



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 162957

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 04 B 35/12,
C 23 C 4/10, 4/18, 24/10

(83)

(21) Patentsøknad nr.	861700	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	30.04.86	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	30.04.86	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	02.11.87
(71)(73) Søker/Patenthaver	DEN NORSKE STATS OLJESELSKAP A. S., Forus Postboks 300, 4001 Stavanger.	(44) Utlegningsdag	04.12.89
		(72) Oppfinner	KNUT HORVEI, Sandnes, JONAS S. SANDVED, Sandnes.

(74) Fullmektig ---

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV
ET KROMOKSYDBELEGG.**

(57) Sammendrag Keramisk kromoksydbelegg, eventuelt inneholdende silisium-
og/eller aluminiumoksyd og mindre enn 1 vekt % av andre metall-
komponenter, som er framstilt ved hel eller delvis smelting av
et konvensjonelt framstilt kromoksydbelegg ved å utsette oksyd-
belegget for laserstråling, og fremgangsmåte til fremstilling
av et slikt belegg.

Kromoksydbelegget kan anvendes til innvendig og/eller utvendig
beskyttelse av komponenter i utstyr for produksjon og transport
av olje og gass under vann.

(56) Anførte publikasjoner Chemical Abstracts, vol. 101, 1984, ref.nr. 215418 g
" " vol. 103, 1985, ref.nr. 219743 y
" " vol. 96, 1982, ref.nr. 107959 d
" " vol. 92, 1980, ref.nr. 201655 r

10 Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av et slitasjeresistent og korrosjonsbeskyttende, keramisk kromoksydbelegg.

Påkjeningene på materialer som brukes i forbindelse med
15 olje- og gassproduksjon på middels til store havdyp, er meget store. For å øke komponenters motstandsevne mot alvorlig slitasje og korrosjon, og dermed redusere vedlikeholdsbehov og øke levetiden, kan slitasjeresistente og korrosjonsbeskyttende belegg benyttes.

20 Kravene til slike belegg er overordentlig strenge. Eksempelvis kan det vises til store transportledninger for olje og gass. På utsatte steder er slitasje og korrosjon et alvorlig problem. Ett og samme belegg må her kunne være både slitasjeresistent og korrosjonsbeskyttende på samme tid.
25

Med hensyn til korrosjon, må belegget være motstandsdyktig mot sjøvann, og også mot olje og gass som inneholder både vann, salter, hydrogensulfid og karbondioksyd. Sjøvannstrykket i lagringstiden vil kunne komme opp i over 50 atmosfærer, og olje/gasstrykket i produksjonsperioden vil kunne komme opp i 200 atmosfærer. Belegget må i tillegg til de høye trykkene også tåle en olje/gasstemperatur på 150°C uten å bli ødelagt. Levetiden bør være opp mot 50 år.
30

35 Den mekaniske slitasjen vil forårsakes både av partikler i olje/gasstrømmen, og av mekaniske "pigger" for inspeksjon og innvendig rensing av rørene.

162957

2

Lignende krav til materialegenskaper stilles også andre steder, f.eks. innen prosessindustrien, romfart, luftfart og mekanisk industri.

5 Når det gjelder kjente keramiske metalloksydebelegg har disse en rekke fordeler: De er elektrokjemisk "døde", de er elektrisk isolerende og de har meget høye hardheter som gir god slitasjemotstand mot abrasiv slitasje. Av de keramiske metalloksydebeleggene er Cr_2O_3 et av de aller beste, med en
10 tett og relativ duktil struktur.

Imidlertid er belegging av kromoksydebelegg på et underliggende materiale til dels problematisk. For en rekke aktuelle underlag tillates ikke materialtemperaturen å overstige en
15 viss verdi, fordi de mekaniske egenskapene da vil bli reduserte. For komponenter i stål er denne øvre grensen ca. 400°C , mens den for aluminium kun er $150\text{--}200^\circ\text{C}$. For belegging med kromoksydmaterialer betyr dette at høytemperatur sintringsprosesser ikke kan anvendes.

