

Moderne Gasversorgung für das Thermische Spritzen

Modern Gas Supply Systems for Thermal Spraying

*W. Krömmer and P. Heinrich, Unterschleißheim, Germany
C. Rickfält, Lidingö, Sweden*

Auszug aus/ Published in:
Tagungsband ITSC 2002,
International Thermal Spray
Conference and Exposition,
DVS-Sondertagung in Essen 2002

Moderne Gasversorgung für das Thermische Spritzen

Modern gas supply systems for thermal spraying

W. Krömmer and P. Heinrich, Unterschleissheim/D, C. Rickfält, Lidinggö/S

1 General

In modernen Betrieben sind Stichworte wie Ausfallzeiten und Qualitätsschwankungen von großer Bedeutung. Neben einer hochwertigen Anlagentechnik müssen auch alle Einflussgrößen des Thermischen Spritzprozesses analysiert und erkannt werden, um die Prozesssicherheit gewährleisten zu können.

In direktem Zusammenhang dazu sind auch Technische Gase und eine Gasversorgung, die auf die jeweiligen Thermischen Spritzprozesse abgestimmt ist, von ausschlaggebender Bedeutung, **Tabelle 1**.

Tabelle 1. Gase für unterschiedliche Spritzprozesse

| | |
|------------------------------------|---|
| Flammspritzen | Acetylen (C ₂ H ₂) Propan (C ₃ H ₈) Propylen (C ₃ H ₆) Wasserstoff (H ₂) Kohlendioxid (CO ₂) Sauerstoff (O ₂) |
| Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen | Acetylen (C ₂ H ₂) Ethen (C ₂ H ₄) Propan (C ₃ H ₈) Propylen (C ₃ H ₆) Wasserstoff (H ₂) Flüssigbrennstoffe Sauerstoff (O ₂) Kohlendioxid (CO ₂) |
| Kaltgasspritzen | Argon (Ar) Helium (He) Stickstoff (N ₂) |
| Detonationsspritzen | Acetylen (C ₂ H ₂) Sauerstoff (O ₂) |
| Plasmaspritzen | Argon (Ar) Helium (He) Wasserstoff (H ₂) Stickstoff (N ₂) und deren Gemische Kohlendioxid (CO ₂) |
| Laserspritzen | Kohlendioxid (CO ₂) Helium (He) Wasserstoff (N ₂) Argon (Ar) und Gemische |

Um diese immer wirtschaftlich, in den benötigten Mengen und Drücken, als auch in den geforderten Reinheiten bereitstellen zu können, werden hier große Anstrengungen von der Gasindustrie unternommen. In eigenen Labors werden für die unterschiedlichen Spritzprozesse die einzelnen Komponenten und Ver-

1 General

In modern businesses, terms such as downtimes and quality fluctuations are of great significance. In addition to highly developed equipment technology, all the parameters relevant to thermal spraying must be analyzed and recognized in order to guarantee the reliability of the process.

Industrial gases and a gas supply system, which are especially adapted for the respective thermal spray process, also play an extremely decisive role in this connection, **table 1**.

Table 1. Industrial gases used in thermal spraying

| | |
|---------------------------------------|--|
| Flame spraying | acetylene (C ₂ H ₂) propane (C ₃ H ₈) propylene (C ₃ H ₆) hydrogen (H ₂) carbon dioxide (CO ₂) oxygen (O ₂) |
| High Velocity Oxy-Fuel flame spraying | acetylene (C ₂ H ₂) ethene (C ₂ H ₄) propane (C ₃ H ₈) propylene (C ₃ H ₆) hydrogen (H ₂) liquid fuels oxygen (O ₂) carbon dioxide (CO ₂) |
| Cold-gas spraying | argon (Ar) helium (He) nitrogen (N ₂) |
| Detonation spraying | acetylene (C ₂ H ₂) oxygen (O ₂) |
| Plasma spraying | argon (Ar) helium (He) hydrogen (H ₂) nitrogen (N ₂) and their mixtures carbon dioxide (CO ₂) |
| Laser spraying | carbon dioxide (CO ₂) Helium (He) nitrogen (N ₂) argon (Ar) and mixtures |

The gas industry makes every effort to provide these economically, in the quantities and pressures needed, as well as in the required purities. The individual components and supply concepts for the different spray processes are tested in the gas industry's own labs to ensure that they are suitable for the operation

sorgungskonzepte, welche in der Praxis direkt für die Vielzahl von Prozessen zur Verfügung stehen, auf ihre Betriebstauglichkeit und im Besonderen auch auf ihre Sicherheit getestet.

2 Gase zum Plasmaspritzen

Bei den üblicherweise verwendeten Plasmagasen handelt es sich um Argon, Helium, Stickstoff und Wasserstoff und deren Gemische. Diese werden in die Gruppe der Edelgase oder auch in die Gruppe der Molekülgase eingeteilt. Neben einer Vielzahl von unterschiedlichen Einflussgrößen ist für eine effektive Pulvererwärmung die Enthalpie, d.h. der Energieinhalt des Plasmas entscheidend, **Bild 1**. Dieser Energieinhalt unterscheidet sich erheblich in diesen beiden Gruppen.

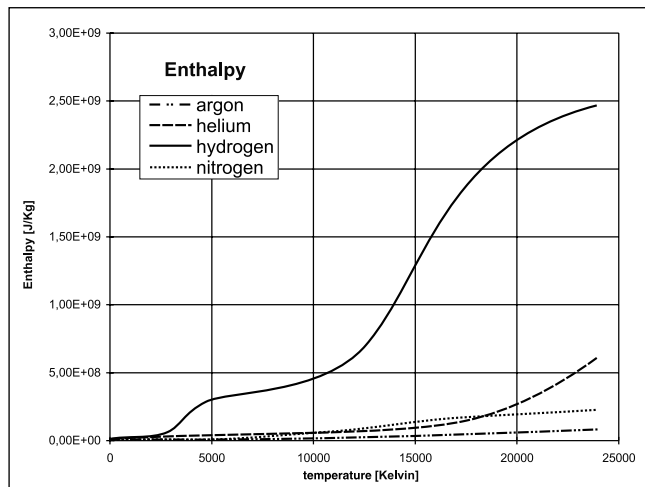


Figure 1. Enthalpy of plasma gases.
Bild 1. Enthalpie von Plasmagasen.

Die Edelgase Argon und Helium besitzen eine relativ hohe Temperatur bei einer vergleichsweise geringen Enthalpie und eignen sich daher nur bedingt zum Aufschmelzen des eingebrachten Pulvers. Die Molekülgase N_2 und H_2 besitzen im Gegensatz dazu – aufgrund der für diese Gase typische zusätzlich gespeicherte Dissoziationsenergie – eine erheblich höhere Enthalpie. Damit lässt sich trotz der deutlich geringeren Temperatur dieser Gase im Vergleich zu den Edelgasen ein energiereicheres Plasma erreichen, so dass eine ausreichende Pulvererwärmung möglich ist.

In der Regel wird von den Anlagenherstellern eine Reinheit der Plasmagase von 4.6 (99,996 %) empfohlen. Häufig wird aber, um die Lebensdauer von Elektrodensätzen zu steigern, 5.0 (99,999 %) verwendet. In einem Gas mit der Reinheit 4.6 sind die Verunreinigungen, z.B. H_2 und H_2O , kleiner je 5 vpm, in einem 5.0 Gas dagegen nur noch kleiner 3 vpm.

