

 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

 Anmeldenummer: **87104162.0**

 Int. Cl.³: **C 22 C 38/40**
C 22 C 38/44, F 17 C 1/00

 Anmeldetag: **20.03.87**

 Priorität: **26.04.86 DE 3614290**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.87 Patentblatt 87/45

 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH FR GB LI NL

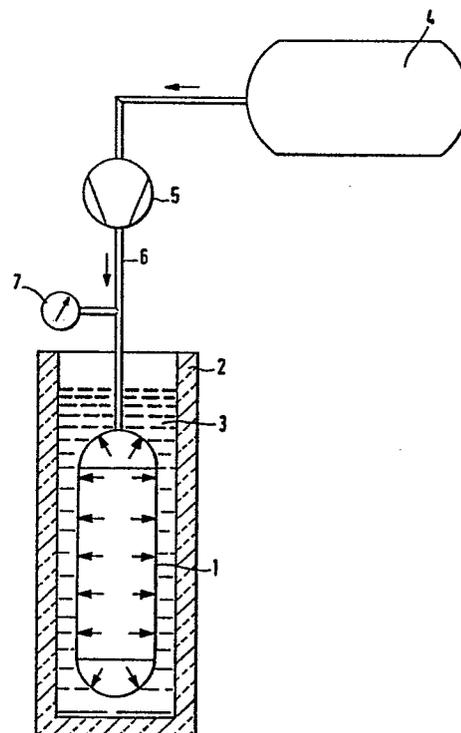
 Anmelder: **MESSER GRIESHEIM GMBH**
Hanauer Landstrasse 330
D-6000 Frankfurt/Main 1(DE)

 Erfinder: **Kesten, Martin, Dr.**
Rothenbacherweg 12 b
D-5064 Rösrath 1(DE)

 **Druckgasbehälter aus einer austenitischen Stahllegierung.**

 Die Oberflächen von Behältern, in denen ultrareine Gase gespeichert werden sollen, müssen im Hinblick auf Reinheit und Passivität gegenüber dem Medium extreme Anforderungen erfüllen. Dies erfordert den Einsatz von CrNi-Stählen als Behälterwerkstoff. Da diese Materialien nur eine geringe Festigkeit besitzen, sind alle auf herkömmliche Weise hergestellten Druckgasbehälter aus CrNi-Stählen wegen des großen Materialaufwandes sehr teuer und so schwer, daß sich ihr Einsatz als Transportbehälter in den meisten Fällen verbietet.

Um leichte, zur Speicherung ultrareiner Gase geeignete Behälter herstellen zu können, wird als Behälterwerkstoff metastabiler CrNi-Stahl verwendet mit definierten Gehalten an Titan, Niob, Nickel und Kohlenstoff. Die gegebenenfalls elektrolytisch polierten Rohbehälter werden durch Aufbringen von Innendruck bei Temperaturen unterhalb der Martensitumwandlungstemperatur in an sich bekannter Weise plastisch verformt und dadurch verfestigt.



MESSER GRIESHEIM GMBH

MG 1561

Kennwort: Ultrarein-Druckgasbehälter

EM 1247

Erfinder: Dr. M. Kesten

Ordner: E

Druckgasbehälter aus einer austenitischen Stahllegierung

Die Erfindung betrifft einen Druckgasbehälter aus einer austenitischen Stahllegierung nach dem Oberbegriff des Anspruches 1, der insbesondere für die Speicherung ultrareiner Gase vorgesehen ist. Die zur Speicherung und Verteilung von ultrareinen Gasen, die in zunehmendem Maße z.B. in der Halbleiterindustrie verwendet werden, eingesetzten Einrichtungen und Geräte müssen ganz besondere Anforderungen erfüllen. So dürfen nur Materialien verwendet werden, deren Oberflächen so vorbehandelt werden können, daß sich die Zusammensetzung der mit ihnen in Berührung kommenden Gase nicht verändert. Insbesondere dürfen keine Oberflächenpartikel abgegeben werden, welche die Gase in unzulässiger Weise verunreinigen würden.

Diese Voraussetzungen sind mit den herkömmlichen ferritischen Werkstoffen nicht mehr erfüllbar. Alle Speicher- und Verteilungskomponenten für ultrareine Gase werden daher aus austenitischen CrNi-Stählen hergestellt und
5 ihre gasseitige Oberfläche wird elektrolytisch poliert. Durch das elektrolytische Polieren wird die durch die Herstellung und Verarbeitung besonders verunreinigte und gestörte Oberflächenschicht abgetragen. Außerdem werden Oberflächenrauigkeiten eingeebnet und somit
10 die effektive mediuoberührte Oberfläche verringert.