20

Aktuelle beleggings- eller påføringsmetoder er plasmasprøyting eller slurrypåføring. Begge disse metodene garanterer en tilstrekkelig lav temperatur på underlaget. Plasmasprøyting kan brukes på alle typer underlag, da kjøling kan ut-
25 føres tilfredsstillende.

Plasmasprøytede kromoksydebelegg kan påføres med god heft til det underliggende materialet. Imidlertid blir disse beleggene porøse, noe som kan medføre store korrosjonsproblemer i
30 bl.a. sjøvann. Eksperimenter viser også at slitasjeegenskapene (mht. tung abrasiv slitasje, ASTM G 65) til plasmasprøytede kromoksydebelegg er til dels dårlige (se nedenfor). Dette skyldes at de enkelte kromoksydpartiklene størkner så raskt ved kollisjon mot underlaget at en eventuell sintring
35 mellom kromoksydpartiklene i belegget som resulterer i kanaler helt inn til underlaget, og ved tung slitasje kan de enkelte partiklene relativt lett skrelles av sjikt for sjikt.

Slurrypåførte belegg kan være betydelig tettere og dermed bedre egnet som korrosjonsbeskyttelse. Også slitasjegenskapene er betydelig bedre for disse materialene under tørre betingelser. Dette kan trolig forklares ut fra at disse beleggene er bygd opp av svært fine korn. Eksperimenter har imidlertid vist at for våt slitasje (sand blandet med 3% NaCl oppløst i vann), reduseres disse beleggenes slitasjeevne slik at de er sammenlignbare med plasmaspøytete kromoksydbelegg.

10

For en rekke anvendelser er således ikke egenskapene til eksisterende kromoksydbelegg gode nok.

Formålet med foreliggende oppfinnelse er å fremstille et belegg med hardhet, slitasjestyrke og korrosjonsmotstand som overgår det som finnes kommersielt på markedet i dag, slik at belegget kan anvendes til å beskytte kritiske komponenter mot store temperatur-, korrosjons- og slitasjepåkjenninger. Særlig vil kromoksydbelegget som fremstilles iflg. oppfinnelsen være velegnet til beskyttelse av deler i rør, ventiler og pumper i transportanlegg av ulikt slag, f.eks. i transportledninger og undervannskompleteringsanlegg for olje og gass på havbunnen samt i prosessanlegg for petroleum.

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for fremstilling av et keramisk kromoksydbelegg, som eventuelt inneholder silisium- og aluminiumoksyd og mindre enn 1 vekt % av andre metall komponenter. Kromoksydet fremstilles ved laserbehandling av et kromoksydbelegg, som er fremstilt ved i og for seg kjente metoder; slik som angitt i kravene.

Metoden er særlig velegnet for fremstilling av kromoksydbelegg på komponenter, som rør (innvendig og utvendig), ventiler og pumper, i undersjøiske transportsystemer og annet utstyr for behandling av olje og gass.

Foretrukne utføringsformer iflg. oppfinnelsen framgår av de uselvstendige kravene.

162957

4

Under fremstilling av kromoksydbelegget er det fordelaktig å ta hensyn til det underliggende materialet. Således er det ønskelig å deponere belegget ved hjelp av i og for seg kjente metoder som sikrer at temperaturen på underlaget ikke 5 overstiger den grense som svekker det underliggende materialets mekaniske egenskaper.

Under behandlingen av kromoksydbelegget med laserstråler vil det skje en hel eller delvis omsmelting av beleggmaterialet. 10 Ved størkning oppstår en finkornet, ekviakset og homogen mikrostruktur. De enkelte krystallkornene i belegget bindes derved sammen av kjemiske bindinger, og heften mot underlaget er god. Typiske påføringsmetoder er flammesprøyting, plasmaspøyting og slurrypåføring.

15

Under plasmapåføring smeltes kromoksydpartiklene i plasmaflammen og slynges med overlydshastighet mot overflaten som skal belegges. Ved kollisjon mot overflaten klemmes dråpene flate - nærmest som pannekaker - og bråkjøles. Belegget 20 bygges dermed opp som lag eller stabler med halvsintrede "pannekaker", og dette gir plasmapåførte belegg en karakteristisk struktur som kan observeres ved mikroskopering av et snitt gjennom et slikt belegg. Denne oppbygningen av belegget resulterer i en viss porøsitet, som er medvirkende til å 25 redusere enkelte av beleggets materialegenskaper, bl.a. vil dette med tiden gjøre det mulig for væske og gass å trenge igjennom et slikt belegg. Videre vil de termiske gradientene som dannes under påføringen ved hjelp av denne metoden, medføre at indre spenninger bygger seg opp i belegget og 30 dette er med på å sette en grense for hvor tykke beleggene kan lages.

