

Prüfungsarbeit eines Bewerbers

(Prüfungsaufgabe A - Chemie)

Neue Blei-Antimon-Legierungen für den chemischen Anlagenbau

Die Erfindung betrifft neue Blei-Antimon-Legierungen sowie deren Verwendung im chemischen Anlagenbau, insbesondere für die Herstellung von Harnstoff, sowie Verfahren zur Herstellung solcher Legierungen.

Blei-Antimon-Legierungen als Materialien im chemischen Anlagenbau sind aus dem Stand der Technik bekannt. Dokument II beschreibt solche Legierungen mit einem Antimongehalt von 1-8 Gew.-% und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem die geschmolzenen Metalle gemischt werden und die Mischung danach abkühlen gelassen wird. DI beschreibt Blei-Antimon-Legierungen mit einem Antimon-Gehalt von 2,5 oder 11 Gew.-% und ein ähnliches Herstellungsverfahren.

Der Grund für die Verwendung dieser Legierungen ist hauptsächlich ihre Korrosionsbeständigkeit. Allerdings ist diese bei den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien nicht optimal. Ein noch wichtigerer Nachteil sind die unbefriedigenden mechanischen Eigenschaften wie Härte und Festigkeit der bekannten Legierungen. Ein weiterer Nachteil ist, daß unter korrosiven Bedingungen Spuren der Legierungselemente in Lösung gehen und sich unerwünschterweise in den Produkten wiederfinden, die in Behältern aus den bekannten Legierungen aufbewahrt oder hergestellt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es dementsprechend, Materialien zu finden, die im Hinblick auf Korrosionsbeständigkeit und mechanische Eigenschaften besser sind als die Legierungen aus dem Stand der Technik.

Diese Aufgabe konnte mit der vorliegenden Erfindung gelöst werden. Ein wesentliches Element ist dabei die Entdeckung eines neuen Verfahrens zur Herstellung solcher Legierungen, das dazu führt, daß die erfindungsgemäßen Legierungen keine durch Entmischung bedingten Inhomogenitäten aufweisen. Der entscheidende neue Verfahrensschritt besteht dabei darin, daß die Schmelze nicht langsam ausgekühlt wird, wie dies aus dem Stand der Technik bekannt war, sondern daß sie mit einem Kühlmittel auf unter 200 °C abgeschreckt wird.

Ein weiteres wichtiges Element ist ein neues Walzverfahren, mit dem die mechanischen Eigenschaften des Formkörpers verbessert werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für eine Blei-Antimon-Legierung mit den folgenden Verfahrensschritten:

Pb und Sb werden dafür in geeigneten Mengen zusammengeschmolzen. Genauer gesagt, wird das Blei üblicherweise in der entsprechenden Menge in einem Induktionsofen in inerten Tiegeln erschmolzen und mit einer Schutzschmelze gegen Oxidation aus einem niedrig schmelzenden Salz überdeckt. Die erforderliche Menge Sb wird durch diese Schutzschmelze bei Temperaturen von üblicherweise über 400°C bei kräftiger Durchmischung zugesetzt. Ein Gehalt von 15 Gew.-% Sb sollte keinesfalls überschritten werden. Die Härte des Materials wird in diesem Bereich mit höheren Sb-Gehalten größer, jedoch steigt auch die Sprödigkeit. Oberhalb dieser Grenze von 15 % verstärkt sich zudem die Tendenz zu den genannten Inhomogenitäten, und diese machen

die Produkte für den hier in Betracht gezogenen Zweck unbrauchbar. Mit einem Sb-Gehalt von unter 1 Gew.-% werden die gewünschten Eigenschaften nicht erreicht.

Zum Gießen wird die Schutzschmelze abgeschöpft, und die schmelzflüssige Legierung kann bei 400°C z.B. in stählerne Kokillen gegossen werden.

Sie wird sofort nach dem Gießen mit einem Kühlmittel auf eine Temperatur von unter 200°C abgeschreckt, so daß keine Inhomogenitäten eintreten können.

Generell wird von Standardqualität der Metalle ausgegangen, die Metalle sollten jedoch vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 0,05 Gew.-% Verunreinigungen enthalten, da sich ansonsten die Eigenschaften unvorhersehbar und vielfach für unsere Zwecke ungünstig ändern können. Abgesehen von solchen Verunreinigungen, besitzen unsere Legierungen die angegebenen Zusammensetzungen, die sich auf 100 % ergänzen müssen.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn der Antimon-Gehalt 1-5 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Legierungen unterscheiden sich von denen aus dem Stand der Technik in Struktur und Eigenschaften. Solche Legierungen und erfindungsgemäß hergestellte Formkörper sind daher ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung gehärteter Formkörper aus den oben beschriebenen Legierungen, die gehärteten Formkörper selbst sowie deren Verwendung im chemischen Anlagenbau.

