

Bericht

über die Prüfung eines Flachdichtungsmaterials
auf Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff



Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung

12200 Berlin
Telefon: 030 8104-0
Telefax: 030 8112029

Aktenzeichen	2-2501/2014 I
Ausfertigung	1. Ausfertigung von 2 Ausfertigungen
Auftraggeber	Klinger AG Egliswil Webereistraße 1 5704 Egliswil Schweiz
Auftrag vom	29. September 2014
Zeichen	René Baumgartner
Eingegangen am	17. Oktober 2014
Prüf-/ Versuchsmaterial	Klinger Graphit Laminat SLS150, unbekannte Charge, für den Einsatz als Flachdichtung in Flanschverbindungen an/in Sauerstoffleitungen, -anlagenteilen und -armaturen für gasförmigen Sauerstoff bei Temperaturen bis 200 °C und Drücken bis 130 bar sowie für den Einsatz in flüssigem Sauerstoff; BAM Auftrags-Nr.: 2.1/52 350
Eingegangen am	10. Oktober 2014
Prüfdatum	27. November 2014 bis 19. Juni 2015
Prüfort	Arbeitsgebiet „Sicherer Umgang mit Sauerstoff“, Haus 41, Raum 073
Prüfung bzw. Erfordernis gemäß	DIN EN 1797:2002-02 „Kryo-Behälter - Verträglichkeit von Gas/Werkstoffen“ ISO 21010:2014 „Cryogenic Vessels - Gas/Material Compatibility“ Anhang vom Merkblatt M034-1 (BGI 617-1) „Liste der nichtmetallischen Materialien, die von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zum Einsatz in Anlagenteilen für Sauerstoff als geeignet befunden worden sind.“ Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Stand: März 2014 TRGS 407 Technische Regeln für Gefahrstoffe „Tätigkeiten mit Gasen - Gefährdungsbeurteilung“ Kapitel 3 „Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung“ und Kapitel 4 „Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Gasen“, Stand: Juni 2013

Alle im Bericht angegebenen Drücke sind Überdrücke.
Dieser Prüfbericht besteht aus Blatt 1 bis 6 und den Anhängen 1 bis 4.

Prüfberichte dürfen nur in vollem Wortlaut und ohne Zusätze veröffentlicht werden. Für veränderte Wiedergabe und Auszüge ist vorher die widerrufliche schriftliche Einwilligung der BAM einzuholen. Der Inhalt des Prüfberichtes bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Gegenstände.

PRÜFBERICHT



1 Unterlagen und Prüfmuster

Die Firma hat folgende Unterlagen und Prüfmuster eingereicht:

- 1 Prüfauftrag
- 1 Sicherheitsdatenblatt
(5 Seiten, Erstelldatum: 2. Dezember 2008)
- 1 Materialdatenblatt
(1 Seite, Erstelldatum: 11.2013)
- 15 Ronden Klinger Graphit Laminat SLS150, unbekannte Charge
Metallblech beschichtet mit dem nichtmetallischen Dichtungsmaterial
Außendurchmesser: 140 mm; Dicke: 1,5 mm
Farbe des nichtmetallischen Dichtungsmaterials: Grau

2 Prüfverfahren

Für die sicherheitstechnische Beurteilung von Klinger Graphit Laminat SLS150, unbekannte Charge, für den Einsatz als Flachdichtung in Flanschverbindungen an/in Sauerstoffleitungen, -anlagenteilen und -armaturen für gasförmigen Sauerstoff bei Temperaturen bis 200 °C und Drücken bis 130 bar wurden eine Zündtemperaturbestimmung, eine Alterung mit anschließender erneuter Zündtemperaturbestimmung des gealterten Materials sowie eine Flanschprüfung in verdichtetem Sauerstoff durchgeführt.

Die sicherheitstechnische Eignung des nichtmetallischen Materials für die Verwendung in flüssigem Sauerstoff wurde durch Prüfung auf Reaktionsfähigkeit mit flüssigem Sauerstoff bei mechanischer Einwirkung untersucht.

