

# Laserbeschichten – Potenzial und Perspektiven dieser neuen Technologie zum Schutz gegen Abnutzung und Korrosion in Abfall- und Biomasse-Verbrennungsanlagen

Gary R. Heath

1.	Einführung.....	484
1.1.	Unterschiedliche Kesselkonstruktionen und Brennstoffe: unterschiedliche Korrosions- und Abnutzungsverläufe: unterschiedliche Schutzlösungen.....	485
1.2.	Lösungen zur Reduzierung von Kesselverrohrungs-Schwund in der Vergangenheit und Gegenwart .....	487
1.3.	Die technischen Probleme nehmen zu.....	488
1.4.	Ökonomische Faktoren, Einschränkungen und Probleme in Kraftwerken.....	489
2.	Ideale Lösungen.....	489
3.	Neue Verfahren: Verdichtung und Laserbeschichtung.....	490
3.1.	Verdichtung.....	490
3.2.	Das Potenzial der Laserbeschichtung und Anforderungen an industrielle Beschichtungen .....	491
3.3.	Lieferbare Legierungen und optimales Gefüge der Beschichtung .....	492
4.	Praktische Ergebnisse bei der Bearbeitung von laserbeschichteten Rohren .....	492
4.1.	Beschichtungsqualität.....	492
4.2.	Biegefähigkeit .....	493
4.3.	F&E-Biegeprüfverfahren und Qualitätskontrolle der Beschichtung ...	494
4.4.	Veränderung von Eigenschaften beim Biegen.....	495
4.5.	Praktische Ergebnisse und Erfahrungen bei Kesseln .....	496
5.	Schlussfolgerungen .....	497
6.	Literatur .....	498

Die Verringerung der Wandstärke von Kesselrohren durch aggressive Betriebsbedingungen kann zu Rohrbrüchen und außerplanmäßigen Stillständen des Kraftwerks führen. Besonders im Bereich der Verbrennung von Abfall und von vermischten Brennstoffen bei höheren Temperaturen wird zunehmend eine höhere Zuverlässigkeit der Kesselrohre gefordert. Betreiber von Abfallverbrennungsanlagen suchen stets nach wirtschaftlichen Lösungen, die eine längere Lebensdauer von Flossenwand- und Überhitzerkomponenten als das etablierte Auftragschweißverfahren mit Inconel 625 bieten.

Thermische Spritzverfahren haben sich seit 1973 als eine zuverlässige und wirtschaftliche Lösung bewährt. Spritzbeschichtungen sind einfach aufzubringen und weisen eine geringere Dicke auf, außerdem wurde eine breite Palette verschiedener Legierungen und Verfahren entwickelt, um den in Kesselanlagen vorkommenden Korrosions- und Abnutzungserscheinungen in ihrer komplexen Vielfalt optimal begegnen zu können.

In jüngster Zeit wurden neuartige Legierungen entwickelt, die eine bessere Korrosions- und Verschleißbeständigkeit bieten als das altbekannte Inconel 625. Allerdings lassen sich diese Legierungen nicht ohne Weiteres zu Massivschweißdrähten verarbeiten, sie können aber für thermische Spritzverfahren verwendet werden. Mehrere neue Beschichtungen und Beschichtungsverfahren sind in Kesselanlagen Langzeituntersuchungen auf Korrosions- und Verschleißbeständigkeit unterzogen worden. Zu diesen Verfahren gehören zum Beispiel *Verdichtungs-* und *Keramikbeschichtungen* in Verbindung mit *Laserbeschichtungen*.

Diese alternativen Verfahren können in Fachwerkstätten bei neuen Rohren und Paneelen angewendet werden; sie eignen sich für eine große Vielzahl von Rohrdurchmessern und -geometrien. Die Laserbeschichtung wird in den USA schon seit Jahren in kohlebefeierten Kraftwerken zur Bekämpfung von Korrosion an Rohren und Paneelen erfolgreich angewendet; in Europa dagegen hatte das Laserbeschichten von Rohren für Abfallverbrennungsanlagen erst 2015 in Berlin Premiere. Seitdem sind bei der Anpassung der Laserbeschichtungstechnologie an die besonderen Anforderungen der europäischen MVA-Betreiber große Fortschritte erzielt worden. Thema dieser Arbeit sind die Merkmale des Laserbeschichtens und die Fortschritte, die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet erzielt wurden.

## 1. Einführung

Typische Kessel zur Stromerzeugung in Abfallverbrennungsanlagen (MVA) und insbesondere in Abfallheizkraftwerken setzen das Kesselrohrmaterial einer aggressiven Umgebung mit Hochtemperatur-Korrosion und Erosions-Verschleiß aus. Die vielen Formen, Größen, Konstruktionsformen, Hersteller usw. von Kesseln, zusammen mit der Vielzahl an verwendeten Brennstoffen (Kohle, kommunale Abfälle, Biomasse usw.), unterschiedlicher Brennstoffqualität und Betriebssysteme erzeugen einen komplexen Umfang an Korrosions- und Abnutzungsproblemen. Trotzdem kristallisieren sich einige Muster heraus und allgemeine Probleme, die typischerweise auftreten, werden in Bild 1 dargestellt.

## 1.1. Unterschiedliche Kesselkonstruktionen und Brennstoffe: unterschiedliche Korrosions- und Abnutzungsverläufe: unterschiedliche Schutzlösungen

Bei sauber verbrennenden Abfallkesseln (separierter Abfall oder mit Brennstoffen vermischt) können Oxidation und Sulfidierung, in Abhängigkeit von den örtlichen Sauerstoff und Schwefelkonzentrationen [1, 2] zu Problemen führen. Die Verbrennung von Brennstoffen mit hohen Anteilen an Chlor oder Elementen wie Natrium, Kalium, Vanadium usw. kann zu Aschenformung und Salzurückständen führen, die Substanzen mit sehr niedrigem Schmelzpunkt beinhalten. Wenn die Oberflächentemperatur des Metalls diesen Wert übersteigt, können sich außerordentlich ätzende Bedingungen entwickeln, da das geschmolzene Salz den Oxidzunder verschlackt oder das Metall direkt auflöst. Solche Korrosion wird oft in Abfallverbrennungen [3] beobachtet, aber ebenso in Schwarzlaugen-Rückgewinnungskesseln in der Zellstoff- und Papierindustrie [4].