Ved å laserglassere et plasmasprøytet kromoksydbelegg, oppnår man en dramatisk endring av strukturen. Således vil man etter laserbehandlingen observere at kromoksydfasen i belegget har fått en typisk, tilnærmet ekviakset, finkornet struktur. Homogeniteten i materialet er blitt vesentlig forbedret. I det øverste laget i belegget vil en som regel observere en grovere kornstruktur enn i det nedre laget, noe som antas å skyldes at varmepåvirkningen er størst i den øvre delen.

10

Oppfinnelsen er særlig velegnet for belegning av metall, spesielt stål. Det er imidlertid klart at det oppfunde belegget og metoden for dets fremstilling også kan benyttes for andre materialer som halvleder, keramiske og polymere materialer.

20

For å frembringe et bedre bindesjikt mellom metallunderlag og kromoksydbelegget, foretrekkes det å plettere underlagsmaterialet med f.eks. nikkel.

Før laserglassering kan belegget impregneres en eller flere ganger med kromoksyd, f.eks. i form av H_2CrO_4 , slik som beskrevet i US patent 3789096. Dermed oppnås et relativt pore- og sprekkfritt beleggsmateriale som er velegnet for laserglassering.

For metallkomponenter i marint miljø er det av betydning å hindre korrosjon. Ved anvendelse av belegget iflg. oppfinnelsen er det mulig å redusere korrosjonsstrømmer til under $0.05 \mu A/cm^2$ over en tidsperiode på minst 100 dager. Dette sammen med andre egenskaper gjør belegget særlig anvendelig til innvendig og utvendig beskyttelse av utsatte komponenter i rør, ventiler og pumper i utstyr for produksjon og transport av olje og gass under vann, særlig offshore.

162957

6

For laserglasseringen foretrekkes det å anvende en laser som er i stand til å frembringe stråler med bølgelengde ca. 15 μm , f.eks. en CO_2 -laser, og som har en effektetthet på minst 1 kW/cm^2 . Fortrinnsvis bør behandlingshastigheten være 5 på minst $1 \text{ cm}^2/\text{min}$.

Oppfinnelsen skal nærmere belyses med en del eksempler.

10 Eksempel 1

Nikkelplettert stangstål ble påført et ca. 0.2 mm tykt Cr_2O_3 -belegg ved plasmaspøyting. Ved glassering med laserstråle (CO_2 -laser, 2.5 kW/cm^2 , $6 \text{ cm}^2/\text{min}$.) ble det oppnådd et kromoksydbelegg med tilnærmet ekviakset, finkornet struktur og vesentlig forbedret homogenitet sammenlignet med ikke laserglassert belegg. Figur 1 viser et tverrsnitt gjennom det laserglasserte belegget i 300 x forstørrelse. Øverst ses et finkrystallisk kromoksyd sjikt (mangekantede flater i mørkt til lysegrått) og nederst metallunderlaget (hvitt). Et bindesjikt i midten utgjøres av metall og kromoksyd i blanding.

Eksempel 2

25

Nikkelpletterte prøver av stål ble påført Cr_2O_3 -belegg ved plasmaspøyting. En del av disse prøvene ble utsatt for laserglassering som angitt i eksempel 1.

30 Mikrohardheten til beleggene ble målt på et metallografisk slip av beleggets tverrsnitt, med Vickers metode med belastning 0.3 kg. Mikrohardheten til de plasmaspøytede beleggene ligger i området 800 - 1300 $\text{HV}_{0.3}$, mens de tilsvarende verdier for laserglasserte belegg er 1600 - 2000 $\text{HV}_{0.3}$. De 35 laserglasserte beleggene viser således en betydelig økning i hardheten, men også en mindre spredning i måleresultatene.