Die Reinheit der Gase sowie Verunreinigungen im Leitungssystem haben einen sehr großen Einfluss auf die Lebensdauer des Elektrodenpaares im Brenner. Be-

and the business, and, above all, that they are safe and reliable. These components and concepts are directly available for practical application for the multitude of processes currently in use.

2 Gases for plasma spraying

The plasma gases normally used are argon, helium, nitrogen and hydrogen and their gas mixtures. These belong to the group of inert gases or also to the group of molecule gases. In addition to a number of other parameters, the enthalpy, i.e. the energy content of the plasma, is decisive in the effective heating of the powder, **figure 1**. The energy content is markedly different in these two groups.

The inert gases argon and helium have a relatively high temperature but a comparatively low enthalpy. Their suitability for melting the powder is therefore limited. In contrast to the latter, the molecule gases N_2 and H_2 have a markedly higher enthalpy due to the added dissociation energy they store – a typical feature of these gases. Despite the clearly lower temperature of these gases in comparison to inert gases, a plasma richer in energy can be achieved so that adequate heating of the powder is possible.

As a rule, equipment manufacturers recommend a purity of 4.6 (99.996 %) for plasma gases. However, in order to extend the lifetime of the electrode, 5.0 (99.999 %) is frequently applied. In a gas with a purity of 4.6, the impurities, e.g. hydrogen and water, amount to less than 5 vpm and for a purity of 5.0 less than 3 vpm.

The purity of gases as well as impurities in the pipeline network have a considerable influence on the lifetime of the electrode in the plasma torch, as already mentioned. In particular, the cathode, and here more specifically the tungsten, is detrimentally affected. Due to the oxygen, tungsten, which has a strong affinity to it, is oxidized to tungsten oxide, **figure 2**. This process begins at approx. 500°C (cathode temperature approx. 2500°C - 2800°C), although the reaction speed is more or less doubled per every 10°C.

The moisture which collects in the pipeline network is especially crucial. As soon as the water has dissociated, an extremely reactive oxygen atom is produced.

Moreover, tungsten oxide does not provide a protective layer for its metal as do other oxides. In contrast, it allows the oxygen to diffuse further and continues the inside the structure. Not only is the electrode damaged as a result, the thermal and electrical conductivity is also reduced.

sonders die Kathode, und hier das Wolfram, wird sehr in Mitleidenschaft gezogen.

Durch den Sauerstoff wird das Wolfram, welches eine sehr große Affinität zu O_2 hat, zu WO_3 oxidiert, **Bild 2**. Dieser Vorgang beginnt bei ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Katodentemperatur ca. $2500\text{ }^\circ\text{C}$ – $2800\text{ }^\circ\text{C}$), wobei sich mit je $10\text{ }^\circ\text{C}$ die Reaktionsgeschwindigkeit in etwa verdoppelt.

Die Feuchte, die sich hier in Leitungssystem sammelt, ist dabei besonders zu beachten. Nach dem das H_2O dissoziiert, steht sofort ein sehr reaktionsfreudiges O_2 Atom zur Verfügung.

Das WO_3 ist auch nicht, wie andere Oxide, eine Schutzschicht für sein Metall, sondern lässt den Sauerstoff weiter hindurch diffundieren und setzt die Oxidation im Gefüge fort. Dies führt neben der Beschädigung der Elektrode auch zum Sinken der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit.

2.1 Gasversorgung für das Plasmaspritzen

Entscheidend für die Gasreinheit sind aber auch Verunreinigungen, die durch eine falsche Installation oder verunreinigte Leitungen hervorgerufen werden, oder Entnahmestellen bzw. Flaschenanschlussstellen, die nicht für Reinstgase geeignet sind.

So sollte ein Flaschenanschluss-Druckminderer so ausgelegt sein, dass dieser sich über eine Abblausleitung komplett nach einem Flaschen- oder Bündelwechsel mit dem Prozessgas spülen lässt, **Bild 3**.

Die Leitungen werden für Versorgungen dieser Art, soweit es möglich ist, in Metall ausgeführt. Hier ist bei der Montage unbedingt darauf zu achten, wenn gelötet oder geschweißt wird zu formieren, um eine Oxidierung zu verhindern.

Eine metallische Ausführung ist sehr wichtig, da die üblicherweise eingesetzten Gummi- oder Kunststoffschläuche durch ihren Aufbau Gase wie He oder H_2 nach außen diffundieren lassen, aber auch auf dem gleichen Weg Luft oder Sauerstoff in den Schlauch gelangen. Ein noch größeres Problem ist jedoch Feuchtigkeit, die sich in einem Leitungssystem bilden kann und sich hier hartnäckig festsetzt.

Deshalb ist es auch besonders wichtig, nach langen Pausen die Kunststoffleitungen zu spülen, bevor der Brenner gezündet wird.

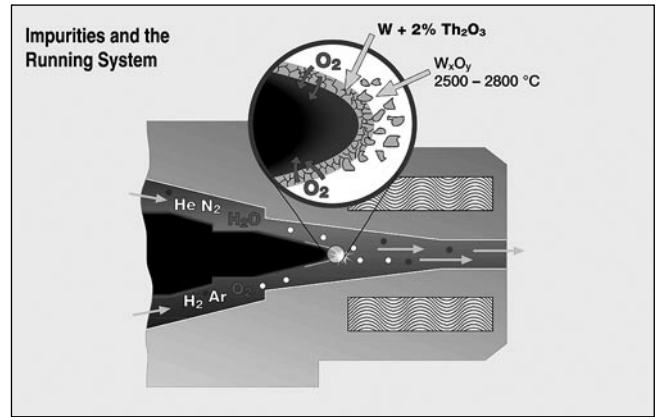


Figure 2. Oxidation process plasma nozzle.
Bild 2. Oxidation an Plasmaelektrode.

2.1 Gas supply for plasma spraying

Other decisive factors for gas purity, however, are impurities caused by incorrect installation or contaminated piping, or delivery points and cylinder connection points which are unsuitable for high-purity gases.

Therefore, a pressure-reducing valve for a cylinder connection should be designed in such a way that after changing a cylinder or bundle, it can be thoroughly rinsed with a process gas by means of a blow-off line, **figure 3**.

As far as possible, pipes for this kind of supply are made of metal. During any assembly involving brazing or welding, it is crucial that back-purging takes place in order to prevent oxidation.

The use of metal pipes is very important here, as the rubber or plastic hoses which are normally used, allow gases such as helium or hydrogen to diffuse to the outside or, in the same way, allow air or oxygen to enter the hose. An even bigger problem, however, is moisture which can form in the pipeline and cannot easily be removed. Before the torch is re-ignited after longer intermissions, it is therefore extremely important that the plastic piping is rinsed.

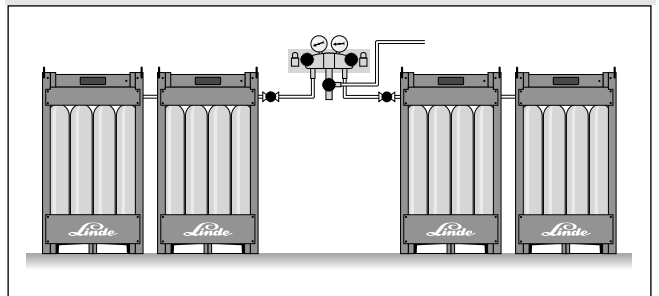


Figure 3. Plasma gas supply with blow-off line.
Bild 3. Plasmagas-Versorgung mit Spüleinrichtung.

