

Test differences in the suitability test for oxygen applications

Category: Technical information

Dear customers,

Valves for use with gaseous and/or liquid oxygen must be made of suitable materials. In order to select the media-compatible materials, empirical values and / or additional tests are carried out with the medium oxygen in order to obtain proof of the suitability for use.

The gas associations EIGA (European Industrial Gases Association) and CGA (Compressed Gas Association) have summarised important aspects of consideration for products for oxygen use in the following document:

DESIGN, MANUFACTURE, INSTALLATION, OPERATION, AND MAINTENANCE OF VALVES USED IN LIQUID OXYGEN AND COLD GASEOUS OXYGEN SYSTEMS
Doc 200/17

In practice, it is common practice to determine a minimum AIT (Autogenous-Ignition Temperature)

- In accordance with ASTM G72 - Standard Test Method for Autogenous Ignition Temperature of Liquids and Solids in a High-Pressure Oxygen-Enriched Environment
→ at a minimum test pressure of 103 bar and 300 °C, or
- According EN 1797, Cryogenic vessels - Compatibility of gas/materials
→ at 120 bar, or
- According ISO 21010, Cryogenic vessels - Gas/material compatibility
→ pressure at least to 120 bar, or
- According DIN EN ISO 11114-3, Gas cylinders - Compatibility of cylinder and valve materials in contact with the gases
→ at a minimum test pressure of 100 bar or maximum 500 °C

For valves operated with liquid oxygen, the non-metallic material must pass a mechanical impact test in liquid oxygen. For more information on test methods and a list of non-metallic materials, see ASTM G63, ASTM G72, EN 1797, ISO 21010, M034-1, ASTM G86, and ASTM D2512.

The following test laboratories are recognised according to EIGA Doc200/17: CTE (Air Liquide Blanc-Mesnil, France), BAM (Berlin, Germany) and WHA International, Inc. (Las Cruces, NM, USA).

Why do different laboratories still produce different test results?

- The test methods have become more accurate over time
- The results are pure batch results and may vary due to batch differences
- The execution of the tests per test laboratory varies, depending on the test equipment and the standard used

For the presentation of batch results and more precise test methods, a timeline of a material tested by a test laboratory is shown as an example:

Year	2006		2014		2016	
Material	Pressure	Temperature	Pressure	Temperature	Pressure	Temperature
PTFE	50	200	40	100	40	100

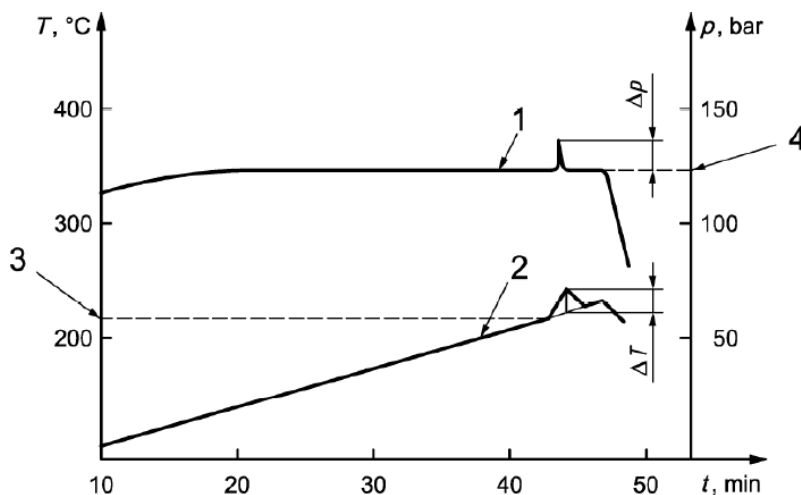
The standards used to verify the limits for oxygen use is for BAM the ISO 21010 and is for CTE the ISO 11114-3.

- Explanations from these standards:

DIN EN ISO 11114-3

Gas cylinders - Compatibility of cylinder and valve materials with gases in contact - Part 3: Testing the auto-ignition temperature of non-metallic materials in an oxygen atmosphere. The autoignition temperature may depend on the oxygen pressure. If the oxygen pressure increases, the self-ignition temperature decreases and stabilises beyond a certain pressure. Therefore, for the classification of materials, an initial pressure of 100 bar is recommended for determining the minimum value of the autoignition temperature.

The temperature is then raised by means of a constant heating rate up to the autoignition temperature or up to a maximum temperature of 500 °C. By continuously recording the two parameters (temperature and pressure), the autoignition temperature is determined, which is accompanied by a sudden rise in temperature and pressure due to the internal reaction (see figure).



ISO 21010

Cryogenic vessels - Gas/material compatibility

The oxygen is introduced at a minimum pressure which generates at least 120 bar during ignition. While the temperature and pressure are continuously recorded, until the autoignition temperature or 400 °C or higher is reached.