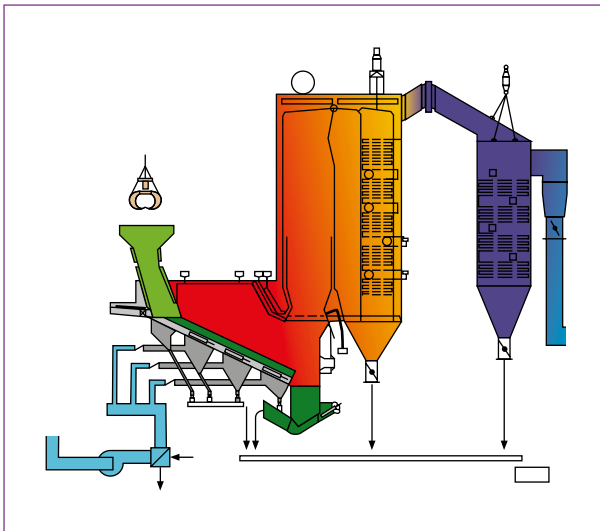


Bild 1:

Schema eines typischen Kessels

Korrosion tritt nicht nur bei hohen Temperaturen auf. Wenn der Kessel nicht betrieben wird, können Säuren aus Abgasen kondensieren (unter etwa 120 °C) und die Kesselrohre direkt angreifen. Zudem können diese Säuren mit den Oberflächenprodukten (Oxiden, Zunder, Schlacken, Beschichtungen usw.) reagieren und Hochtemperatur-Korrosion nach dem Wiedereinfahren der Verbrennung beschleunigen.

Das Hauptproblem ist, dass die Korrosion oder Abnutzung der Kesselverrohrung zu einer Verringerung der Wandstärke der Rohre – eines Druckbehälters – führt. Wenn die Wandstärke der Rohre zu gering wird, bricht das Rohr und der Betreiber muss den Austausch der Rohre durchführen. Die Abnutzungsrate der kritischen Rohre muss beobachtet und teure Betriebsstillstände zur Ersetzung derselben müssen eingeplant werden. Oft stimmen die Abnutzungsrate und damit die Termine für die Ersetzung

nicht mit den Terminen der geplanten Stillstände überein, was große zusätzliche Kosten zur außerplanmäßigen Kesselabschaltung mit sich bringt. Außerdem ist das Herausschneiden und Ersetzen von Kesselrohren eine kostspielige Aufgabe, da es nicht nur zu einem Stillstand der Anlage führt, sondern die Rohre auch herausgeschnitten und neu eingeschweißt, geprüft und druckgetestet werden müssen, bevor die Anlage wieder in Betrieb gehen kann. Da Kosten- und Leistungsdruck für die Kesselbetreiber stetig ansteigen (Bild 2), stellt ein Rohraustausch einen großen Kostenfaktor und einen unerwünschten Wartungsaufwand dar.

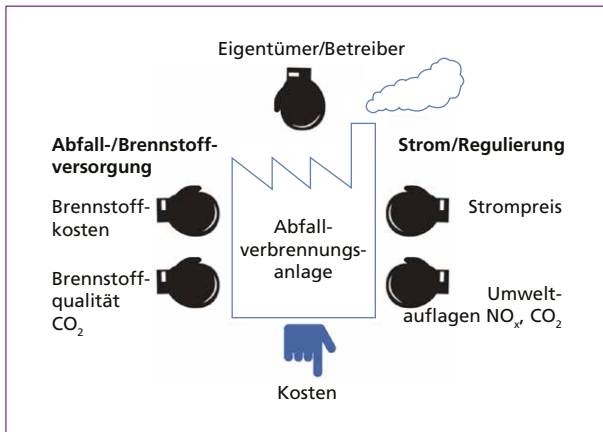


Bild 2:

Schema von typischen Auflagen für Betreiber von Abfallverbrennungsanlagen

Das Abnutzungsprodukt ist vom verwendeten Brennstoff abhängig, ist aber normalerweise ein Nebenprodukt des ursprünglichen Brennstoffes oder wird während des Verbrennungsvorgangs erzeugt. Trotzdem ist das Abnutzungsprodukt normalerweise härter als die Kesselverrohrung, bewegt sich mit hoher Geschwindigkeit im Gasstrom und greift die Verrohrung aus verschiedenen Winkeln an. Bei Biomasse kann der Quarz auch von im Holz gebundener Erde herrühren. Bei Abfall- und Biomassenverbrennung können sich harte Partikel während des Verbrennungsvorgangs formen. Außerdem kann es sich um Oxide aus metallischen Verunreinigungen (z.B. Nägel, Schrauben usw.) handeln.

Der Verschleiß in Kesselrohren ist ein altbekanntes Problem bei mit Kohle betriebenen Kesseln, und im Laufe der Zeit wurden verschiedene Lösungen entwickelt, um diese Rohre zu schützen. Diese Lösungen können auch bei Abfallverbrennungsanlagen eingesetzt werden, bei denen Korrosion die Hauptabnutzungserscheinung ist. Normalerweise beinhaltet eine solche Lösung die Beschichtung der Kesselrohre mit einer dünnen Schicht eines Materials, das wesentlich härter als das relativ weiche Rohrmaterial selbst ist. Es wurden eine Reihe von Beschichtungstechniken und Legierungen entwickelt, abhängig von der Zugänglichkeit der betroffenen Rohre und davon, ob die Rohre neu sind.

Abschließend ist festzuhalten, dass es eine Vielzahl von Anforderungen für den Schutz von Abfallverbrennungsanlagen gibt und die Auswahl nicht nur aufgrund der Kosten oder der Leistung erfolgt, sondern auch auf Basis der Wartungsplanung und der Beschichtungsanforderungen vor Ort, die dem Anlagenbetreiber am meisten entgegenkommt.