3 Versorgung der Brenngase

3.1 Acetylen

Das durch die weite Verbreitung von Draht- und Pulverflamspritzen am meisten eingesetzte Brenngas ist Acetylen. Aber auch bei Verfahren wie dem Detonationsbeschichten und dem Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen wird es wegen seiner hohen Flammtemperatur von 3160 °C bei einem Mischungsverhältnis von Brenngas zu Sauerstoff 1:1,5 für bestimmte Schichtwerkstoffe, wie z.B. Oxide, eingesetzt, um einen hohen Wirkungsgrad und die gewünschten Schichteigenschaften zu erzielen.

Aufgrund einer besonderen physikalischen Eigenschaft hat Acetylen auch einen sehr hohen sicherheitstechnischen Wert. Mit einer Dichte von 1,095 kg/m³ (bei 15 °C/1bar) ist es ca. 10 % leichter als Luft. Sollte es einmal unbeabsichtigt entweichen, verflüchtigt es sich nach oben.

Um eine problemlose Versorgung mit Acetylen zu gewährleisten, ist es wie bei allen anderen Gasen wichtig, die Leitungsquerschnitte und die Sicherheitseinrichtungen der Gesamtentnahmemenge anzupassen. Zudem gibt es bei Acetylen durch die Lagerung in Stahlflaschen, die mit einer hochporösen Masse gefüllt sind und zur Erhöhung der Speicherkapazität Aceton enthalten, eine Begrenzung der stündlichen Entnahmemenge, **Tabelle 2**.

Tabelle 2: Entnahme Acetylen l/h

| Lieferform | Typ | Inhalt kg | Gasentnahme l/h | | |
|------------------------------|----------|-----------|-----------------|----------------|-----------------|
| | | | kurz < 20 min | normal 8 h/Tag | Dauer < 8 h/Tag |
| Einzelflasche | 40/48/50 | 6,3/8/10 | 1.000 | 500 | 350 |
| Bündel (6 Flaschen) | 46 | 43,2 | 6.000 | 3.000 | 2.000 |
| Bündel (16 Fl.) | 61 | 144 | 16.000 | 8.000 | 5.500 |
| Trailer (128 Fl./ 8 Bündel) | | 1.152 | 128.000 | 64.000 | 44.000 |
| Trailer (256 Fl./ 16 Bündel) | | 2.304 | 256.000 | 128.000 | 88.000 |

Der Druck einer Standard-Acetylenversorgung beträgt 1,5 bar. Um diesen Druck noch an der Entnahmestelle zu gewährleisten, werden immer neue Versuche mit Acetylen-Versorgungsanlagen durchgeführt.

Der Stand der Technik bei Linde zum Drahtflamspritzen ist die Druckregelstation AB50. Sie gewährleistet bei sensiblen, elektronisch geregelte Anlagen, die 1,5 bar verlangen, einen störungsfreien Betrieb. Großflächige Membranen sorgen hier für einen konstanten Gasdruck, auch bei großen Entnahmemengen.

3 Supply of fuel gases

3.1 Acetylene

Due to the widespread use of wire and powder flame spraying, acetylene is the most frequently employed fuel gas. But owing to its high flame temperature of 3160 °C, with a fuel gas/oxygen ratio of 1:1.5, it is also used in detonation coatings and in HVOF spraying, for example, for coating materials such as oxide, so as to achieve a high deposition efficiency and the coating properties desired.

Acetylene also possesses a special physical characteristic. With a density of 1.095 kg/m³ (for 15 °C/1bar), it is approx. 10 % lighter than air. Therefore should it accidentally leak at any time, it would volatilize upwards.

In order to assure a smooth supply of acetylene, it is important, as with all gases, to adapt the pipeline cross-sections and the safety equipment to the total withdrawal volume. Moreover, due to the storage of acetylene in steel cylinders, which are filled with a highly porous mass and which contain acetone to increase the storage capacity, the withdrawal volume per hour is limited, **table 2**.

Table 2: Gas withdrawal l/h acetylene

| Delivery as | Type | Contents kg | Gas withdrawal l/h | | |
|-------------------------------|----------|-------------|---------------------|----------------|-----------------|
| | | | Short term < 20 min | normal 8 h/day | cont. < 8 h/day |
| Single cylinder | 40/48/50 | 6.3/8/10 | 1,000 | 500 | 350 |
| Cylinder bundle (6 cyl.) | 46 | 43,2 | 6,000 | 3,000 | 2,000 |
| Cylinder bundle (16 cyl.) | 61 | 144 | 16,000 | 8,000 | 5,500 |
| Trailer (128 cyl./ 8 bundles) | | 1,152 | 128,000 | 64,000 | 44,000 |
| Trailer (256 cyl./ 16 bundle) | | 2,304 | 256,000 | 128,000 | 88,000 |

The pressure of a standard acetylene supply system is 1.5 bar. To guarantee this pressure all the way to the delivery point, new tests with acetylene supply systems are constantly being carried out.

To assure the smooth operation of sensitive, electronically regulated installations which require a pressure of 1.5 bar, Linde uses the pressure regulating station AB50 as the heart of its state-of-the-art wire flame spraying technology. Here, large-area membranes provide a constant gas pressure even for large withdrawal volumes.

3.1.1 2-bar Acetylenversorgung

Verlangt ein Anwendungsfall, z.B. Flammsspritzen von Kolbenringen mit Molybdän, besonders kleine Spritzpartikel, so erreicht man dies, indem man den Ablöseluftstrom an der Spritzdüse erhöht. Die Verstärkung des Luftstroms bewirkt aber, dass die Acetylen-Sauerstoffflamme in die Brennerdüse zurückgedrückt wird, was zu unerwünschten Störungen führt.

Um der Flamme wieder genügend Eigenstabilität zu geben, muss bei der derzeitigen Konstruktion von Drahtflammspritzanlagen der Acetylen- und Sauerstoffdruck erhöht werden, um den Draht gleichmäßig abzuschmelzen.

Eine Acetylenanlage, die den in Deutschland gültigen Vorschriften entspricht, darf im Leitungsnetz nur einen Überdruck von kleiner oder gleich 1,5 bar erreichen, was aber z.B. bei der oben angesprochenen Problemstellung nicht ausreicht. Um hier einen höheren Druck (2 bar) an der Entnahmestelle zur Verfügung zu haben, ist die Anlage dafür entsprechend zu dimensionieren.

Zudem ist bei und mit den zuständigen Behörden (Gewerbeaufsichtsamt, TÜV) ein Antrag auf Erlaubnis zum Betreiben dieser Anlage zu stellen.

Die Verantwortung und die Veranlassung eines solchen Verfahrens liegt, genau wie bei Standardanlagen, in der Hand des späteren Betreibers.