Vor der Prüfung wurde das nichtmetallische Dichtungsmaterial vom Metallblech entfernt und für die Prüfungen verwendet.

3 Prüfergebnisse

3.1 Zündtemperatur

Auf Grund der vom Auftraggeber vorgegebenen maximalen Betriebsbedingungen wurde die Bestimmung der Zündtemperatur bei einem Sauerstoffenddruck p_e von etwa 130 bar durchgeführt. Das Prüfverfahren ist im Anhang 1 beschrieben.

Ergebnis:

Versuch Nr.	Sauerstoffanfangsdruck p_a [bar]	Sauerstoffenddruck p_e [bar]	Zündtemperatur [°C]
1	50	134	> 500
2	50	134	> 500
3	50	135	> 500
4	50	136	> 500
5	50	133	> 500

Bei fünf Versuchen mit einem Sauerstoffanfangsdruck $p_a = 50$ bar wurde bis 500 °C keine Entzündung der Probe festgestellt. Der zugehörige Sauerstoffenddruck p_e beträgt etwa 134 bar.

3.2 Verhalten bei künstlicher Alterung

Üblicherweise wird die Bestimmung der Alterungsbeständigkeit beim maximalen Betriebsdruck und einer Temperatur durchgeführt, die 25 °C oberhalb der maximalen Betriebstemperatur liegt. In diesem Fall wurde die Prüfung bei 225 °C und 130 bar durchgeführt. Das Prüfverfahren ist im Anhang 2 beschrieben.

Ergebnis:

Zeit [h]	Temperatur [°C]	Sauerstoffdruck [bar]	Massenänderung [%]
100	225	130	- 0,3

Nach der Alterung bei 225 °C und 130 bar Sauerstoffdruck war die Probe augenscheinlich unverändert. Die Probenmasse nahm um 0,3 % ab. Falls sich die Probenmasse um mehr als 2 % verändert, gilt das Material grundsätzlich als nicht alterungsbeständig.

3.2.1 Zündtemperatur nach Alterung

Das Prüfverfahren ist im Anhang 1 beschrieben.

Ergebnis:

Versuch Nr.	Sauerstoffanfangsdruck p_a [bar]	Sauerstoffenddruck p_e [bar]	Zündtemperatur [°C]
1	50	134	> 500
2	50	136	> 500
3	50	134	> 500
4	50	135	> 500
5	50	133	> 500

Bei fünf Versuchen mit einem Sauerstoffanfangsdruck $p_a = 50$ bar wurde keine Entzündung der gealterten Probe bis 500 °C festgestellt. Der zugehörige Sauerstoffenddruck p_e beträgt etwa 134 bar. Dies zeigt, dass die gealterte Probe wie die nicht gealterte Probe bis 500 °C keine Entzündung aufweist.

3.3 Flanschprüfung

Das Prüfverfahren ist im Anhang 3 beschrieben.

Ergebnis:

Versuch Nr.	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Bemerkungen
1	130	200	Dichtung brennt nur innerhalb der lichten Weite. Die Flanschverbindung bleibt gasdicht.
2	130	200	Dichtung reagiert wie bei Versuch Nr. 1
3	130	200	Dichtung reagiert wie bei Versuch Nr. 1
4	130	200	Dichtung reagiert wie bei Versuch Nr. 1
5	130	200	Dichtung reagiert wie bei Versuch Nr. 1

Bei fünf Versuchen mit einem Sauerstoffdruck von 130 bar und einer Temperatur von 200 °C verbrennen nur die ins Rohrinne hineintragenden Teile des nichtmetallischen Materials innerhalb der lichten Weite des Flansches. Der Brand wird weder auf den Stahl übertragen, noch brennt das nichtmetallische Material zwischen den Flanschen. Die Flanschverbindung bleibt gasdicht.

3.4 Reaktionsfähigkeit mit flüssigem Sauerstoff bei Schlagbeanspruchung

Falls bei einer Fallhöhe von 0,17 m (Schlagenergie 125 Nm) oder weniger Reaktionen mit dem flüssigen Sauerstoff beobachtet werden, gilt ein nichtmetallisches Material grundsätzlich als ungeeignet für den Einsatz in Sauerstoffarmaturen und -anlagenteilen für flüssigen Sauerstoff. Das Prüfverfahren ist im Anhang 4 beschrieben.

