diffusiver Verbund der Schutzschicht mit dem Grundwerkstoff erreicht. Insbesondere bei Warmfesten Stählen wie z.B. aus dem Werkstoff 15Mo3, 13CrMo45 oder 10CrMo910 führt der hohe Wärmeeintrag zu einer nachteiligen Gefügeänderung.

[0004] Bekannt sind aber auch Plasmaspritzverfahren zur Herstellung der Schutzschicht, wie beispielsweise in der DE 42 20 063 C1 offenbart. Das in der DE 42 20 063 C1 offenbarte Verfahren hat sich in der Praxis dahingehend bewährt als der Verzug von Werkstücken und rißbildende Spannungen im Grundwerkstoff vermieden werden.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein thermisches Spritzverfahren der Eingangs genannten

Art mit einfachen Mittel so zu verbessern, dass bei geringerer Wärmeeinbringung in den Grundwerkstoff eine geschlossene, in sich eingeschmolzene Schutzschicht ohne diffusiven Verbund mit dem Grundwerkstoff erreicht wird.

[0006] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Plasmaspritzverfahren gelöst, bei dem als Pulver eine selbstfließende Metalllegierung mit grober Körnung auf die metallischen Wände gespritzt wird, wobei die Schutzschicht nach dem Aufspritzen angeschmolzen wird.

[0007] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Temperatur des Grundwerkstoffs bei dem Plasmaspritzverfahren grundsätzlich nur gering erhöht wird, da der Plasmastrahl selbst den Grundwerkstoff gar nicht erreicht. Die Erfindung geht aber weiter, indem ein grobkörniges Pulver als Beschichtungswerkstoff bzw. Zusatzwerkstoff in dem erfindungsgemäßen Plasmaspritzverfahren eingesetzt wird, wobei anstelle des thermisch hochbelastenden Einschmelzens lediglich ein Anschmelzen der Schutzschicht bei wesentlich geringeren Temperaturen durchgeführt wird und damit erheblich geringere thermische Belastungen in den Grundwerkstoff eingeleitet werden.

[0008] In bevorzugter Ausführung weist das Pulver bzw. die selbstfließende Metalllegierung eine Körnung von 90 bis 180 µm auf, wobei die Schutzschicht nach dem Aufspritzen eine Schichtdicke von 0,2 bis 1 mm vorzugsweise 0,3 bis 0,6 mm hat. Die Porosität der Schutzschicht beträgt vor dem Anschmelzen 0,5 bis 3%.

[0009] In günstiger Ausgestaltung wird als Pulver eine selbstfließende Metalllegierung verwendet, welche zumindest folgende Bestandteile hat: 77,35 Gew.-% Ni; 11,5 Gew.-% Cr; 0,65 Gew.-% C; 2,5 Gew.-% B; 3,75 Gew.-% Si; 4,25 Gew.-% Fe.

[0010] Die Schutzschicht weist nach dem Anschmelzen eine Härte von 48 bis 52 HRC auf.

[0011] In bevorzugter Ausführung wird die selbstfließende Metalllegierung mit einem Plasmaspritzverfahren mit zumindest den folgenden Parametern aufgespritzt:

Als Gas wird vorzugsweise Argon verwendet

Der Gasdruck beträgt vorzugsweise 6,2 bar

Die Spannung beträgt vorzugsweise 38 bis 50V

Als Trägergas wird bevorzugt Argon verwendet

Der Trägergasdruck beträgt vorzugsweise 4,0 bar

Die Förderrate beträgt vorzugsweise 1,35kg/h

Der Spritzabstand beträgt vorzugsweise 100 bis 150 mm

Der Spritzwinkel beträgt vorzugsweise 90°

Die Werkstückbewegung ist insbesondere bei Rohren rotierend

Der Vorschub der Plasmapistole beträgt vorzugsweise 0,5m/min

[0012] Vor dem Aufspritzen des Pulvers wird das Werkstück, vorzugsweise ein Rohr mit Elektroschmelzkorund oder dergleichen gestrahlt. In zweckmäßiger Ausführung wird das Pulver bzw. die selbstfließende Me-

talllegierung vor dem Spritzprozess auf ca. 25°C erwärmt.

[0013] Das Anschmelzen der Schutzschicht nach dem Aufspritzen wird in zweckmäßiger Ausführung mit einer neutralen Flamme (Acetylen/Sauerstoff) durchgeführt, wobei die Schutzschicht im Vergleich zum Einschmelzen auf eine wesentlich geringere Temperatur von ca. 800°C aufgewärmt wird, wodurch vorteilhaft ein diffusiver Verbund der Schutzschicht zum Grundwerkstoff vermieden ist. Damit sind aber auch Gefügeänderungen des Grundwerkstoffs vermieden, weswegen sich das erfindungsgemäße Plasmaspritzverfahren auch bei kritischen Werkstoffen wie z.B. 15Mo3, 10CrMo910 oder 13CrMo45 anwenden lässt. Die angeschmolzene Schutzschicht kühlt sehr schnell ab, was auch die Bildung einer geschlossenen, harten Hülle (Schutzschicht) positiv beeinflusst. Bevorzugt kann das Werkstück bzw. das beschichtete Rohr an Luft abkühlen.