## 1.2. Lösungen zur Reduzierung von Kesselverrohrungs-Schwund in der Vergangenheit und Gegenwart

Es gibt verschiedene Ansätze zur Reduzierung des Schwundes bei Rohren auf ein akzeptables Maß [5, 6]. Diese beinhalten Modifizierungen der Konstruktion, der Betriebstemperaturen und des Gasstromes (was die Effizienz des Kessels herabsetzen kann) oder Änderungen des Rohrmaterials (was kostspielig sein kann und wofür normalerweise andere Eigenschaften geopfert werden müssen). Aufgrund der Tatsache, dass Abnutzung durch Korrosion ein die Oberfläche angreifendes Phänomen ist, setzen viele Kesselhersteller auf eine Form von schützender Oberflächenbehandlung oder Beschichtung. Heute ist die bewährte, anerkannte Korrosionsschutzmethode die Laserbeschichtung (normalerweise etwa 2 mm dick) mit einer auf Nickel basierenden komplexen Legierung (normalerweise Inconel 625). Diese Lösung wurde zum Schutz in Hunderten von Kesseln eingesetzt und hat es diesen erlaubt, die Kesselabnutzung verlässlich zu bewältigen. Diese Lösung wird sowohl bei einzelnen Rohren als auch bei größeren Elementen eingesetzt und wird mit spezieller Ausrüstung in Fachwerkstätten durchgeführt. Bei großen Elementen wie zum Beispiel Paneelen kann die Laserbeschichtung auch vor Ort durchgeführt werden, aber nicht bei einzelnen Rohren. Außerdem wird die Laserbeschichtung in Kesseln nicht zum Aufbringen von Legierungen verwendet, die gegen Verschleiß schützen. Aus diesem Grund wurden parallel Spritzbeschichtungen entwickelt, die die inhärenten Nachteile der Schweißüberlagerung kompensieren sollen.

Die bekannten Nachteile der Auftragschweißung mit Inconel 625 sind:

- Inhärente starke Beschichtung, die eine geringe thermische Leitfähigkeit besitzt und eine lange Zeit zur Aufbringung benötigt (wichtig bei Vor-Ort-Arbeiten),
- Inhärent hohe Vermischung mit dem Schichtträgermaterial der Verrohrung (Höchstwert fünf Prozent), was den Korrosionsschutzeffekt durch die Vermischung mit Eisen zur 625-Chemie verringert,
- Es gibt keine zuverlässige Laserbeschichtung, die gleichzeitig vor Verschleiß schützt und gute Korrosionsschutzeigenschaften besitzt,
- Raue unebene Oberflächen, die Korrosion durch erleichterte Ablagerung von Schlacke beschleunigen können oder Stellen mit geringerer Beschichtungsstärke erzeugen, die die Oberflächenenergiebelastung konzentrieren.

Typische Eigenschaften von thermischen Spritzbeschichtungen sind, dass sie dünn (0,3 bis 1,0 mm) und schnell aufzutragen sind, über einzigartige chemische Attribute verfügen und wie Lack auf komplex geformte Teile wie auch abgenutzte Rohre

aufgetragen werden können. In der Vergangenheit wurden thermische Spritzbeschichtungen mit unterschiedlichem Erfolg eingesetzt, da es zu Haftungsproblemen, Porosität oder unzufriedenstellendem Schutz vor Korrosion und Verschleiß kam. Aufgrund dessen kam es zu verstärkter Entwicklung von neuen Beschichtungstechnologien und neuen Beschichtungsmaterialien. Heute haben Spritzbeschichtungen eine wichtige Stellung im Kampf gegen Hochtemperatur-Korrosion und Verschleiß erreicht und sind die bevorzugte Korrosions- und Verschleißschutzlösung bei vielen Kesseln.

Die Hauptvorteile der Beschichtung sind:

- Flexibilität bei der Legierungszusammensetzung, um auch sehr harte, verschleißfeste Legierungen aufzutragen,
- Vielschichtige Strukturen, die optimalen Korrosionsschutz und Verschleißschutzeigenschaften vereinen,
- Einzigartige Mikrostrukturen aufgrund verschiedener Beschichtungsprozesse und einer hohen Rate der Beschichtungsabkühlung (insbesondere beim Laserbeschichten),
- Dünnere Beschichtungen, dadurch bessere Wärmeübertragungsleistung und geringere Kosten pro Quadratmeter,
- Minimale Vermischung der Schichtträger wie normalerweise bei der mechanischen oder Diffusionsverbindung, deshalb minimale Vermischung der Korrosionseigenschaften der Legierung,
- Hohe Auftragsgeschwindigkeit im Vergleich zum Schweißen (benötigte Zeit, um einen Quadratmeter Rohrmaterial zu beschichten),
- Erlaubt es, einzelne Rohre vor Ort zu beschichten und Reparaturen von schon einmal beschichteten Komponenten vor Ort durchzuführen.

Die Spritzprozesse, die beim Kesselschutz verwendet wurden, sind: Flamspritzen (mit Pulver oder Draht/Fülldraht), Lichtbogen-Drahtspritzen, Plasmaspritzen (APS), Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen (HVOF), Spritzschmelzverfahren und schließlich Beschichtungen mit anorganischen, keramischen Verbundstoffen (BTC-Versiegelung). Das Laserbeschichten wird hier auch als thermisches Spritzverfahren behandelt, weil dabei kein elektrischer Lichtbogen zum Einsatz kommt, sondern nur Wärmeenergie.

Heute werden alle diese thermischen Spritzverfahren angewandt, da jeder Prozess und die damit verbundenen optimierten Legierungen eine Erfolgslücke in Sachen Preis, Leistung und Zweckmäßigkeit gefunden hat [7]. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist die Verwendung von pulverförmigem Rohmaterial oder Fülldraht: daraus ergibt sich eine Flexibilität in Bezug auf die Beschichtungschemie, die das Auftragschweißen mit Massivdrähten nicht bietet.