Ergebnis:

Versuch Nr.	Fallhöhe [m]	Schlagenergie [Nm]	Reaktionen
1	1,00	750	keine
2	1,00	750	keine
3	1,00	750	keine
4	1,00	750	keine
5	1,00	750	keine
6	1,00	750	heftig
7	0,83	625	keine
8	0,83	625	keine
9	0,83	625	keine
10	0,83	625	keine
11	0,83	625	keine
12	0,83	625	keine
13	0,83	625	heftig
14	0,67	500	keine
15	0,67	500	keine
16	0,67	500	keine
17	0,67	500	heftig
18	0,50	375	keine
19	0,50	375	keine
20	0,50	375	keine
21	0,50	375	keine
22	0,50	375	keine
23	0,50	375	keine
24	0,50	375	keine
25	0,50	375	keine
26	0,50	375	keine
27	0,50	375	keine

Bei 0,50 m Fallhöhe des Hammers (Schlagenergie 375 Nm) konnten bei zehn Einzelversuchen weder Explosionen noch sonstige Reaktionen der Probe mit dem flüssigen Sauerstoff beobachtet werden.

4 Zusammenfassung und Beurteilung

Für das Flachdichtungsmaterial Klinger Graphit Laminat SLS150, unbekannte Charge, wurde bei einem Sauerstoffenddruck p_e von 134 bar in zwei Versuchsreihen mit je fünf Versuchen keine Entzündung bis 500 °C festgestellt.³

Bei einer Temperatur von 225 °C und einem Sauerstoffdruck von 130 bar erwies sich das Material als alterungsbeständig. Die Probenmasse nahm um 0,3 % ab.

Für das gealterte Flachdichtungsmaterial wurde bei einem Sauerstoffenddruck p_e von 134 bar in zwei Versuchsreihen mit je fünf Versuchen keine Entzündung bis 500 °C festgestellt. Dies zeigt, dass die gealterte Probe wie die nicht gealterte Probe bis 500 °C keine Entzündung aufweist.

Grundsätzlich wird bei der sicherheitstechnischen Beurteilung nichtmetallischer Materialien für den Einsatz in Sauerstoff eine Sicherheitsspanne von 100 °C zwischen der maximalen Betriebstemperatur und der Zündtemperatur berücksichtigt. Da die maximale Betriebstemperatur 200 °C beträgt, erfüllt das Flachdichtungsmaterial Klinger Graphit Laminat SLS150, unbekannte Charge, dieses Kriterium.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse und der Ergebnisse der Flanschprüfung bestehen in sicherheitstechnischer Hinsicht keine Bedenken gegen eine Verwendung des nichtmetallischen Materials Klinger Graphit Laminat SLS150, unbekannte Charge, mit einer maximalen Dicke von 1,5 mm zum Abdichten von Flanschverbindungen aus Kupfer, Kupferlegierungen oder Stahl für gasförmigen Sauerstoff, und zwar sowohl in Flanschen mit glatter Dichtleiste als auch in Flanschen mit Vor- und Rücksprung oder mit Nut und Feder, bei folgenden Betriebsbedingungen:

maximale Temperatur [°C]	maximaler Sauerstoffdruck [bar]
200	130

Entsprechend der Prüfergebnisse und dem BAM-Standard "Prüfung auf Reaktionsfähigkeit mit flüssigem Sauerstoff bei Schlagbeanspruchung", beschrieben im Anhang 4, bestehen in sicherheitstechnischer Hinsicht auch keine Bedenken gegen eine Verwendung des Flachdichtungsmaterials Klinger Graphit Laminat SLS150, unbekannte Charge, in Anlagen und Anlagenteilen für flüssigen Sauerstoff. Da ein auf den flüssigen Sauerstoff ausgeübter Druck keine wesentliche Konzentrationsänderung bewirkt, also auch keinen merklichen Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit des nichtmetallischen Materials hat, ist eine Begrenzung auf einen bestimmten Druckbereich nicht erforderlich.

