

Invloed van industriële gassen op het thermisch spuitproces

De veelzijdige gebruiksmogelijkheden van thermisch gespoten deklagen maken deze toepassing steeds beter toegankelijk voor diverse industriële sectoren. Bij het ontwikkelen van nieuwe producten wordt veelal gekeken naar de afzonderlijke onderdelen. Het samengestelde eindproduct is echter bepalend voor de gebruikswaarde, de kwaliteit en de levensduur. Tijd en kosten zijn vandaag nu eenmaal bepalend bij de ontwikkeling van producten.

Vooraf grondstoffen, zoals bijvoorbeeld industriële gassen, worden kritisch beoordeeld. Onbekend zijn echter de mogelijkheden en kansen die juist daarin verborgen liggen. Ontwikkelingen zijn in volle gang, waarbij in nauwe samenwerking producenten van op te spuiten materialen en die van industriële gassen in hun laboratoria het gebruik optimaliseren.

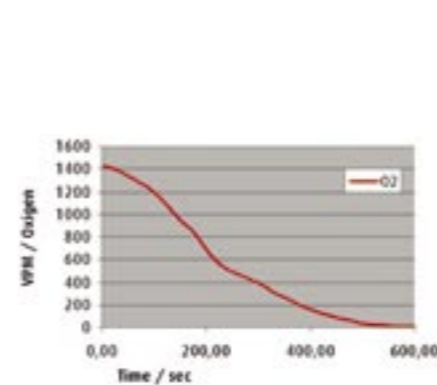
ZUIVERHEID VAN EEN GAS

De benodigde gaszuiverheid wordt bepaald door het proces en de gestelde eisen aan de deklaag. Waterstof bijvoorbeeld wordt gebruikt in oxyfuel processen, en is één van de gassen voor het plasmaspuiten (tabel 1). Voor het plasmaproces is een moleculair gas zoals waterstof van doorslaggevend belang vanwege de benodigde energie-inhoud, ook wel 'enthalpie' genoemd. Vanwege de dissociatie-energie van waterstof wordt een energierijker plasma bereikt ten opzichte van het gebruik van inerte gassen, en wordt het poeder onder optimale omstandigheden verhit.

De onzuiverheid van een gas en verontreinigingen in het leidingnetwerk hebben een nadelige invloed op de levensduur van de wolfram-elektrode (kathode) in de plasma-brander. Door de zuurstof wordt wolfram, dat een grote affiniteit met zuurstof heeft, geoxideerd tot wolframoxide (figuur 1). Dit proces begint bij circa 500°C (kathodetem-peratuur circa 2.500 - 2.800°C), terwijl de reactie-snelheid ongeveer verdubbelt met elke 10°C. temperatuurstijging.

Tabel 1: Gebruikte processen en gassen.

Proces	gebruikte zuiverheid: 2,8 – 3,0	gas
Vlamspuiten	gebruikte zuiverheid: 2,8 – 3,0	acetyleen [C ₂ H ₂] kooldioxide [CO ₂] propaan [C ₃ H ₈] propyleen [C ₃ H ₆] waterstof [H ₂]
HVOF-spuiten (High Velocity Oxy-Fuel Spraying)	gebruikte zuiverheid: 2,8 – 3,0	zuurstof [O ₂] acetyleen [C ₂ H ₂] etheen [C ₂ H ₄] kooldioxide [CO ₂] propaan [C ₃ H ₈] propyleen [C ₃ H ₆] waterstof [H ₂] zuurstof [O ₂]
Koudspuiten	gebruikte zuiverheid: 2,8 – 3,0	helium [He] stikstof [N ₂] en mengsels hiervan
Detonatie-spuiten	gebruikte zuiverheid: 2,8 – 3,0	acetyleen [C ₂ H ₂] zuurstof [O ₂] argon [Ar]
Plasmaspuiten	gebruikte zuiverheid: 4,8 – 5,0	helium [He] kooldioxide [CO ₂] stikstof [N ₂] waterstof [H ₂] en mengsels hiervan
Laserspuiten	gebruikte zuiverheid: 2,8 – 3,0	argon [Ar] helium [He] kooldioxide [CO ₂] stikstof [N ₂] en mengsels hiervan

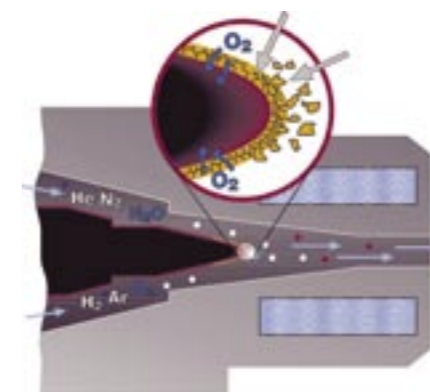


Grafiek 1: Tijd nodig voor het spoelen van tien meter rubberen slang.