Während diese Technik bei Transport- und Speicherbehältern für tiefkalte verflüssigte Gase bereits weitgehend eingeführt ist, bestehen große, bisher nicht gelöste Schwierigkeiten bei der Übertragung dieser Maßnahmen auf Druckgasbehälter für komprimierte ultrareine Gase.
15

Das Hauptproblem stellt die außerordentlich geringe mechanische Festigkeit der austenitischen CrNi-Stähle dar.
20 Im Vergleich zu den üblichen ferritischen Druckbehälterwerkstoffen haben austenitische CrNi-Stähle, wenn sie in der gängigen Weise eingesetzt werden, Festigkeitskennwerte, die um den Faktor 3 bis 4 geringer sind. Für Behälter mit gleicher Kapazität bedeutet dies einen entsprechend größeren Materialaufwand und ein entsprechend
25 höheres Gewicht. Dadurch wird die gewichtsbezogene Speicherkapazität herkömmlicher austenitischer Druckgasbehälter verschwindend klein. Ihre Verwendung für den Gastransport, z.B. als Druckgasflasche, ist deshalb nur
30 in Ausnahmefällen wirtschaftlich vertretbar.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Druckgasbehälter für die
Speicherung ultrareiner Gase zu schaffen, welcher es
35 einerseits ermöglicht, die aus Gründen der Gasreinheit

erforderlichen CrNi-Stähle als Behältermaterial zu verwenden, andererseits die gewichtsbezogene Speicherkapazität der Behälter so groß macht, daß sie annähernd der von Druckbehältern aus üblichen ferritischen Werkstoffen entspricht.

Ausgehend von dem im Oberbegriff des Anspruches 1 berücksichtigten Stand der Technik ist diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 angegebenen Merkmalen.

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist im Unteranspruch angegeben.

Die Kryoverformung austenitischer Werkstoffe, auch zur Herstellung von Druckbehältern, ist bekannt, beispielsweise aus der DE-OS 14 52 533 und der DE-PS 26 54 702. Für die Erfindung geeignete Behälterwerkstoffe sind beispielsweise die metastabilen Stahlqualitäten 1.4301, 1.4306 und 1.4404 nach DIN 17 440, jedoch mit von der Norm abweichenden Analysentoleranzen. Eine wesentliche Voraussetzung für die Durchführung des Verfestigungsprozesses bei gleichzeitiger Erfüllung der Reinheitsanforderungen und der damit zusammenhängenden Oberflächenbehandlung ist nämlich, daß die verwendeten Werkstoffe kein Titan und Niob enthalten (Ti + Nb unter 0,02 Gew.%). Außerdem muß der Kohlenstoff- und Nickelgehalt in der angegebenen Weise zusätzlich eingeschränkt werden.

Um die Druckgasbehälter auf die gewünschte hohe Festigkeit zu bringen, werden die vorgefertigten Behälter durch Aufbringen von Innendruck um einen bestimmten Betrag bei tiefen Temperaturen verformt. Die Temperatur muß unterhalb der Martensitbildungstemperatur M_d liegen. Dies ist die Temperatur, oberhalb der unabhängig von der Größe

der mechanischen Verformung keine martensitische Umwandlung stattfindet. Unter diesen Bedingungen verfestigt sich das Material stärker, als dies bei normaler Kaltverformung der Fall ist, weil sich das Gefüge zu einem
5 Teil in Martensit umwandelt. Der Grad der Verfestigung entspricht dabei der Menge des umgewandelten Gefüges.

Da der in Martensit umgewandelte Gefügeanteil mit sinkender Verformungstemperatur und steigendem Verformungsgrad
0 zunimmt, erreicht man die günstigsten Verfestigungsbedingungen für die Behälter, wenn der Verformungsprozeß bei einer Temperatur durchgeführt wird, die deutlich unter M_d liegt. Am zweckmäßigsten ist es, wenn die Verformung unterhalb der M_s -Temperatur stattfindet. Dies
5 ist die Temperatur, bei der die Martensitumwandlung des Gefüges auch ohne gleichzeitige Verformung einsetzt. Es ist dann nur eine relativ geringe Verformung, beispielsweise ein Verformungsgrad unter 12%, erforderlich, um einen ausreichend großen Anteil des Gefüges umzuwandeln
0 und die gewünschte hohe Festigkeit zu erreichen.

Die M_s -Temperaturen der geeigneten metastabilen CrNi-Stähle mit den erfindungsgemäßen Gehalten an Kohlenstoff und Nickel lassen sich durch die bekannten Formeln von
5 Eichelmann und Hull berechnen und liegen in der Nähe der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Daher erfolgt die Verformung der vorgefertigten Behälter am zweckmäßigsten, nachdem sie durch Befüllen oder Eintauchen in flüssigen Stickstoff abgekühlt worden sind. Als Medium zur Erzeugung
10 des für die Verformung erforderlichen Innendruckes kann entweder flüssiger Stickstoff selbst oder ein bei dieser Temperatur nicht kondensierendes Gas, z.B. Helium, verwendet werden. Die Höhe des anzuwendenden Druckes richtet sich nach der Behältergeometrie und der angestrebten
15 Materialfestigkeit.

