

3.4 SiC-Anwendungen: Elektro-Korrosion und Lösungsmöglichkeiten

- Christoph Nitsche
ESK Ceramics
Kempten

Die Folien finden Sie ab Seite 345.

3.4.1. Siliciumcarbid in Industriellen Anwendungen

SiC – Werkstoffe haben im chemischen Apparatebau wegen spezifischer Materialvorteile eine weite Verbreitung sowohl in Wärmetauschern (Rohrbündel) und Armaturen (Kugelventile), als auch in Kompressoren (Gasdichtungen). Vor allem in wellendichtungslosen, magnetgekuppelten Chemiepumpen hat sich SiC als Gleitlagerwerkstoff bewährt. Bei Gleitringdichtungen in gedichteten Pumpen kommt SiC überwiegend in der Paarung gegen Kohle zum Einsatz.

Obwohl sich diese Lösungen in der Vergangenheit bewährt haben, gibt es von den Chemieproduzenten ständig steigende Anforderungen bezüglich sinkender Lebenszykluskosten und damit einhergehend zu längeren Wartungsintervallen bzw. zu verringerter Versagenswahrscheinlichkeit. Die „Meantime between failure“ (MTBF) wird zur Erfolgsformel.

3.4.2. Eigenschaften von SSiC

SiC-Werkstoffe bieten im Vergleich zu anderen Werkstoffen folgendes Eigenschaftsprofil:

- Sehr hohe Steifigkeit (vergleichbar zu Wolframcarbid)
- Geringe Dichte ($\sim 3,15 \text{ g/cm}^3$), ca. halb so groß wie bei Stahl
- Sehr hohe Härte und damit Verschleißfestigkeit, die nur von Diamant und kubischem Bornitrid übertroffen wird

- Sehr hohen Widerstand gegen thermischen Verzug, durch
 - Sehr geringe Wärmedehnung (ca. 1/3 von Stahl)
 - Sehr hohe Wärmeleitfähigkeit (ca. 4mal höher als Stahl)

Diese Eigenschaften machen SiC zu einem sehr steifen und dabei dennoch leichten Konstruktionswerkstoff, der sich durch besondere Verschleißfestigkeit und Thermoschockbeständigkeit auszeichnet.

Die DIN unterscheidet drei Klassen von SiC Werkstoffen:

- Q1: gesintertes SiC, genannt SSiC („sintered Siliconcarbide“) das die weiteste Verbreitung gefunden hat und im Folgenden weiter beschrieben wird
- Q2: infiltriertes SiC, genannt Si-SiC („Silicon-Siliconcarbide“), das freies, nicht gebundenes Silizium im Gefüge enthält und überwiegend Anwendung bei großen Geometrien findet
- Q3: SiC-Kohlenstoff Mischwerkstoffe, wie z.B. silizierte Kohle. Diese Werkstoffe wurden überwiegend für Sonderanwendungen konzipiert.

Eine Eigenschaft prädestiniert SiC vor allen anderen (auch keramischen) Werkstoffen für den chemischen Apparatebau: die **hervorragende Korrosionsbeständigkeit gegen nahezu alle Medien**. SSiC (Q1 – Qualität) stellt dabei alle anderen SiC Werkstoffqualitäten in den Schatten.

3.4.3. Korrosionsverhalten

Das ohnehin schon hervorragende Korrosionsverhalten des SSiC kann durch ein gröberes Gefüge weiter verbessert werden (**Folie 8**). Dies wird durch eine Verringerung der Anzahl der Korngrenzen, die durch Heißwasser korrosiv angegriffen werden, erreicht. Die Standzeit kann durch den Einsatz von grobkörnigem SSiC in einigen Medien im Vergleich zu Standard SSiC mehr als verdoppelt werden (**Folie7**).

3.4.3.1. Experimentelles

Werkstoffe

Als Werkstoffe kamen ein mit Aluminium und vier mit Bor dotierte gesinterte Siliciumcarbide (SSiC) zum Einsatz.

Die untersuchten Varianten unterscheiden sich untereinander nicht nur bezüglich Korngröße und Porosität, sondern auch bzgl. elektrischer Leitfähigkeit. Der Werkstoff mit tribologisch aktiven Poren (Triboporen) wurde verwendet, um die Reibung durch eine im Dichtspalt besonders gute Schmierung zu vermindern.

