

27. Januar 1941. Ga.

Prüfung von Werkstoffen für die Harstoff-Fabrik
Op 283.

Die im Laufe der Jahre 1936/39 gewonnene Erkenntnis, dass der Verschleiss der verbleiten oder in Monel ausgeführten Teile der Hochdruckanlage weitgehend von Sauerstoffgehalt der Reinkohlensäure abhängig ist¹⁾, hat zu der Vermutung geführt, Werkstoffe seien bei früheren Untersuchungen auf Verwendbarkeit gerade in einer Zeit eingebaut und beobachtet worden, in der eine Reinkohlensäure mit besonders hohem Sauerstoffgehalt eingefahren wurde oder umgekehrt. Zudem lagen im Zeichen der allgemeinen Autarkiebestrebungen und des Vierjahresplanes Versuche nahe, vom weitgehend verwendeten Monel, das aus Kanada-England bezogen wurde, loszukommen, weshalb mit neuen Werkstoffprüfungen begonnen wurde. Dabei sollte Monel - der bisher als widerstandsfähigster ermittelte Werkstoff - in Form eines Vergleichsrohres gleichzeitig neben dem zu prüfenden Werkstoff an der nämlichen Stelle, gleichlang, also unter möglichst gleichen Bedingungen, eingesetzt werden. Der Angriff wurde zahlenmäßig folgendermassen erfasst: Aus dem Gewichtsverlust des Rohres d in mm, der Oberfläche des Versuchsstücks O in mm², dem spez. Gewicht ρ , der Versuchsdauer t in Tagen wurde die Widerstandszahl W ²⁾ des Werkstoffe ermittelt. W gibt an, wieviel Tage vergehen, bis 1 mm der Wandstärke des Werkstoffe durch Korrosion abgetragen ist.

$$W = \frac{O \cdot \rho \cdot t}{d} \quad \text{Tage/mm}$$

In 16 Betriebsversuchen (S. 8 ff) wurden die auf S. 7 aufgeführten Werkstoffe geprüft.

- 1) Bericht "Zur Werkstofffrage der Harstoff-Fabrik" vom 6.4.40.
- 2) C. Bauer / C. Krönke / G. Masling: Die Korrosion metall. Werkstoffe, Lpz. 1933, S. 501.

1.)

Vers.Nr.	W-Zahlen von Monel Blei)		Vers.Nr.	W-Zahlen von Monel Blei	
4	119.2	241.0	13a	45.6	52.6
7	132.4	983	13b	49.4	148
9	191.6		14	220	152
10	122.5	157.7	16	173	106
12	110.1	329			
17	151	293.5			
	110	138			

Die ersten 6 Versuche sind angestellt an Stellen nach dem Schmelzekühler in der Autoklavenbatterie, wo a. St. mengenmäßig der Hauptteil unserer Monelleitungen liegt. Die W-Werte von Monel schwanken hier verhältnismäßig wenig, zwischen 110 und 191, die von Blei dagegen mehr, zwischen 138 und 983. Das mag darauf zurückzuführen sein, dass sich die Betriebsbedingungen nicht völlig gleich gestalten lassen. Abgesehen von wechselndem Sauerstoffgehalt der Reinkohlenäure, verschiedener Lage der Versuchsstrecke, wird der Temperatur, der Geschwindigkeit der Schmelze in den Rohrleitungen, dem Gehalt der Schmelze an nicht kondensiertem Gas ein gewisser Einfluss zukommen. Immerhin ist in diesen 6 Versuchen, die sich über die Zeit vom September 39 bis Dezember 40 erstrecken, überraschenderweise das Blei dem Monel überlegen. Diese Erkenntnis ist für den Barnstoff-Betrieb deshalb erfreulich, weil bei Kriegsbeginn mit einer gewissen Sorge dem allmählichen Ausbleiben des Monel und damit dem Zurückgreifen müssen auf die Verbleiung entgegengesehen wurde.

Nur die 2 letzten Versuche 14 und 16 sagen anders aus. Aber bei 16 lag es deutlich an schlechter Verbleiung (ein Stück war herausgebrochen). Für 14 liegt keine Erklärung vor.

Die Versuchsstrecke zu 13a und 13b liegt im heißesten Teil der Anlage vor dem Schmelzekühler. Es handelt sich nur um wenige Rohre, weshalb bis jetzt nur 2 Versuche gemacht

1) in Form der Verbleiung von Fluss-Stahl.