Zum Erlangen der im Anlagenbau erwünschten Festigkeitswerte werden die so erhaltenen Formlinge (Barren) vor der Weiterverarbeitung auf 135 bis 175°C gebracht, sofern sie schon weiter abgekühlt waren. Anschließend werden sie in diesem Temperaturbereich gewalzt, wobei üblicherweise ein Gleitmittel (meist Kerosin) eingesetzt wird. Die Dicke der Formlinge wird bei jedem Durchgang um jeweils 10 bis 20 % vermindert. Schließlich werden die so gewalzten Barren oder Platten noch einem Fertigwalzen unterworfen, das in einer weiteren Reduktion der Dicke um mindestens 10 % besteht, bei 1 bis 5 % pro Durchgang. Die Walztemperatur beim Fertigwalzen beträgt von Raumtemperatur (20°C) bis 125°C, abhängig von der genauen Zusammensetzung und den genauen Anforderungen an die Legierung.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse wurden erzielt, wenn beim Fertigwalzen die Reduktion der Dicke 1-3 % pro Durchgang betrug.

Versuche haben ergeben, daß die Legierungen für den Anlagenbau, insbesondere für Harnstoffanlagen, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% Sb enthalten sollten. Oberhalb dieser Grenze steigt die Zahl der Risse, die sich (durch die erwähnte erhöhte Sprödigkeit) beim Fertigwalzen ergeben können, stark an und schwächt das Material. Es ist des weiteren zu beobachten, daß die Legierung mechanisch um so fester ist, je näher die Temperatur beim Fertigwalzen an der oberen Grenze des angegebenen Bereiches liegt. Auch die Reduzierung der Dicke je Durchgang beim Fertigwalzen zeigt einen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften. Wir haben auch herausgefunden, daß unsere Legierungen, die nicht dem speziellen Walzverfahren unterworfen wurden, vergleichsweise "weicher" waren, d.h. geringere Festigkeit besaßen, obgleich ihre chemische Widerstandsfähigkeit denen fertiggewalzter Produkte entsprach.

Damit eröffnet sich nun die Möglichkeit, einen Reaktor mit Innenwänden, die mit dem Reaktionsgemisch in Berührung kommen, aus Platten der gehärteten Legierung zu bauen und die Verbindungen zwischen den Platten in ungehärteter Legierung gleicher Zusammensetzung auszuführen. Der Hauptvorteil einer solchen Konstruktion ist die Vermeidung von Kontaktkorrosion. Ein weiterer Vorteil ist der einfachere Aufbau im Hinblick auf Dehnung und Kontraktion unter dem Einfluß wechselnder Temperatur: Das weichere Material in den Fugen zwischen den Platten ist duktiler und kann mögliche Leckagen verhindern. Beim Ausgießen der Fuge muß, gegebenenfalls durch zusätzliche Kühlung, für eine schnelle Abführung der Wärme gesorgt werden, um Inhomogenitäten innerhalb der Fugenfüllung zu verhindern, wie dies ist bereits beim Blockguß erwähnt worden ist.

Solche Reaktoren sind entsprechend ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung, sowie deren Verwendung in chemischen Anlagen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung solcher Reaktoren für die Herstellung von Harnstoff nach ansonsten bekanntem Verfahren sowie ein solches Verfahren. Es hat sich gezeigt, daß so hergestellter Harnstoff frei ist von üblicherweise sonst im Produkt nachweisbaren Legierungsbestandteilen bekannter Reaktoren. Harnstoff wird dabei nach dem allgemein üblichen, altbekannten kontinuierlichen Verfahren aus NH_3 und CO_2 über die Zwischenstufe Ammoniumcarbamat hergestellt. Dabei tritt im Reaktor ein Druck von etwa 10 bis 30 MPa bei 160 bis 200°C auf.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung neuer ternärer Legierungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Zwar offenbart DI bereits Legierungen mit entsprechenden Zusammensetzungen, doch werden diese nach einem anderen Herstellungsverfahren hergestellt und sind durch die beschriebenen Nachteile beschwert.

