



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 469 096 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.10.2004 Patentblatt 2004/43

(51) Int Cl.7: **C23C 4/02, C23C 4/12,**
C23C 4/18, F23M 5/00

(21) Anmeldenummer: **04460006.2**

(22) Anmeldetag: **09.04.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(72) Erfinder:
• **Grzelka, Ryszard**
40-778 Katowice (PL)
• **Mikos, Michal**
04-643 Warszawa (PL)

(30) Priorität: **18.04.2003 PL 35976403**

(74) Vertreter: **Bogacki, Grzegorz**
Kancelaria Patentowa "PATENTINVENT",
ul. Andrzeja 10/1/4
40-061 Katowice (PL)

(71) Anmelder: **"System" Spolka Akcyjna**
40-181 Katowice (PL)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Antikorrosionsschutzüberzügen für Kühlschirme in Feuerkammern**

(57) Die Erfindung besteht in der Anwendung eines dreiphasigen Verfahrens zur Anfertigung eines zweischichtigen Überzugs auf Röhrenkühlschirme von Feuerkammern. In der ersten Phase wird die Reinigung der Unterlage durchgeführt wobei eine Reinheit Sa 3 und eine Rauigkeit Rz von 35 bis 100 µm erhalten werden.

In der zweiten Phase wird das Verfahren der Plasmaspritzung eines Aluminiumüberzugs durchgeführt, und in der dritten Phase die thermische Widerstandsfähigkeit der fertiggestellten oberen Deckschicht bis zum Erhalten von Al₂O₃ bewerkstelligt.

EP 1 469 096 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das Verfahren der Anfertigung von Antikorrosionsschutzüberzug der Kühlschirme in Feuerkammern.

[0002] Die Einführung neuer Generationen von Staubfeuerkammern ist mit einer radikalen Minderung der Emission von Stickoxid verbunden. Geringe Emission der Stickoxide wird durch die teilweise Reduktion NO_x in Brennern mit niedriger Emission und durch Abstufung der zugeführten Luft zu Staubfeuerung erlangt. Die ungünstige Konsequenz dieser Anordnung ist die Entstehung einer dauerhaften reduzierenden Atmosphäre in den Zonen der Feuerkammerkühlschirme, das die Ursache der beschleunigten Fortschreitung des Korrosionsvorgangs der Kühlschirmrohre, die Störanfälligkeit und das Anstellen des Betriebs von Kesseln bewirken. Die Geschwindigkeit der Korrosion gemessen mit der Geschwindigkeit des Flächenverlustes erreicht beispielsweise den Wert $1\text{mm}/10^5\text{h}$.

[0003] Bisher bekannte Methoden der Verhüttung vor Korrosion der Kühlschirme bestehen auf der Vorbereitung der verbrannten Kohle in der Hinsicht auf Reinheit und Sortiment, am Einspritzen brennbarer Additive zum Abgas, die verhütend vor Bedeckung der Rohre mit Absatz wirken, am Verbessern der Zusammensetzung von Luftbrennstoff zu Verminderung der Verbrennung der Nebenprodukte, am Einführen von schonenden die Kühlschirme vor der reduzierenden Atmosphäre Schutzluftsystem oder auch am Aufspritzen auf die Kühlschirme thermischer Schutzüberzüge vor der Gas und Absatzkorrosion. Solche Bemühungen lösten nur teilweise die Korrosionsprobleme und außerdem waren sie beschränkt durch die ekonomischtechnischen Bedingungen. Das thermische Aufspritzen der Schutzüberzüge fand keine weitere Anwendung wegen der hohen Überzugsmaterialkosten, welche ungefähr 100 USD/kg betragen. Es wurden beispielsweise Überzüge angewendet auf der Basis solcher Elemente wie Chrom, Nickel, Cobalt, Titanium, Wolfram, Vanadium, Yttrium oder Hafnium.