### 1.3. Die technischen Probleme nehmen zu

Die Zunahme der alternativen Energieerzeugung und die Anforderungen an geringere CO<sub>2</sub>-Mengen und allgemein saubere Emissionen in Europa und auch vermehrt in Asien haben zu strengeren Kesselbetriebsauflagen zu Stickstoff-Ausstoß und zur Verwendung

von alternativen Brennstoffen (kommunaler Abfall, Biomasse) in Abfallverbrennungsanlagen geführt. Außerdem haben Anstrengungen zur Reduktion der bereits hohen Kosten der Energieproduktion traditionelle, mit Kohle betriebene Kraftwerke dazu gezwungen, Kohle von geringerer Qualität zu verwenden und diese mit kommunalem Abfall zu mischen. Diese Trends haben zu einem Anstieg der Korrosion und der Abnutzung bei Kesselrohren geführt. Zudem soll die Verbrennungstemperatur möglichst erhöht werden, um den thermischen Wirkungsgrad des Kraftwerks zu verbessern, was wiederum die Korrosion beschleunigt.

## 1.4. Ökonomische Faktoren, Einschränkungen und Probleme in Kraftwerken

Kraftwerksbetreiber stehen trotz fixen Brennstoffpreisen und Preisen des gelieferten Stroms überdies noch unter dem Druck, die wirtschaftlichen Ergebnisse ihrer Kraftwerke (Bild 2) zu verbessern, in dem sie a) ihre Wartungs- und Stillstandskosten reduzieren oder b) mehr Strom mit der gleichen Anlage produzieren (höhere Betriebstemperatur und längere Betriebsbereitschaft). Beschichtungsqualität und -leistung, die Kosten der Beschichtung und die Reduzierung von Stillstandzeiten, werden immer mehr zu kritischen Faktoren in der Wirtschaftlichkeit vieler Kraftwerke.

Die Castolin Eutectic Gruppe hat seit den 1970er Jahren im Bereich der Schutzbeschichtung von Kesselrohren mittels Spritzschmelzverfahren, Flammbeschichtung, Drahtspritzen und Verdichtung [7] umfangreiche Erfahrung gesammelt. In der letzten Zeit wurde hier das Angebot durch die Übernahme der in den Vereinigten Staaten ansässigen Firma WherTec erweitert, die seit 2014 umfangreiche Erfahrung mit der Beschichtung von Kesselrohren mit der Laserbeschichtung unter Verwendung von Inconel 622 in ihrem Werk in Florida gesammelt hat. 2017 hat sie aufgrund des zunehmenden Erfolgs und der Akzeptanz laserbeschichteter Kesselrohre und Paneele einen dritten 10-kW-Laser im Werk installiert. Damit besteht die Möglichkeit, größere Beschichtungsaufträge für Kesselrohre auszuführen, außerdem ist das Laserbeschichtungsverfahren dadurch noch wirtschaftlicher geworden. Dieses Know-how auf dem Gebiet der Laserbeschichtung von Kesselrohren wird systematisch nach Europa und Asien transferiert, wo die Gruppe bereits über Laserbeschichtungsanlagen für andere Anwendungsbereiche verfügt.

## 2. Ideale Lösungen

Im Bereich der Kesselanlagen führt der gegenwärtige Erfolg der Laserbeschichtung über eine Feinabstimmung der Legierungen, des Prozessequipments und der Auftragungsmethoden auf die speziellen Korrosions- und Verschleißbedingungen, wie schematisch in Bild 3 dargestellt. Jedes der drei Elemente ist entscheidend, und wenn sie nicht kontrolliert und optimiert werden, kann dies zu schlechter Beschichtungsleistung im Kessel führen.

Infolgedessen wurden eine Reihe von Materialien und Prozessen entwickelt, die für das Laserbeschichten von Kesselrohren optimal geeignet sind. Trotzdem verlangt der Abfallverbrennungsbereich nach wie vor nach den folgenden Verbesserungen in Technologie und Service, die über die Eigenschaften der standardmäßigen Laserbeschichtungen mit Inconel 625 hinausgehen:

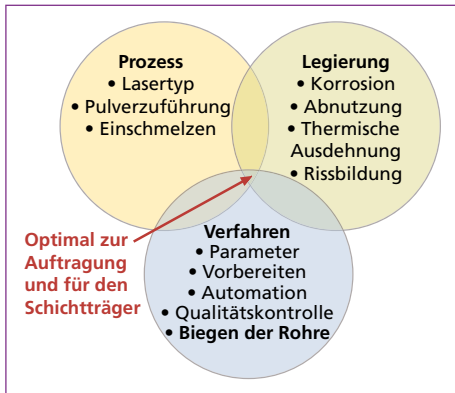


Bild 3: Entwicklungselemente in der Herstellung von optimalen Kesselbeschichtungen

- Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von auf Nickel basierenden Beschichtung bei gleichzeitiger Erhöhung der Härte zur Verschleißbeständigkeit,
- dünnere Beschichtungen zur Reduzierung von Kosten, Gewicht und Wärmeübertragungsverlusten,
- glattere oder behandelte Oberfläche mit verminderter Ablagerung von Asche und Schlacke.

### 3. Neue Verfahren: Verdichtung und Laserbeschichtung

Als Reaktion auf die industriellen Anforderungen und Wünsche der Kraftwerksbetreiber nach besseren Schutzbeschichtungen und geringeren Anlagengesamtkosten wurden neue Legierungen und Prozesse entwickelt.

#### 3.1. Verdichtung

Ein patentiertes Verfahren wurde entwickelt, bei dem die thermische Spritzbeschichtung *verdichtet* wird, was auf sehr wirksame Weise alle Wege abblockt, durch die korrodierende Elemente die Beschichtung durchdringen und das darunter befindliche Trägermaterial der Kesselrohre angreifen könnten. Eine chemische Reaktion zwischen den *Verdichtungskomponenten* und der aufgetragenen Beschichtungslegierung erzeugt diese einzigartige Korrosionsschutz-Barriere. Diese Technik wird hauptsächlich in Kombination mit unseren optimierten Lichtbogenspritzbeschichtungen verwendet, kann aber auch mit Hochgeschwindigkeits-Flammspritzbeschichtungen und Laserbeschichtungen benutzt werden.