Eksempel 3

Slitasjetesting ble utført med en standardisert Taber Abraser (ASTM C 501-80). Dette er utstyr for testing av tørr
5 slitasje. Prøvene legges på et roterende bord, og to slitasjehjul med vektbelastninger plasseres oppå prøvene. Hjulene består av et matrisematerial av forskjellige hardheter, med harde partikler inneholdt i matrisen. Slitasjehjulene ruller fritt over prøvene, og slitasjebevegelsen består derfor av
10 en kombinasjon av rulling og vridning. Figur 2 viser slitasjeraten, i avvirket volum pr. 1000 omdreininger, som funksjon av økende slitasjepåkjennning under stasjonære forhold. Inndelingen av abscisseaksen er vilkårlig. Tallene over brøkstreken angir hardheten på slitasjehjulet og tallene
15 under brøkstreken angir vektbelastningen på slitasjehjulet. Således gir H22/1000 g større slitasje enn H22/250 g og H38/1000 g større slitasje enn H22/1000 g.

Prøver fremstilt på samme måte som iflg. eksempel 2 ble
20 utsatt for en slik slitasjetest. Resultatene går frem av figur 2. Dersom kromoksydbelegget utsettes for grov slitasje, kan det sees at slitasjeegenskapene til det plasmaspørte belegget forbedres med en faktor 10 - 100 ved laserglassering. Årsaken til dette er igjen å finne i
25 den observerte endringen i mikrostrukturen. Siden det plasmaspørte belegget består av dårlig sammensintrede "pannekaker", vil slitasje lett kunne føre til at materialflak eller fragmenter rives løs fra underlaget og at avvirkningen derfor vil bli stor. Ved laserglassering får en om-
30 smelting av belegget, og en gjennomsintret, homogen og fin-kornet struktur oppnås. Denne vil ikke på tilsvarende måte være utsatt for utrivning av materiale ved slitasje.

For ytterligere å poengtere dette fenomenet, er slitasje-
35 testing også utført på bart stål. Resultatene fra disse målingene viser at stålets slitasjeegenskaper ligger mellom de plasmaspørte og de laserglasserte.

162957

8

Eksempel 4

Stålstykker belegges med et enkelt (ikke gradert) lag av NiAlMo ("Lastolin 18990") og plasmasprøytes med kromoksyd-
5 pulver av merket "Metco 136f". Herved oppnås en beleggtykkelse på ca. 0.5 mm. Etter laserglassering (CO₂-laser, 2.5 kW 1 cm² og behandlingshastighet 4 cm²/min) oppnås belegg med slitasjerater på ca. 1.2 mm³/1000 omdr. målt iflg. metoden beskrevet i eksempel 3.

10

Eksempel 5

Kromoksydpulver (90 g) og et bindemiddel (10 g) bestående av hovedsakelig finmalt kvarts og kalsiumsilikater blandes
15 under god omrøring med vann (25 ml) til fløteaktig konsistens. Stykker av stål dyppes ned i oppslemmingen (slurryen) og drypptørkes for tørking ved 300°C i tørkeskap. Laserglassering (CO₂-laser, 2.5 kW/cm², 4 cm²/min.) gir et kromoksydbelegg med ruglete overflate og ujevn tykkelse.

20

Figur 3 viser et tverrsnitt i 335 x forstørrelse av et belegg framstilt på denne måten. De lysegrå feltene representerer kromoksyd, mens de mørkegrå områdene er bindemiddel.

25 Tykkere belegg kan fremstilles ved å gjenta behandlingen flere ganger. Fortrinnsvis bygges slike multibelegg opp av enkeltbelegg med tykkelse mindre enn 50 µm.

Eksempel 6

30

Et stykke stål belagt med en blanding av kromoksyd og silica og impregnert 10 x med H₂CrO₄ iflg. metoden beskrevet i US patent nr. 3789096 ble underkastet laserbehandling. Stålp
prøver med slike belegg kan oppnåes fra det britiske firmaet
35 Monitox. Iflg. elementanalyse inneholdt belegget like vekt-deler kromoksyd (Cr₂O₃) og silica (SiO₂) og små mengder jern og zink (< 1 vekt %).