Für den Fall, dass bei einem Interessenten eine „2-bar Anlage“ in Frage kommt, steht die Linde AG, Geschäftsbereich Linde Gas, gerne zur Verfügung, um bei der Einleitung des Verfahrens und der erfolgreichen Installation der Anlage zu helfen. Linde kann dabei auf das Know-how aus bereits errichteten und seit langer Zeit störungsfrei arbeitenden Anlagen zurückgreifen. Außerdem liegen die unerlässlichen Dokumente vor, die notwendig sind, um ein solches Verfahren zum Ziel bringen zu können.

3.2 Ethen zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen

Da Ethen weltweit in gleicher Reinheit wie Wasserstoff erhältlich ist, d.h. in Qualität 2.8 oder 3.0 und für Massenflussgeregelte Anlagen tauglich, wurde es als Brenngas für das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen eingeführt. Ein weiterer Vorteil ist auch, dass ohne großen Aufwand Drücke bis 9 bar zur Verfügung stehen, **Bild 4**. C_2H_4 hat nach Acetylen die zweithöchste Flamentemperatur mit $2924^\circ C$ bei einem Brenngas Sauerstoff Verhältnis von 1:2,4 und einer Heizleistung des von $56,493 MJ/m^3$. Dadurch lässt sich bei vielen Werkstoffen ein höherer Auftragswirkungsgrad bei gleichbleibender Schichtqualität erzielen.

3.1.1 2-bar acetylene supply

Should an application, e.g. flame spraying piston rings with molybdenum, require especially small spray particles, this can be achieved by increasing the atomizing air flow at the spray nozzle. However, the increased air flow leads to the acetylene/oxygen flame being pressed back into the burner nozzle, causing undesired interference.

To stabilize the flame again, the acetylene/oxygen pressure in the present design of the wire flame spray installations must be increased so as to melt off the wire evenly.

An acetylene installation compliant with German regulations, may only reach an excess pressure in the pipeline network of less than or equal to 1.5 bar, which is not sufficient, however, for the problem described above. To have a higher pressure (2 bar) available at the delivery point, the installation must be dimensioned accordingly.

In addition, an operating permit for this installation must be applied for at the authority responsible (Trade Supervisory Office, TÜV or similar local institution).

The subsequent operator bears the responsibility for such a process and its implementation, as is the case with all standard installations.

Should a prospective customer be interested in a “2-bar installation”, Linde AG, Linde Gas Division, will help to install the process effectively. Linde can testify to a wealth of know-how already gained from the smooth running of installations over many years. Moreover, the documents so essential for the successful launching of such a process are also available.

3.2 Ethene for HVOF spraying

Ethene (C_2H_4) was introduced as a fuel gas because it offers the same purity as hydrogen. It is accessible world-wide with a quality of 2.8 up to 3.0 and is suitable for use in mass-flow regulated installations. A further advantage is that pressures of up to 9 bar can be reached relatively easily, **figure 4**. After acetylene, ethene has the second-highest flame temperature at $2924^\circ C$ with a fuel gas/oxygen ratio of 1:2.4 and a calorific value of $56.493 MJ/m^3$. In this way, a higher deposition efficiency along with a consistent coating quality can be achieved for a large number of materials.

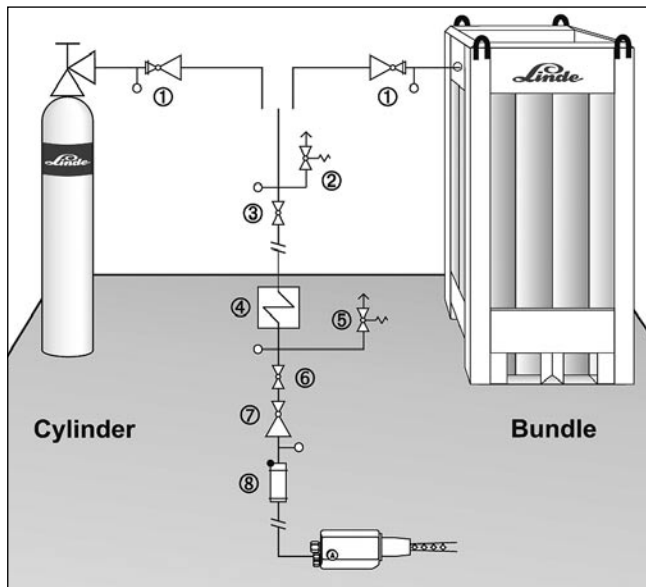


Figure 4. Figure 3: Gas supply ethene.
Bild 4. Ethen-Versorgung.

3.2.1 Versorgung

Ethen tiefkalt-verflüssigt wird in Linde-Spezialtankwagen angeliefert und beim Verbraucher mit einer Kreiselpumpe verlustlos in den wärmeisolierten Standtank umgefüllt. In einem nachgeschalteten Verdampfer wird das verflüssigte Ethen bei Bedarf verdampft und über Rohrleitungen zu den Verbrauchsstellen geleitet. die Tankanlagen werden den Kunden leihweise zur Verfügung gestellt und von Linde gewartet.

Die Standtanks bestehen, wie bei allen Tankversorgungen, aus einem Innenbehälter aus kaltzähem Chrom-Nickel-Stahl und einem Außenbehälter aus Baustahl, der korrosionsgeschützt ist.

Der Behälterzwischenraum enthält ein nicht brennbares Isolierpulver und ist evakuiert. Die hochwertige Pulver-Vakuum-Isolierung ermöglicht eine verlustarme Speicherung über einen größeren Zeitraum; sie verhindert den Wärmeeinfall so wirksam, dass der Druck im Tank bei Nullentnahme nur sehr langsam ansteigt.

Der zulässige Betriebsdruck der Standtanks beträgt 18 bar. Der erforderliche Arbeitsdruck ist stufenlos über den gesamten Bereich einstellbar. Die Füllanzeige arbeitet nach dem Differenzdruckprinzip; der jeweilige Tankinhalt ist in m³ Gas ablesbar. Die Armaturen, Mess- und Regeleinrichtungen sind übersichtlich am Tank zusammengefasst.

3.3 Propan zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen

Das meist eingesetzte Brenngas bei HVOF Brennern ist Propan. Mit einer max. Flammentemperatur von 2828 °C bei einem C₃H₈/O₂ Verhältnis von 1:4,3 und

3.2.1 Supply

Low-temperature liquefied ethene is delivered to the customer in special-purpose Linde tankers and is transferred, without losses, to a heat-insulated storage tank by means of a centrifugal pump. The liquefied ethene is evaporated as required in an evaporator down-line and then distributed via pipelines to the points of use. The tank stations are made available to the customer on a rental basis and are serviced by Linde.

The storage tanks, as with all tank-supply systems, consist of an inner container made of tough-at-subzero chromium-nickel steel and a mild steel outer container which is corrosion-resistant. The space between the two container walls is filled with a non-combustible insulating powder and is under vacuum. The high-grade powder-vacuum insulation ensures storage over longer periods with minimum losses. Heat penetration is prevented to such an extent that the increase in pressure in the tank at zero withdrawal is very low.

The maximum permissible operating pressure in the storage tank is 18 bar. The required working pressure is continuously adjustable across the entire range. The level indicator operates by way of a differential pressure gauge; and the current gas level is displayed in m³. The fittings, metering and control equipment are located together on the tank for easy use.