Durchschlag

wurden, die gleichfalls das Blei überlegen zeigten. Ob der höhere Sauerstoffgehalt - in solcher Höhe tritt er übrigens jetzt nicht mehr auf - an dieser heissen Stelle die Überlegenheit von Blei zurückdrängt, wäre durch neue Versuche zu klären.

Auch der Schmelzekühler ist als Apparat, in dem Kondensation eintritt, erhöhter Korrosion ausgesetzt. Wie bei ihm das Verhältnis Monel : Blei unter den heutigen Betriebsverhältnissen ist, müssen neue Versuche zeigen. Zu ihnen war in den letzten 2 Jahren wenig Gelegenheit bzw. Veranlassung. Der häufigeren Herstellung von Futterharnstoff wegen waren die beiden zur Verfügung stehenden Monelkühler nicht eingeschaltet worden; durch sie war regelmässig eine erhöhte Menge Cu und Ni in den fertigen Harnstoff gelangt, die durch sogenanntes Vorverdampfen¹⁾ nicht herauszuholen ist.

2.) "Deutsches Monel"

Der Teil der Anlage, in dem sich Monel nicht durch Verbleitung ersetzen lässt (z.B. Ventilepindeln, Dichtungslinsen und Endstücke teilweise u.s.w.) ist, rein mengenmässig betrachtet, nun nicht mehr beträchtlich. Anstelle von Monel kann das gleichermassen zusammengesetzte, in Deutschland hergestellte Mansfelder Silbernickel (67.0 % Ni, 30.66 % Cu, kein Ag) oder das ganz ähnlich zusammengesetzte Silverin der Vereinigten Deutschen Nickelwerke Schwerte (Ruhr) verwendet werden. Die Widerstandszahl beider erreicht die von Monel zwar nicht ganz, im Notfalle kann diese jedoch in Kauf genommen werden.

Vers.Nr.	Silbernickel	Monel	Silverin	Monel
2	205	200		
8	45.4	52.6		
11			81.2	93.0.

1) s.u. Bericht vom 25.3.37.

3) Andere Werkstoffe; unmittelbar für Hochdruckzwecke geeignet

Eine Cu-Ni-Legierung mit höherem Ni-Gehalt als Monel (75 % Ni, Versuch S. 7b) hat eine etwa 3 mal kleinere W-zahl als Monel. In gleich ungünstigen Verhältnis steht 100 %iges Nickel. Weiter wurde im Verlaufe der Untersuchung

- a) kein brauchbarer nickelfreier Werkstoff (ausgenommen Silber s.u.)
- b) " " Werkstoff mit einem wesentlich geringeren Nickelgehalt als Monel gefunden.

Von V₂A angefangen über die bekannten Hemanitstähle, die neuzeitlichen Sparstähle (insgesamt 14 Werkstoffe dieser Art, deren Zusammensetzung in der auf S. 7 folgenden Liste aufgeführt ist), keiner hat eine das Monel erreichenden W-zahl. Damit ist auch eine Äusserung eines Herrn der Reichsstelle für Metalle entkräftet, der auf unsere laufenden Monelbestellungen im Ausland hin unsere Anlage zu besichtigen hatte; es müsse sich bei den neuesten Austauschstoffen, gerade von Krupp, ein gleichwertiger Werkstoff finden. Die durch ihn besorgten Kruppstähle waren gleichfalls weit schlechter. Eine der Legierungen von Bühler, auf die Herr Dr. Krekler I aufmerksam machte und die Herr Dr. v. Knilling besorgte, ist beachtenswert: B 728. Sie wird neu herausgebracht, entspricht einer früher beschriebenen, salzsäurebeständigen Legierung von Field⁴⁾. Im Versuch 2 hat sie eine monelähnliche W-zahl, im Vers. 8 und 16 ist sie doppelt so gut als Monel (also etwa wie Pb!), im Versuch 10 erreicht sie Monel nicht ganz. Sie enthält aber 62 % Ni (Monel 67 %) und anstelle von Cu 20 % Molybdän. Letzteres ist aber leider noch seltener als Cu.

Ohne Korrosion blieb - vorläufig nur in 1 Versuch - Silber 800. Seine Widerstandsfähigkeit war uns nicht unbekannt. Zu Ventilsitzen und -Kegele wurde es von uns seitweise verwendet. Dupont USA hat es in seiner Anlage, wie erfahren wurde, weitgehend verwendet. Andere Silberlegierungen sind z.Bt. in Prüfung.

⁴⁾ Chem. Metall. Eng. 36, 542.