Om oxidatie van de elektrode te beperken, specificeren apparatuurfabrikanten voor de te gebruiken gassen een zuiverheid van minimaal 4,6 (99,996%). Voor het verlengen van de levensduur van de elektrode wordt steeds vaker een zuiverheid van 5,0 (99,999%) toegepast. Het verschil is aanmerkelijk: 4,6 betekent een verontreiniging van maximaal 5 vpm (verontreinigingen per miljoen) voor bijvoorbeeld waterstof en vocht, terwijl deze bij een zuiverheid van 5,0 nog geen 3 vpm bedraagt [1] [3]. Vocht in het leidingwerk is funest. Zodra het water is gedissocieerd, ontstaat een uiterst reactief zuurstofatoom. Bij het gebruik van plasmagassen met hoge zuiverheden zijn installaties noodzakelijk met specifieke voorzieningen, zoals spoelmogelijkheden, keuze van pijpmaterialen en speciale slangen. Net zo belangrijk is de spoeltijd van de leidingssystemen voorafgaand aan het gebruik. Grafiek 1 toont bijvoorbeeld hoeveel tijd er nodig is voor het spoelen van tien meter rubberen slang, afhankelijk van de gewenste gaskwaliteit. De

Tabel 2: Vergelijking van eigenschappen van types aardgas.

Soort	Vol. %	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂	Overige
Aardgas H								
Rusland		98,3	0,2	0,5	0,1	0,8	0,1	Bal.
Noordzee 1		88,6	1,7	8,4	0,1	0,6	0	Bal.
Noordzee 2		83,6	3,1	11,6	0,5	1,5	0,3	Bal.
Samengesteld gas		88,6	1,4	5,3	0,3	2,7	1,4	Bal.
Rusland + propaanlucht		59,7	20,2	0,06	0,4	15,5	0,06	Bal.
Rusland + butaanlucht		66,9	0,14	0,07	13,3	15,5	0,07	Bal.
Aardgas L								
Nederland 1		81,3	0,4	2,8	0,3	14,2	1,0	Bal.
Nederland 2		82,9	0,7	3,7	0,3	11,1	1,3	Bal.
Oost-Hannover		79,5	0,1	1,1	0	18,6	0,7	Bal.
Nederland 1 + propaanlucht		47,1	19,2	1,6	0,17	26,5	0,58	Bal.
Nederland 1 + butaanlucht		53,6	0,26	1,8	12,4	26,6	0,66	Bal.

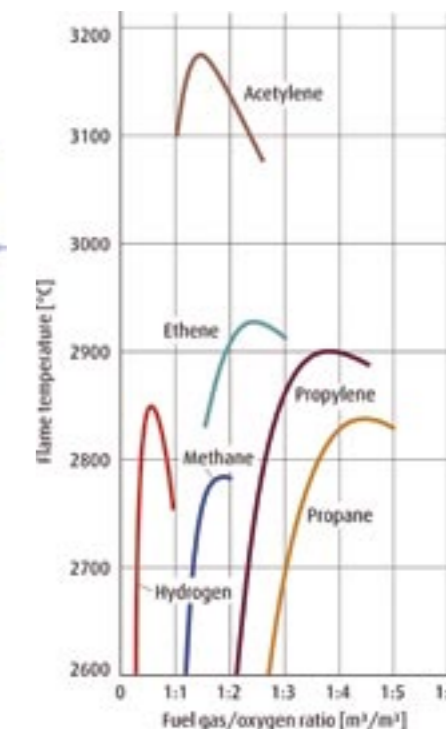


Figuur 1: Invloed van verontreiniging van de kathode.

meting werd uitgevoerd na een pauze van acht uur. In oxyfuel processen zoals draad-, poeder- en HVOF-spuiten wordt waterstof gebruikt om oxidatie van de poeders tijdens het spuiten te voorkomen. In dit geval is een zuiverheid van minimaal 2,8 voldoende. Voor reproduceerbare processen, lucht- en ruimtevaartindustrie wordt bijvoorbeeld voor het HVOF-spuiten waterstof of etheen gebruikt. In tegenstelling tot propaan en aardgas is hun kwaliteit niet onderhevig aan regionale en seizoensinvloeden, die eenvoudig kunnen leiden tot afwijkende resultaten.

