



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **265 914 A1**4(51) C 22 F 1/18
C 21 D 1/773**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 22 F / 308 817 7	(22)	09.11.87	(44)	15.03.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Wärmetechnisches Institut der Glasindustrie Jena, Göschwitzer Straße 22, Jena, 6900, DD
(72)	Beyerlein, Lothar; Haft, Rainer, Dr. rer. nat.; Lösche, Dietrich; Wackernagel, Ronny, DD

(54)	Verfahren zur Wärmebehandlung von durch Plasmaspritzen hergestellten Körpern
------	--

(55) Verfahren, Metall, Wolfram, Molybdän, Plasmaspritzen, Wärmebehandlung, Behandlungsphasen, evakuieren, Inertgas, Glasschmelze, Korrosion

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung von durch Plasmaspritzen hergestellten Körpern aus hochschmelzenden Metallen, z. B. Wolfram, die vorzugsweise in silikatischen Schmelzen zur Anwendung kommen. Erfindungsgemäß erfolgt in einer ersten Behandlungsphase in einem evakuierten Raum die Erwärmung auf 500 K bis 1200 K, vorzugsweise 1000 K, für die Dauer von 3–10 h, wodurch im Gefüge eingelagerter Wasserstoff entfernt wird. Während einer zweiten Phase wird der Körper in einer nichtoxidierenden Atmosphäre für die Dauer von 8–25 h einer Temperatur von mindestens 2200 K ausgesetzt, die 200 K bis 600 K unter dem Schmelzpunkt liegt, um eine Strukturverdichtung zu erreichen. Die Korrosion der Körper in Glasschmelzen wird verringert.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Wärmebehandlung von durch Plasmaspritzen hergestellten Körpern aus hochschmelzenden Metallen, z. B. Wolfram, die vorzugsweise in silikatischen Schmelzen zur Anwendung kommen, **dadurch gekennzeichnet**, daß während einer ersten Behandlungsphase der Körper in einem, auf einen Druck von kleiner 1 000 Pa evakuierten Raum auf eine Temperatur von 500 K bis 1 200 K, vorzugsweise von 1 000 K gebracht und für die Dauer von 3 h bis 10 h gehalten wird, um im Metallgefüge eingelagerten Wasserstoff zu entfernen und daß während einer zweiten Behandlungsphase der Körper in einer nichtoxidierenden Atmosphäre für die Dauer von 8 h bis 25 h einer Temperatur von mindestens 2 200 K ausgesetzt wird, die 200 K bis 600 K unterhalb des Schmelzpunktes des Körperwerkstoffes liegt, wodurch eine Strukturverdichtung erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungsphasen unmittelbar aufeinander folgen, wobei die Temperatur des Körpers der ersten Behandlungsphase auf die Temperatur der zweiten Behandlungsphase erhöht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungsphasen zeitlich getrennt voneinander vorgenommen werden, wobei eine Zwischenabkühlung des Körpers erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Körper nach der zweiten Behandlungsphase bis zu einer Temperatur unterhalb 500 K in der nichtoxidierenden Atmosphäre verbleibt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nichtoxidierende Atmosphäre der zweiten Behandlungsphase ein Unterdruck von kleiner 1 000 Pa ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nichtoxidierende Atmosphäre der zweiten Behandlungsstufe ein Inertgas ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, 3, 4 und 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Begasung des evakuierten Raumes nach der ersten Behandlungsphase mit einem trockenen Inertgas vorgenommen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung von durch Plasmaspritzen hergestellten Körpern aus hochschmelzenden Metallen, z. B. Wolfram, die vorzugsweise in silikatischen Schmelzen zur Anwendung kommen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Glasindustrie werden in vielfältiger Weise hochschmelzende Metalle als Schutzrohr, Rührer, Auskleidung und dergleichen auf Grund ihrer Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen in silikatischen Schmelzen eingesetzt. Während Platinmetalle und ihre Legierungen außerordentlich hohe Kosten verursachen, sind dem Einsatz von Molybdän und Wolfram auf Grund der sich aus den werkstoffspezifischen Eigenschaften ergebenden Bearbeitungsprobleme Grenzen gesetzt.

Um Widerstandsheizelemente nach DD-WP 227 125 für Schmelzöfen oder Auslässe herzustellen, ist es aus DD-WP 227 587 bekannt, für derartige Körper aus hitze- und korrosionsbeständigem Material, vor allem aus Wolfram und Molybdän, das Plasmaspritzen anzuwenden.

