

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2012 (27.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/175499 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
F17C 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/061714

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juni 2012 (19.06.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 105 423.9 22. Juni 2011 (22.06.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): MT AEROSPACE AG [DE/DE]; Franz-Josef-
Strauß-Straße 5, 86153 Augsburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RADTKE, Wulf
[DE/DE]; Ruffini-Allee 3, 82152 Planegg (DE).

(74) Anwälte: GRAPE, Knut et al.; Grape &
Schwarzensteiner, Patentanwälte, Sebastiansplatz 7, 80331
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: PRESSURE VESSEL FOR RECEIVING AND STORING CRYOGENIC FLUIDS, IN PARTICULAR CRYOGENIC LIQUIDS, METHODS FOR PRODUCING SAID PRESSURE VESSEL, AND USE OF SAID PRESSURE VESSEL

(54) Bezeichnung : DRUCKBEHÄLTER ZUM AUFNEHMEN UND SPEICHERN VON KRYOGENEN FLUIDEN, INSBESONDERE VON KRYOGENEN FLÜSSIGKEITEN, UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a pressure vessel for receiving and storing cryogenic fluids, in particular cryogenic liquids, said pressure vessel being composed of a metal vessel that forms a liner (12) and a reinforcement (14) made of fiber-reinforced plastic applied to the liner (12), wherein the liner (12) is made of a non-magnetic metal alloy having a fully austenitic face-centered cubic lattice structure and is subjected to a nitriding treatment by means of nitrogen or ammonia in order to expand the elastic range before the reinforcement (14) made of fiber-reinforced plastic is applied. The invention further relates to methods for producing said pressure vessel and to the use of said pressure vessel.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Druckbehälter zum Aufnehmen und Speichern von kryogenen Fluiden, insbesondere von kryogenen Flüssigkeiten, der aus einem einen Liner (12) bildenden Metallbehälter und einer auf dem Liner (12) aufgebracht Armierung (14) aus faserverstärktem Kunststoff gebildet ist, wobei der Liner (12) aus einer nicht-magnetischen Metalllegierung mit voll-austenitisch kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur gebildet ist und zur Erweiterung des elastischen Bereiches vor Aufbringung der Armierung (14) aus faserverstärktem Kunststoff einer Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen ist, und Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung.



WO 2012/175499 A2

Druckbehälter zum Aufnehmen und Speichern von kryogenen Fluiden, insbesondere von kryogenen Flüssigkeiten, und Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Druckbehälter zum Aufnehmen und Speichern von kryogenen Fluiden, insbesondere von kryogenen Flüssigkeiten, und ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung.

10

Derartige Druckbehälter zur Speicherung kryogener Flüssigkeiten, insbesondere von flüssigem Wasserstoff (LH₂), der aufgrund seiner Energieeffizienz und Umweltverträglichkeit als Treibstoff dient, sind allgemein bekannt. Dabei sind diese Druckbehälter aus einem einen Liner bildenden Metallbehälter und einer auf dem Liner aufgetragenen Armierung aus faserverstärktem Kunststoff gebildet. Solche Druckbehälter bzw. Tanks können in allen automotiven Bereichen, wie der Luft- und Raumfahrt, im Schiffs- und Bootsbau und insbesondere in der Automobilindustrie, Anwendung finden.

20

Flüssiger Wasserstoff (LH₂) geht bei einer Temperatur von etwa 20 K (- 253 °C) bei Umgebungsdruck in den gasförmigen Zustand über und ist daher bei Raumtemperatur nicht lagerfähig. Um eine Lagerung mit hoher Speicherdichte in der flüssigen und/oder gasförmigen Phase zu ermöglichen, erfolgt die Speicherung des Wasserstoffs entweder bei tiefkalten (kryogenen) Temperaturen und unter möglichst hohem Druck bis in den überkritischen Bereich hinein oder bei Temperaturen bis zu etwa + 100 °C ebenfalls unter hohem Druck. Das Behältermaterial muss daher eine möglichst hohe (Druck-)Wasserstoffbeständigkeit und Kaltzähigkeit aufweisen. Zudem muss der Druckbehälter bzw. Tank aufgrund des gewünschten Einsatzbereiches extrem leicht sein.

25

30

35

Bisher in der Praxis verwendete Liner von Druckbehältern aus vollaustenitischen Stahl besitzen allesamt einen mangelnden elastischen Bereich, errechnet nach Hooke aus dem Verhältnis von Streckgrenze und E-Modul. Ein geringerer elastischer Be-

reich aber bedeutet wiederum, dass zur Einschränkung der Betriebsbelastung des Liners auf den elastischen Bereich (zur Vermeidung von Kurzzeitermüdung (low cycle fatigue) unter der Wirkung der Druck- und Temperatur-Zyklen eine stärkere Armierung aus faserverstärktem Kunststoff, möglicherweise auch verbunden mit zusätzlicher Zwischenhärtung zur Vermeidung von Enggelhaar, aufgewendet werden muss. Dies führt zu einer Gewichtszunahme der Druckbehälter, vergrößert zudem das nicht nutzbare Volumen und ist mithin insgesamt ausgesprochen kostenaufwendig in Herstellung der Druckbehälter.