Um Schädigungen durch Elektrokorrosion zu vermeiden wurden auch Beschichtungen auf Basis von Graphit getestet (**Folie 12**)

Testverfahren

Als Teststand für die hart/hart-gepaarten Gleitringdichtungen diente ein Industriepfstand, der mit zwei geerdeten Dichtungen auf einer Welle und als Fördermedium mit vollentsalztem (VE-) Wasser betrieben wurde (**Folie 12**). In allen Prüfläufen wurden die Dichtungen für bis zu 500 h unter einem Differenzdruck von 10 bar und mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 9 m/s getestet. Die Leitfähigkeit des VE-Wassers betrug 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und war damit in den meisten Fällen geringer als die Leitfähigkeit der Gleitringwerkstoffe selbst.

Als Materialpaarungen kamen artgleiche oder artfremde SSiC-Kombinationen mit jeweils definiertem Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit zum Einsatz. Um Auswirkung unterschiedlicher Erdungsbedingungen von Rotor und Stator auszuschließen, wurden während eines Testlaufs in beiden Dichtungen zwei Werkstoffe sowohl als Rotor als auch als Stator verwendet. Die Leckage und der Spannungsabfall über die GLRD wurden registriert und die Dichtflächen mit Lichtmikroskop analysiert.

3.4.3.2. Typische Schadensbilder

In den hart/hart-gepaarten Gleitringdichtungen kann bei Variation der SSiC-Werkstoffe gezielt eine Schädigung der Lauffläche provoziert werden. Die Schädigung beginnt mit einer Kraterbildung, wie sie beispielsweise bei der Funkenerosion beobachtet wird. Die Krater sind mit SiO₂ gefüllt. Die Schadensbilder ähneln nach Langzeitversuchen denen der Heißwasserkorrosion. Es bilden sich SiO₂-Bereiche mit schweifartiger Struktur aus.

Es zeigt sich, dass das Ausmaß der Schädigung besonders groß ist, wenn die verwendete SSiC-Materialkombination einen hohen Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit aufweist. Mit einem Verhältnis der Leitfähigkeiten von 10⁶ ist Kraterbildung bereits innerhalb von vier Stunden auf einer der beiden Laufflächen zu beobachten (**Folie 18**). Die Leckage steigt auf 10 ml/min an. Auch bei einem Verhältnis von 10.000 tauchen bereits nach sehr kurzen Zeiten erhebliche Zerrüttungen auf (**Folien 16 und 17**), die mit ähnlich hoher Leckage einhergehen. Bei noch kleineren Verhältnissen erfordert es längere Zeiten bevor eine massive Schädigung feststellbar ist. Bei einem Wert von ca. 100 konnte im Rahmen der Testdauer von 500 h nur regulärer Verschleiß beobachtet werden (**Folie 15**). Nach 117 h sehen die Laufflächen noch voll funktionsfähig aus. Eine Schädigung bei längeren Laufzeiten als 500 h kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Wie durch viele Einsatzbedingungen aus der Praxis bereits bekannt, wird keinerlei Schädigung festgestellt, solange beliebige arteigene SSiC-Paarungen verwendet werden. In der arteigenen Kombination wird bei hohem Druck allenfalls eine Verschleiß-Schädigung durch eine Überbelastung hervorgerufen. Bei 10 bar ist die Schmierung im Dichtspalt bei Verwendung des feinkörnigen, dichten Werkstoffs SiC-B so gering, dass starke Mangelschmierung und Temperaturentwicklung vorhanden ist. Dafür sprechen die bläuliche Verfärbung und der Verschleiß im Zentrum der Gleitringe (**Folie 13**). Das Einbringen künstlicher Porosität (Triboporen) hat einen positiven Einfluss auf die Schmierwirkung im Dichtspalt, so dass in der Paarung mit dichtem feinkörnigem SSiC gleicher elektrischer Leitfähigkeit kein nennenswerter Verschleiß festzustellen ist (**Folie 14**).

3.4.3.3. Ursachen für die Schäden

An den gezeigten Schadensbildern ist auffällig, dass die elektrokorrosive Schädigung jeweils an dem leitfähigeren Material angreift – ganz unabhängig davon, ob es als Rotor oder Stator eingesetzt wird. Das Ausmaß der Schädigung ist zudem weitgehend identisch.

Die Überschläge entstehen nach **Folie 20** durch elektrostatische Aufladung der Gleitringe infolge von Reibung und dem Entladen über den mit einem Wasserfilm belegten Dichtspalt. Sofern Werkstoffe, mit gleicher Leitfähigkeit gegeneinander laufen, können auf beiden Gleitringen zwar elektrische Potenziale entstehen, aber es entsteht zwischen den Gleitringen noch keine Potentialdifferenz. Elektrische Überschläge und damit Schädigung bleiben damit aus.