BRANDSTOFFEN VOOR HET HVOF-SPUITEN

Doorgaans wordt bij thermisch spuiten acetyleen, etheen, propaan, propyleen of waterstof gebruikt als brandstof. Deze brandstoffen kunnen van doorslaggevende invloed zijn op de kwaliteit van een deklaag. Zo is de vlamtemperatuur van deze gassen verschillend, en is de keuze van in-



Figuur 2: Vlamtemperaturen.

vloed op de kosteneffectiviteit (figuur 2). De kwaliteit van deze brandstoffen is veelal vastgelegd in internationale normen. Zo doende kan men wereldwijd eenzelfde kwaliteit brandstof toepassen, waarvan de kwaliteit gegarandeerd wordt door de leverancier [2]. Dit kan niet altijd gezegd worden van de veelbesproken alternatieve brandstoffen, zoals aardgas en vloeibare brandstoffen als kerosine. Hier kunnen regionale en seizoensinvloeden de kwaliteit nadelig beïnvloeden en daarmee de reproduceerbaarheid van een deklaag niet garanderen.

Aardgas wordt de laatste tijd gezien als een kosteneffectief en qua voorziening makkelijk alternatief voor propaan en waterstof. Afhankelijk van de kwaliteit bestaat aardgas uit 85% tot 97% methaan. Het resterende percentage bestaat uit een mengsel van ethaan, propaan, butaan en stikstof. Ten gevolge van de grote verscheidenheid aan secundaire stoffen in aardgas laat dit zich minder nauwkeurig classificeren dan monogassen, met betrekking tot onder andere vlamtemperatuur en calorische waarde. Als vergelijking heeft het hoofbestanddeel methaan een calorische waarde 33,883 MJ/m³, met een maximale vlamtemperatuur van 2.786 °C. Voor de stoichiometrische verbranding van methaan/zuurstof 1:2 geldt: CH₄ + 2 O₂ = CO₂ + 2 H₂O.

De eigenschappen van aardgas (tabel 2) hebben echter een ruime variatie. >>

Brandstof	Aantal m ³	Zuurstof m ³	Lucht m ³	DE %
Waterstof	37,5	12,7	21	47
Propyleen	4,6	15,0	21	50
Etheen	6,8	15,0	21	54
Kerosine	21/u	45		31
Methaan	11,6	15,9	21	38
Aardgas L	12,1	17,3	21	37
Aardgas H	8,7	15,5	21	43

Tabel 3: Spuitrendement (DE=deposition efficiency) van Cr₂C₃ NiCr met DJ 2600/ DJ 2700/JP5000-systemen.

>> De calorische waarde bijvoorbeeld ligt tussen 37,8 en 56,5 MJ/m³. De vlamtemperatuur heeft daardoor een soortgelijk ruim bereik. Een kritische verontreiniging in aardgas is zwavel. Het zwavelgehalte schommelt aanzienlijk. Enerzijds is dit afhankelijk van de gasbron en het behandelingsproces, anderzijds zijn alle reukstoffen in feite zwavelverbindingen (voor aardgas is dat mercaptaanzwavel of tetrahydrothiofeen). Zwavel kan de levensduur van leidingwerk en regelapparatuur beperken, en een nadelig effect hebben op de eigenschappen van een deklaag [5]. In Duitsland is bijvoorbeeld een gemiddeld zwavelgehalte gespecificeerd van 30 mg/m³. Kortdurende pieken tot 150 mg/m³ zijn echter toegestaan [5]. In andere landen bestaat een dergelijke beperking niet. De herkomst van het aardgas in Europa is circa 70% West-Europees, circa 20% Russisch en circa 10% Algerijns. Een andere manier waarop verontreinigingen via het gas in het leidingwerk terecht kunnen komen, zoals in Zwitserland, is via biogassen afkomstig uit afvalwater- of composteringsinstallaties.