Um einer Wasserstoffversprödung zu begegnen, ist in der DE 10 2007 020 027 A1 eine Plasmanitrierung bzw. Aufkohlung eines aus einer austenitischen Stahllegierung hergestellten Rohbehälters vorgeschlagen. Eine solche Plasmanitrierung bzw. Aufkohlung weist allerdings den erheblichen Nachteil auf, dass das nicht-metallische chemische Element in Form von gelöstem Stickstoff oder Kohlenstoff quasi als zusätzliche Schutzschicht auf die Oberfläche der austenitischen Stahllegierung aufgebracht wird und somit unverändert Martensit im austenitischen Grundgefüge gebildet werden kann. Der Martensit bewirkt unter der Einwirkung von Wasserstoff und der vorherrschenden kryogenen Temperatur eine Versprödung und ist deshalb nicht erwünscht.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Druckbehälter zum Aufnehmen und Speichern von Flüssigkeiten, insbesondere von kryogenen Fluiden, zur Verfügung zu stellen, mit welchem sich die obigen Nachteile verhindern lassen, welcher mithin konstruktiv besonders einfach, zugleich kompakt und stabil sowie sehr leichtbauend ist, einen erweiterten elastischen Bereich und eine hohe (Druck-)wasserstoffverträglichkeit sowie Tieftemperatureignung aufweist und in der Herstellung ausgesprochen kostengünstig ist, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird auf überraschend einfache Weise durch die

Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Durch die Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Druckbehälters zum Aufnehmen und Speichern von kryogenen Fluiden, insbesondere von kryogenen Flüssigkeiten, der aus einem einen Liner bildenden Metallbehälter und einer auf dem Liner aufgebracht Armierung aus faserverstärktem Kunststoff gebildet ist, wobei der Liner aus einer nicht-magnetischen Metalllegierung mit vollaustenitisch kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur gebildet ist und zur Erweiterung bzw. Erhöhung des elastischen Bereiches und/oder zur Erhöhung der Streckgrenze vor Aufbringung der Armierung aus faserverstärktem Kunststoff einer Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen ist, wird eine besonders einfache, zudem kompakte und stabile Bauweise des Druckbehälters von verhältnismäßig geringem Gewicht erreicht. Zugleich weist der erfindungsgemäße Druckbehälter einen erweiterten, ausgesprochen hohen elastischen Bereich auf. Einerseits steigt der elastische Bereich bei Linern aus einer nicht-magnetischen Metalllegierung mit vollaustenitisch kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur per se bereits mit sinkender Temperatur erheblich an, so dass bei kryogener Temperatur der elastische Bereich von Linern aus Aluminium-Legierungen erreicht oder gar überschritten wird, auch wenn der elastische Bereich von Ersteren bei Raumtemperatur deutlich, ungefähr in einer Größenordnung von 50 %, unter demjenigen von Letzteren liegt. Andererseits lässt sich durch die Aufstickung selbst zusätzlich eine Erhöhung der Streckgrenze bei konstantem E-Modul erreichen, aus deren Quotient ein solcher erhöhter elastischer Bereich resultiert. Mit diesen legierungstechnischen Maßnahmen können der Stickstoffgehalt, der wiederum durch hohe Chrom- und Mangan-Gehalte, sowie gegebenenfalls durch Zusatz von Niob, gesteigert zu werden vermag, und damit einhergehend der elastische Bereich und die Streckgrenze des Liners zusätzlich erhöht werden. Die Löslichkeit von Stickstoff in vollaustenitischen Stählen kann insbesondere auch durch die Legierungselemente Nickel, Vanadium und Molybdän angehoben werden. Bei einem Einsatz von Nickel ist zur Sicherstellung des vollaustenitischen Zustands ein Anteil von

mindestens 13 % bevorzugt. Bei alledem lassen sich damit eine hohe (Druck-)Wasserstoffverträglichkeit sicherstellen und eine Tieftemperatur-Versprödung zuverlässig begrenzen oder vermeiden. Schließlich gestaltet sich die Herstellung des erfindungsgemäßen Behälters einfach und wenig arbeitsintensiv und ist somit in der Herstellung ausgesprochen kostengünstig.

Im Ergebnis zeichnet sich der Druckbehälter nach der Erfindung durch eine Vielzahl von Vorteilen aus. Der Liner besteht auch noch nach einer vorgenommenen Aufstickung aus einer nicht-magnetischen Metalllegierung mit vollaustenitisch kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur. Vorteilhafterweise werden dabei die hohe Ausgangsstreckgrenze der nicht-magnetischen Metalllegierung mit vollaustenitisch kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur vor der Aufstickung ausgenutzt. Mit einer zusätzlichen Aufstickung lässt sich ohne Schwierigkeit eine hohe Streckgrenze $R_{p0,2}$ von mindestens 800 MPa oder mehr erhalten. Eine hohe Streckgrenze $R_{p0,2}$ wiederum wirkt sich vorteilhaft auf einen möglichst hohen elastischen Bereich ε gemäß Hooke ($\varepsilon = R_{p0,2} / E$) aus.

Weitere vorteilhafte Einzelheiten des erfindungsgemäßen Behälters sind in den Ansprüchen 2 bis 12 beschrieben.