Dieses *Verdichtungsverfahren* ist gut zur Beschichtung von Flossenwänden in Abfallverbrennungs- und Biomassekesseln geeignet, wo Korrosion eine wesentliche Rolle spielt. Erst kürzlich wurden dazu Versuche durchgeführt. Dabei wurden diese Spezialbeschichtungen direkt auf die Laserbeschichtungen aufgebracht, um die Antihafteigenschaften der Oberfläche und – durch die niedrigen Abstrahlungswerte dieser keramischen Beschichtungen – auch die Wärmeübertragung zu verbessern.



Die umfangreiche globale Erfahrung auf dem Gebiet der *Verdichtungstechnologien* zur Anwendung bei einer Vielzahl von Kesseln ist innerhalb der Castolin-Eutectic-Gruppe bereits in einem Unternehmen (Monitor Coatings, WherTec) vereint. Diese Führungsposition wurde mit der Übernahme der kanadischen Firma Furnace Minerals Products (FMP) 2017 gefestigt. FMP entwickelt und produziert derartige *Verdichtungs-* und *Keramikbeschichtungen* seit vielen Jahren.

### 3.2. Das Potenzial der Laserbeschichtung und Anforderungen an industrielle Beschichtungen

Dank seiner besonderen Verarbeitungseigenschaften – niedrige Wärmeeinbringung und Flexibilität beim Verbrauchsmaterial (Pulver, Draht, Hybrid usw.) – bietet das Laserbeschichten die besten Voraussetzungen für die im Abschnitt 3 beschriebenen idealen Beschichtungseigenschaften. Die im Vergleich zum herkömmlichen Draht-Auftragschweißen hohe Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit des Laserverfahrens verspricht folgende Vorteile:

- feineres, ungerichtetes und nichtdendritische Gefüge mit besseren mechanischen und Korrosionseigenschaften bei identischen chemischen Eigenschaften,
- geringere Aufmischung und bessere Korrosionsbeständigkeit bei gleichem Verbrauchsmaterial,
- glattere Oberfläche, da hier die für das herkömmliche Auftragschweißen typischen Spritzer und Pendelraupen fehlen.

Der Aufstieg der Hochleistungsdiodenlaser macht die vorher vielversprechende, aber teure Methode der Laserbeschichtung zu einer kostengünstigen Korrosionsschutz-Lösung für große Kesseloberflächen. Diese hochmoderne Technik erlaubt es, eine wirksame Versiegelung von Rohren und Paneelen in unserem Werk vorzunehmen. Inconel-Materialien können in einer Vielzahl an Stärken aufgetragen werden, etwa bis zu 0,7 mm. Diese Technologie konkurriert erfolgreich mit der traditionellen Laserbeschichtungstechnik, erzielt aber bessere Eigenschaften wie geringere Vermischung, eine kleinere Wärmeeinflusszone und eine glattere Beschichtungsfläche.



Bild 4: Laserbeschichtungsarbeiten an Kesselrohr-Paneelen

In der Gruppe werden Laserauftragschweiß-Maschinen verwendet, die mit Diodenlasern bis zu 10 kW gekoppelt werden. Ihre hohe Auftragsgeschwindigkeit und Flexibilität in der Beschichtungsstärke ermöglichen ausgezeichnete Beschichtungen zu attraktiven Preisen auf dem Markt der Kesselbeschichtungen. In den Vereinigten Staaten sind bereits mehrere hundert Quadratmeter unserer laserbeschichteten Rohre in Kesseln montiert (Bild 4).

### 3.3. Lieferbare Legierungen und optimales Gefüge der Beschichtung

Seit den 1970er Jahren gehört die Gruppe zu den führenden Herstellern von selbstfließenden, auf Nickel basierenden Legierungen; außerdem gibt es auch eine patentierte Legierung, die mittels des Spritzschmelzverfahrens und der Lichtbogenspritztechnik aufgebracht werden kann. Die Korrosionsbeständigkeit dieser neuen Legierungen hat sich bereits als deutlich besser erwiesen als die von Inconel 625 (Ergebnisse von Betriebsversuchen an vielen MVA-Kesseln in Frankreich, Österreich und Deutschland). Für jedes Prozess-Legierungs-Paar müssen zuerst die Prozessparameter optimiert werden, um die besten Eigenschaften aus all diesen Beschichtungen auszuwählen. Dadurch, dass beim Laserbeschichten Pulver eingesetzt werden, konnten wir nicht nur Beschichtungen hervorragender Qualität mit herkömmlichen Inconel-Legierungen entwickeln, sondern auch neuartige Legierungen.

Die Herausforderung bestand darin, das vielversprechende Potenzial vom Labor in ein wirtschaftliches, zuverlässiges industrielles Verfahren zu überführen. Diese Entwicklung erfolgte in verschiedenen großen Unternehmen mit den relevanten Legierungen (625, 622, 686) an den wichtigsten Kesselkomponenten.

## 4. Praktische Ergebnisse bei der Bearbeitung von laserbeschichteten Rohren

### 4.1. Beschichtungsqualität

Es liegen umfangreiche Erfahrung mit der Beschichtung großer Paneele (Bild 4) mit Legierungen wie 622 und 625. Bei solchen großen Paneelen muss der Verzug auf ein Minimum begrenzt werden. Die für das Laserverfahren charakteristische niedrige Wärmeeinbringung ist der Schlüssel zu dem Erfolg, der bei der Herstellung rissfreier laserbeschichteter Paneele erzielt werden. Allerdings war eine umfangreiche Optimierung des Verfahrens erforderlich, da es gerade durch die geringe Wärmeeinbringung zum schnellen Aufheizen und Abkühlen und damit bei diesen Legierungen auf Nickelbasis zur Bildung von Heißrissen kommen kann. Beim Biegen der Rohre und Paneele wird ein rasch abgekühltes Gefüge besonders stark beansprucht, und es kommt ganz wesentlich darauf an, eine rissfreie schützende Laserbeschichtung zu erhalten.