Eine Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der Zeichnung dargestellt.

Der vorgefertigte Behälter 1 befindet sich in einen
5 isolierten Kryobehälter 2, welcher mit flüssigem Stick-
stoff 3 gefüllt ist. Aus einem Vorratsbehälter 4 wird
gasförmiges Helium abgezogen, mittels des Kompressors 5
auf den gewünschten Verformungsdruck gebracht und durch
10 die Leitung 6 in das Innere des vorgefertigten Behälters
eingeführt. Der Verformungsdruck wird mit dem Manometer
7 kontrolliert.

Bei zylindrischen Behältern mit halbkugelförmigen Böden
unter innerem Überdruck tritt die höchste, für die Di-
15 mensionierung des Behälters maßgebende Spannung im zy-
lindrischen Umfang auf.

$$\sigma \text{ Umfang} = \frac{D_m \cdot p}{20 \cdot s} \text{ (MPa)}$$

20 Dm: mittlerer zylindrischer Durchmesser (mm)
p: Innendruck (bar)
s: zylindrische Wanddicke (mm)

Die sich nach dieser Formel beim Kryoverformen einstel-
25 lende Spannung entspricht der erzielten Materialfestig-
keit R_p (Kryo) (Streckgrenze bei der Verformungstempera-
tur). Wie Versuche mit entsprechend hergestellten Be-
hältern ergeben haben, ist diese wiederum mit der Zer-
reißfestigkeit des Material bei Umgebungstemperatur
30 R_m (RT) gleichzusetzen, da sich herausgestellt hat, daß
der Berstdruck der durch Kryoverformung hergestellten
Behälter in guter Übereinstimmung mit dem bei der Kryo-
verfestigung angewendeten Druck steht. Bei Kenntnis
dieser Zusammenhänge ist es möglich, die herzustellenden
35 Behälter ihren betrieblichen Erfordernissen entsprechend

auszulegen und in der beschriebenen Weise zu verfestigen.

Die folgende Tabelle enthält als Beispiel die Kenndaten von erfindungsgemäß aus einem zylindrischen Rohr und zwei angeschweißten Halbkugelböden aus modifiziertem Werkstoff 1.4301 hergestellten Versuchsbehältern und im Vergleich dazu die entsprechenden Werte eines nach herkömmlichen Verfahren gefertigten Behälters.

Inhalt [Liter]	Anfangsmaße [mm]	Verformungsdruck in LN ₂ [bar]	Endmaße [mm]	R _p (Kryo) [MPa]	Berstdruck [bar]	zul. Betriebsdruck [bar]	Gewicht [kg]
3	93 x 2.0	400	101 x 1.8	1100	392	150	2
10	133 x 4	550	146 x 3.6	1115	560	200	10.5
herkömmliche Version:							
10	142 x 10.3	-	142 x 10.3	-	> 500	200	40

Wie eingangs dargestellt, ist es unbedingt erforderlich, die Innenoberflächen der Druckgasbehälter elektrolytisch zu polieren. Dieser Prozeß kann sowohl vor als auch nach der Kryoverformung durchgeführt werden.

Um ein optimales Polierergebnis zu erzielen, findet dieser Prozeß jedoch zweckmäßigerweise mit dem noch nicht kryoverformten Rohbehälter statt. In diesem Zustand besitzt der Behälterwerkstoff noch ein homogenes, austenitisches Gefüge, dessen Polierbarkeit durch das gleichzeitige Vorliegen austenitischer und martensitischer Gefügebestandteile nicht beeinträchtigt ist.

Dieser Oberflächenzustand bleibt auch bei dem anschließenden Verfestigungsprozeß im wesentlichen erhalten, weil die Verformung des Rohbehälters, wie beschrieben, bei tiefer Temperatur erfolgt, so daß trotz hoher Festigkeitssteigerung die Gesamtverformung des Behälterwerkstoffes und damit auch die der elektrolytisch polierten Oberfläche gering bleibt.

Ansprüche

1. Druckgasbehälter, der aus einer austenitischen Stahl-
legierung als Rohbehälter hergestellt und anschließend
5 durch Kryoverformung verfestigt ist,
dadurch gekennzeichnet,
daß die austenitische Stahllegierung ein metastabiler
CrNi-Stahl ist, der einen Titan- und Niobgehalt von
zusammen gleich oder kleiner 0,02 Gew.% und einen
10 Kohlenstoffgehalt von gleich oder kleiner 0,045 Gew.%
besitzt, wobei bei Nickelgehalten bis 9,5 Gew% der
Kohlenstoffgehalt zwischen 0,03 und 0,045 Gew.% liegt
und bei Nickelgehalten zwischen 9,5 und 10,0 Gew.%
der Kohlenstoffgehalt unter 0,03 Gew.% liegt.

15
2. Druckgasbehälter nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Rohbehälter vor der Kryoverformung elektro-
lytisch poliert wird.

20
Ba/Hi

25

30

35