162957

9

Ved en energitetthet på 11.5 J/mm^2 , som tilsvarer en laser-effekt på 2.9 kW på et "vindu" på $6 \times 6 \text{ mm}$ ved en framføringshastighet på 2 mm pr. min. og en overføringsfaktor på 0.8, ble det oppnådd et stort sett sammenhengende glassert 5 belegg med noe ujevn tykkelse.

Fig. 4 viser et tverrsnitt gjennom belegget i 400 x forstørrelse. (Fig. 4 er satt sammen av flere fotos). Belegget fremtrer her i grått på metallunderlaget (mørkt). I dette utsnittet forekommer enkelte porer (mørke flekker). men ingen sprekker. Belegget var opprinnelig $150 \mu\text{m}$ tykt.

162957

10

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et keramisk kromoksyd-
belegg, eventuelt inneholdende silisium- og aluminiumoksyd
5 og mindre enn 1 vekt % av andre metallkomponenter,
k a r a k t e r i s e r t v e d følgende trinn:

10 a. fremstilling av et kromoksydbelegg på i og for seg
kjent måte,

b. eventuell impregnering av kromoksydbelegget iflg.
pkt. a med kromoksyd i en eller flere omganger etter i
og for seg kjente metoder,

15 c. hel eller delvis smelting av kromoksydbelegget iflg.
pkt. a eller b under anvendelse av laserbestråling, idet
laserbestrålingen er utført med en laser som avgir en
stråle med bølgelengde rundt 10 μm , og med en effekt-
tetthet på minst 1 kW/cm^2 og med en behandlingshastighet
20 på minst 1 cm^2/min .

2. Fremgangsmåte iflg. krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at kromoksydmaterialet påføres ved termisk sprøyting,
plasmastrøyting eller som slurry.

25

3. Fremgangsmåte iflg. krav 1 eller 2, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at smeltingen av kromoksydbelegget utføres
slik at underlagets materialegenskaper ikke vesentlig
foringes på grunn av temperaturpåvirkningene.

30

4. Fremgangsmåte iflg. ett eller flere av kravene 1-3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at underlaget er et
metall, særlig stål som eventuelt er plettert med f.eks.
nikkel.