3.3 Propane for HVOF spraying

Propane (C₃H₈) is the most frequently used fuel gas for HVOF burners. With a maximum flame temperature of 2828 °C at a C₃H₈/O₂ ratio of 1:4.3, and a calorific value of 93.215 MJ/m³, it has sufficient energy to achieve good results for a large number of materials. The biggest problem here, however, is the marked difference in quality from region to region due to major deviations in the propane/secondary substance composition. According to DIN 51662, the propane/propylene content must be at least 95 %. Ethane, ethene and butane constitute the remaining 5 %. Comparisons on an international level show that a 95 % propane/propylene content is generally not given.

The supply of propane is a very involved process, **figure 5**. In order to carry out HVOF spraying at 7 bar, liquid propane is withdrawn from the tank using a pressure-increasing pump set to 7 bar and converted to a gaseous state by an electric evaporator. Subsequently, the entire pipeline must be heated in order to prevent re-liquefaction.

3.4 Oxygen

The supply of oxygen for HVOF spraying, for example, is especially important for two reasons, here in particular when using kerosene. First of all, depending

einer Heizleistung von 93,215 MJ/m³ hat es für viele Werkstoffe ausreichend Energie, um gute Ergebnisse zu erhalten. Die größte Problematik hier sind aber die regional sehr großen Qualitätsunterschiede, die durch eine stark abweichende Propan-/Nebenstoffe Zusammensetzung verursacht wird. Nach DIN 51662 muss der Propan-/Propenanteil mindestens 95 % betragen, die verbleibenden 5 % sind Ethan, Ethen, Butan und Buten. Im Internationalen Vergleich sind auch die 95 % Propananteil nicht gegeben.

Sehr aufwendig ist bei Propan die Versorgung, **Bild 5**. Um hier für das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen mit 7 bar arbeiten zu können, wird aus dem Tank flüssiges Propan entnommen, mit einer Druckerhöhungspumpe auf 7 bar eingestellt und mit einem elektrischen Verdampfer in den gasförmigen Zustand gebracht. Im Anschluss daran muss die gesamte Leitung beheizt werden, um eine Rückverflüssigung zu vermeiden.

3.4 Sauerstoff

Die Versorgung mit Sauerstoff für z.B. das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen – insbesondere beim Einsatz von Kerosin als Brennstoff – macht die Versorgung aus zwei Gesichtspunkten sehr wichtig. Zum einen sind große Mengen an O₂ im Einsatz, die oft auch anlagenspezifisch bei einem Druck von 20 bar zur Verfügung gestellt werden müssen.

Der zweite Punkt bei Sauerstoffversorgungen ist die Sicherheit. Wenn z.B. durch ein offenes Ventil O₂ in einen Raum strömt und die O₂-Konzentration auf 24 % ansteigt, verdoppelt sich die Verbrennungsgeschwindigkeit, bei einem Anstieg auf 40 % ist sie sogar 10-mal schneller. Hier kann es zu verheerenden Unfällen kommen, die auch den Mitarbeiter treffen.

Um auch hier ein größtes Maß an Sicherheit zu bekommen, gibt es zwei Möglichkeiten: Sauerstoffwarngeräte, die bei noch unkritischen O₂-Konzentrationen einen Alarm auslösen und die Sauerstoffzufuhr stoppen. Als zweiten aktiven Schutz gibt es die Option, odorierten Sauerstoff, Odorox[®], einzusetzen, d.h. man gibt dem O₂ einen Geruchsstoff bei, durch den der Mitarbeiter sofort erkennt, wenn der Raum mit Sauerstoff gefüllt ist.

4 CO₂-Kühlung beim Thermischen Spritzen

4.1 CO₂-Phasenbereiche

CO₂ (Kohlendioxid) wird in verflüssigtem Zustand bereitgestellt. In Drucktanks und Gasflaschen stehen die flüssige und die gasförmige Phase in Abhängigkeit von der Temperatur im Gleichgewicht. Im CO₂-Phasendiagramm ist für Raumtemperatur (20 °C) ein Druck von ca. 57 bar abzulesen, **Bild 6**. Wird flüssiges CO₂ in die Atmosphäre hinein entspannt, entsteht ein Gemisch aus CO₂-Schnee und kaltem CO₂-Gas mit der Temperatur von ca. -78 °C (195 K).

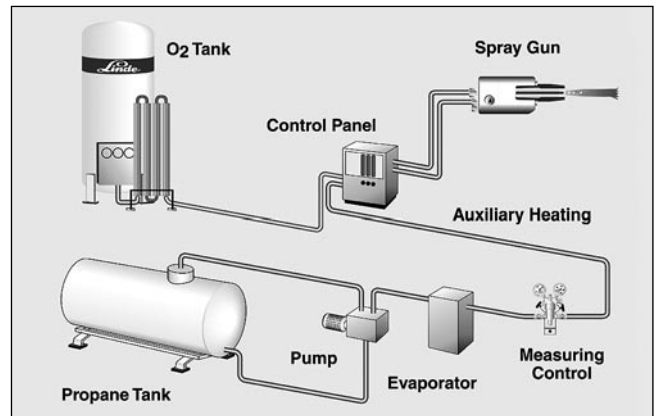


Figure 5. Supply of propane.

Bild 5. Propanversorgung.

on the installation, large quantities must frequently be made available at a pressure of 20 bar.

Secondly, safety is of extreme importance when supplying oxygen. If oxygen escapes into a room through an open valve, for example, and the oxygen concentration increases to 24 %, the combustion speed doubles. An increase to 40 % leads to speeds 10 times as fast. This can cause devastating accidents involving personnel.

Here, there are two possibilities to assure maximum safety. Oxygen warning devices can trigger an alarm, even at uncritical oxygen concentration levels, and consequently stop the supply of oxygen. The second active protective measure is the option of employing odorized oxygen, i.e. the odorant Odorox[®] is added to the oxygen, thus enabling personnel to immediately recognize that the room is filled with oxygen.

4 CO₂ cooling for thermal spraying

4.1 CO₂ phase areas

CO₂ (carbon dioxide) is provided in liquid form. Dependent on the temperature, the liquid and gaseous phases in pressure tanks and gas cylinders are in equilibrium. In the CO₂ phase graph, **figure 6**, the pressure should be approx. 57 bar at room temperature (20 °C). If liquid CO₂ is expanded into the atmosphere, a mixture of CO₂ snow and cold CO₂ gas with a temperature of approx. -78 °C (195 K) results.

4.2 How it functions

Carbon dioxide is withdrawn from the pressure vessel at a pressure of approx. 57 bar. Normally, a tank supply system is used here, however, for smaller applications, cylinder bundles are also suitable. The supply to the nozzles is conducted via steel-coated high-pressure hoses.

4.2 Funktionsweise

Kohlendioxid wird mit ca. 57 bar aus dem Druckbehälter entnommen. Üblicherweise kommt dabei eine Tankversorgung zum Einsatz, jedoch kann die Versorgung für kleinere Anwendungen auch über Flaschenbündel erfolgen.

Die Zuleitung zu den Düsen erfolgt über stahlummantelte Hochdruckschläuche. Die CO₂-Versorgung wird über Magnetventile, welche wahlweise manuell oder automatisiert angesteuert werden können, bedient.