[0014] Das erfindungsgemäße Plasmaspritzverfahren eignet sich insbesondere zur Anwendung an Überhitzerrohren in Müllverbrennungsanlagen, ohne die Anwendung hierauf zu beschränken. Insbesondere in Müllverbrennungsanlagen hat es sich gezeigt, dass reine Spritzschichten als Schutzschichten zwar dem normalen Betrieb gerecht werden; ein erforderlicher Reinigungsprozess (Strahlprozess) führt jedoch häufig zu einer Schädigung, die letztlich den Ausfall der Schutzschicht herbeiführt. Mittels des erfindungsgemäßen Plasmaspritzverfahrens jedoch wird eine kompakte, gasdichte, fest mit dem Grundwerkstoff verbundene Schutzschicht erzeugt, die auch einem Strahlprozess widersteht, da die Diffusionsschicht bzw. eine Gefügeänderung des Grundwerkstoffs vermieden ist.

[0015] Insgesamt beinhaltet das erfindungsgemäße Plasmaspritzverfahren gegenüber den bisher bekannten Verfahren folgende Vorteile:

Es wird eine homogene Schichtstruktur erzeugt;
Gegenüber konventionellen Spritzschichten wird eine doppelte Schichtdicke erreicht
Es wird eine feste, geschlossene und gasdichte Schicht erzeugt;
Keine ausgeprägte Diffusionszone, wobei die Rißgefahr vermieden ist;
Problemzonen wie Rohrbögen und angeschweißte Halterungen sind riss- und verzugsfrei herzustellen;
Der Reinigungsprozess an Überhitzerbündeln mit beschichteten Rohren ist problemlos möglich;

[0016] Bei Biege- und Zugversuchen hat es sich gezeigt, dass die erfindungsgemäß hergestellte Beschichtung zieharmonikaartig abplatzt. Schliffbilder zeigten nach dem Auftragen der Schutzschicht und dem anschließenden Anschmelzen, dass keine Werkstofftrennungen bzw. Gefügeänderungen im Grundwerkstoff vorhanden waren.

Patentansprüche

1. Thermisches Spritzverfahren zum Herstellen einer Schutzschicht auf mit heißen Gasen, insbesondere Rauchgasen beaufschlagten metallischen Wänden, vorzugsweise von Kesselrohren, bei dem ein Pulver auf die metallischen Wände aufgetragen wird, **gekennzeichnet durch** ein Plasmaspritzverfahren, bei dem als Pulver eine selbstfließende Metalllegierung mit grober Körnung auf die metallischen Wände gespritzt wird, wobei die Schutzschicht nach dem Aufspritzen angeschmolzen wird.
2. Thermisches Spritzverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die selbstfließende Metalllegierung eine Körnung von 90 bis 180 µm aufweist.
3. Thermisches Spritzverfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht nach dem Aufspritzen eine Schichtdicke von 0,2 bis 1 mm, vorzugsweise 0,3 bis 0,6 mm aufweist.
4. Thermisches Spritzverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht vor dem Anschmelzen eine Porosität von 0,5 bis 3 % aufweist.
5. Thermisches Spritzverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Pulver eine selbstfließende Metalllegierung mit zumindest folgenden Bestandteilen: 77,35 Gew.-% Ni; 11,5 Gew.-% Cr; 0,65 Gew.-% C; 2,5 Gew.-% B; 3,75 Gew.-% Si; 4,25 Gew.-% Fe verwendet wird.
6. Thermisches Spritzverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht nach dem Anschmelzen eine Härte von 48 bis 52 HRC aufweist.
7. Thermisches Spritzverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulver vor dem Aufspritzen auf eine Temperatur von ca. 25°C erwärmt wird.
8. Thermisches Spritzverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Anschmelzen mit einer neutralen Flamme durchgeführt wird.
9. Verwendung eines Pulvers aus einer selbstfließenden Metalllegierung mit grober Körnung für ein thermisches Spritzverfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf mit heißen Gasen, insbesondere Rauchgasen beaufschlagten metallischen Wänden, vorzugsweise von Kesselrohren insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die

Schutzschicht nach dem Aufspritzen im Plasmaspritzverfahren angeschmolzen wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4220063 C1 [0004] [0004]