Es hat sich gezeigt, daß die so hergestellten Widerstandsheizelemente eine zu geringe Lebensdauer besetzen. Das ist zum einen in der porösen, inhomogenen Struktur und der daraus resultierenden geringen Festigkeit und der großen Oberfläche der Körper begründet. Verstärkte chemische Korrosion, verbunden mit mechanischem Abtrag von Metallteilchen, ist die Folge. Zum anderen muß nach dem Plasmaspritzen ein herstellungsbedingter Restanteil an Metalloxid durch nachträgliches Glühen (Formieren) des Körpers bei 1 100 K bis 1 500 K im trockenen Wasserstoffstrom durch Reduktion beseitigt werden. Der beim Formieren in das Metallgefüge eingedrungene Wasserstoff begünstigt ein spezifisches Korrosionsverhalten als Folge von Redox-Reaktionen zwischen den oxidischen Schmelzbestandteilen und dem Metall.

Das Ergebnis ist der Einbau von Elementen aus der silikatischen Schmelze in das Metallgefüge und die oxidische Auflösung von Metall in der silikatischen Schmelze, was neben der Beeinträchtigung der Lebensdauer derartiger Körper zur Beeinträchtigung der Schmelzenqualität führt.

Bei schmelzflüssig aufgebrachten, z. B. aufgespritzten Metallschichten, ist es bekannt, ihre Oberflächenstruktur zu verbessern. Um die für eine geringere Korrosionsfestigkeit verantwortlichen Mikroporen zu schließen, wird bei dem Verfahren nach DE-AS 1029 212 feinverteilt eine Masse aufgespritzt, deren Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der zu verdichtenden Metallschicht liegt und diese beim Aufspritzen mindestens an der Oberfläche zum Schmelzen bringt.

Für plasmagespritzte Körper aus hochschmelzenden Metallen ist auf Grund deren hohen Schmelzpunkte ein solches Verfahren nicht anwendbar.

Durch Metallspritzen hergestellte raue Überzüge aus Molybdän werden nach dem aus DE-PS 905 807 bekannten Herstellungsverfahren unter Anwendung von mechanischem Druck oder Überschleifen nachträglich geglättet.

Ein nur oberflächliches Glätten vermag die durchgehend poröse Struktur von plasmagespritzten Körpern aus hochschmelzenden Metallen nicht zu verändern und verbessert die erhöhte Korrosionsanfälligkeit dieser Körper nur für kurze Zeit.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die Lebensdauer von plasmagespritzten, zum Einsatz in silikatischen Schmelzen bestimmten Körpern zu erhöhen und Beeinträchtigungen der Schmelzenqualität zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Korrosionsanfälligkeit plasmagespritzter Körper aus hochschmelzenden Metallen, vor allem aus Molybdän oder Wolfram, in silikatischen Schmelzen durch Wärmebehandlung der Körper zu vermindern. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einer ersten Behandlungsphase bei einem Druck von kleiner 1 000 Pa der Körper auf 500 K bis 1 200 K, vorzugsweise 1 000 K, für die Dauer von 3 h bis 10 h erwärmt wird. Während einer zweiten Behandlungsphase wird der Körper in einer nichtoxidierenden Atmosphäre für die Dauer von 8 h bis 25 h einer Temperatur von mindestens 2 200 K ausgesetzt. Die Temperaturobergrenze liegt 200 K bis 600 K unterhalb des Schmelzpunktes des Körperwerkstoffes. Dadurch wird in der ersten Behandlungsphase der im Metallgefüge eingelagerte Wasserstoff entfernt und in der zweiten eine Strukturverdichtung erreicht.

Nach weiteren Merkmalen der Erfindung folgen die Behandlungsphasen unmittelbar aufeinander. Dabei wird die Temperatur der ersten Behandlungsphase auf die der zweiten Behandlungsphase erhöht. Erweist es sich als vorteilhaft, werden die Behandlungsphasen zeitlich getrennt vollzogen und es erfolgt eine Zwischenabkühlung des Körpers. Hierbei wird die Regasung des evakuierten Raumes nach der ersten Behandlungsphase mit einem trockenen Inertgas vorgenommen. Am Ende der zweiten Behandlungsphase verbleibt der Körper bis zu einer Temperatur unterhalb 500 K in der nichtoxidierenden Atmosphäre. Diese nichtoxidierende Atmosphäre der zweiten Behandlungsphase wird ebenfalls durch Evakuieren auf einen Druck kleiner 1 000 Pa erreicht oder ist ein Inertgas.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird am Beispiel der Wärmebehandlung eines durch Plasmaspritzen hergestellten rohrförmigen Durchlasses aus Wolfram erläutert.