Conclusion / Fazit:

The different approach of the testing laboratories leads to the different statements in the test reports, which cause irritation. Both testing laboratories are recognized, for scheduling reasons. For scheduling reasons, HEROSE GMBH has changed the testing from BAM, used in the past, to CTE now. In order to provide clarity, the results are used from CTE testing laboratory as application limits for the HEROSE products and the sealing materials.

HEROSE GmbH
Thorsten Cordes – QM

References:

ASTM G63 Standard Guide for Evaluating Nonmetallic Materials for Oxygen Service www.astm.org

ASTM G72 Standard Test Method for Autogenous Ignition Temperature of Liquids and Solids in a High-Pressure Oxygen-Enriched Environment www.astm.org

EN 1797 Cryogenic vessels—Gas materials compatibility www.cen.eu

ISO 21010 Cryogenic vessels—Gas materials compatibility www.iso.org

M034-1 List of nonmetallic materials compatible with oxygen by BAM Federal Institute for Materials Research and Testing www.bam.de

ASTM G86 Standard Test Method for Determining Ignition Sensitivity of Materials to Mechanical Impact in Ambient Liquid Oxygen and Pressurized Liquid and Gaseous Oxygen Environments www.astm.org

ASTM D2512 Standard Test Method for Compatibility of Materials with Liquid Oxygen (Impact Sensitivity Threshold and Pass-Fail Techniques) www.astm.org

CGA G-4.1 Cleaning Equipment for Oxygen Service www.cganet.com

Prüfunterschiede bei der Eignungsprüfung für Sauerstoffanwendungen

Rubrik: Technische Information

Sehr geehrte Kunden,

Armaturen für den Einsatz mit gasförmigem und / oder flüssigem Sauerstoff müssen aus geeigneten Materialien hergestellt werden. Um die medienverträglichen Materialien auszuwählen werden entsprechend Erfahrungswerte und / oder ergänzende Prüfungen mit dem Medium Sauerstoff durchgeführt, um den Nachweis der Einsatzfähigkeit zu erhalten.

Wesentliche Aspekte bei der Berücksichtigung für Produkte für den Sauerstoffeinsatz wurden von den Gaseverbänden EIGA (European Industrial Gases Association) und CGA (Compressed Gas Association) in dem nachfolgenden Dokument zusammengefasst:
In der Praxis ist es üblich, eine minimale AIT (Autogenous-Ignition Temperature) zu ermitteln.

DESIGN, MANUFACTURE, INSTALLATION, OPERATION, AND MAINTENANCE OF VALVES USED IN LIQUID OXYGEN AND COLD GASEOUS OXYGEN SYSTEMS Doc 200/17

- Gemäß ASTM G72 - Standard Test Method for Autogen Ignition Temperature of Liquids and Solids in a High-Pressure Oxygen-Enriched Environment
→ bei einem Mindestprüfdruck von 103 bar und 300 °C, oder
- Gemäß EN 1797, Kryo-Behälter - Verträglichkeit von Gas-/Werkstoffen
→ bei 120 bar, oder
- Gemäß ISO 21010, Kryo-Behälter - Gas-/Werkstoffverträglichkeit
→ Druck mindestens auf 120 bar, oder
- Gemäß DIN EN ISO 11114-3, Gasflaschen – Verträglichkeit von Flaschen- und Ventilwerkstoffen mit den in Berührung kommenden Gasen
→ bei einem Mindestprüfdruck von 100 bar oder maximal 500 °C

Bei Ventilen, die mit flüssigem Sauerstoff betrieben werden, muss der nichtmetallische Werkstoff eine mechanische Schlagprüfung in flüssigem Sauerstoff bestehen. Weitere Informationen zu Prüfverfahren und einer Liste der nichtmetallischen Werkstoffe finden Sie in ASTM G63, ASTM G72, EN 1797, ISO 21010, M034-1, ASTM G86, sowie ASTM D2512.

Nach dem EIGA Doc200/17 sind folgende Prüflabore anerkannt: CTE (Air Liquide Blanc-Mesnil, Frankreich), BAM (Berlin, Deutschland) und WHA International, Inc. (Las Cruces, NM, USA)

Warum kommt es trotzdem zu unterschiedlichen Prüfergebnissen bei den verschiedenen Laboren?