Von ganz besonders großer Bedeutung sind die konstruktiven Maßnahmen des Anspruchs 2, wonach der Liner aus einem U-Boot-Stahl gebildet ist. Bei U-Boot-Stahl als für den Liner erfindungsgemäß vorgesehenen Werkstoff handelt es sich um einen Vollaustenit, d.h. um einen Stahl mit vollaustenitischer Gitterstruktur, der für den Einsatz bei tiefkalten Temperaturen geeignet ist, eine gute (Druck-)Wasserstoffverträglichkeit aufweist und in seinen Materialeigenschaften durch Aufsticken eine Erweiterung des elastischen Bereiches und somit einen erhöhten elastischen Bereich als Funktion des Aufstickgrades erfährt.

Dies lässt sich in ganz besonders vorteilhafter Weise durch die Merkmale des Anspruchs 3 erreichen, wonach der Liner aus

der Metalllegierung 1.3914, 1.3948, 1.3952, 1.3957, 1.3964, 1.3965, 1.3974, 1.4529, 1.4547, 1.4565, 1.4566, Nitronic 50, S20910, 22-13-5, XM-19, 1.4652, 1.4659 oder 27-7 Mo gebildet ist.

5

Entsprechend den Merkmalen des Anspruchs 4 ist der Liner erfindungsgemäß aus wenigstens zwei miteinander zu verschweißenden Einzelteilen zu einem Metallbehälter gefügt.

10 Weiterhin liegt es im Rahmen der Erfindung, den Liner nach Anspruch 5 teilweise oder vollständig, d.h. lediglich lokal oder in seiner Gesamtheit, der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak zu unterziehen.

15 Entsprechend den Maßnahmen des Anspruchs 6 ist der Liner nach dem Schweißen der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen. Nachdem Schweißnähte ähnlich mechanische Eigenschaften wie die Metalllegierung des Liners aufweisen müssen, lassen sich Seigerungen in ihrer Wirkung auf mechanische Eigenschaften und Sicherstellung des vollaustenitischen
20 Zustandes kompensieren. Lokale Erweichungen und Abdampfen von Legierungselementen, insbesondere von Stickstoff und Mangan, durch Schweißwärme können somit nach dem Schweißen ausgeglichen werden.

25

Weiterhin ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass der Liner nach Anspruch 7 bei einer Temperatur von größer etwa 1.000 °C, insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen etwa 1.000 und etwa 1.200 °C, mittels Stickstoff oder Ammoniak behandelt ist.

30 Mithin erfolgt die Aufstick-Behandlung bei der Temperatur des Lösungsglühens des Werkstoffes des Liners. Hierdurch kann der Stickstoff vollständig in Lösung gebracht werden. Zudem lässt sich die Bildung von Sprödphasen, wie die Sigma-Phase, die Chi-Phase oder die Chrom-Nitrid-Phase, und damit einhergehend
35 die Bildung von versprödet wirkenden Nitriden vermeiden, die sich bei Aufstickungs-Temperaturen unterhalb von ca. 1.050 °C bilden. Darüber hinaus ist die Diffusionsgeschwindigkeit bei Temperaturen von größer etwa 1.050 °C so groß, dass bei typi-

schen Liner-Wanddicken von ca. 1,0 mm ein "Durchlegieren" mit Stickstoff in kommerziell vernünftigen Zeiten möglich ist.

Entsprechend Anspruch 8 ist der Liner in vorteilhafter Weise nach der Aufstick-Behandlung mittels Hochdruck-Schnellkühlung, insbesondere mit Stickstoff oder Argon, abgeschreckt. Durch ausreichend schnelles Abkühlen von der Temperatur des Lösungs-glühens kann der eingebrachte Stickstoff im gelösten Zustand gehalten werden.

Von besonderem Interesse für eine weitere Erhöhung des elastischen Bereiches und der Streckgrenze sind die Maßnahmen des Anspruchs 9, wonach der Liner, insbesondere teilweise oder vollständig, d.h. lediglich lokal oder in seiner Gesamtheit, vor Aufbringung der Armierung aus faserverstärktem Kunststoff um einen Betrag von bis zu etwa 25 %, insbesondere von kleiner etwa 15 %, kaltgereckt ist. Im Vergleich zu Linern aus Aluminium-Legierungen ist der Koeffizient der Erweiterung des elastischen Bereiches durch plastische Verformung (Recken) verdoppelt oder gar verdreifacht. Daraus folgt, dass bei Linern aus einer nicht-magnetischen Metalllegierung mit vollaustenitisch kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur eine Kaltverformung bereits bei geringem Verformungsgrad zu erheblicher Erhöhung des elastischen Bereiches führt. Tatsächlich aber führt das Kaltrecken darüber hinaus sogar zu einer Absenkung des E-Moduls, wodurch zusätzlich ein auf die Erhöhung des Quotienten doppelt günstig wirkender Effekt eintritt. Zudem wird die erfindungsgemäße Kaltverfestigung umso wirksamer, umso höher der Gehalt an Stickstoff in dem Werkstoff bzw. der Metalllegierung des Liners ist. Die Kaltverfestigung startet also bei hohem Stickstoffgehalt bereits bei höherem Streckgrenzen-Niveau und steigt mit steilerem Gradienten.

In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Vorteil, dass der Liner nach Anspruch 10 vor oder nach der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak kaltgereckt ist.

