

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88109402.3

51 Int. Cl.4: **C21D 7/12**

22 Anmeldetag: 14.06.88

30 Priorität: 13.08.87 DE 3726960

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.89 Patentblatt 89/07

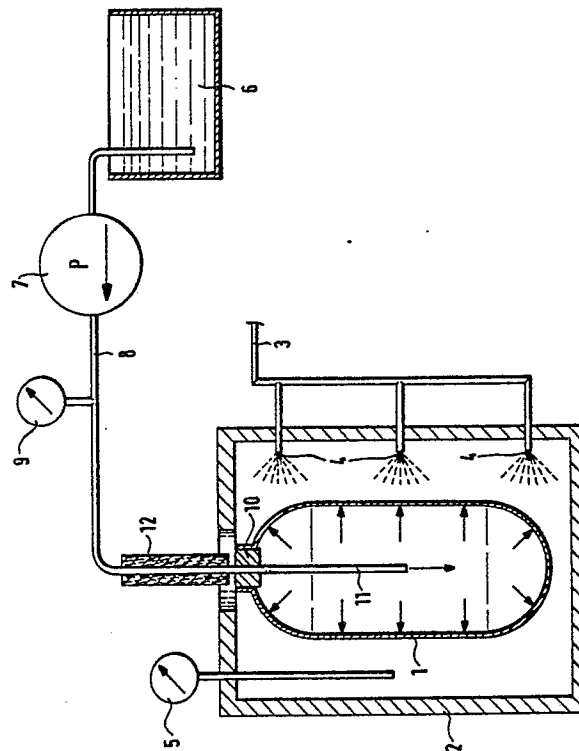
84 Benannte Vertragsstaaten:
AT FR GB IT

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

72 Erfinder: **Diehl, Werner Konrad**
Rennebergstrasse 7
D-5000 Köln 41(DE)
 Erfinder: **Kesten, Martin, Dr.**
Rothenbacherweg 12 b
D-5064 Rösrath 1(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung eines Druckgasbehälters aus austenitischen Stählen durch Kryoverformung.**

57 Die Herstellung hochfester Druckgasbehälter (1) aus austenitischen Stählen durch Kryoverformung erfolgt bevorzugt mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel und als Druckmittel. Neben manchen Vorteilen hat diese Methode auch einige Nachteile, u.a. sicherheitstechnischer Art. Die Verwendung eines vom Kühlmittel unterschiedlichen Druckmittels ist jedoch wegen der Gefahr des Auskondensierens von Bestandteilen oder des Einfrierens mit unerwünschter Erwärmung des Druckgasbehälters ebenfalls sehr nachteilig. Zwecks Vermeidung dieser Nachteile wird als vom Kühlmittel unterschiedliches Druckmittel Trichlorfluormethan (CFCl_3) verwendet.



EP 0 303 016 A1

Verfahren zur Herstellung eines Druckgasbehälters aus austenitischen Stählen durch Kryoverformung.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Druckgasbehälters aus austenitischen Stählen durch Kryoverformung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Die Festigkeitseigenschaften metastabiler austenitischer Stähle können durch Kryoverformung verbessert werden, indem sie unterhalb ihrer jeweiligen Martensitumwandlungstemperatur M_d oder M_s verformt werden. M_d ist dabei die Temperatur, oberhalb der auch bei Verformung keine martensitische Umwandlung stattfindet, M_s ist dagegen die Temperatur, unterhalb der auch ohne Verformung die Martensitbildung einsetzt. Ein derartiges Verfahren zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften austenitischer Stähle ist aus der DE-PS 26 54 702 bekannt.

Da insbesondere die M_s -Temperaturen sehr niedrig liegen, verwendet man als Kühlmittel bevorzugt flüssigen Stickstoff, mit dem die Stähle, falls gewünscht, bis auf -196°C abgekühlt werden können.