Eine effektive Wärmebehandlung dieses rohrförmigen Durchlasses als Voraussetzung für den Einsatz in Kontakt mit einer silikatischen Schmelze, wird in einer universellen Vorrichtung erzielt, in der zuvor auch das Glühen im Wasserstoffgasstrom bei 1 250 K sowie 10 Stunden Dauer durchgeführt wurde.

Im Anschluß an dieses Glühen wird die Vorrichtung evakuiert auf einen Restdruck von 350 Pa.

Abhängig von der Höhe der Temperatur liegt er zwischen 200 und 1 000 Pa und wird aus ökonomischen Gründen nicht niedriger gewählt als erforderlich. Werkstoffabhängig erfolgt die Erwärmung z. B. induktiv auf eine Temperatur zwischen 500 K und 1 200 K, vorzugsweise 1 000 K, für die Dauer von 3 h bis 10 h.

Die Höhe der Temperatur muß einerseits die weitgehende Ablösung des Wasserstoffes aus dem Metallgefüge gewährleisten, andererseits muß ein zu zeitiges Dichteintern des Werkstoffes vermieden werden, was dem vollständigen Entfernen des Wasserstoffes entgegensteht.

Entsprechend der Geometrie und den Abmessungen des rohrförmigen Durchlasses aus Wolfram wird dieser auf 1 250 K für eine Dauer von 10 Stunden gebracht.

Wird die Wärmebehandlung nicht sofort weitergeführt, so erfolgt anschließend an diese erste Behandlungsphase die Begasung des evakuierten Raumes der Vorrichtung durch Einleiten eines trockenen Inertgases, vorzugsweise von Argon, um einer Füllung des Porenraumes durch oxidierende oder anderweitig korrosionsfördernde Gase vorzubeugen. Danach wird die Abkühlung des Durchlaßrohres vorgenommen.

Vorteilhafterweise schließt sich in der universellen Vorrichtung die zweite Behandlungsphase an die erste unmittelbar an.

Der Unterdruck von kleiner 1 000 Pa wird dann aufrechterhalten oder der Raum wird mit einem Inertgas gefüllt.

Eine Inertgasbehandlung bei derartig hohen Temperaturen ist apparativ leichter zu realisieren und daher zumeist ökonomischer.

Die Behandlung im Vakuum ist zu bevorzugen, da sie im Sinne des angestrebten Zieles günstiger ist.

Die Temperatur des zu behandelnden Körpers wird auf mindestens 2 200 K gesteigert, sie wird jedoch um 200 K bis 600 K unter dem Schmelzpunkt des Werkstoffes gewählt. Folgende Temperaturen und Behandlungsdauern haben sich hinsichtlich der erzielten Wirkung und des Aufwandes als günstig erwiesen.

Werkstoff	Temperatur	Dauer
Molybdän	um 2 300 K	10–30 h
Wolfram	3 100–3 300 K	8–25 h

Der rohrförmige Durchlaß wird aus bereits genannten Gründen für die Dauer von 20 Stunden bei einer Temperatur von 3 100 K geölt. Am Ende der Behandlungsphase wird die nichtoxidierende Atmosphäre aufrechterhalten, bis das Durchlaßrohr unter 500 K abgekühlt ist.

Wie metallografische Untersuchungen zeigen, erfolgt bei einer solchen Behandlung eine Strukturänderung des plasmagespritzten Materials, in deren Ergebnis eine derartige Verfestigung und Dichtesteigerung erzielt wird, daß kein Unterschied mehr zu nach den bekannten Verfahren produzierten Metallproben vorliegt; Härte und Festigkeitswerte entsprechen sich weitgehend.

Die nach dem erfindungsgemäßen Wärmebehandlungsverfahren in Glasschmelzen, die frei von leichtreduzierbaren Bestandteilen sind, eingesetzten plasmagespritzten Wolfram- und Molybdänkörper zeigen eine weitaus geringere Korrosion als unbehandelte.

Das Verfahren ist, außer bei Molybdän und Wolfram, auch bei anderen geeigneten hochschmelzenden Metallen anwendbar.