4) Versuche zur Verbesserung der Verbleiung durch Zusätze.

a) von Zinn:

Vers.Nr.	Pb 100 %	Widerstandszahl von	
		60 Sn + 40 Pb	40 Sn + 60 Pb
7	983	unendlich sogar Zunahme an Gewicht	-
9	157.7	1075 459	-
10	329	185.6	-
11	196 (aus Monel err.)	368	664
12	293.5 325	140.0 162.5	-
16	106	-	270.

Die Mischung 60 Sn + 40 Pb ist mit 3 Werten besser und mit 3 Werten schlechter, die Mischung 40 Sn + 60 Pb in 2 Versuchen besser als Blei. Die Tatsache allerdings, dass beim Versuch 7 sogar eine Zunahme an Gewicht feststellbar war, und dass Zinn nicht besonders leicht zugänglich ist, hielt von weiteren Versuchen ab.

b) von Antimon:

Vers.Nr.	Pb 100 %	Widerstandszahl von	
		10 Sb + 90 Pb	5 Sb + 95 Pb
9	157.7	-	489
11	196 (aus Monel 98 errechnet)	1270	-
13a	52.6	82	-
b	148	252	-
14	152	-	248
16	106	706	-

Bei allen Versuchen ist die Korrosionsfestigkeit von Blei durch Antimonzusatz eindeutig zumeist um ein Mehrfaches erhöht worden. Da er verhältnismässig niedrig und Antimon in Europa nicht selten ist (Frankreich, Slowakei), wollen wir von dieser Art die Lebensdauer unserer verbleiten Hochdruckrohre, Autoklaven, Ventile usw. zu erhöhen, von jetzt ab weitgehend Gebrauch machen (Z.12362).

Zusammenfassung:

- 1) Blei in Form der Verbleiung (mit Weichblei) ist - wenigstens unter den jetzigen Betriebsbedingungen der Harnstoff-Fabrik - hinsichtlich der Korrosionsfestigkeit dem Monel überlegen, wobei die Frage des Schmelzekühlers noch offenzulassen ist.
- 2) Für einige kleinere Verwendungszwecke lässt sich anstelle von Monel das in Deutschland hergestellte, sonst wie Monel zusammengesetzte Silbernickel bzw. Silverin verwenden.
- 3) Dem Monel überlegen ist das K-Monel, das aber aus Amerika eingeführt wird und daher jetzt nicht in Frage kommt.
- 4) Die Bühler-Legierung B 728 zeigt gleichfalls ausgezeichnete Eigenschaften. Sie wird z.Zt. noch nicht in techn. Masse hergestellt. Ihr hoher Molybdängehalt verbietet z.Zt. ihre Verwendung.
- 5) Die Verbleiung mit Weichblei kann um ein Mehrfaches korrosionsfester gemacht werden durch Verwendung eines Bleis mit 5 oder 10 % Antimonzusatz.
- 6) Die bei Kriegsbeginn gehegten Befürchtungen hinsichtlich der Werkstoffbeschaffung für den Hochdruckteil der Harnstoff-Fabrik können fallen gelassen werden.

gez. Geisel.
Meiser.

8667

Versuch 1:

Betriebszeit: 14.9.39 - 10.1.40
 Betriebstage: 117
 Betriebsstrecke: Nr. 537^d
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0015 %
 Angriffsfläche: 250 cm²

Werkstoff	Ausgangs- gewicht g	Gewichts- verlust g	spez. Gewicht	Korrosion i. cm ³ /m ² /Tag	Widerstands- zahl W Tage/mm
Engl. Monel	2608	85	8.82	3.3	303
SAS 5	2338	689	7.8	30.2	33
Engl. Monel bei VDM-Werke auf ein Rohr verarb.	2700	104.3	8.82	4.0	247
SAS 8	2332	1036	7.98	44.4	22.5
engl. Monel	2600	64	8.82	2.5	404

Versuch 2:

Betriebszeit: 14.9.39 - 16.2.40
 Betriebstage: 154
 Betriebsstrecke: 484
 Mittlerer O₂-Gehalt der Kohlensäure: 0.0021
 Angriffsfläche: 250 cm²; bei B 728 188 cm²

engl. Monel	2585	170	8.82	4.96	200
Silbernickel	3652.8	165.3	8.82	4.83	205
B 728	1848.2	138.3	8.7	5.48	182

^d) siehe S. 16

Versuchs 3

Betriebszeit: 10.1. - 15.1.40
 Betriebstage: 6
 Betriebsstrecke: 537
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0056 %
 Angriffsfläche: 250 cm²