Aus der DE-OS 1 452 533 ist ferner die Anwendung dieses Verfahrens zur Herstellung hochfester Druckbehälter bekannt. Bevorzugt wird hierbei die gleichzeitige Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel und Druckmittel. In diesem Fall wird der zu verformende Behälter mit flüssigem Stickstoff gefüllt und mit Hilfe einer entsprechenden Kryopumpe oder durch Aufdrücken eines Gases auf den für die Verformung erforderlichen hohen Druck gebracht. Die Verwendung eines vom Kühlmittel unterschiedlichen Druckmittels wird ebenfalls genannt, erscheint jedoch zu aufwendig, beispielsweise in Form von Explosionsverformung, oder es sind unerwünschte Kondensationen aus dem Druckmittel zu erwarten, ggf. Einfrieren des Druckmittels mit übermäßigem Kälteentzug aus der Behälterwand.

In der Praxis hat sich jedoch bei der gleichzeitigen Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühl- und Druckmittel eine Reihe von Nachteilen und Schwierigkeiten herausgestellt.

Wenn die Druckübertragung auf die Behälterwand über den flüssigen Stickstoff als Medium erfolgt, erfordert dies die Verwendung aufwendiger, wärmeisolierter Einrichtungen wie Kryopumpen, isolierten Rohrleitungen und Kryobehältern. Bewußt erzeugte oder unvermeidlich entstehende Gaspolster im Behälter oder seinen Zuleitungen erhöhen das Sicherheitsrisiko bei einem eventuellen Versagen des Behälters während des Kryostreckprozesses. Dazu kommt, daß auch der flüssige Stickstoff bei den relativ hohen erforderlichen Streckdrücken (einige 100 bar) selbst eine merkliche Kompressibilität besitzt, was die bei einem Versagen freige-

setzte Energie deutlich erhöht. Deswegen sind für das Kryostrecken aufwendige und die technische Anwendung des Verfahrens behindernde Sicherheitseinrichtungen erforderlich.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Herstellung von Druckgasbehältern aus austenitischen Stählen durch Kryoverformung so zu verbessern, daß es weder die bei gleichzeitiger Verwendung des Kühlmittels als Druckmittel genannten Nachteile aufweist, noch die bei Verwendung eines eigenen Druckmittels beschriebenen Schwierigkeiten auftreten.

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

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ist im Unteranspruch angegeben.

Das gemäß der Erfindung verwendete Trichlorfluormethan CFCl_3 , welches als Kältemittel unter der Bezeichnung R11 bekannt ist, besitzt Eigenschaften, die seinen Einsatz als separates, vom Kühlmittel unabhängiges Druckmittel ermöglichen, obwohl dies aufgrund des Temperaturbereiches, in dem es als Flüssigkeit vorliegt, eigentlich nicht zu erwarten ist.

Trichlorfluormethan erstarrt bei einer Temperatur, die wegen der zweckmäßigen Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel deutlich über der Temperatur liegt, bei der das Kryostrecken durchgeführt wird.

Bei Raumtemperatur ist es flüssig, so daß es mit einer normalen hydraulischen Pumpe in den zu verformenden Behälter gepreßt werden kann. Daß es diesen Aggregatzustand während des Kryostreckvorganges beibehalten kann, obwohl der zu verformende Behälter von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, verdankt es seiner, im Vergleich zum Stahl, geringen Wärmeleitfähigkeit und großen spezifischen Wärme. $\lambda_{\text{Stahl}}(-196^\circ\text{C}) \sim 6$ $[\text{W/mK}]$; $\lambda_{\text{CFCl}_3}(-120^\circ\text{C}) < 0.2$ $[\text{W/mK}]$
 $c_{p \text{ Stahl}}(-196^\circ\text{C}) = 0.15$ $[\text{J/gK}]$; $c_{p \text{ CFCl}_3}(-120^\circ\text{C}) = 0.79$ $[\text{J/gK}]$

Durch diese Eigenschaften wird ein schneller Temperatursausgleich zwischen der von außen gekühlten Behälterwand und dem Druckmedium im Behälter verhindert.