162957



FIG. 1

162957

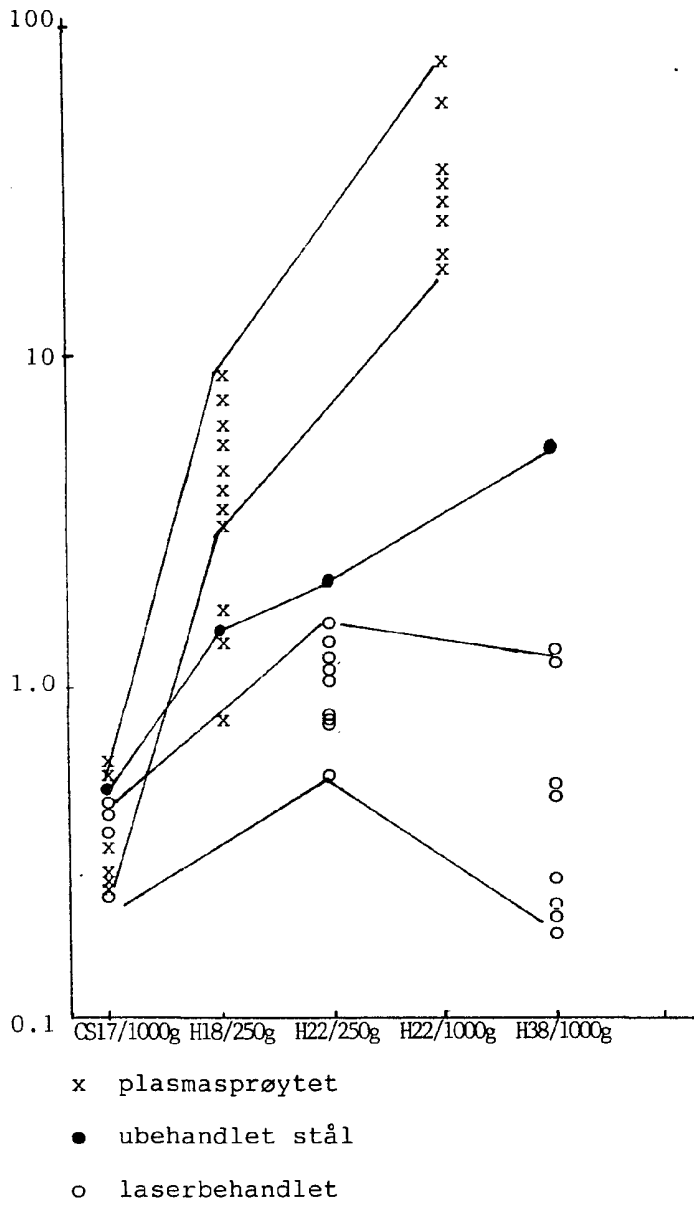


FIG. 2

162957

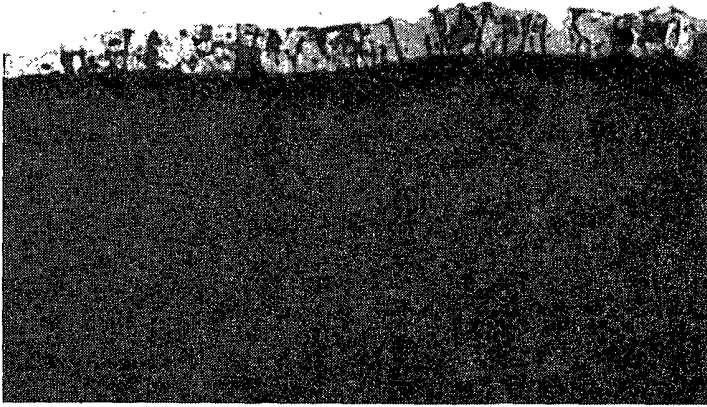


FIG. 3

162957

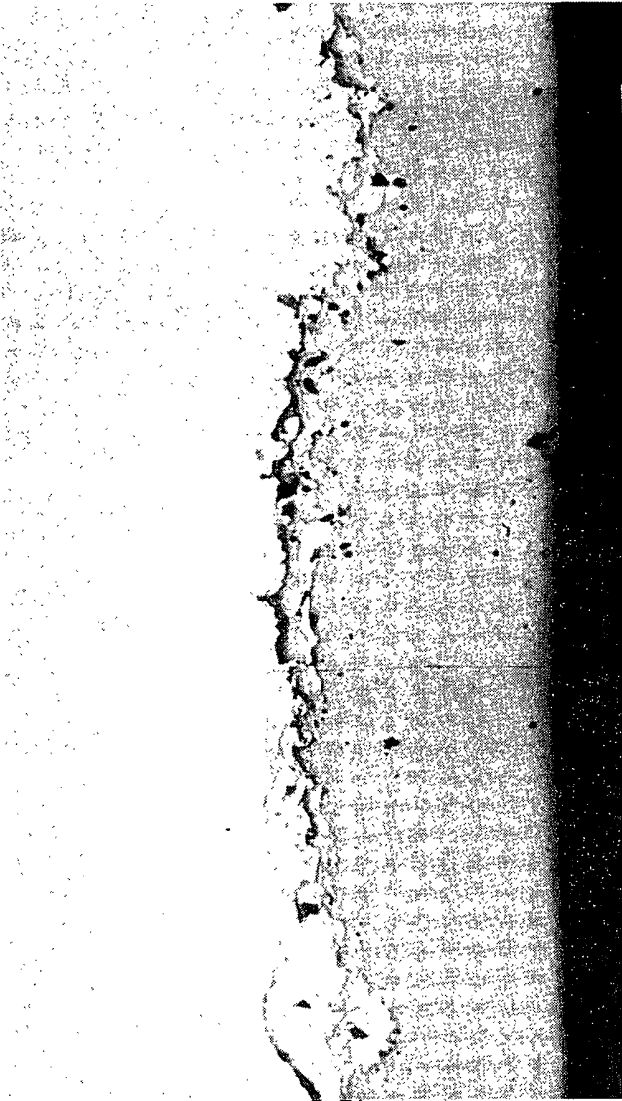


FIG. 4