Weiterhin liegt es im Rahmen der Erfindung, dass der Liner

nach Anspruch 11, insbesondere teilweise oder vollständig, d.h. lediglich lokal oder in seiner Gesamtheit, vor dem Kaltrecken lösungsgeglüht ist.

5 Nach Anspruch 12 ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass der Liner, insbesondere teilweise oder vollständig, d.h. lediglich lokal oder in seiner Gesamtheit, nach dem Kaltrecken bevorzugt getempert ist. Das Tempern führt neben dem Abbau von Eigen-
10 nenseits und zur Erweiterung des elastischen Bereiches andererseits bzw. umgekehrt zur Reduktion des erforderlichen Reckgrades.

Diese Aufgabe wird weiterhin in verfahrenstechnischer Hinsicht
15 auf überraschend einfache Weise durch die Merkmale des Anspruchs 13 gelöst.

Die Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Druckbehälters für kryogene Flüssigkeiten, der
20 aus einem einen Liner bildenden Metallbehälter und einer auf dem Liner aufgebrachten Armierung aus faserverstärktem Kunststoff gebildet wird, wobei der Liner aus einer nicht-magnetischen Metalllegierung mit vollaustenitisch kubisch flächenzentrierter Gitterstruktur gebildet wird und zur Erweiterung
25 rung bzw. Erhöhung des elastischen Bereiches und/oder zur Erhöhung der Streckgrenze vor Aufbringung der Armierung aus faserverstärktem Kunststoff einer Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen wird, hat sich in der Praxis neben den bereits im Zusammenhang mit dem Druckbehälter
30 nach der Erfindung beschriebenen Vorteilen, welche das erfindungsgemäße Verfahren gleichermaßen aufweist, als besonders vorteilhaft erwiesen.

Weitere vorteilhafte Einzelheiten der erfindungsgemäßen Verfahren sind in den Ansprüchen 14 bis 26 beschrieben.
35

In ganz vorteilhafter Weise wird der Liner nach Anspruch 14 aus einem U-Boot-Stahl gebildet.

In diesem Zusammenhang wird der Liner nach dem Anspruch 15 bevorzugt aus der Metalllegierung 1.3914, 1.3948, 1.3952, 1.3957, 1.3964, 1.3965, 1.3974, 1.4529, 1.4547, 1.4565, 5 1.4566, Nitronic 50, S20910, 22-13-5, XM-19, 1.4652, 1.4659 oder 27-7 Mo gebildet.

Des Weiteren liegt es im Rahmen der Erfindung, dass der Liner nach Anspruch 16 aus wenigstens zwei miteinander zu verschwei- 10 ßenden Einzelteilen zu einem Metallbehälter gefügt wird.

Weiter ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass der Liner nach den Maßnahmen des Anspruchs 17 teilweise oder vollständig der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen 15 wird.

Dabei ist es von besonderem Vorteil, dass der Liner mittels Stickstoff oder Ammoniak gemäß Anspruch 18 bei einer Temperatur von größer etwa 1.000 °C, insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen etwa 1.000 und etwa 1.200 °C, behandelt 20 wird.

Vorzugsweise wird der Liner entsprechend den Merkmalen des Anspruchs 19 nach der Aufstick-Behandlung mittels Hochdruck-Schnellkühlung, insbesondere mit Stickstoff oder Argon, abgeschreckt. 25

Entsprechend den verfahrenstechnischen Maßnahmen des Anspruchs 20 kann der Liner nach dem Schweißen einer Aufstick-Behandlung 30 mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen werden, um den Stickstoffgehalt und damit einhergehend den elastischen Bereich und die Streckgrenze des Liners selbst zu erhöhen.

Von besonderer Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren sind die Merkmale des Anspruchs 21, dass nämlich der Liner, 35 insbesondere teilweise oder vollständig, vor Aufbringung der Armierung aus faserverstärktem Kunststoff um einen Betrag von bis zu etwa 25 %, insbesondere von kleiner etwa 15 %, kaltge-

recks wird.

In diesem Zusammenhang ist es von zusätzlichem Vorteil, den Liner nach Anspruch 22 vor oder nach der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak kaltzurecken.

Darüber hinaus liegt es nach Anspruch 23 im Rahmen der Erfindung, dass der Rohling des Liners durch konstanten Druck des hydraulischen oder pneumatischen Druckmediums an zum Beispiel eine Form oder ein Gesenk angepresst wird. Beim Kaltrecken wird der Liner des erfindungsgemäß ausgebildeten Druckbehälters in die Form oder das Gesenk quasi "hineingeblasen", so dass bei beginnendem Anliegen des Liners an der Form bzw. am Gesenk bzw. bei weiter fortschreitendem Anpressen des Liners an die Form bzw. an das Gesenk bei zunächst konstanter Förderrate des hydraulischen oder pneumatischen Druckmediums ein sehr starker Anstieg des Druckes desselben stattfindet. Mithin kann eine einfache Druckbegrenzung als Abschaltkriterium ausgenutzt werden.

Das Kaltrecken durch sogenanntes "Aufblasen" bei erniedrigter Temperatur, d.h. aus praktischen Gründen etwa mittels flüssigen Stickstoffs, verbessert zusätzlich die Verformbarkeit des Liners des erfindungsgemäßen Druckbehälters durch die bei vollaustenitisch kubisch-flächenzentrierten Werkstoffen bekannte Homogenisierung der Verformung und den mithin gesteigerten maximal möglichen Umformgrad zusätzlich und in erheblichem Umfang.