INVLOED VAN BRANDSTOFFEN EN ECONOMISCHE OVERWEGINGEN

De verschillende HVOF-spuitsystemen hebben elk hun specifieke kenmerken en invloed op de kwaliteit van de deklaag. Een

kerosinesysteem bijvoorbeeld, waarbij het poeder radiaal na de verbrandingskamer ingebracht wordt, biedt bij een maximale deeltjessnelheid het voordeel dat de poedereigenschappen zo min mogelijk door de proces temperatuur beïnvloed worden. Dit betekent dat een zeer laag oxideniveau mogelijk is bij het verwerken van staal. Nadeel is echter dat het depositierendement bij hoogsmeltende materialen laag is. Een brandbaar gas biedt in deze omstandigheden meer voordelen. Beproefd is het gebruik van gesinterd Cr₂C₃ NiCr (45/10) met betrekking tot een vergelijk tussen kosten, kwaliteit en productietijd. De test werd uitgevoerd met de systemen DJ 2600, DJ 2700 en een JP5000 met een vermogen van 112 kW (250 kW voor JP5000) en een poedertoevoer van 80 g/min (tabel 3). De resultaten tonen aan, dat met de verschillende brandstoffen deklaagen met een goede kwaliteit bereikt worden (figuur 3). Het koolstofverlies in de deklaagen was minimaal en bij slijtagemetingen (test met wrijvingswiel JIS H 8615, tabel 4) werden uitstekende waarden gemeten, 23 tot 25 mg. De hardheidswaarden lagen alle binnen een bereik van 1100 +/- 50 HV 0.3 [3].

Het hoogste depositierendement werd bereikt met de Jet Kote en Top Gun-systemen. Bij deze systemen hebben de deeltjes een lage snelheid, waardoor ze een hogere tem-

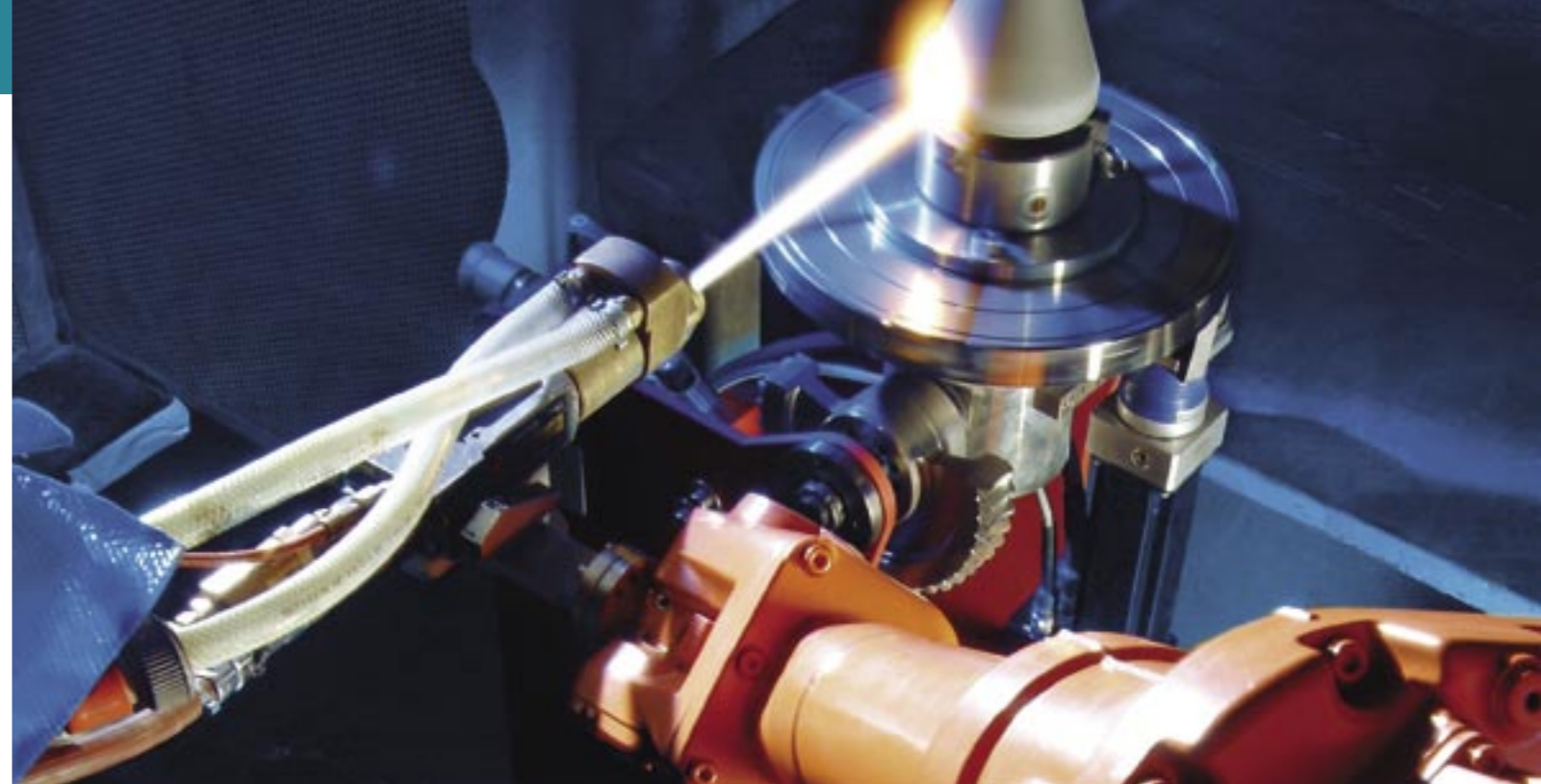
Gas	Hardheid HV 0.3	Slijtage JIS H 8615
Etheen	1134 ±40	23,9
Propyleen	1117 ±70	24,4
Waterstof	1113 ±95	24,3
Propaan	1080 ±40	24,1
Methaan	1060 ±60	24,8
Aardgas H	1060 ±60	24,6
Aardgas L	1090 ±40	24,6