Feinfilter verhindern wirksam Verunreinigungen der Düsen und gewährleisten einen sicheren Betrieb sowie lange Standzeiten. Die Düsen besitzen im Mündungsbereich eine Vorkammer, in der das flüssige CO₂ über eine kalibrierte Schlitzdüse expandiert wird, **Bild 7**. Durch die patentierte Ausgestaltung dieser Vorkammer wird eine überaus effektive Expansion erreicht.

Die präzisionsgefertigte Mündung garantiert eine exakte und turbulenzfreie Strahlabbildung ohne Zusetzen der Düse. Der im Kühlstrahl anteilige CO₂-Schnee sublimiert nach dem Auftreffen auf der Substratoberfläche, wodurch ein optimaler Wärmeentzug erfolgt.

4.3 Versorgung

Für die CO₂-Kühlung beim Thermischen Spritzen bietet Linde entsprechende Gasversorgungskonzepte an, **Bild 7**. Wie bei allen anderen Verfahren richtet sich auch hier das Versorgungskonzept nach der erforderlichen Menge des Produktes. So ist für Versuche eine Einzelflasche oftmals ausreichend. Für größere Mengen stehen Flaschenbündel zur Verfügung oder die jeweils optimale Tankgröße wird unter Beachtung der Verfahrensvorgaben und der örtlichen Gegebenheiten vorgeschlagen. Zusätzlich sind spezielle Entnahmeeinrichtungen und Rohrleitungen erforderlich, die für diesen Druckbereich zugelassen sind.

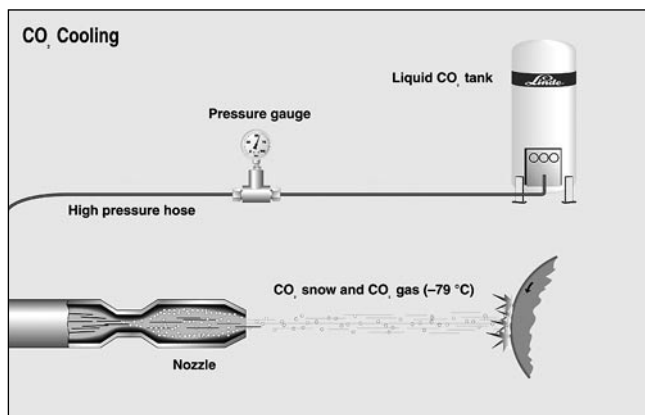


Figure 7. CO₂ supply.
Bild 7. CO₂ Versorgung.

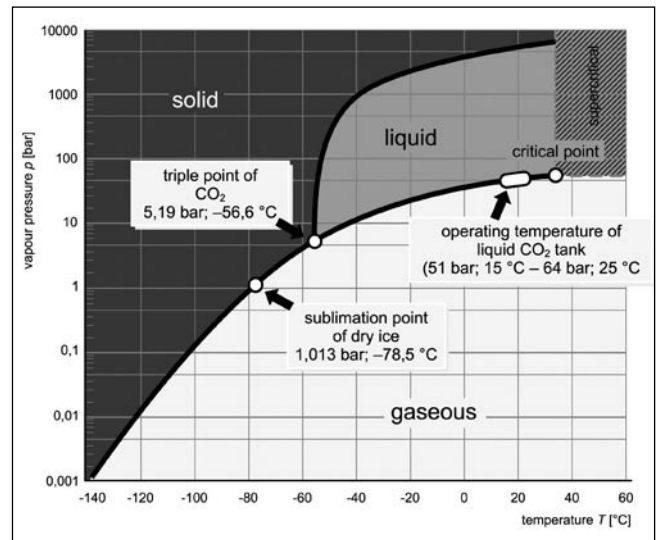


Figure 6. CO₂ phase graph.
Bild 6. CO₂ Phasendiagramm.

The CO₂ supply is operated via solenoid valves which can be regulated manually or automatically as required.

Fine filters effectively prevent contamination of the nozzles and guarantee a reliable and safe operation and a long operating life. In the pre-chamber to the nozzle exit, the liquid CO₂ is expanded via a calibrated slit nozzle, **figure 7**. The patented design of this pre-chamber enables an extremely effective expansion.

The high-precision exit guarantees an exact and turbulence-free jet formation without extra demands on the nozzle. The CO₂ snow in the cooling jet sublimates on impact on the substrate surface, thus yielding an optimum heat uptake

4.3 Supply

Linde offers the corresponding gas supply concept for CO₂ cooling during the thermal spray process, **figure 7**. As with all other processes, the supply concept is adapted to the product volumes required. For initial test purposes, single cylinders are usually sufficient. For larger volumes, cylinder bundles or the respective size tank are recommended, in keeping with process targets and local conditions. In addition, special withdrawal equipment and pipes are necessary, which are approved for such pressures.

4.4 Determining the cooling efficiency

CO₂ cooling for thermal spraying can be conducted using 6 different nozzle sizes, available in a range of standard designs. With up to 4 cooling nozzles operating simultaneously, and with varying cooling efficiencies, the system can be optimally adapted to the specific requirements of all thermal spray processes.

4.4 Bestimmung der Kühlleistung

Für die CO₂-Kühlung beim Thermischen Spritzen stehen 6 verschiedene Düsengrößen aus der Standardbaureihe zur Verfügung. Durch den simultanen Betrieb von bis zu 4 Kühldüsen mit unterschiedlicher Kälteleistung kann das System auf den spezifischen Bedarf aller Verfahren des Thermischen Spritzens optimal eingestellt werden.

Der CO₂-Bedarf ist abhängig von der verwendeten Düsengröße und liegt zwischen 250 und 850 g/min je Düse. Für spezielle Anforderungen, bei denen höhere Kühlleistung gefragt ist, steht ein Programm mit Sonderdüsen zur Verfügung, die mit bis zu 3 kg CO₂/min eine sehr hohe Kühlleistung haben, oder Düsen, die durch einen breiteren Strahl größere Flächen abdecken, **Bild 8**.

5 Versorgung zum Kaltgasspritzen

Stickstoff, Helium oder Gemische aus diesen Gasen sind beim Kaltgasspritzen die meist eingesetzten Prozessgase. Bei einer Verwendung von Stickstoff mit einem Druck von $p = 25$ bar und einer Temperatur von $T = 380^\circ\text{C}$ lassen sich bereits absolut dichte Schichten aus Cu mit einem Auftragswirkungsgrad von $DE > 60\%$ erzielen. Die dazu errechneten Partikelgeschwindigkeiten liegen in einem Bereich von 500–800 m/sec. Beim Einsatz von Helium für diese Beschichtung erreichen die Partikelgeschwindigkeiten bei gleichen Temperatur- und Druckwerten 600–1200 m/sec., der Auftragswirkungsgrad erreicht eine DE von 95 %, **Bild 9**.

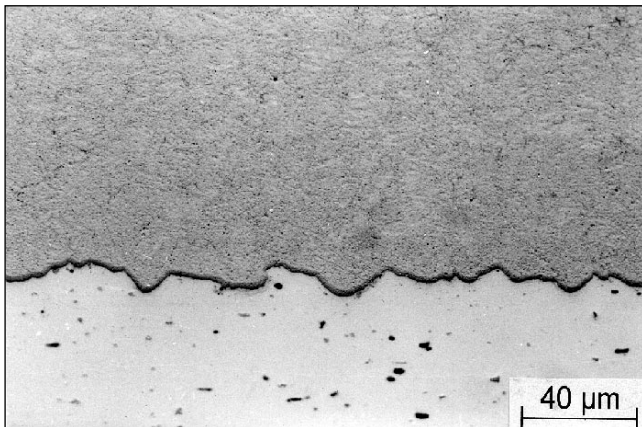


Figure 9. Cold-sprayed copper coating.
Bild 9. Kaltgasgespritzte Kupfer Schicht.