Nach Anspruch 25 ist erfindungsgemäß weiterhin vorgesehen, dass der Liner, insbesondere teilweise oder vollständig, vor dem Kaltrecken einem Lösungsglügen unterzogen wird.

Entsprechend den Maßnahmen des Anspruchs 26 wird der Liner, insbesondere teilweise oder vollständig, nach dem Kaltrecken einem Tempern unterzogen.

Schließlich liegt es noch im Rahmen der Erfindung, den erfin-

5 dungsgemäßen Druckbehälter zum Aufnehmen und Speichern von Flüssigkeiten, insbesondere von kryogenen Fluiden, vorzugsweise von Sauerstoff und Wasserstoff, nach Anspruch 27 in Fahrzeugen, insbesondere in Luftfahrzeugen oder Fluggeräten der Luft- und Raumfahrt, vorzugsweise in Flugzeugen und Raumflugkörpern, insbesondere in Wasserfahrzeugen, vorzugsweise in einem U-Boot oder Luftkissenfahrzeug (Hovercraft), oder insbesondere in Landfahrzeugen, vorzugsweise in einem Personenkraftwagen, Personenbeförderungswagen, wie einem Bus oder Kleinbus, Lastkraftwagen oder Wohnmobil, zu verwenden. Ganz besonders eignet sich der erfindungsgemäße Druckbehälter für Wasserstofftanks von Kraftfahrzeugen, Raketen-Treibstofftanks, Satellitentanks oder Hochdrucktanks, insbesondere Hochdruck-Gastanks, etwa für Helium, vorzugsweise als komplette Tanks gelagert im flüssigen Wasserstoff, wobei die extrem tiefe Temperatur eine Verkleinerung des Volumens des Hochdrucktanks erlaubt.

20 Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sowie anhand der Zeichnung. Hierbei zeigt die

25 Fig. eine schematische Längsschnittansicht durch eine Ausführungsform eines erfindungsgemäß ausgebildeten Druckbehälters.

30 Der erfindungsgemäße Druckbehälter 10 zum Aufnehmen und Speichern von Flüssigkeiten, insbesondere von kryogenen Fluiden, vorzugsweise von Sauerstoff und Wasserstoff, findet in vorteilhafter Weise in Fahrzeugen, insbesondere in Luftfahrzeugen oder Fluggeräten der Luft- und Raumfahrt, vorzugsweise in Flugzeugen und Raumflugkörpern, insbesondere in Wasserfahrzeugen, vorzugsweise in einem U-Boot oder Luftkissenfahrzeug (Hovercraft), oder insbesondere in Landfahrzeugen, vorzugsweise in einem Personenkraftwagen, Personenbeförderungswagen, wie einem Bus oder Kleinbus, Lastkraftwagen oder Wohnmobil, Verwendung. In ganz besonderem Maße lässt sich der erfindungsge-

mäße Druckbehälter 10 für einen Wasserstofftank eines Kraftfahrzeuges oder einen Raketen-Treibstofftank oder Satellitentank eines Fluggerätes der Luft- und Raumfahrt oder einen Hochdrucktank oder Hochdruck-Gastank einsetzen. Insbesondere Hochdruck-Gastanks, etwa für Helium, vorzugsweise als komplette Tanks gelagert im flüssigen Wasserstoff, wobei die extrem tiefe Temperatur eine Verkleinerung des Volumens des Hochdruck-Gastanks erlaubt, finden in geeigneter Weise Verwendung als erfindungsgemäßer Druckbehälter 10.

10

Die in der Fig. schematisch dargestellte Ausführungsform des Behälters 10 nach der Erfindung umfasst einen Metallbehälter, der einen Liner 12 bildet, und eine Armierung 14 aus faserverstärktem Kunststoff, die auf dem Liner 12 aufgebracht ist.

15

Wie der Fig. entnehmbar ist, weist der Liner 12 einen im Wesentlichen zylindrischen Abschnitt 16 auf. An den jeweiligen Enden 18 und 20 des zylindrischen Abschnitts 16 grenzen domförmige Abschnitte 22 und 24 an. Diese können integral mit dem zylindrischen Abschnitt 16 ausgebildet oder angeschweißt sein. An wenigstens einem der domförmigen Abschnitte 22 oder 24 ist ein Flaschenkopf 26 (nicht dargestellt) integrierbar, beispielsweise ebenfalls verschweißbar.

20

Es ist bekannt, dass Metalle und Metalllegierungen, welche häufig oder sogar ständig Wasserstoff ausgesetzt sind, einer Versprödung unterworfen sind. Ein Maß hierfür ist der sogenannte Versprödungsindex, der jedoch keine Vorhersage der tatsächlichen Materialeigenschaften im Einsatz zulässt, da die Bruchfestigkeit eines Materials in einer (Druck-)Wasserstoffumgebung von den verschiedensten Faktoren beeinflusst wird, wie dem Wasserstoffgasdruck, der Temperatur und der Zugspannung. Es müssen daher alle relevanten Eigenschaften für einen bestimmten Einsatzbereich bei der Auswahl geeigneter Legierungen für einen Wasserstofftankliner in Betracht gezogen werden.