Tabel 4: Cr₂C₃ NiCr-test met wrijvingswiel JIS H 8615.

peratuur bereiken. Het rendement steeg tot 75% bij gebruik van etheen, bij een maximale toevoer van 35 gram poeder per minuut. Voor het HVOF opspuiten van molybdeen, dat een smeltpunt heeft van 2.620 °C, leent het Top Gun-systeem zich het beste. Door het injectieprincipe is dit pistool geschikt voor acetyleen (zie figuur 2). Door het wijzigen van de mengverhoudingen brandstof/zuurstof wordt het depositierendement verbeterd [6]. Bij een verhouding acetyleen/zuurstof van 1:1,5 wordt een rendement bereikt van 60%. Met propaan en etheen was een rendement gebruikelijk van ongeveer 40% bij maximale vlamtemperatuur. Door de zuurstofverhouding te verhogen, is het mogelijk gebleken een rendement van 50% te bereiken. Methaan bereikt bij zijn maximale vlamtemperatuur een rendement van ongeveer 21%. Dit steeg tot 31% door het aandeel zuurstof te verhogen.

ELEKTRISCH DRAADSPUITEN

Bij het elektrisch draadspuiten wordt in een elektrische boog tussen twee geleidende draden het op te spuiten materiaal afgesmolten. Vervolgens wordt het door een gasstroom op het geprepareerde werkstuk gespoten. Het grootste voordeel van dit proces is het hoge depositierendement van meer dan 90%. Lucht is nog steeds het meest gebruikte gas voor elektrisch draadspuiten, maar het gebruik van andere gas-



sen of gasmengsels biedt meer mogelijkheden om de kwaliteit te beïnvloeden of om nieuwe mogelijkheden te ontwikkelen. Met bijvoorbeeld een mengsel van stikstof en zuurstof is het mogelijk de hardheid en het zuurstofgehalte nauwkeurig te specificeren. Het gebruik van zuivere stikstof geeft bijvoorbeeld een deklaag met een uiterst laag zuurstofgehalte, terwijl bij een gasmengsel met zuurstof de deklaag een verhoogd zuurstofgehalte krijgt (figuren 4-7). Een nadeel van het gebruik van lucht bij het opspuiten van deklaagen op basis van ijzerlegeringen is de exotherme reactie door een verhoogde afbrand van koolstof. Het gebruik van stikstof voorkomt dit en koelt tevens versneld de op te spuiten metaaldeeltjes. Bijkomend voordeel is het minimale zuurstofgehalte in de deklaag, terwijl de hardheid van de deklaag vrijwel identiek is aan die van de deklaag die met behulp van lucht is gespoten. Dit is het gevolg van het hogere koolstofgehalte door de verminderde afbrand.