- Die Prüfmethode wurden im Laufe der Zeit immer genauer
- Die Ergebnisse sind reine Chargenergebnisse und können aufgrund der Chargenunterschiede voneinander abweichen
- Die Ausführungen der Prüfungen je Prüflabor sind unterschiedlich, abhängig vom Prüfequipment und dem herangezogenen Standard

Für die Darstellung Chargenergebnisse und genauere Prüfmethode beispielhaft ein Zeitstrahl eines Materials, geprüft von einem Prüflabor:

Jahr	2006		2014		2016	
Material	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
PTFE	50	200	40	100	40	100

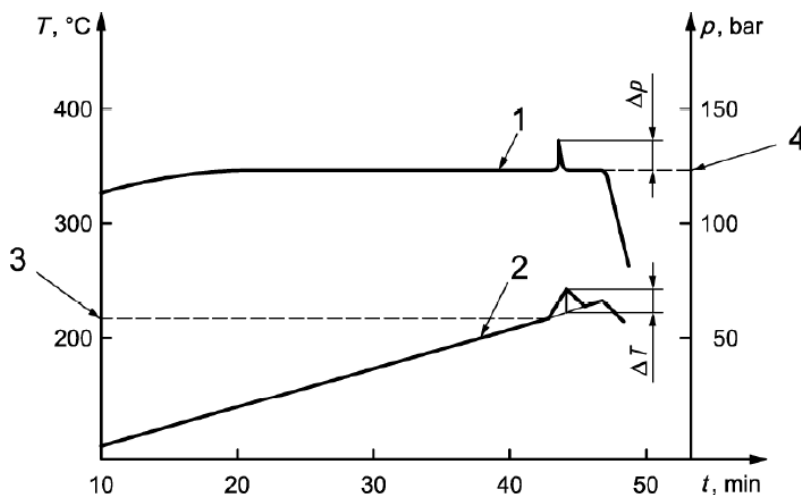
Die zum Nachweis der Einsatzgrenzen für die Sauerstoffverwendung herangezogenen Standards sind bei der BAM die ISO 21010 und bei CTE die ISO 11114-3.

- Erläuterungen aus diesen Standards:

DIN EN ISO 11114-3

Gasflaschen – Verträglichkeit von Flaschen- und Ventilwerkstoffen mit den in Berührung kommenden Gasen – Teil 3: Prüfung der Selbstentzündungstemperatur von nichtmetallischen Werkstoffen in Sauerstoffatmosphäre. Die Selbstentzündungstemperatur kann vom Sauerstoffdruck abhängen. Wenn der Sauerstoffdruck zunimmt, nimmt die Selbstentzündungstemperatur ab und stabilisiert sich jenseits eines bestimmten Druckes. Deshalb wird, im Hinblick der Klassifizierung von Werkstoffen, für die Bestimmung des Mindestwertes der Selbstentzündungstemperatur ein Anfangsdruck von 100 bar empfohlen.

Daran anschließend wird die Temperatur mittels einer konstanten Heizrate bis zur Selbstentzündungstemperatur oder bis zu einem Temperaturhöchstwert von 500 °C erhöht. Durch die fortlaufende Aufzeichnung der beiden Parameter (Temperatur und Druck) wird die Selbstentzündungstemperatur bestimmt, die mit einem plötzlichen Temperatur- und Druckanstieg infolge der inneren Reaktion einhergeht (siehe Bild).



ISO 21010

Kryo-Behälter - Gas/Werkstoffverträglichkeit

Der Sauerstoff wird mit einem Mindestdruck eingeführt, der bei der Zündung mindestens 120 bar erzeugt. Während die Temperatur und der Druck kontinuierlich aufgezeichnet werden, bis die Selbstzündungstemperatur oder 400 °C oder höher erreicht ist.

Fazit:

Die unterschiedliche Vorgehensweise der Prüflabore führt zu den unterschiedlichen Aussagen in den Prüfberichten, die zu Irritationen führen. Beide Prüflabore sind anerkannt. Aus terminlichen Gründen hat die HEROSE GMBH die Überprüfung von ehemals BAM zu aktuell CTE umgestellt und um Klarheit zu schaffen, werden die Ergebnisse vom Prüflabor CTE als Einsatzgrenzen für die HEROSE Produkte und die verwendeten Dichtungswerkstoffe herangezogen.

A blue ink handwritten signature "Cordes" next to a blue square stamp containing a stylized flame or leaf symbol.

HEROSE GmbH
Thorsten Cordes – QM

Referenzen:

ASTM G63 Standard Guide for Evaluating Nonmetallic Materials for Oxygen Service www.astm.org

ASTM G72 Standard Test Method for Autogenous Ignition Temperature of Liquids and Solids in a High-Pressure Oxygen-Enriched Environment www.astm.org

EN 1797 Cryogenic vessels—Gas materials compatibility www.cen.eu

ISO 21010 Cryogenic vessels—Gas materials compatibility www.iso.org

M034-1 List of nonmetallic materials compatible with oxygen by BAM Federal Institute for Materials Research and Testing www.bam.de

ASTM G86 Standard Test Method for Determining Ignition Sensitivity of Materials to Mechanical Impact in Ambient Liquid Oxygen and Pressurized Liquid and Gaseous Oxygen Environments www.astm.org

ASTM D2512 Standard Test Method for Compatibility of Materials with Liquid Oxygen (Impact Sensitivity Threshold and Pass-Fail Techniques) www.astm.org

CGA G-4.1 Cleaning Equipment for Oxygen Service www.cganet.com