Neben Trichlorfluormethan sind prinzipiell auch noch andere Fluorchlorkohlenwasserstoffe wie Dichlorfluormethan (CCl_2F_2 , R12) und Chlortrifluormethan (CClF_3 , R 13) als Druckmedium zum Kryostrecken von Behältern geeignet. Allerdings haben diese den Nachteil, daß sie bei Raumtemperatur

und normalem Umgebungsdruck nicht mehr als Flüssigkeit vorliegen, sondern unter erhöhtem Druck gehalten werden müssen.

Die Zeichnung veranschaulicht als Ausführungsbeispiel eine Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in schematischer Form.

Der zu verformende Druckgasbehälter 1 befindet sich in einer isolierten Kühlkammer 2, in welcher er auf die für die Martensitbildung erforderliche Temperatur abgekühlt wird. Als Kühlmittel dient flüssiger Stickstoff, der durch die Leitung 3 und Düsen 4 in die Kühlkammer 2 eingesprüht wird, wo er verdampft. Die erreichte Temperatur wird durch das Thermometer 5 angezeigt. Erfindungsgemäß wird der erforderliche Verformungsdruck mit CFCI_3 als Druckmittel aufgebracht, welches einem Reservoir 6 entnommen und mittels der Pumpe 7 über die Leitung 8 in das Innere des Behälters 1 gedrückt wird. Der Druck wird durch das Manometer 9 angezeigt.

Der gefüllte Druckgasbehälter 1 ist mit einem lösbaren, druckdichten Verschuß 10 verschlossen und über eine bis in die Behältermitte ragendes Füllrohr 11 mit der Pumpe 7 und der Leitung 8 verbunden. Am Eintritt in den Druckgasbehälter 1 besitzt das Füllrohr 11 eine thermische Isolierung 12, die ein Einfrieren des Druckmittels verhindert. Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen gehen über das bei routinemäßig durchgeführten Wasserdruckprüfungen von Behältern übliche Maß nicht hinaus.

Da CFCI_3 eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit als der Behälterstahl besitzt, kann während des Verformungsprozesses nur eine mit der Behälterinnenoberfläche unmittelbar in Berührung kommende Randschicht erstarren. Es ist daher auch möglich, die Kühlkammer 2 durch ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß zu ersetzen, in welches der Behälter 1 eintaucht. Das erfindungsgemäße Verfahren kann selbst unter diesen extremen Bedingungen durchgeführt werden, sofern man darauf achtet, daß der Behälter 1 nicht länger als während der für die Verformung erforderlichen Zeit in den flüssigen Stickstoff eintaucht.

dadurch gekennzeichnet,
daß als Druckmittel Trichlorfluormethan (CFCI_3) verwendet wird.