Kommen in einer hart/hart-Paarung hingegen solche SSiC-Sorten zum Einsatz, die erhebliche Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit aufweisen (Faktor > 100), entstehen durch Reibung nicht nur sehr hohe elektrische Potenziale. Es wird vermutet, dass zusätzlich auch Potenzialunterschiede über den Dichtspalt entstehen, insbesondere wenn schlecht-leitendes VE-Wasser verwendet wird. Diese Potenzialunterschiede könnten die Voraussetzung dafür sein, dass elektrischen Überschläge stattfinden und Elektroerosion entsteht.

Da eine Entladung über den Dichtspalt immer zu dem besser leitenden Werkstoff hin stattfindet, kommt es allein dort zu hoher lokaler Erhitzung. Durch die Präsenz von Wasser findet im Bereich des „Blitzeinschlags“ eine Oxidation des SiC zu SiO₂ statt. Erst durch die hohe Temperatur ist diese Art der Elektrokorrosion möglich.

Grundvoraussetzung für das Zustandekommen von Potenzialunterschieden ist eine Differenz in der elektrischen Leitfähigkeit der Gleitringwerkstoffe. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten ist das entscheidende Maß für die Intensität des zu erwartenden Überschlags und damit auch für das Ausmaß der Schädigung durch Elektrokorrosion.

Neben der Gleitring-Leitfähigkeit, gibt es weitere Werkstoff-unabhängige Faktoren, die die Zersetzung durch Elektrokorrosion noch beschleunigen können:

- Leitfähigkeit des Fördermediums

- Einbauanordnung der Gleitringe (isoliert – geerdet)
- Reibkoeffizient der Materialpaarung
- Geschwindigkeit und Anpressdruck

Wenn die Leitfähigkeit des Wassers auf ein Minimum reduziert wird, können sich noch höhere Potenziale aufbauen, mit der Folge, dass bei einer Entladung die Schädigung verstärkt wird.

Die Intensität der Überschläge, die infolge der Reibung entstehen, lassen sich zudem steigern durch die Erhöhung des Reibkoeffizienten in der Gleitpaarung (z. B. durch rauere Oberflächenqualität) oder durch Steigerung der Geschwindigkeit und/oder des Drucks.

3.4.3.4. Abhilfemaßnahmen

Die sicherste Abhilfemaßnahme für die Schädigung durch Elektrokorrosion ist die Verwendung von SiC-Sorten mit identischer elektrischer Leitfähigkeit. Weil die elektrische Leitfähigkeit von SSiC empfindlich von der Art und der Menge der Dotierungsmittel abhängt, kann identische Leitfähigkeit zweier SSiC-Sorten nur sichergestellt, wenn die Werkstoffe aus gleicher Quelle bezogen werden.

Neben dem Einsatz von Siliciumcarbiden mit gleichwertiger elektrischer Leitfähigkeit gibt es noch die Möglichkeit, die SSiC-Gleitringe ganzflächig mit einer Graphitschutzschicht zu versehen. Aufgrund der hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit dieser Graphitschichten, werden die hohen Potenziale auf beiden Gleitringen direkt zu den meist metallischen Fixierungen und Erdungskontakten abgeführt. Dadurch kann eine Schädigung durch Elektrokorrosion erfolgreich aufgehalten werden, wie **Folie 19** verdeutlicht. Diese Materialkonstellation zeigte ohne die Graphitbeschichtung in **Bild 17** noch eine Vielzahl der elektrischen Einschläge und SiO₂-Bildung.

Die Graphitschichten sind zudem geeignet, die hart/hart-gepaarte Gleitringdichtung längerfristig trocken laufen zu lassen. Die sehr gute schmierende Eigenschaft des Graphits senkt den Reibbeiwert und vermeidet die im Trockenlauf von hart/hart-Paarungen gefürchtete Temperaturentwicklung und den katastrophalen Ausfall.