[0004] Bekannt sind auch Vorschläge der Bildung von Aluminiumüberzügen an den Flächen von den in extremalen Bedingungen arbeitenden Einrichtungen. Zum Beispiel ist aus dem amerikanischen Patentgesuch nr 601 416 59 die Methode der Erzeugung Diffusionsaluminiumüberzugs auf einer Unterlage bekannt, beispielsweise auf einem Turbogasmotorteil, welche auf dem Unterbringen der Unterlage in einer entsprechenden Anstreichkammer in einer Inertgas - oder reduzierenden Gasatmosphäre besteht. Diese Methode kann nicht ausgenutzt werden in den Staubfeuerkammern bei großen Ausmaßen der Kühlschirme, wobei sie dem angefertigten Überzug nicht den erfordernten Schutz vor der Hochtemperatur Gaskorrosion garantiert, was in den mit Kohlenstaub beheizten Kesselfeuerungen vorkommt.

[0005] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt

nun in der Schaffung einer Verfahren der Anfertigung des Antikorrosionsschutzüberzugs an den neuen Elementen der Kühlschirme die sich nach dem anmontieren im Kessel direkt im Wirkungsgebiet der mit Kohlenstaub beheizten Feuerung befinden.

[0006] Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung löst diese Aufgabe. Das Wesen das Verfahren gemäß der Erfindung besteht darin daß in der ersten Phase die Strahlungs-Abreibung der Unterlage zu Reinheit Sa 3 und Rauigkeit Rz von 35 bis $100\ \mu\text{m}$ bei Druck der Druckluft von 5 MPa bis 12 MPa durchgeführt wird, in der zweiten Phase im Verfahren des Plasmaspritzens wird Aluminiumpulver mit Reinheit 99,5 Al und Granulation von $40\ \mu\text{m}$ bis $200\ \mu\text{m}$ - verteilhaft $120\ \mu\text{m}$ bei spritzdistanz von 5 mm bis 20 mm - am günstigsten 10 mm angewendet, Spannung U - von 45 bis 70 V - am günstigsten 58 V, Strom I von 350 bis 420 A in der Argon Atmosphäre von 2000 l/h bis 3000 l/h und dem Druck der Plasmagase P - von 1,5 bis 4 MPa - am günstigsten 3 Mpa und in der dritten Phase wird die fertiggestellte obere Deckschicht vor der Gashochtemperatur Korrosion in die Gestalt Aluminiumoxid (Al_2O_3) widerstandsfähig gemacht und das Anregen der Diffusion Al zu Unterlage durch zusätzliche Erhitzung in der Temperatur von 350 bis 650°C innerhalb von 4 bis 8 h durchgeführt.

[0007] So angefertigter antikorrosioneller Überzug der Kühlschirme in mit Kohlenstaub beheizten Feuerkammern erlaubt die Erlangung einer guten Haftfähigkeit zu Unterlage also zu dem Stahlkühlschirm im Kessel, mit einer Bindungskraft Minimum 40 MPa. Dieser Überzug kann eine Dicke von $50\ \mu\text{m}$ bis $400\ \mu\text{m}$ haben und charakterisiert sich durch eine niedrige Porosität. Eine wesentliche Eigenschaft und zugleich Vorteil dieser Methode der Erfindung ist die Anwendung vom billigen Überzugsmaterial wie Aluminium und die Auswahl der entsprechenden Parameter für die dreiphasige Bearbeitung des Plasmaspritzens mit der Erzeugung in der dritten Phase eines zweischichtigen Überzugs deren obere Deckschicht zusätzlich eine Aluminiumschutzfläche bildet in der Gestalt Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit beschützenden hohen antikorrosion Parametern bei extremalen Bedingungen, die in der mit Kohlenstaub beheizten Kesselfeuerung herrschen.

[0008] Beispiel. In der ersten Phase wird die Reinigung der Unterlage, also der Stahlkühlschirmrohre durch die Strahlungs-Abreibung-Bearbeitung zu Reinheit Sa 3 und mittel Rauigkeit Rz $80\ \mu\text{m}$ angewandt. Zu dieser Bearbeitung kann man Schlacke, bruchrauen Gußeisenschrot, bruchraue Stahl, Korund, Elektrokorund mit Körnigkeit 0,9 mm anwenden. Der Druck der Druckluft bei der Strahlungs-Abreibung-Bearbeitung beträgt 10 MPa. In der zweiten Phase im Verfahren der Plasmaspritzung wird Aluminiumpulver mit Reinheit 99,5% Al und Granulation $120\ \mu\text{m}$ angewandt:

- Spritzdistanz L = 10 mm
- Spannung U = 58 V
- Strom I = von 350 bis 480 A

- Argon = 2500 l/h
- Durchflußdruck der Plasmagase P = 3 MPa.