Daher wurde eine wissenschaftliche Studie durchgeführt, um zu verstehen, welche Faktoren beim Biegen beschichteter Rohre eine entscheidende Rolle spielen. Vorwärmen, Raupenbreite, Energiezufuhr, innere Abkühlgeschwindigkeit der Rohre, Rohrgeometrie, Beschichtungsstärke, Beschichtungsschemie usw. – all dies kann für die erfolgreiche Realisierung eines optimalen Gefüges und der entsprechenden Leistung der Beschichtung eine Rolle spielen. Diese Variablen wurden auch daraufhin untersucht, ob sie einen Einfluss auf die Biegefähigkeit der Rohre haben.

## 4.2. Biegefähigkeit

Bei der Fertigung von Überhitzerrohren werden die beschichteten Rohre in eine speziell zu dem jeweiligen Kessel passende Schlangenform gebogen (Bild 5). Dazu muss ein langes beschichtetes Rohr in der Regel mehrere Male um 180 Grad gebogen werden.



Bild 5:

Typisches Biegeprofil eines laserbeschichteten Überhitzerrohrs

Dabei kommt es auf der außen liegenden Seite der Biegung (*außen*) zu Zug- und Dehnbeanspruchung, während das Rohr auf der Gegenseite (*innen*) gestaucht wird. Die Beschichtung wird noch stärker beansprucht, und es muss gewährleistet sein, dass die mikrostrukturelle Integrität und die Spezifikationskonformität der Beschichtung erhalten bleiben.

Für die Biegekrümmung gelten in der Regel anerkannte Richtlinien, die sich auf den Außendurchmesser des Rohrs und den Biegeradius zur Längsachse beziehen. Unter Zugrundelegung dieser Richtlinien wurden an laserbeschichteten Rohren mit einem Außendurchmesser (AD) von 37 mm eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Das Rohr war mit der Legierung Inconel 625 sowie 686 in einer Solldicke von 1 mm laserbeschichtet. Das Rohr wurde mit einer Industrie-Biegemaschine um 180 Grad gebogen. Das laserbeschichtete Rohr wurde vorher und nachher mit der Farbeindringprüfung

auf Schäden untersucht: So lassen sich kleinste Fehler (Risse) in der Oberfläche nachweisen (Bild 6). Ein Fehler (Riss) ist an einem pinkfarbenen Fleck zu erkennen. Eine rein weiße Beschichtung zeigt eine fehlerfreie Oberfläche an.



Bild 6: Typische Farbeindringprüfung an gebogenen Rohren in der Produktion

Bild 7 zeigt Abschnitte von der außen liegenden Partie dieses mit 625 beschichteten gebogenen Rohrs. Erkennbar ist die Gleichmäßigkeit der Beschichtung (weiß) mit einer mittleren Dicke von  $980 \mu\text{m}$  plus/minus  $120 \mu\text{m}$  auf der außen liegenden Seite der Oberfläche.



Bild 7: Typische Dicke der Laserbeschichtung (weiß) auf der außen liegenden Seite des Rohrs

Bild 8 zeigt Abschnitte von der innen liegenden Partie dieses mit 625 beschichteten gebogenen Rohrs. Erkennbar ist die Gleichmäßigkeit der Beschichtung (weiß) mit einer mittleren Dicke von  $1.650 \mu\text{m}$  plus/minus  $150 \mu\text{m}$ .

Bei der Entwicklung der derzeit angebotenen Laserbeschichtungen wurden viele Verarbeitungsparameter für das Laserbeschichten in punkto Qualität und Zuverlässigkeit optimiert. Es hat sich gezeigt, dass das Laserbeschichtungsverfahren auf bestimmte Verarbeitungsvariablen sehr empfindlich reagieren kann; dies gilt etwa für das prinzipbedingte schnelle Aufheizen und Abkühlen der Beschichtung. Die unter 4.1. genannten Variablen wurde ebenfalls daraufhin untersucht, ob sie einen Einfluss auf die Biegefähigkeit der Rohre haben.



Bild 8: Typische Dicke der Laserbeschichtung (weiß) auf der innen liegenden Seite des Rohrs

### 4.3. F&E-Biegeprüfverfahren und Qualitätskontrolle der Beschichtung

Es wurde eine Methode gesucht, die schnellere und statistisch genauere Ergebnisse liefert als das Biegen laserbeschichteter Rohre auf einer industriellen Biegemaschine mit anschließender Farbeindringprüfung zur Feststellung von Beschichtungsfehlern. Es wurde ein neues Prüfsystem entwickelt, mit dem der Einfluss der Verarbeitungsparameter beim Laserbeschichten auf die Biegefähigkeit der Rohre untersucht werden kann. Die – hydraulische – Prüfvorrichtung ist in Bild 9 dargestellt.



Bild 9: Biegeprüfapparatur

Ein repräsentatives Rohr wird laserbeschichtet und aus einem Teilstück werden 8 Längsproben vom gesamten Rohrumfang geschnitten (Bild 10). Jeder der so erhaltenen Streifen wird auf den verschiedenen Dornen um 180 Grad gebogen und dann einer Farbeindringprüfung unterzogen, um so festzustellen, ob beim Biegen Schäden (Risse) entstanden sind. Das Biegen erfolgt auf einem Dorn mit vorgegebenem Durchmesser, der sich nach der Dicke des Kesselrohrs und der Beschichtung richtet.