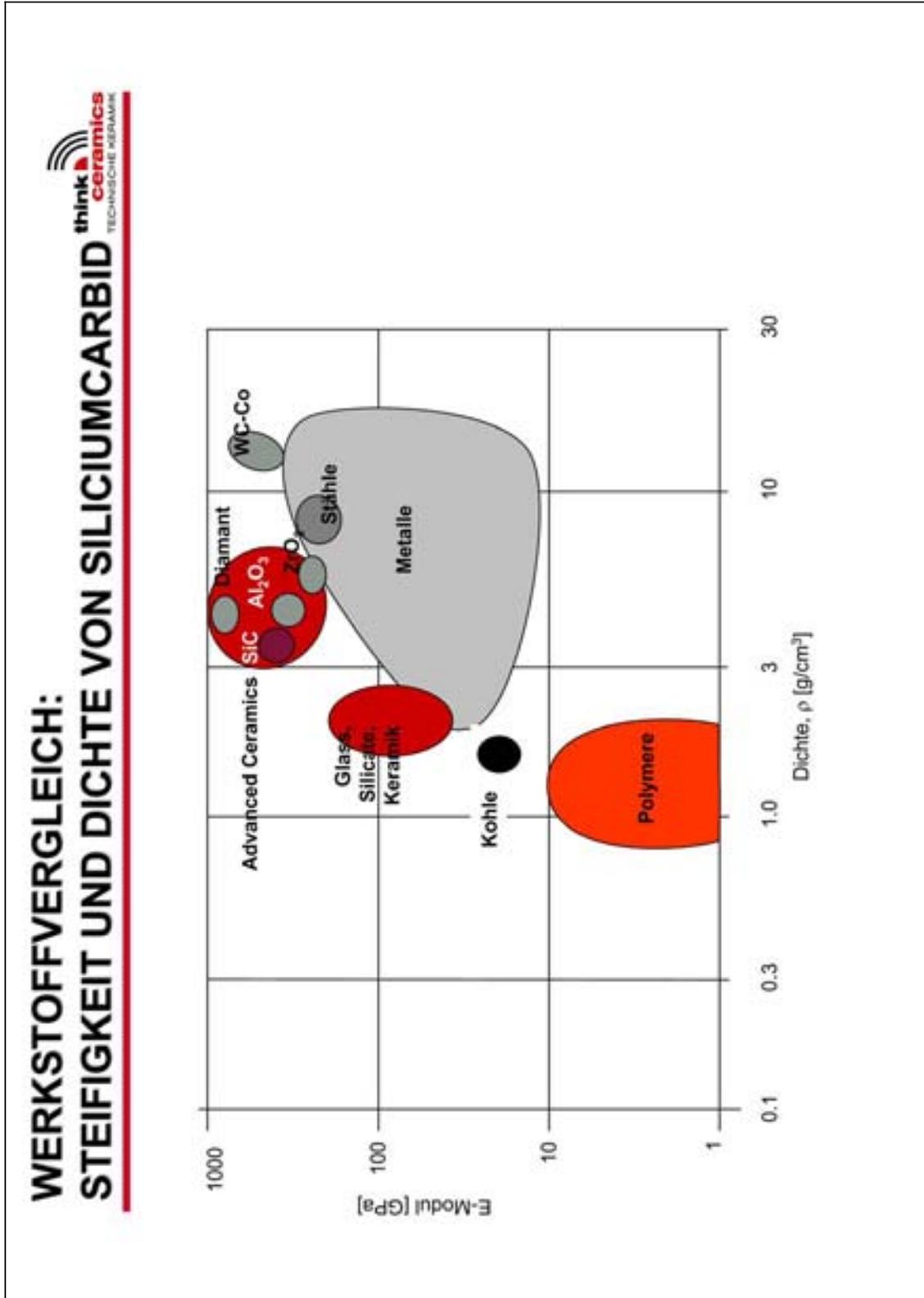
3.4.3. Zusammenfassung

Keramische Gleitringdichtungen auf Basis von SiC neigen unter bestimmten Betriebsbedingungen zu höheren Verschleißraten. Elektrokorrosion ist eine mögliche Ursache. Es kann gezeigt werden, dass in Gleitringdichtungen mit gemischten SSiC-Werkstoffen die elektrische Leitfähigkeit der Materialien für die Verschleiß- bzw. Korrosionsrate eine zentrale Rolle spielt. Weitere bisher bekannte Faktoren sind die Einbausituation, die Leitfähigkeit des Fördermediums und die Betriebsbedingung wie Geschwindigkeit und Druck. Als Abhilfemaßnahmen sind artgleiche SSiC-Paarungen genannt. Neu entwickelte Graphitschichten zeigen sich besonders resistent und senken den Reibbeiwert im Trockenlauf einer hart/hart-Paarung.

Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 21) finden sich auf den folgenden Seiten.