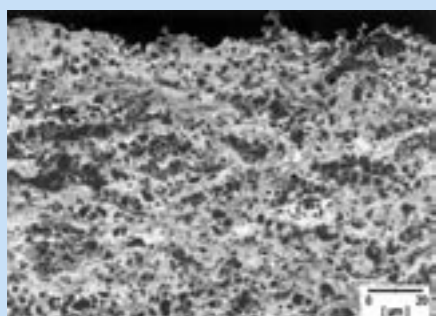
SAMENVATTING

De specificaties die worden gesteld aan oppervlakken worden steeds veeleisender. De thermisch spuitbranche zoekt continu naar verbeteringen en nieuwe methoden om aan de verwachtingen van de gebruikers te kunnen voldoen. De huidige hoge standaard kwaliteitsniveaus zijn een drijvende kracht achter deze trend, maar ook de mogelijkheden om deklaagen 'op maat te maken' voor een specifieke toepassing. Zoals tests in het laboratorium en de praktijk aantonen, is de invloed van gassen mede bepalend. Vaak leidt onderzoek tot een verbeterde kwaliteit van een deklaag en toenemend rendement. Deze ervaringen bevestigen dat specifiek onderzoek noodzakelijk blijft om aan de toekomstige eisen van de klant te kunnen blijven voldoen: de optimale keuze en instelling voor proces / deklaag / beschermgas en/of brandstof.

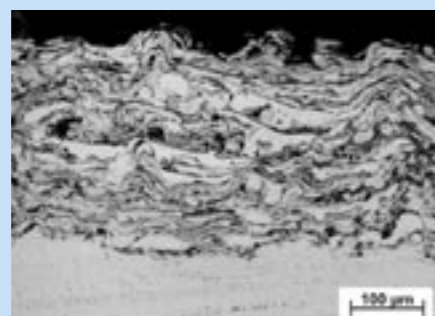
REFERENTIES

1. W. Krömmer, Unterschleissheim, P. Heinrich, Unterschleissheim: What Role do Industrial Gases Play in the Quality of Thermal Spraying? ITSC 1999 Montreal
2. P. Heinrich, Ch. Penszior, H. Meinaß: Gase zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen. Proceedings of the 4th Conference for HVOF Spraying, November 13th-14th 1997 in Erding
3. R. Schwetzke, W. Krömmer, Möglichkeiten zur Beurteilung und Optimierung von Schichteigenschaften. Proceedings of the 4th Conference for HVOF Spraying, November 13th-14th 1997 in Erding
4. DVGW Regelwerk
5. DVGW Arbeitsblatt Gasbeschaffenheit Nr.G260 (Deutsche Vereinigung des Gas und Wasserfaches e.V.)
6. Universität der Bundeswehr Hamburg: Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen von Molybdänschichten, AIF Vorhaben Nr. 9317

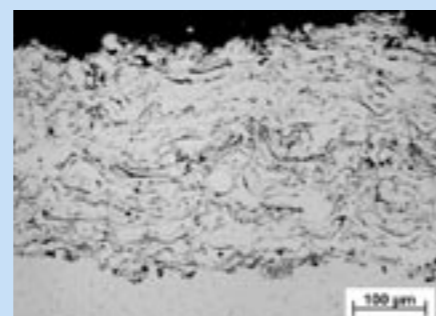
Figuur 3: Cr₂C₃ NiCr met DJ 2700 (REM 500x)-systeem.



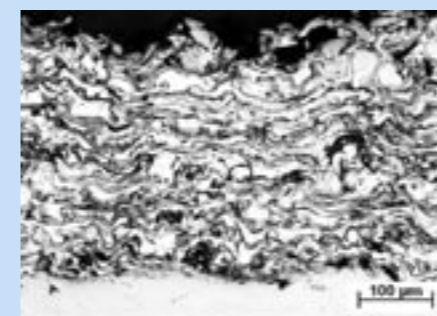
Figuur 4: 13% roestvast staal 8,26 (wt%) O₂-gehalte.



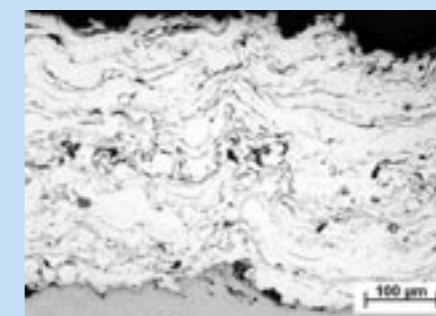
Figuur 5: 13% roestvast staal 1,2 (wt%) O₂-gehalte.



Figuur 6: 316L 6,22 (wt%) O₂-gehalte.



Figuur 7: 316L 0,9 (wt%) O₂-gehalte.



MEER INFORMATIE
 Linde Gas Benelux
 Havenstraat 1, 3115 HC Schiedam
 tel.: 010-246 1410
 fax: 010-246 1600
 info@nl.lindegasbenelux.com
 www.lindegasbenelux.com