[0009] In der dritten Phase wird die fertiggestellte obere Aluminium Deckschicht vor der Gashochtemperatur Korrosion widerstandsfähig gemacht und zum Erlangen der maximalen Diffusion Al zu Unterlage eine zusätzliche Erhitzung in der Temperatur von 450°C innerhalb 5 Stunden durchgeführt.

5

10

Patentansprüche

1. Das Verfahren der Anfertigung von Antikorrosionsschutzüberzug der die Unterlage bildende Kühlschirme in Feuerkammern, durch Plasmaspritzen dieser Kühlschirme mit Überzugsmaterial, **dadurch gekennzeichnet, daß** in derersten Phase die Strahlungs-Abreibung der Unterlage zu Reinheit Sa 3 und Rauigkeit Rz von 35 bis 100 µm bei Druck der Druckluft von 5 MPa bis 12 Mpa durchgeführt wird, in der zweiten Phase im Verfahren des Plasmaspritzens wird Aluminiumpulver mit Reinheit 99,5 Al und Granulation von 40 µm bis 200 µm - vorteilhaft 120 µm bei Spritzdistanz von 5 mm bis 20 mm - am günstigsten 10 mm angewendet, Spannung U - von 45 bis 70 V - am günstigsten 58 V, Strom I von 350 bis 420 A in der Argon Atmosphäre von 2000 l/h bis 3000 l/h und dem Druck der Plasmagase P - von 1,5 bis 4 MPa - am günstigsten 3 MPa, und in der dritten Phase wird die fertiggestellte obere Deckschicht vor der Gashochtemperatur Korrosion in die Gestalt Aluminiumoxid (Al₂O₃) widerstandsfähig gemacht und das Anregen der Diffusion Al zu der Unterlage wird durch zusätzliche Erhitzung in der Temperatur von 350 bis 650°C innerhalb von 4 bis 8 h durchgeführt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