Für dieses Verfahren hat Linde nicht nur ein im eigenen Labor getestetes Versorgungskonzept, sondern auch eine Gasheizung entwickelt, die es ermöglicht, bis zu 90 m³/h Stickstoff oder 120 m³/h Helium auf bis zu 600 °C zu erwärmen, **Bild 10**.

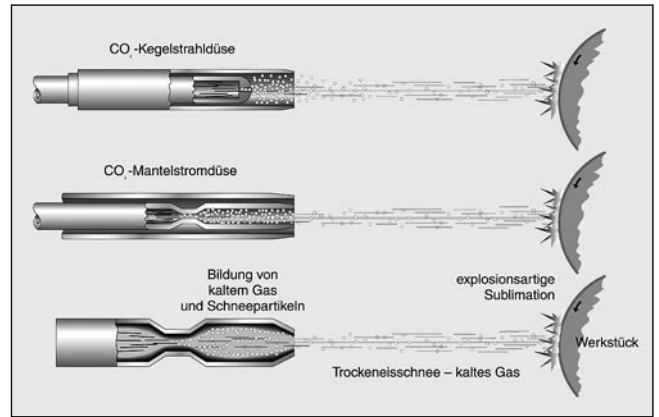


Figure 8. CO₂ supply.
Bild 8. CO₂ Versorgung.

CO₂ requirements are dependent on the nozzle size used and range between 250 and 850 g/min. For special needs for which higher cooling efficiencies are required, a program with special nozzles is available, **figure 8**. These nozzles provide a wider jet which can, in turn, cover a larger surface area.

5 Supply for cold spraying

Nitrogen, helium or their mixtures are the most frequently used gases in cold spraying. Using nitrogen, a pressure of $p = 25$ bar and a temperature of $T = 380^\circ\text{C}$, copper coatings with a maximum density and a deposition efficiency of $DE > 60\%$ can be achieved. The corresponding particle velocities are between 500–800 m/sec. When using helium for the coating process, and where temperature and pressure are equal, the particle velocities are between 600 – 1200 m/sec. As a result, a deposition efficiency of 95 % can be achieved, **figure 9**.

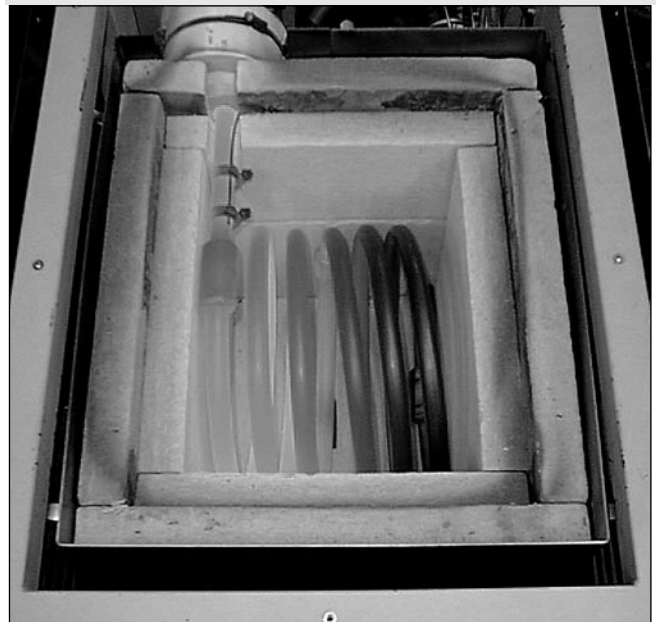


Figure 10. Gas heater.
Bild 10. Gasheizung.

5.1 Heliumrückgewinnung

Die Verwendung von Helium beim Kaltgasspritzen bringt bei Werkstoffen, die eine höhere Partikelgeschwindigkeit erfordern, die Möglichkeit, diese sonst kritischen Materialien zu verarbeiten. Um aber beim Einsatz von Helium Ressourcen zu schonen und den Preis für eine Beschichtung in einem finanziellen Rahmen zu halten, hat die Linde AG, Geschäftsbereich Linde Gas, Helium-Rückgewinnungsanlagen, wie sie schon bei anderen Anwendungen eingesetzt werden, für das Kaltgasspritzen modifiziert, **Bild 11**.

Hier sollte, um unnötige Verunreinigungen zu vermeiden, der Prozess gekapselt sein. Das Abgas geht dann wie immer durch einen Partikelfilter und wird wenn nötig gekühlt.

Über einen Kompressor geht das Gas dann zum Herzstück der Anlage, einer sehr aufwendigen Membrantechnik, die das Helium mit 99 % Reinheit wieder an einen Pufferbehälter abgibt. Neues Helium wird nur benötigt, um die Verluste zu ersetzen.

Für die komplette Anlagentechnik reicht ein 20" Container, in dem diese funktionsfertig montiert ist.

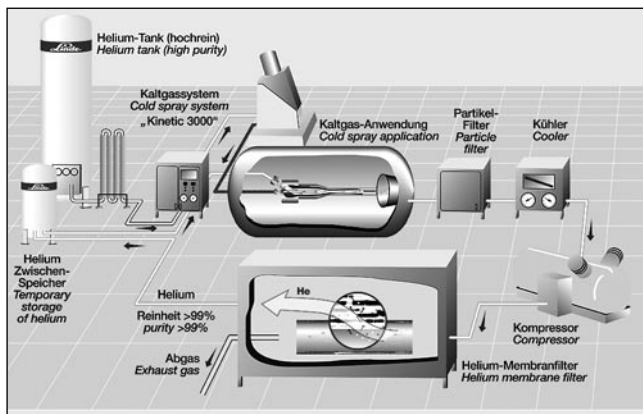


Figure 11. Helium recycling plant.
Bild 11. Helium Rückgewinnung.

6 Spezialversorgungen

6.1 Rotierende Gasversorgung

Um die Sanierung von Mantelflächen in Wasserkraftwerken einfacher und kostengünstiger zu gestalten, wurde eine Gasversorgung entwickelt, die es ermöglicht, immer in gleicher Drehrichtung arbeiten zu können, **Bild 12**.

Die Aufgabenstellung hier war besonders schwierig, da neben der Versorgung mit 1,5 bar Acetylen, 2,5 bar Sauerstoff und 5 bar Druckluft auch noch eine Stromversorgung ermöglicht werden musste.

Linde has not only tested the supply concept for this process in its own lab, it has also developed a gas heater which enables up to 90 m³/h of nitrogen or 120 m³/h of helium to be heated to a temperature of up to 600 °C, **figure 10**.

5.1 Recycling of helium

The use of helium in cold spraying enables more critical materials which require a higher particle speed, to be more easily processed. However, to economize on resources and to keep the coating price to a minimum, Linde AG, Linde Gas Division, has modified helium recycling plants, already employed in other applications, making them suitable for cold spraying, **figure 11**.