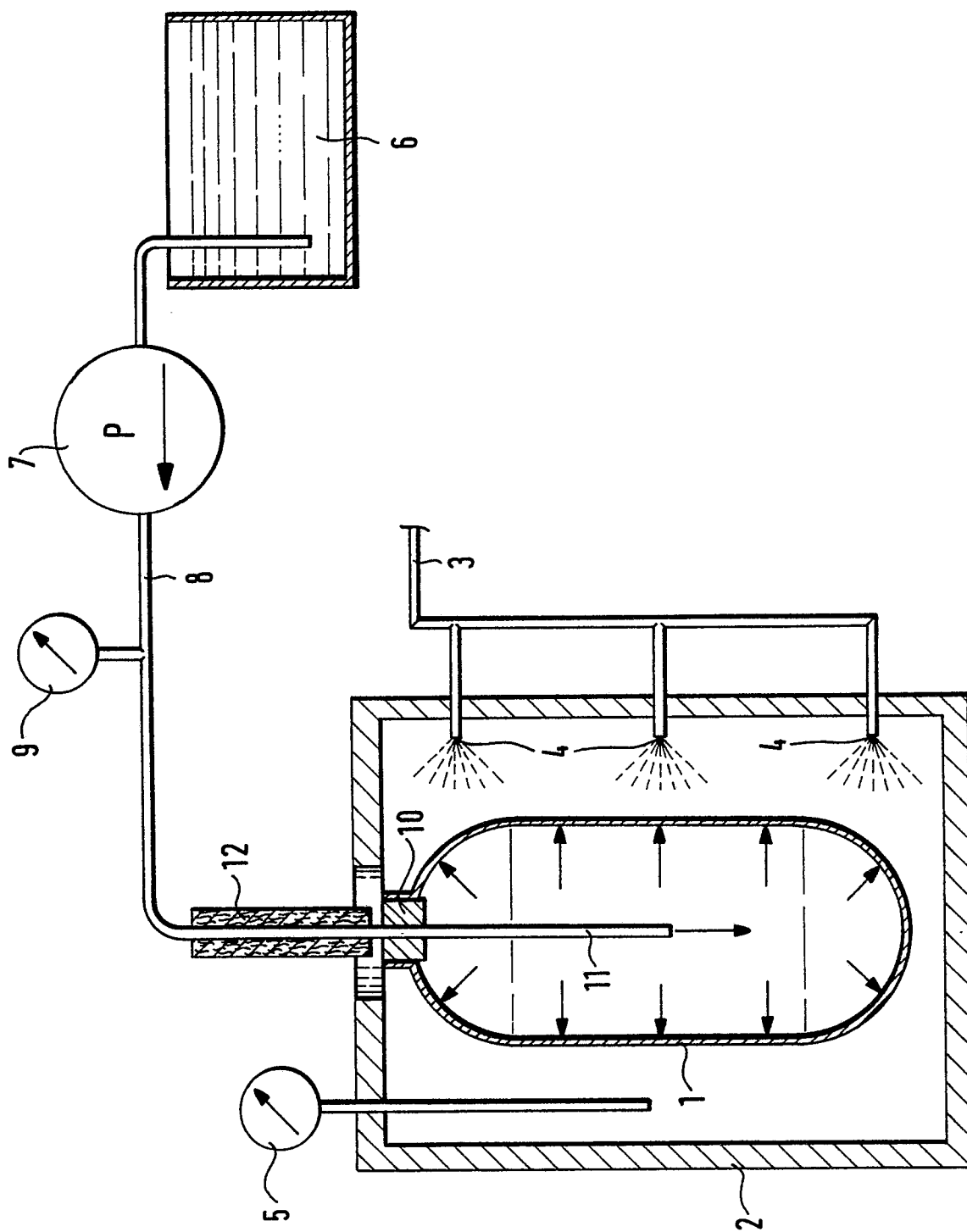
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Abkühlung durch Stickstoff erfolgt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Druckgasbehälters (1) aus austenitischen Stählen durch Kryo-
verformung, bei dem der Druckgasbehälter durch
ein tiefkaltes Kühlmittel unter die jeweilige Marten-
situmwandlungstemperatur (M_d ; M_s) abgekühlt und
durch Einleiten eines Druckmittels in das Behälter-
rinnere zur gewünschten Größe aufgeweitet wird,

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 9402

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
Y,D	DE-A-1 452 533 (ARDE-PORTLAND) * Seite 28, Zeilen 16-20 * ---	1	C 21 D 7/12
Y	INDUSTRIE-ANZEIGER Band 96, nR. 78, 20. september 1974, Seite 1807, Essen; "Kältebehandlung von Stahl" ---	1	
A	US-A-3 255 051 (GILBERT) * Spalte 3, Zeilen 1-7 * ---	1	
A	GB-A- 964 929 (BRISTOL AEROJET) ---		
A,D	DE-C-2 654 702 (UNION CARBIDE) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.3)
			C 21 D 7/12
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
BERLIN		28-09-1988	SUTOR W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			