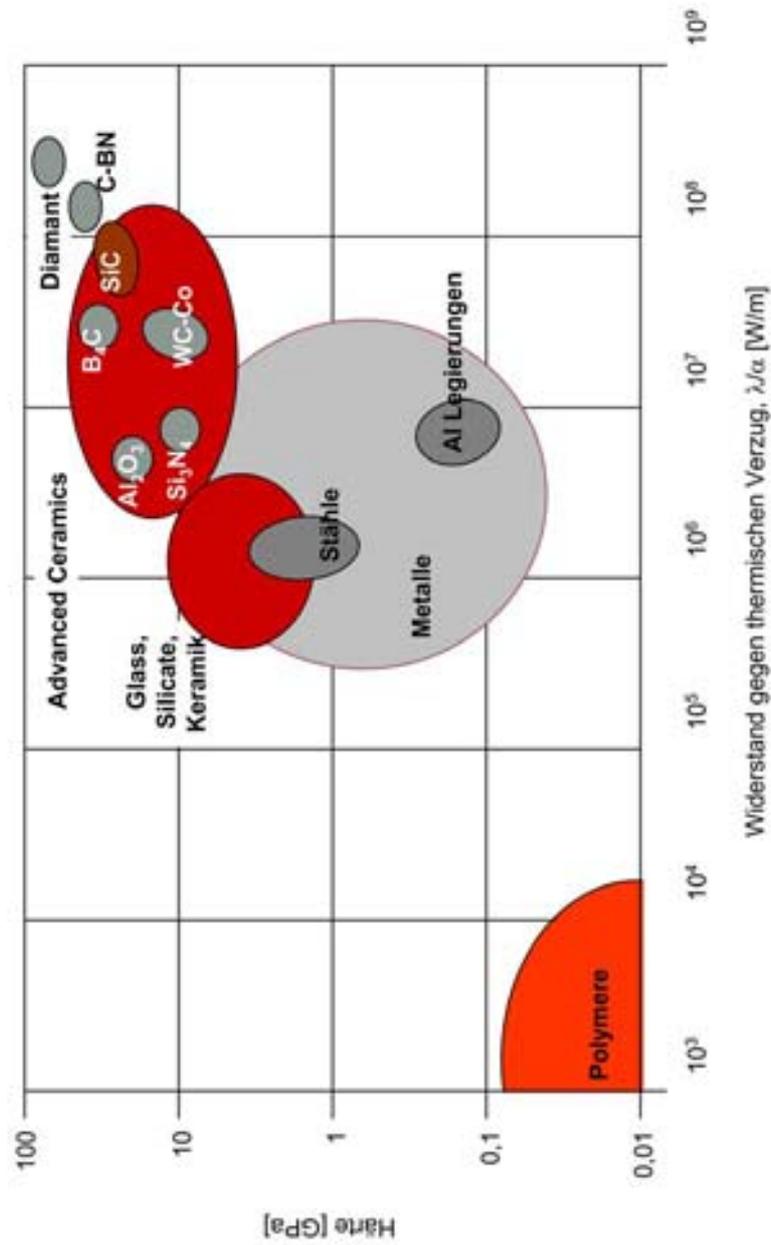
SIC-ANWENDUNGEN: ELEKTROKORROSION UND LÖSUNGSMÖGLICHKEITEN

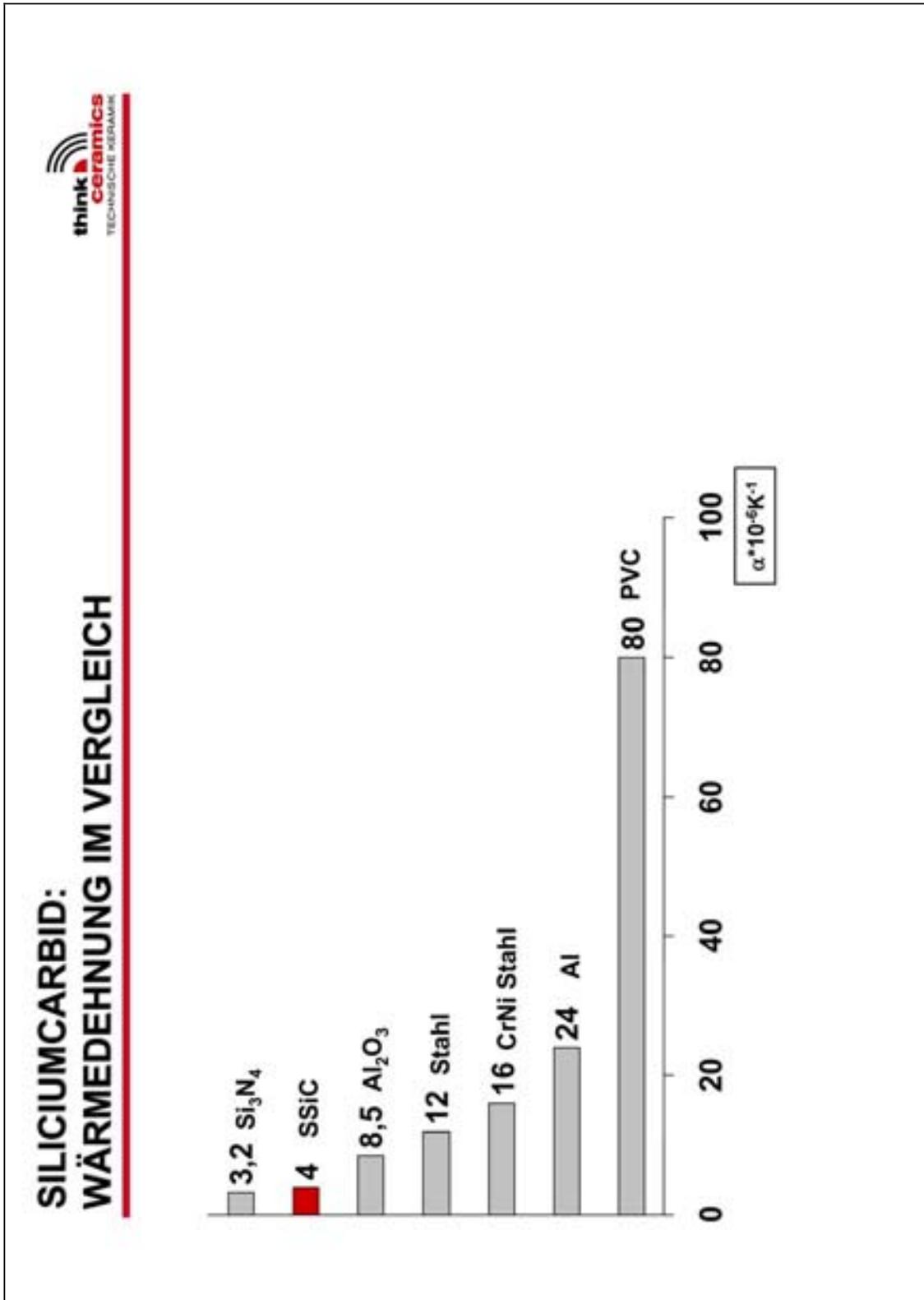