Bild 10: Aus laserbeschichteten Kesselrohren geschnittene Prüfkörper für die Biegeprüfung

Eine Reihe von Dorndurchmessern wurde auch für die vorliegende Arbeit getestet. Es wurde festgehalten, ob die Beschichtung die Biegeprüfungen mit verschiedenen Dorndurchmessern bei verschiedenen Rohrdurchmessern, Wanddicken, Beschichtungsstärken und Legierungen bestand oder nicht. Die Ergebnisse wurden mit den beim Rohrbiegen in der gewerblichen Praxis erhaltenen Resultaten korreliert. Dabei wurde festgestellt, dass es einen kritischen Dorndurchmesser gibt, bei dem die Ergebnisse aus der Praxis voll reproduziert werden. Die Versuche haben auch gezeigt, dass bei Laserbeschichtungen die bekannten, bei Auftragschweißbeschichtungen angewandten Biegeprüfungen nicht streng genug sind, um Schwachstellen zu entdecken, die beim Biegen in der Praxis zutage treten würden.

#### 4.4. Veränderung von Eigenschaften beim Biegen

Die Härte der 3 Zonen der gebogenen Beschichtung wurden im Vickers-Verfahren mit einer Prüfkraft von 1.000 p und mit 5 Eindrücken gemessen, um aussagefähige statistische Werte zu erhalten. Diese sind in Tabelle 1 wiedergegeben und zeigen, dass die Härte der Beschichtung sowohl in den gestauchten als auch in den zugbeanspruchten Zonen deutlich höher ist.

Tabelle 1: Vickershärtemessungen am gebogenen Rohr mit 625-Beschichtung (links) und mit 686-Beschichtung (rechts)

Beschichtung	Zone	Härte (HV1)	Mittelwert	Beschichtung	Zone	Härte (HV1)	Mittelwert
2 (625)	Außen	395,7	384,76	3 (686)	Außen	399,1	375,64
		373,6				362,3	
		377,7				368,2	
		410,7				367,9	
		366,1				380,7	
	Innen	454	451,3		Innen	423,8	430,42
		471,3				415,5	
		439,5				441,6	
		451,2				423,7	
		440,5				447,5	
	Gerade	248	252,06		Gerade	266,9	263,8
		247,4				256,4	
256,5		255,7					
241,4		269,9					
		267				270,1	

Dabei entstehen jedoch keine Schäden. Zudem ist eine solche Härtesteigerung auf der außen liegenden Seite des Biegeprofils gegebenenfalls ein Plus für den Schutz gegen Erosionsverschleiß.

Das Gefüge in den drei Zonen wurde noch auf weitere Veränderungen neben der Härteänderung untersucht. Bild 11 zeigt ausgeschnittene Teilstücke aus diesem mit 625 beschichteten gebogenen Rohr in einer rasterelektronenmikroskopischen BSE (Back Scattered Electron)-Aufnahme; bei einem solchen *Materialkontrastbild* entsteht der Kontrast aufgrund von Unterschieden im Molekulargewicht: Schwere Elemente sorgen für eine starke Rückstreuung, so dass entsprechende Bereiche hell erscheinen, Bereiche mit leichteren Elementen erscheinen hingegen dunkler. Hier ist die gleichmäßige Verteilung der Legierungselemente zu erkennen. Außerdem sieht man die dünne Wärmeeinflusszone und die saubere Grenzschicht zum Schichtträger. Die Beschichtung weist keine auf den Laservorgang zurückzuführenden Fehler wie Porosität, Schlackeneinschlüsse usw. auf. Auf diese Weise wurden die Gefügebilder der zugbeanspruchten, der gestauchten und der unveränderten, nicht gebogenen Beschichtung miteinander verglichen und keine wesentlichen Veränderungen festgestellt; an den stark verformten Strukturen sind keine Fehler aufgetreten.

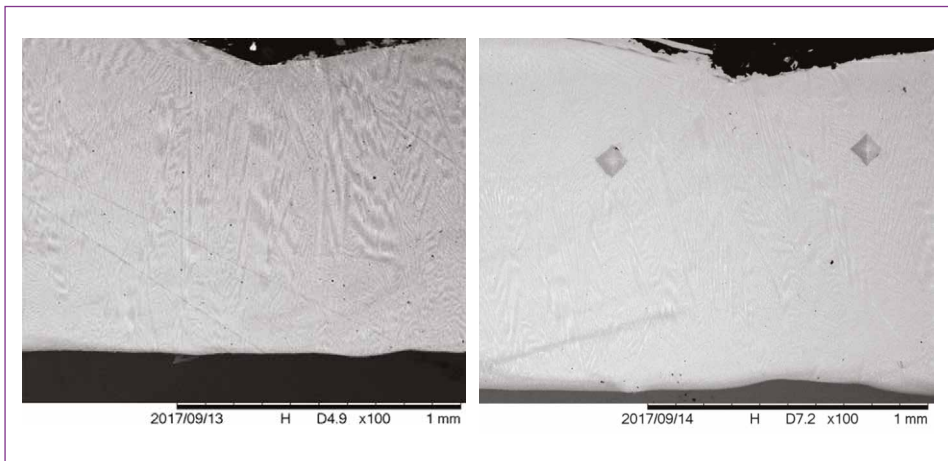


Bild 11: Typisches Gefüge einer Laserbeschichtung (im BSE-Verfahren erstellte REM-Aufnahme), links 626, rechts 686

Die chemische Analyse der Beschichtung lässt aufgrund des Eisengehalts den Schluss zu, dass die Aufmischung unter ein Prozent liegt; bestätigt wird dieser niedrige Wert durch eine anhand der Schnittbilder gemessene Aufmischung von ein Prozent.

#### 4.5. Praktische Ergebnisse und Erfahrungen bei Kesseln

Beim Laserbeschichten wurden zunächst die üblichen Standardlegierungen wie Inconel 622 und 625 eingesetzt wurden.