Werkstoff	Anfangs- gewicht g	Gewichts- verlust g	spez. Gewicht	Korrosion in cm ³ /m ² /Tag	Widerstandszahl W Tage/cm
Monel	2948	16	8.52	12.1	82.7
V ₂ A	2895	127	7.7	109.8	9.08
RM 1 (Rem.1510)	2509	795	7.7	688	1.45
RM 2 (Rem.1520)	2289	748	7.7	648	1.54
RM 1880 (RM 1)	2432	133	7.7	115	8.7

Versuch: 4

Betriebszeit: 16.1. - 5.2.40
 Betriebstage: 20
 Betriebsstrecke: 537
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0036
 Angriffsfläche: 250 cm²

Monel	2932	40	8.92	9.06	110.2
V ₂ A	2768	674	7.7	227.0	4.4
RM 1880	2308	951.5	7.7	247	4.0
Elei	4531	23.5	11.34	4.15	241.0
RM 1880 SB	2280	570	7.7	148.0	6.7

Versuch: 5

Betriebszeit: 5. - 8.2.40
 Betriebstage: 3
 Betriebsstrecke: 537
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0033
 Angriffsfläche: 250 cm²

Werkstoff:	Ausgangsgewicht g	Gewichtsverlust g	spez. Gew.	Korrosion i. cm ³ /m ² /Tag	Widerstandszahl W Tage/mm
Monel	2647	13	8.82	19.6	51.0
V 3 M	2352	1073	7.7	1920.0	0.53
V 5 M	2261.5	1174	7.7	2030.0	0.49
NCT 3 (Nichrotherm)	2364	180	7.88	305.0	3.2
V2A'E	2348	274	7.7	474.0	2.1

Versuch: 6

Betriebszeit: 8./9.2.40
 Betriebstage: 1.5
 Betriebsstrecke: 537
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0072
 Angriffsfläche: 250 cm²

Monel	2525.4	0.4	8.82	1.21	826.4
Hom 1800 M	2415	73	7.7	253.0	3.9
V 4 AB	2420	24	7.7	83.1	12.0
EP 30	2258	253	7.5	900.0	1.1
Monel	2518.4	0.4	8.82	1.21	826.4

Versuch 7

Betriebszeit: 16.2. - 15.4.40
 Betriebstage: 26
 Betriebsstrecke: 537
 mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0033 %
 Angriffsfläche: 250 cm²

Werkstoff	Ausgangs- Gewicht g	Gewichts- verlust	spez. Gew.	Korrosion i. cm ³ /m ² /Tag	Widerstandszahl W Tag/mm
Monel	2603	43	8.82	7.5	133.4
V4 AE	2388	473.1	7.7	94.5	10.6
60 Sn ; 40 Pb	3803	2.1 g Zunahme	8.58	-	-
Pb	4509	7.5	11.54	1.02	983
Monel	2603	29.9	8.82	5.2	191.6

Versuch 8

Betriebszeit: 26.2. - 8.5.40
 Betriebstage: 72
 Betriebsstrecke: 662
 Mittlerer O₂-Gehalt der Kohlensäure: 0.0021 %
 Angriffsfläche: 250 cm²; B 728: 188 cm²

B 728	2078	116	8.7	9.85	161.3
Monel	2525	302	8.82	19.0	52.6
Silbernickel	3595	350	8.82	22.0	45.4

8671

Versuch 9:

Betriebszeit: 8.4. - 8.5.40
 Betriebstage: 30
 Betriebsstrecke: 537
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0021 %
 Angriffsfläche: 250 cm²

Werkstoff	Ausgangsgewicht g	Gewichtsvorlust g	spez. Gew.	Korrosion i. cm ³ /m ² /Tag	Widerstandszahl W Tage/mm	Bemerk.
Monel	2544	54	8.82	8.16	122.5	
Blei	4496	54	11.34	6.35	6300	stark porös
60 Sn/40 Pb	3800	6	8.58	0.93	1075.2	altes Rohr von Vers.5
Blei mit 5 % Sb	3686	17	11.1	2.07	489	sehr glatt
60Sn/40 Pb	3382	14	8.58	2.18	459	neues Rohr

Versuch 10:

Betriebszeit: 12.6. - 6.7.40
 Betriebstage: 24
 Betriebsstrecke: 662
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0001
 Angriffsfläche: wechselnd