Dipl.-Ing. Christoph Nitsche
ESK Ceramics GmbH & Co. KG
Kempten



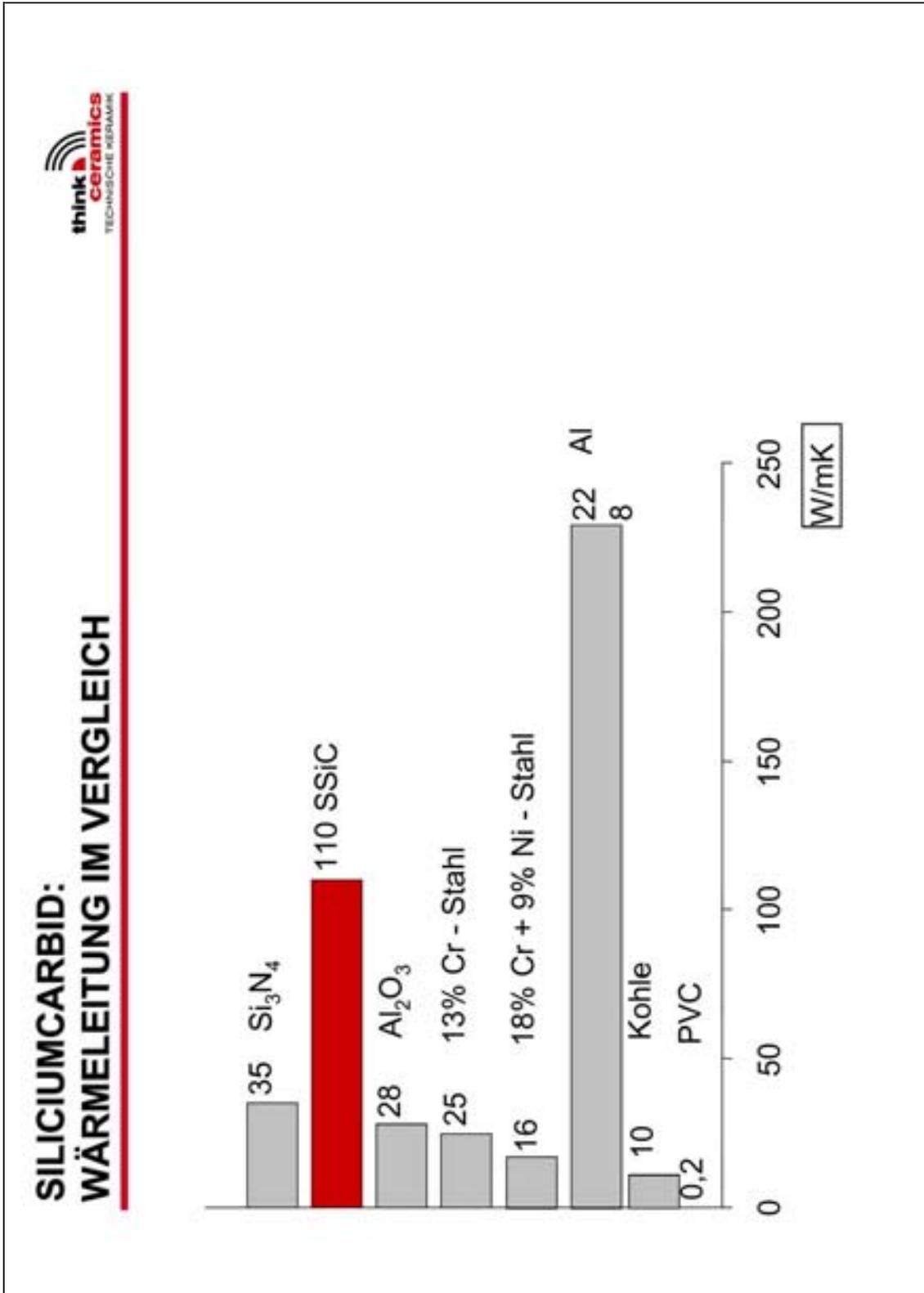
3.4 Elektro-Korrosion und Lösungsmöglichkeiten - Folie 2