In order to avoid unnecessary contamination, this process should be carried out in sealed off conditions. As usual, the exhaust gas is conducted through a particle filter and cooled if necessary.

Via a compressor, the gas then goes to the heart of the installation, an extremely complex membrane which conveys the helium, with a purity of 99 %, to a temporary storage container.

In this way, new helium is only required to replace any losses. The complete installation, ready-to-operate, can be housed in a 20" container.

6 Special supply systems

6.1 Rotating gas supply

In order to refurbish lateral areas in hydro-power stations more easily and more economically, a gas supply system was developed which enables continuous operation in the same rotational direction, **figure 12**. This task proved to be especially difficult as not only were supplies of acetylene at 1.5 bar, oxygen at 2.5 bar and compressed air at 5 bar necessary, but also a supply of electricity.

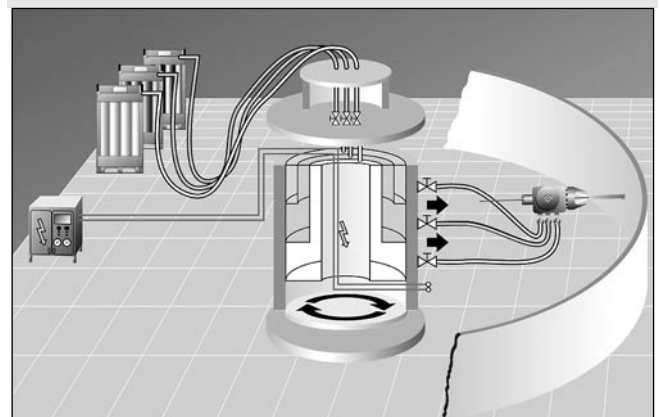


Figure 12. Rotating gas feed-through.
Bild 7. Gas Drehdurchführung.

Die extern angetriebene, rotierende Gas-Drehdurchführung hatte ihren ersten Einsatz bei einer Kaplan-turbine mit einem Durchmesser von 3600 mm, die im eingebauten Zustand mit einer 6 mm Schicht durch Drahtflammspritzten saniert werden sollte.

Besonderes Augenmerk musste bei der Konstruktion auf die Abdichtung der einzelnen Brenngas-, Sauerstoff- und Druckluftkammern untereinander sowie gegenüber den stromführenden Teilen gelegt werden.

6.2 Vollautomatische Gasversorgung mit Liefer- und Wechselservice

Das besondere an einer modernen Gasversorgung sind Druckmanometer, die bei leeren Flaschenbündeln über Kontaktmanometer automatisch auf ein volles Bündel umschalten, **Bild 13**.

Wie bei Tankversorgungen gibt es auch hier die Möglichkeit, ein Signal vom Manometer zum Gaslieferanten zu senden, der dann das leere Flaschenbündel durch ein neues ersetzt.

7 Literatur

- [1] W. Krömmer and P. Heinrich: What role do industrial gases play in the quality of thermal spraying? Proceedings of the ITSC 1999, Montreal
- [2] P. Heinrich, Ch. Penszior, H. Meinaß: Gase zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzten, Proceedings of the 4th Conference for HVOF Spraying, 13 and 14 November 1997, Erding
- [3] P. Heinrich, H. Meinaß: Technische Gase beim Thermisches Spritzen – von der Herstellung bis zum Einsatz, mit der erforderlichen Reinheit, Conference Proceedings of the United Thermal Spray Conference Düsseldorf, 17 to 19 March 1999
- [4] R. Schwetzke, W. Krömmer: Möglichkeiten zur Beurteilung und Optimierung von Schichteigenschaften, Proceedings of the 4th Conference for HVOF Spraying, 13 and 14 November 1997, Erding.
- [5] W. Krömmer, P. Heinrich: What influence does the purity of industrial gases have on the quality of thermal spraying? Proceedings of the ITSC 2001, Singapore.

The externally driven, rotating gas feed-through was first employed in a Kaplan turbine with a diameter of 3600 mm. The latter was to be refurbished with a 6 mm wire-flame-spray coating in its built-in state. Special attention had to be paid to the sealing design of the individual fuel gas/oxygen/compressed air chambers as well as the current-carrying components.

6.2 Fully automatic gas supply with delivery and replacement service

The most distinguishing characteristic of a modern gas supply system are the pressure gauges which, via contact gauges, automatically switch to a full bundle when a cylinder bundle is empty, **figure 13**.

As with tank supply systems, it is also possible to send a signal from the pressure gauge to the gas supplier who then replaces the empty cylinder bundle with a full one.

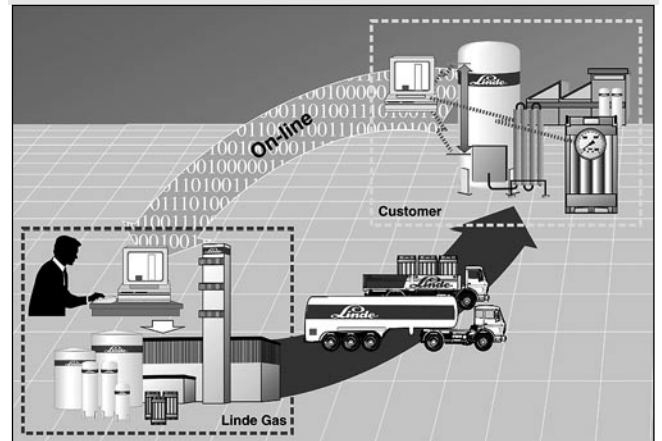


Figure 13. Fully automatic gas supply.
Bild 13. Vollautomatische Gasversorgung.

7 Literature

- [1] W. Krömmer and P. Heinrich: What role do industrial gases play in the quality of thermal spraying? Proceedings of the ITSC 1999, Montreal
- [2] P. Heinrich, Ch. Penszior, H. Meinaß: Gase zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzten, Proceedings of the 4th Conference for HVOF Spraying, 13 and 14 November 1997, Erding
- [3] P. Heinrich, H. Meinaß: Technische Gase beim Thermisches Spritzen – von der Herstellung bis zum Einsatz, mit der erforderlichen Reinheit, Conference Proceedings of the United Thermal Spray Conference Düsseldorf, 17 to 19 March 1999
- [4] R. Schwetzke, W. Krömmer: Möglichkeiten zur Beurteilung und Optimierung von

Schichteigenschaften, Proceedings of the 4th Conference for HVOF Spraying, 13 and 14 November 1997, Erding.

- [5] W. Krömmer, P. Heinrich: What influence does the purity of industrial gases have on the quality of thermal spraying? Proceedings of the ITSC 2001, Singapore.

Linde Gas – Making the difference



Linde Gas is in the business of making a difference in everything we do. For the benefit of our customers. Through innovative solutions within manufacturing industry, metallurgy, chemistry, food processing, medicine, specialty gases, alternative fuel technologies and the environment. This difference is reflected in our position as a leading company in Europe and as a major driving force world-wide.

Created through forward thinking, a close customer relationship and a sound business sense, the Linde Gas combination of gas products and support services, innovative hardware, customized solutions and on-site supply systems generates new and profitable opportunities.

Linde Gas technology daily drives entrepreneurship the world over with our employees all working concertedly to keep making that difference.

Gas technology that works for you