5 Hinweise

Der Inhalt des Prüfberichtes bezieht sich ausschließlich auf die untersuchte Charge des nicht-metallischen Flachdichtungsmaterials Klinger Graphit Laminat SLS150.

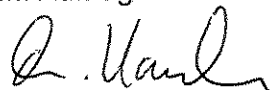
Falls bei einem in den Handel gebrachten Produkt, der Hinweis auf eine BAM-Prüfung erfolgt, muss ersichtlich sein, dass nur die Probe einer Charge auf Eignung für den Einsatz in Sauerstoff durch die BAM geprüft und sicherheitstechnisch beurteilt worden ist. Der Hinweis darf keine Vermutungswirkung erzeugen, dass es sich hierbei um eine Zertifizierung handelt, die z. B. eine regelmäßige Überwachung der Produktion beinhaltet.

Es muss eindeutig erkennbar sein, dass das Produkt für den genannten Verwendungszweck nur in gasförmigem und flüssigem Sauerstoff verwendbar ist. Maximal zulässiger Sauerstoffdruck, maximale Betriebstemperatur sowie eventuell andere Einschränkungen beim Gebrauch müssen deutlich angegeben sein.

**BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
12200 Berlin, 14. Juli 2015**

Fachbereich 2.1 „Gase, Gasanlagen“

Im Auftrag



Dr. Thomas Kasch

Verteiler: 1. Ausfertigung: Klinger AG Egliswil
 2. Ausfertigung: BAM - Fachbereich 2.1 „Gase, Gasanlagen“

Anhang 1

Bestimmung der Zündtemperatur in verdichtetem Sauerstoff

Etwa 0,2 g bis 0,5 g des pastösen oder zerkleinerten festen oder auf Keramikfaser aufgetragenen flüssigen Versuchsmaterials werden in einen mit Chromnickelstahl ausgekleideten Autoklaven mit einem Volumen von 34 cm³ gegeben. Nach dem gasdichten Verschließen wird der Autoklav mit Sauerstoff bis zum Anfangsdruck p_a gefüllt und induktiv aufgeheizt, wobei die Temperatur fast linear um etwa 110 K/min ansteigt.

Der Temperaturverlauf wird mit Hilfe eines Thermoelementes am Ort der Probe gemessen. Gleichzeitig wird auch der Druckverlauf mit Hilfe eines Druckaufnehmers über ein PC-System erfasst. Mit steigender Temperatur erhöht sich kontinuierlich der Sauerstoffdruck im Autoklaven. Die Entzündung der Probe ist an einem plötzlichen Druckanstieg und einem mehr oder weniger steilen Temperaturanstieg erkennbar. Der bei der Zündtemperatur vorliegende Sauerstoffenddruck p_e wird berechnet.

Die Angabe des Sauerstoffdrucks p_e ist insofern von Bedeutung, als die Zündtemperatur eines Stoffes druckabhängig ist. Die Zündtemperatur sinkt mit steigendem Sauerstoffdruck.

Anhang 2

Prüfung auf Alterungsbeständigkeit in verdichtetem Sauerstoff

Eine Probe des Versuchsmaterials mit bekannter Masse wird in einem Becherglas in einem Autoklaven 100 Stunden der Einwirkung verdichteten Sauerstoffs ausgesetzt. Die Versuchstemperatur liegt in der Regel 25 °C über der Betriebstemperatur.

Bei dieser künstlichen Alterung wird ermittelt, ob die Probe allmählich mit Sauerstoff reagiert oder sonstige erkennbare Veränderungen auftreten. Kriterien für eine Beständigkeit gegen Sauerstoff unter den jeweiligen Versuchsbedingungen sind - unter Berücksichtigung gewisser Toleranzen - die Beibehaltung der äußeren Beschaffenheit der Probe, der Vergleich der Probenmasse und der Zündtemperaturwerte vor und nach der Alterung.