**WERKSTOFFVERGLEICH:
HÄRTE UND WÄRMEVERZUG VON SILICIUMCARBID**





3.4 Elektro-Korrosion und Lösungsmöglichkeiten - Folie 4



3.4 Elektro-Korrosion und Lösungsmöglichkeiten - Folie 5



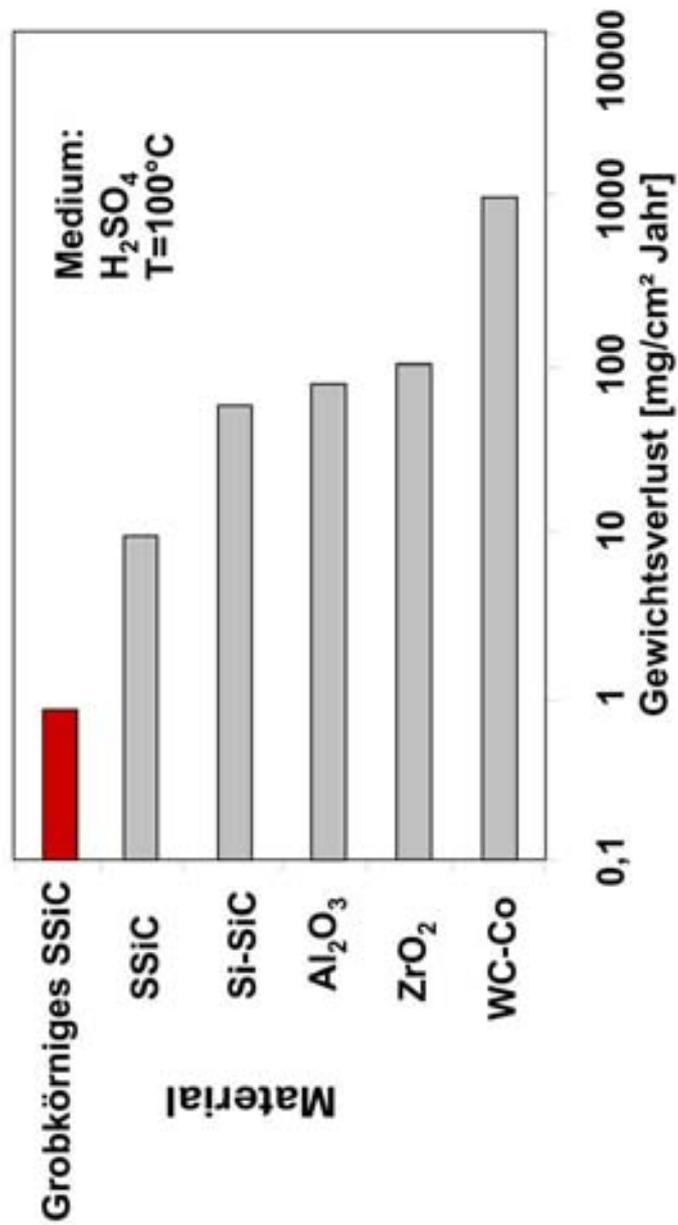
**SILICIUMCARBID:
DER MASSSTAB IN KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT**