30

35

Neben der (Druck-)Wasserstoffverträglichkeit und Tieftemperatureignung sind als Auswahlkriterien allem voran ein erweiter-

ter elastischer Bereich und eine hohe Streckgrenze zu nennen. Diese Eigenschaften müssen in einem Temperaturbereich von etwa 4 K bis ca. 400 K und bei Drücken bis zu etwa 700 bar weitgehend stabil sein.

5

Der erfindungsgemäße Liner 12 besteht aus einer nicht-magnetischen Metalllegierung mit voll-austenitisch kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur und ist insbesondere aus einem U-Boot-Stahl, vorzugsweise aus der Metalllegierung
10 1.3914, 1.3948, 1.3952, 1.3957, 1.3964, 1.3965, 1.3974, 1.4529, 1.4547, 1.4565, 1.4566, Nitronic 50, S20910, 22-13-5, XM-19, 1.4652, 1.4659 oder 27-7 Mo, gebildet.

Aus den vorher genannten Werkstoffen wird der erfindungsgemäße
15 Druckbehälter 10 in üblicher Weise hergestellt bzw. mit Hilfe vorgefertigter Bauelemente (beispielsweise der zylinderförmige Abschnitt 16 und die domförmigen Abschnitte 22, 24) zusammengesetzt bzw. geschweißt. Alternativ dazu ist es ebenso denkbar, einen nahtlos geformten Liner 12 vorzusehen. An geeigneten
20 Abschnitten des Druckbehälters 10 ist wenigstens ein Flaschenkopf 26 zum Befüllen und Entleeren integrierbar.

In besonders vorteilhafter Weise wird der Liner 12 vor Aufbringung der Armierung 14 aus faserverstärktem Kunststoff einer Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen. Auf diese Weise werden der Stickstoffgehalt und damit einhergehend der elastische Bereich und die Streckgrenze des Liners 12 selbst erhöht. Die Geometrie des Liners 12 bleibt dabei unverändert erhalten.

30

Der Liner 12 kann der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak dabei teilweise oder vollständig unterzogen werden.

35 In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Vorteil, dass der Liner, insbesondere teilweise oder vollständig, bei einer Temperatur von größer etwa 1.000 °C mittels Stickstoff oder Ammoniak behandelt wird. Vorzugsweise erfolgt das Aufsticken in

einem Temperaturbereich zwischen etwa 1.000 und etwa 1.200 °C in Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre mit geeignetem Stickstoff- bzw. Ammoniakdruck. Das Aufsticken findet mithin in einem Temperaturbereich des Lösungsglühens statt.

5

Nach der Aufstick-Behandlung wird der Liner 12 mittels Hochdruck-Schnellkühlung, insbesondere mit Stickstoff oder Argon, abgeschreckt.

10 Vorzugsweise wird die Aufstick-Behandlung nach dem Schweißen vorgenommen.

Entsprechend vorgesehenen verfahrenstechnischen Maßnahmen kann der Liner 12 darüber hinaus vorzugsweise, insbesondere teilweise oder vollständig, vor Aufbringung der Armierung aus faserverstärktem Kunststoff, um einen Betrag von bis zu etwa 25 %, insbesondere von kleiner etwa 15 %, kaltgereckt werden.

20 Vor dem Kaltrecken kann der Liner 12 bzw. ein Rohling (nicht dargestellt) des Liners 12 vorzugsweise einem Lösungsglühn unterzogen werden.

Zum Kaltrecken wird der Rohling des Liners 12, der in Form und Abmessung kleiner ausgestaltet ist als der herzustellende Liner 12, in eine Form oder ein Gesenk (nicht gezeigt) verbracht. Der Rohling des Liners 12 wird sodann mit einem hydraulischen oder pneumatischen Druckmedium beaufschlagt, das an das Innere 28 des Liners 12 angelegt wird. Durch das hydraulische oder pneumatische Druckmedium wird der Rohling des Liners 12 zu dem in Form und Abmessung von Form oder Gesenk entsprechenden Liner 12 umgeformt, quasi "aufgeblasen". Dabei kommt der umzuformende Rohling des Liners 12 wenigstens mit der Form oder dem Gesenk zur Anlage und/oder wird darüber hinausgehend an die Form oder das Gesenk weiter angepresst. Der Liner 12 wird dabei um einen Betrag von bis etwa 25 %, insbesondere von kleiner etwa 15 %, kaltgereckt.

Schließlich wird der Liner 12 der Form oder dem Gesenk entnom-

men.

Nach dem Kaltrecken wird der Liner 12 noch bevorzugt einem
Tempern unterzogen. Das Tempern führt neben dem Abbau von Ei-
5 genspannungen zu einer weiteren Steigerung der Streckkennwerte
bzw. umgekehrt zur Reduktion des erforderlichen Reckgrades.
Die Wirkung des Temperns kann als Reckalterung bzw. als Bloc-
kierung von Versetzungen, die durch das Kaltrecken eingebracht
wurden, durch Stickstoffatome interpretiert werden. Je höher
10 der Kaltumformgrad und je höher der Stickstoffgehalt, umso
größer fällt die Erweiterung des elastischen Bereiches aus.
Nachfolgende Tabelle zeigt die Materialeigenschaften vor und
nach Kaltrecken im Überblick.