Anhang 3

Prüfung von Flanschdichtungen für Sauerstoff-Stahlrohrleitungen

Die Prüfapparatur besteht aus zwei je etwa 2 m langen Stahlrohren DN 65 PN 160, an die entsprechende Normflansche angeschweißt sind. Diese werden unter Verwendung der zu prüfenden Dichtung gasdicht geflanscht. Die Dichtung ist so bemessen, dass sie in das Rohrinne hineinragt. Die Prüfapparatur wird durch Heizmanschetten auf die jeweils vorgesehene Versuchstemperatur erwärmt, die mindestens 50 °C niedriger sein muss als die Zündtemperatur des Dichtungswerkstoffes. Die geschlossene Apparatur wird bis zum vorgesehenen Prüfdruck mit Sauerstoff gefüllt und der ins Rohrinne hineinragende Teil der Dichtung dann durch einen elektrischen Glühdraht gezündet. Für den Fall, dass die Dichtung elektrisch leitfähig ist, z. B. bei Spiraldichtungen oder Graphitfolien, wird eine nicht leitfähige Zündpille aus organischem Werkstoff, z. B. PTFE oder Gummi, verwendet, deren Flamme auf die Dichtung einwirkt.

Maßgebend für die Beurteilung der Dichtung ist ihr Verhalten nach Zündeinleitung. Verbrennt die Dichtung mit so heißer Flamme, dass der Brand auf den Stahl übertragen wird, so gilt die Dichtung als ungeeignet. Sofern nur die ins Rohrinne hineinragenden Teile der Dichtung verbrennen, der Brand nicht auf die Rohrleitung bzw. auf die Flansche übertragen wird, die Dichtung auch nicht zwischen den Flanschen weiterbrennt und die Flanschverbindung gasdicht bleibt, gilt die Dichtung als geeignet. Kann dieses positive Prüfergebnis in vier weiteren Versuchen unter den gleichen Prüfbedingungen bestätigt werden, bestehen in sicherheitstechnischer Hinsicht keine Bedenken gegen eine Verwendung der Dichtung bis zu dem angewendeten Prüfdruck und der vorgegebenen Versuchstemperatur.

Besteht die Flanschdichtung die Prüfung dagegen nicht, so wird die Prüfung bei niedrigeren Temperaturen und Sauerstoffdrücken fortgesetzt, bis bei fünf Versuchen das oben beschriebene günstige Ergebnis erhalten wird.

Anhang 4

Prüfung auf Reaktionsfähigkeit mit flüssigem Sauerstoff bei Schlagbeanspruchung

Jeweils etwa 0,5 g des pastenartigen oder zerkleinerten festen Versuchsmaterials werden in einen schalenförmigen Probenbehälter von 10 mm Höhe und 30 mm Durchmesser und 0,01 mm dickem Kupferblech gegeben. Der Probenbehälter wird mit flüssigem Sauerstoff gefüllt und der Schlagwirkung eines Fallhammers mit einer Masse von 76,5 kg ausgesetzt. Die Fallhöhe des Hammers ist veränderlich. Als Unterlage für den Probenbehälter dient ein Stahlamboss mit einem Einsatz aus Chrom-Nickel-Stahl.

Eine Reaktion der zu untersuchenden Probe mit dem flüssigen Sauerstoff ist in der Regel an einer Flammenbildung zu erkennen, die messtechnisch durch Photoelemente erfasst und auf einem Speicheroszilloskop registriert wird. Es ist gleichzeitig ein mehr oder weniger heftiger Explosionsknall wahrnehmbar. Durch Verändern der Fallhöhe des Hammers wird jene Schlagenergie ermittelt, bei der gerade noch keine Reaktion eintritt. Dieses Ergebnis muss durch zehn Einzelversuche unter gleichen Bedingungen bestätigt werden.

Die Versuche werden abgebrochen, falls bei einer Schlagenergie von 125 Nm oder weniger, entsprechend einer Fallhöhe des Hammers von 0,17 m, Reaktionen beobachtet werden. In diesem Fall gilt der Werkstoff sicherheitstechnisch als ungeeignet für Flüssigsauerstoff-Anlagen.