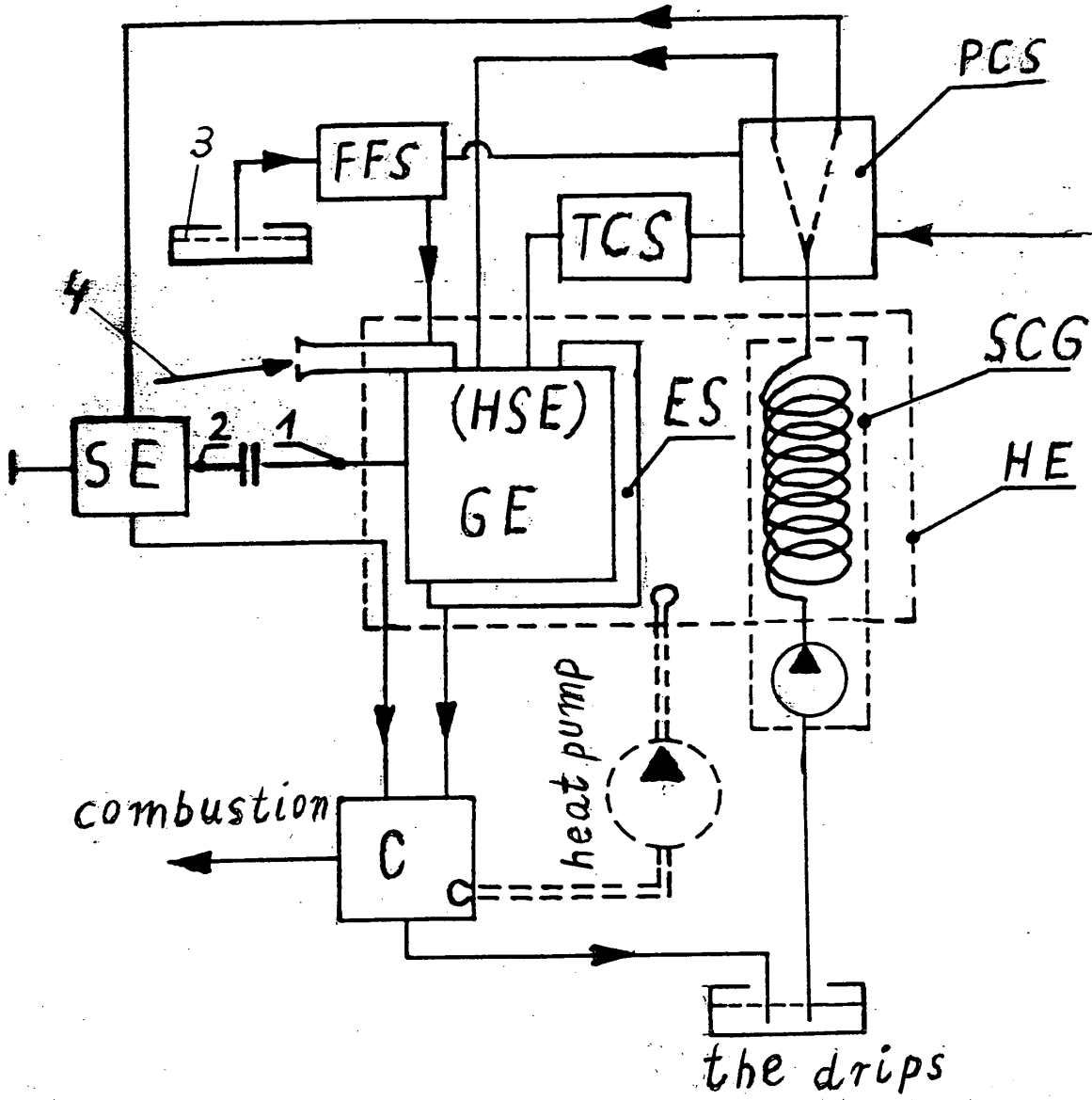


Fig. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 46 0006

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DE 196 03 515 C (CASTOLIN SA) 12. Dezember 1996 (1996-12-12) * Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 10; Beispiele 1-3 *	1	C23C4/02 C23C4/12 C23C4/18 F23M5/00
A	DE 197 04 976 A (SIEMENS AG) 30. Juli 1998 (1998-07-30) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 24 - Zeile 37 *	1	
A	EP 0 913 640 A (BOSCH GMBH ROBERT) 6. Mai 1999 (1999-05-06) * Zusammenfassung * * Absätze [0009], [0015], [0016] *	1	
A	DE 43 25 383 A (LANG JUERGEN DIPL ING ; WESNIGK REINER DIPL ING (DE); SCHERTZ GUNTER D) 26. Januar 1995 (1995-01-26) * das ganze Dokument *	1	
A	US 6 485 792 B1 (GRYLLS RICHARD JOHN ET AL) 26. November 2002 (2002-11-26) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 14 * * Spalte 4, Zeile 24 - Zeile 45 * * Spalte 8, Zeile 27 - Zeile 32; Anspruch 1 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C23C F25M F23M F27D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
München	18. August 2004	Hintermaier, F	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P/04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 46 0006

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-08-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19603515	C	12-12-1996	DE 19603515 C1	12-12-1996
			WO 9728289 A1	07-08-1997
DE 19704976	A	30-07-1998	DE 19704976 A1	30-07-1998
			WO 9834068 A1	06-08-1998
			DE 59802328 D1	17-01-2002
			EP 0960308 A1	01-12-1999
			JP 2001509874 T	24-07-2001
			RU 2178530 C2	20-01-2002
EP 0913640	A	06-05-1999	DE 19748260 A1	12-08-1999
			EP 0913640 A2	06-05-1999
DE 4325383	A	26-01-1995	DE 4325383 A1	26-01-1995
US 6485792	B1	26-11-2002	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82