15 Im Anschluss daran wird die Armierung 14 des erfindungsgemäßen
Druckbehälters 10 unter entsprechender Vorspannung gewickelt.

Die Armierung 14 des Druckbehälters 10 nach der Erfindung ist
aus einem Faserverbundkunststoff aufgebaut. Die Armierung 14
20 liegt unter Spannung an dem Liner 12 aus der weiter oben für
die Erfindung definierten Metalllegierung an. Der Liner 12
kleidet im gezeigten Fall die Armierung 14 vollständig aus.

Der Druckbehälter 10 kann im Nasswickelverfahren und Harzin-
25 filtrationsverfahren mit dem Faserverbund ausgerüstet werden.
Wesentlich ist, dass der die Außenwand bildende Faserverbund
im ausgehärteten Zustand unter Spannung an dem die Innenwand
bildenden Liner 12 anliegt. Es können vorgetränkte Faserbündel
oder -stränge, sogenannte Rovings, verwendet werden. Das Ver-
30 fahren zur Ausbildung des faserverstärkten Kunststoffes auf
dem Liner 12 soll jedoch nicht auf das Nasswickelverfahren be-
schränkt sein. So kann ebenso das Prepregwickelverfahren oder
das Einzelstrang-Wickelverfahren zum Einsatz kommen.

35 Die Fasern sind vorzugsweise Kohlenstoff-, Glas-, Basalt-,
Aramid- und/oder Keramikfasern, sind jedoch nicht darauf be-
schränkt. Vielmehr können alle thermisch und mechanisch hoch-
festen Fasern Anwendung finden. Neben Glasfasern besitzen

Basaltfasern den Vorteil eines deutlich positiven Ausdehnungskoeffizienten und gestatten mithin eine Reduzierung der Differenz des Wärmeausdehnungskoeffizienten zum Liner 12.

- 5 Obwohl Polyurethanharze geeignet sind, werden wegen ihres duroplastischen Verhaltens und ihrer besseren Verarbeitbarkeit hauptsächlich Epoxidharze eingesetzt. Denkbar sind jedoch auch Harzgemische, beispielsweise aus Polyurethan und Epoxid.
- 10 Durch die getroffene Materialauswahl für den Liner 12 und die Aufstickung dessen kann ein Druckbehälter 10 zur Verfügung gestellt werden, der eine verbesserte Lagerfähigkeit für flüssigen und/oder gasförmigen Wasserstoff aufgrund Hochdruckwasserstofftoleranz und aufgrund der Eignung für kryogene Temperaturen besitzt. Gleichzeitig sind Anforderungen hinsichtlich der
- 15 Steifigkeit und dem elastischen Bereich sowie Anforderungen hinsichtlich dem Beulverhalten und Leichtbauanforderungen optimal erfüllt.
- 20 Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die dargestellte Ausführungsform des Liners 12 beschränkt. So ist es ohne weiteres möglich, zwei Zylinder halber Gesamtlänge mit jeweils integralen Domen, welche beispielsweise durch eine geeignete Umformtechnik, wie Drückwalzen, eines entsprechend geformten Rohlings hergestellt werden, durch eine in der Mitte der Länge des Druckbehälters liegende Schweißnaht zum Liner 12 zu fügen. Kugelförmige Druckbehälter oder Druckbehälter mit beliebiger
- 25 anderer rotationssymmetrischer und/oder nicht rotationssymmetrischer Form sind ebenfalls möglich. Zum Beispiel können die domförmigen Abschnitte 22 halbkugelförmig, kugelkappenförmig, kalottenförmig, ellipsoidkallottenförmig, konisch, elliptisch, in Cassini-Form, Halb-Torus-förmig oder mit dergleichen anderen Querschnittsformen ausgebildet sein.
- 30
- 35 Darüber hinaus ist es grundsätzlich auch denkbar, das Aufsticken erst nach einem (teilweisen oder vollständigen) Kaltrecken durchzuführen. Beliebige weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche ein Kaltrecken und/oder

Aufsticken in unterschiedlichster zeitlicher Abfolge vorsehen sowie gleichermaßen von der Lehre der Erfindung mitumfasst und abgedeckt sind, sind in der nachfolgenden Tab. beispielhaft angeführt.

5

Aufsticken I	Aufsticken II	Aufsticken + Kaltrecken I	Aufsticken + Kaltrecken II	Aufsticken + Kaltrecken III
Einzelteile fertigen und zum Liner schweißen	Einzelteile fertigen und zu Halblinern schweißen	Einzelteile fertigen und zu Halblinern schweißen	Einzelteile fertigen und zu Halblinern schweißen	Einzelteile fertigen und zu Halblinern schweißen
Liner aufsticken	Aufsticken der Liner-Hälften	Aufsticken der Liner-Hälften	Aufsticken der Liner-Hälften	Aufsticken der Liner-Hälften
	Schweißen zum Liner	Schweißen zum Liner (kleinerer Naht-Ø)	Schweißen zum Liner (kleinerer Naht-Ø)	Schweißen zum Liner
	Lokales Aufsticken der Montage-Schweißnaht	Lokales Kaltrecken der Naht	Lokales Aufsticken der Montage-Schweißnaht	Lokales Aufsticken der Montage-Schweißnaht
		(Tempern)	Lokales Kaltrecken der Naht	Globales Kaltrecken
			(Tempern)	(Tempern)

Tab.