				Angriffsfläche cm ²	Korrosion cm ³ /m ² /Tag	Widerstandszahl W Tage/mm
B 728 /	1952.5	41	8.7	191 cm ²	10.3	97.1
75 % Ni Rest Cu	2671	144	8.92	250	27.0	37.5
Monel	2650	48	8.82	250	9.08	110.1
Blei	3953.5	19	11.34	230	3.02	329
60 Sn/40 Pb	3690.5	25.5	8.58	230	5.38	185.6
K-Monel	1643	5	8.58	194	1.25	799

Versuch 11:

Betriebszeit: 12.6. - 6.7.40
 Betriebstage: 24
 Betriebsstrecke: 537
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0001 %
 Angriffsfläche: 250 cm²

Werkstoff	Ausgangsgewicht g	Gewichtsverlust g	Spez. Gew.	Korrosion i. cm ³ /m ² /Tag	Widerstandszahl W Tage/mm
Blei 10 %	4023.5	5.0	10.6	0.81	1270
40 Sn/60 Pb	3687	8.4	9.3	1.44	664
60 Sn/40 Pb	3439	14	8.58	2.72	366
Silverin	2688	65	8.8	2.3	81.2
Monel	2669.5	54	8.8	10.2	98.0

Versuch 12:

Betriebszeit: 12.6. - 6.7.40
 Betriebstage: 24
 Betriebsstrecke: 607
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0001 %

				Angriffs-Korro- fläche: sion i. cm ³ /m ² /Tage	Widerstandszahl W Tage/mm	
60 Sn/40 Pb	3660	32.5	8.58	221 cm ²	7.15	140.0
Pb	4015	20.5	11.34	221 "	3.41	29335
Monel	2507	35.0	8.82	250 "	6.62	151
60 Sn/40 Pb	3754	28	8.58	221 "	6.15	162.5
Pb	3907	18.5	11.34	221 "	3.08	325
Monel	2592	35.5	8.82	250 "	6.71	149.0

Versuch 13a:

Betriebszeit: 21.-22. u. 26.-30.10.40
 Betriebstage: 6
 Betriebsstrecke: 11
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.011%

Werkstoff	Ausgangsgewicht g	Gewichtsverlust g	spez. Gew.	Angriffsfläche	Korrosion i. cm ³ /m ² /Tag	Widerstandszahl W Tage/mm
Monel	2588	29	8.8	250 cm ²		45.6
Blei	4143	30	11.34	232 "		52.6
10% Sb-Pb	4046	18	10.6	232 "		82.0

Versuch 13b:

Betriebszeit: 16.11. - 27.12.40
 Betriebstage: 41
 Betriebsstrecke: 11
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.000 %

Monel	2552	183	8.8	250 "		49.4
Blei	4110	73	11.34	232 "		148.0
10% Sb-Pb	4024	40	10.6	232 "		252

Versuch 14:

Betriebszeit: 21.10. - 16.11.40
 Betriebstage: 26
 Betriebsstrecke: 1322
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.0003 %

Monel	2629	26	8.8	250 "		220
Blei	4372	45	11.34	232 "		152
5% Sb-Pb	4269	27	11.1	232 "		248

Versuch 16:

Betriebszeit: 21.10. - 25.11.40
 Betriebstage: 35
 Betriebsstrecke: 662
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.00013 %

Werkstoff	Ausgangs- Gewicht g	Gewichts- verlust g	spez. Gew.	Angriffs- fläche	Widerstands- zahl W Tage/mm
K-Monel	1473	25	8.82	208 cm ²	257
Sb 10 - Blei 90	4049	12.5	10.6	238 "	706
Zinn 40 Blei 60	3796	27.5	9.3	228 "	270
Blei	4035	85.5	11.34	228 "	106
Monel	2493	46	8.82	259 "	173
B 728	2634	22	8.7	248 "	343

Versuch 17:

Betriebszeit: 21.10. - 25.11.40
 Betriebstage: 35
 Betriebsstrecke: 611
 Mittlerer O₂-Gehalt der CO₂: 0.00013 %

Monel	2623	70	8.82	250 "	110
Ag 800 (Putterrohr)			± 0		unendlich
Rein-Nickel (Putterrohr)	12207	28	8.8	250 "	31.5 (bei 4 Tagen)
Blei	4243	67	11.34	232 "	138
V.D.M. Monel geglüht	2707	48	8.82	250 "	160.5
V.D.M. Monel ungeglüht	2711	46	8.82	250 "	168

Tafel 1.Lage der Versuchstrecken in der Hochdruckanlage.