In vielen Biomasse- und Abfallverbrennungskesseln treten jedoch sowohl Abnutzung durch Korrosion als auch durch Verschleiß auf. Dies ist die schwerwiegendste Form der Abnutzung, da die normalerweise schützend wirkenden Oxid-Nebenprodukte der Korrosion von dem Verschleiß beseitigt werden. Ein italienischer Betreiber von Abfallheizkraftwerken sah sich schweren Korrosionsproblemen gegenüber, als das Unternehmen begann, der Kohle, die in ihren Kesseln verbrannt wurde, etwa zehn Prozent kommunalen Abfall hinzuzufügen. Wie schon an früherer Stelle beschrieben [7], wurde ein Betriebsversuch mit zwei verschiedenen auf Nickel basierenden lichtbogengespritzten Beschichtungen, die vor Ort auf Flossenwände aufgetragen wurden, durchgeführt; darüber hinaus wurden aber auch noch weitere Lösungen gefordert, die die Prüfung einiger neuerer Beschichtungen wie Laserbeschichtungen und Keramikbeschichtungen ermöglichen (Bild 12).

Daher wurden neue laserbeschichtete Prüfpaneele für Versuche installiert. In Europa wurde ein Satz von vier verschiedenen Beschichtungskombinationen hergestellt, die auf Korrosionsbeständigkeit und Ablagerung von Schlacke getestet werden sollen. Die Beschichtungen werden mit den Laserbeschichtungslegierungen 625 und 686 mit und ohne Keramikbeschichtung hergestellt. Diese Versuche sind die modernsten Studien zu Beschichtungsverfahren mit Beschichtung und Hybridkeramik, die in realen Abfallverbrennungsanlagen durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden mit Spannung erwartet.

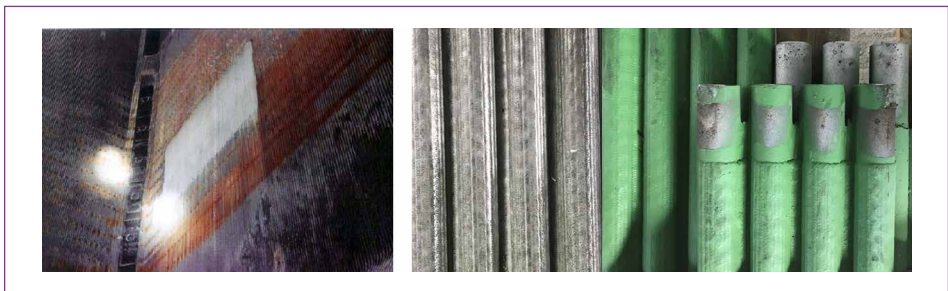


Bild 12: Betriebsversuch mit 625- und 686-Laserbeschichtung (links) und mit den gleichen Legierungen, vor dem Einbau mit einer Keramikbeschichtung versehen (rechts)

## 5. Schlussfolgerungen

- Die Abnahme der Wandstärke von Wärmetauscherrohren in Kesseln ist ein teurer und komplexer Prozess, der die Verfügbarkeit und die Effizienz von modernen MVA-Kraftwerken reduziert und außerplanmäßige Stillstände verursacht. Der Schweregrad hängt vom Typ des Abfalls, den Betriebsbedingungen und der Konstruktion der Kessel ab.
- Die Hauptursache für die Abzehrung von Kesselrohren in MVA ist Korrosion durch Brennstoffe geringer Qualität, unsortierten Brennstoff, hohe Chlor- oder Schwefelgehalte sowie unterstöchiometrischen Betrieb.

- Das Tempo der Abzehrung im Querschnitt wird sich in Zukunft durch einen größeren Bedarf an höheren Verbrennungstemperaturen, kostengünstigeren Brennstoffen (hohe Unreinheiten), vermischten Brennstoffen, längeren Betriebszyklen usw. erhöhen. Außerdem werden Lösungen zum Korrosionsschutz unter schweren Bedingungen effektiver, verlässlicher und kostengünstiger sein müssen. Die heutige Auftragschweißung mit 625 wird nicht die Lösung sein.
- Für eine Reihe von Kesseln gibt es heute langjährige Erfahrungen mit laserbeschichteten Kesselrohren und Paneelen in herkömmlichen mit Kohle befeuerten Kesseln sowie Abfallverbrennungs- und Biomassekesseln, wo diese neuen Schutzbeschichtungen die Lebensdauer von kritischen Kesselrohren in aller Welt erhöhen.
- Es müssen neue Legierungen, Prozesse und Beschichtungen unter dem Druck der Kostenersparnis und Praktikabilität im Werk und vor Ort entwickelt werden. Die neuen Technologien des Laserbeschichtens mit auf Nickel basierenden Legierungen in Kombination mit der Verdichtungstechnologie, hoch chromhaltige Legierungen und die Integrierung von Keramikpartikeln ermöglichen größte Flexibilität.
- In Europa vollzieht sich zurzeit die Transformation des Laserbeschichtens von einer sehr vielversprechenden Technologie zu einem zuverlässigen industriellen Verfahren für die Beschichtung von Kesselrohren und Paneelen.

## 6. Literatur

- [1] Borjadal, E.; Bardel, E.; Rogne, T.; Eggen, T. G.: 8th Int. Conf. Erosion by Liquid and Solid Impact, 1994. Pub. Wear, (1995-in press).
- [2] Finnie, I.; Wolak, J.; Kabil, Y. K.: J. Materials Sci.,2, 1967, S. 682-700
- [3] Heath, G. R.; Johnson, T.D.; Parry, M. T.; Wall, D. J.: British Ceramics Transactions Journal. 1989, S. 17-21
- [4] Heath, G.; Tremblay, A.; Satke, W.; Braha, D.: Neue Technologien zur Dampferzeugerbeschichtung für den Schutz gegen Korrosion und Verschleiß. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 12. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2015, S. 291-308
- [5] Hutchings, I. M.: Proc. Conf. Corrosion-Erosion of Coal-Conversion Systems Maters. Berkley, 1979, S. 393-428
- [6] Hutchings, I. M.; Wang, A.: Proc. Int. Nat. Conf. New. Mat. and their App., Univ. Warwick, Pub. Instit. Phys. Conf. Ser. 111, (1990), S. 91-100.
- [7] Masounave, J.; Turenne, S.; LeDore, C.; Gagnon, G.: Proc. Failure Analysis-Theory and Practice, ECF7, Budapest, 1990, S. 1255-1266