Patentansprüche

1. Druckbehälter zum Aufnehmen und Speichern von kryogenen Fluiden, insbesondere von kryogenen Flüssigkeiten, der aus einem einen Liner (12) bildenden Metallbehälter und einer auf dem Liner (12) aufgebrachtten Armierung (14) aus faserverstärktem Kunststoff gebildet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) aus einer nicht-magnetischen Metalllegierung mit voll-austenitisch kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur gebildet ist und zur Erweiterung des elastischen Bereiches vor Aufbringung der Armierung (14) aus faserverstärktem Kunststoff einer Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen ist.
2. Druckbehälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) aus einem U-Boot-Stahl gebildet ist.
3. Druckbehälter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) aus der Metalllegierung 1.3914, 1.3948, 1.3952, 1.3957, 1.3964, 1.3965, 1.3974, 1.4529, 1.4547, 1.4565, 1.4566, Nitronic 50, S20910, 22-13-5, XM-19, 1.4652, 1.4659 oder 27-7 Mo gebildet ist.
4. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) aus wenigstens zwei miteinander zu verschweißenden Einzelteilen zu einem Metallbehälter gefügt ist.
5. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) teilweise oder vollständig der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen ist.
6. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) nach dem Schweißen der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen ist.

7. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) bei einer Temperatur von größer etwa 1.000 °C, insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen etwa 1.000 und etwa 1.200 °C, mittels Stickstoff oder Ammoniak behandelt ist.
8. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) nach der Aufstick-Behandlung mittels Hochdruck-Schnellkühlung, insbesondere mit Stickstoff oder Argon, abgeschreckt ist.
9. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12), insbesondere teilweise oder vollständig, vor Aufbringung der Armierung (14) aus faserverstärktem Kunststoff um einen Betrag von bis zu etwa 25 %, insbesondere von kleiner etwa 15 %, kaltgereckt ist.
10. Druckbehälter nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) vor oder nach der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak kaltgereckt ist.
11. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12), insbesondere teilweise oder vollständig, vor dem Kaltrecken lösungsgeglüht ist.
12. Druckbehälter nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12), insbesondere teilweise oder vollständig, nach dem Kaltrecken getempert ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Druckbehälters für kryogene Flüssigkeiten, der aus einem einen Liner (12) bildenden Metallbehälter und einer auf dem Liner (12) aufgebrachtten Armierung (14) aus faserverstärktem Kunststoff gebildet wird, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) aus einer nicht-magnetischen Metalllegierung mit vollaustenitisch kubisch flächenzentrierter Gitterstruktur gebildet wird und zur Erweiterung des elastischen Bereiches vor Aufbringung der Ar-

mierung (14) aus faserverstärktem Kunststoff einer Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen wird.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) aus einem U-Boot-Stahl gebildet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) aus der Metalllegierung 1.3914, 1.3948,
10 1.3952, 1.3957, 1.3964, 1.3965, 1.3974, 1.4529, 1.4547, 1.4565, 1.4566, Nitronic 50, S20910, 22-13-5, XM-19, 1.4652, 1.4659 oder 27-7 Mo gebildet wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) aus wenigstens zwei miteinander zu verschweißenden Einzelteilen zu einem Metallbehälter gefügt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) teilweise oder vollständig der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unterzogen wird.
- 20 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak bei einer Temperatur von größer etwa 1.000 °C, insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen etwa 1.000 und etwa 1.200 °C, unterzogen wird.
- 30 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) nach der Aufstick-Behandlung mittels Hochdruck-Schnellkühlung, insbesondere mit Stickstoff oder Argon, abgeschreckt wird.
- 35 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) nach dem Schweißen der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak unter-

zogen wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12), insbesondere teilweise oder vollständig, vor Aufbringung der Armierung (14) aus faserverstärktem Kunststoff um einen Betrag von bis zu etwa 25 %, insbesondere von kleiner etwa 15 %, kaltgereckt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12) vor oder nach der Aufstick-Behandlung mittels Stickstoff oder Ammoniak kaltgereckt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohling des Liners (12) durch konstanten Druck des hydraulischen oder pneumatischen Druckmediums an die Form oder dem Gesenk angepresst wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12), insbesondere teilweise oder vollständig, vor dem Kaltrecken einem Lösungsglügen unterzogen wird.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Liner (12), insbesondere teilweise oder vollständig, nach dem Kaltrecken einem Tempern unterzogen wird.
26. Verwendung eines Druckbehälters nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Aufnehmen und Speichern von Flüssigkeiten, insbesondere von kryogenen Fluiden, vorzugsweise von Sauerstoff und Wasserstoff, in Fahrzeugen, insbesondere in Luftfahrzeugen oder Fluggeräten der Luft- und Raumfahrt, vorzugsweise in Flugzeugen und Raumflugkörpern, insbesondere in Wasserfahrzeugen, vorzugsweise in einem U-Boot oder Luftkissenfahrzeug (Hovercraft), oder insbesondere in Landfahrzeugen, vorzugsweise in einem Personenkraftwagen, Personenbeförderungswagen, wie ein Bus oder Kleinbus, Lastkraftwagen oder Wohnmobil.