Während bei den chemischen Reaktoren binäre Legierungen die gewollten Ergebnisse bringen, kann die Anwesenheit eines dritten Legierungsmetalls für die Verwendung solcher ternärer Legierungen als korrosionsresistentes Gleitlagermetall, z.B. als Achslagermetall für moderate Lasten und Geschwindigkeiten, erwünscht sein. Wir fanden geeignete Zusammensetzungen für diesen Zweck aus 84 bis 89 Gew.-% Pb, 6 bis 12 Gew.-% Sb und 2 bis 8-Gew.-% Sn. Die Legierungsmetalle wurden in gleicher Weise, wie weiter oben beschrieben, zusammengeschmolzen. Die Formkörper aus diesen Legierungen wurden gegossen und gehärtet, indem man sie unmittelbar nach dem Gießen durch Abschrecken, das weiter oben schon beschrieben ist, zum Erstarren brachte und durch das Kühlmittel direkt weiter abkühlte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Blei-Antimon-Legierung mit einem Gehalt von 1-15 Gew.-% Antimon (Sb), bei dem geeignete Mengen von Blei und Antimon in Standardqualität in geschmolzenem Zustand bei Temperaturen von mehr als 400 °C gemischt und dann in eine Gußform gegossen werden, dadurch gekennzeichnet, daß die noch flüssige Legierung sofort nach dem Gießen mit einem Kühlmittel auf eine Temperatur von unter 200 °C abgeschreckt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle insgesamt nicht mehr als 0,05 Gew.-% Verunreinigungen enthalten.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Blei-Antimon-Legierung einen Gehalt von 1-5 Gew.-% Antimon hat.
4. Blei-Antimon-Legierung, herstellbar mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Formkörper, bestehend aus einer Blei-Antimon-Legierung gemäß Anspruch 4.
6. Verwendung eines Formkörpers gemäß Anspruch 5 zur Herstellung eines gehärteten Formkörpers mit einem Verfahren gemäß Anspruch 7.
7. Verfahren zur Herstellung eines gehärteten Formkörpers aus einer Blei-Antimon-Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) zunächst ein Formkörper nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellt wird;
 - b) dieser Formkörper einem ersten Walzprozeß unterworfen wird, bei dem er auf eine Temperatur von 135 °C bis 175 °C gebracht wird und dann mindestens einmal gewalzt wird, wobei die Dicke des Formkörpers bei jedem Durchgang um jeweils 10-20 % vermindert wird;
 - c) dieser Formkörper einem Fertigwalzprozeß unterworfen wird, bei dem er auf eine Temperatur von 20 °C bis 125 °C gebracht wird und dann so oft gewalzt wird, daß seine Dicke insgesamt um mindestens 10 % vermindert wird, wobei die Reduktion der Dicke pro Durchgang 1-5 % beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduzierung der Dicke im Fertigwalzprozeß 1-3 % pro Durchgang beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Fertigwalzprozeß bei 125 °C erfolgt.
10. Gehärteter Formkörper, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9.

11. Gehärteter Formkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Antimon-Gehalt von 1-5 Gew.-% hat.
12. Formkörper nach Anspruch 11 in Form einer Platte.
13. Verwendung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12 für den chemischen Anlagenbau.
14. Reaktor mit Innenwänden aus gehärteten Formkörpern in Form von Platten gemäß Anspruch 12, wobei die Verbindungen zwischen den Platten in einer Blei-Antimon-Legierung gemäß Anspruch 4 in gleicher Zusammensetzung wie die Platten ausgeführt sind.
15. Verwendung eines Reaktors gemäß Anspruch 14 für ein Verfahren zur Herstellung von Harnstoff.
16. Verfahren zur Herstellung von Harnstoff im kontinuierlichen Verfahren aus NH_3 und CO_2 bei einem Druck von 10 bis 30 MPa und einer Temperatur von 160 bis 200 °C, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Reaktor gemäß Anspruch 14 ausgeführt wird.
17. Verfahren zur Herstellung einer ternären Legierung mit einem Gehalt von 84-89 Gew.-% Blei, 6-12 Gew.-% Antimon und 2-8 Gew.-% Zinn, bei dem geeignete Mengen der Metalle in geschmolzenem Zustand bei Temperaturen von mehr als 400 °C gemischt und dann in eine Gußform gegossen werden, dadurch gekennzeichnet, daß die noch flüssige Legierung sofort nach dem Gießen mit einem Kühlmittel auf eine Temperatur von unter 200 °C abgeschreckt und dann direkt weiter abgekühlt wird.
18. Ternäre Legierung aus Blei, Antimon und Zinn, herstellbar nach einem Verfahren gemäß Anspruch 17.
19. Verwendung einer ternären Legierung aus Blei, Antimon und Zinn gemäß Anspruch 18 als Gleitlagermetall.