Gewichtsverlust (mg/cm² Jahr)

Chemische Substanz	Temperatur [°C]	SiC	SiC (12% Si)	Al ₂ O ₃ (99%)	Si ₃ N ₄	WC (6% CO)
		SSiC				
98% H ₂ SO ₄	100	1,5	55	65	100	> 1000
50% NaOH	100	2,5	> 1000	200	200	5
53% HF	100	< 0,2	8	> 1000	> 1000	8
85% H ₃ PO ₄	100	< 0,2	9	> 1000	60	55
70% HNO ₃	100	< 0,2	0,5	7	6	> 1000
45% KOH	100	< 0,2	> 1000	60	30	3
25% HCl	100	< 0,2	0,9	10	20	85
10% HF + 57% HNO ₃	25	< 0,2	> 1000	16	> 1000	> 1000

Versuchsbedingungen: 125 bis 300 Stunden, kontinuierliches Rühren

GROBKÖRNI GES SSiC:
AUSSERORDENTLICHE KORROSIONSFESTIGKEIT



GROBKÖRNIGES SSiC:

VERBESSERUNG DER KORROSIONSFESTIGKEIT



SSiC



Grobkörniges SSiC

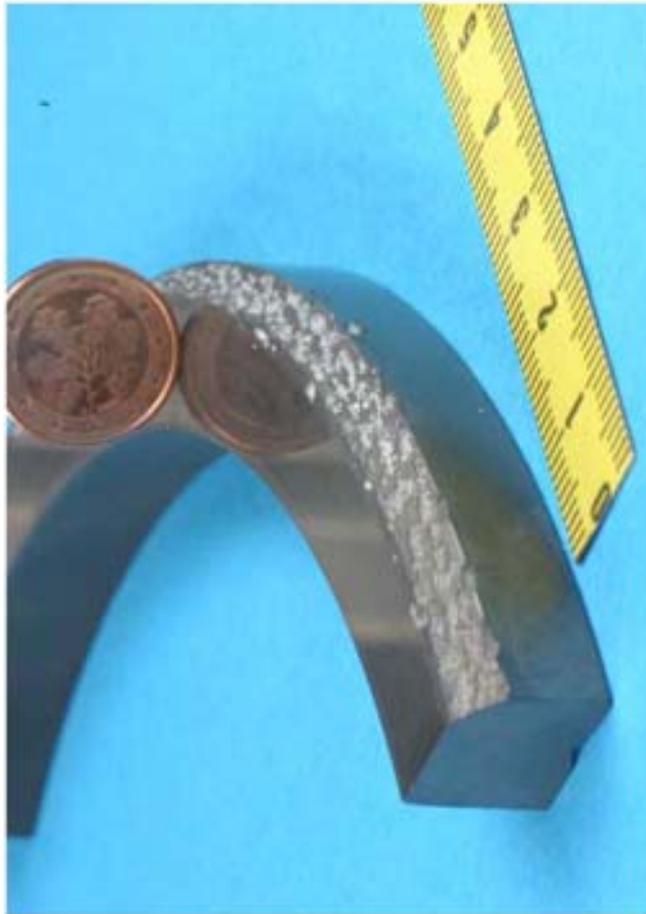
Axial-/Radial-Lager 3 Monate in
NaCl Lauge, 24% bei 95°C

SILICIUMCARBID IST IN FOLGENDEN ANWENDUNGEN DER WERKSTOFF DER WAHL



- 1. Dichtringe in Gleitringdichtungen**
 - hart/weich Dichtungspaarungen (SiC/C)
 - hart/hart Dichtungspaarungen (SiC/SiC) in hoch belasteten Anwendungen
- 2. Dichtringe in Gasdichtungen**
 - Kompressoren-Dichtungen (hart/hart Dichtungspaarungen)
- 3. Gleitlager für magnetgekuppelte, hermetisch dichte Pumpen**
- 4. Armaturen (Kugelventile)**
- 5. Wärmetauscher (Rohrbündel)**
- 6. Verschleißanwendungen**
 - Sandstrahlröhren
 - Abstreifleisten
 - ...

TYPISCHE SPUREN VON ELEKTROKORROSION IN EINIGEN ANWENDUNGEN

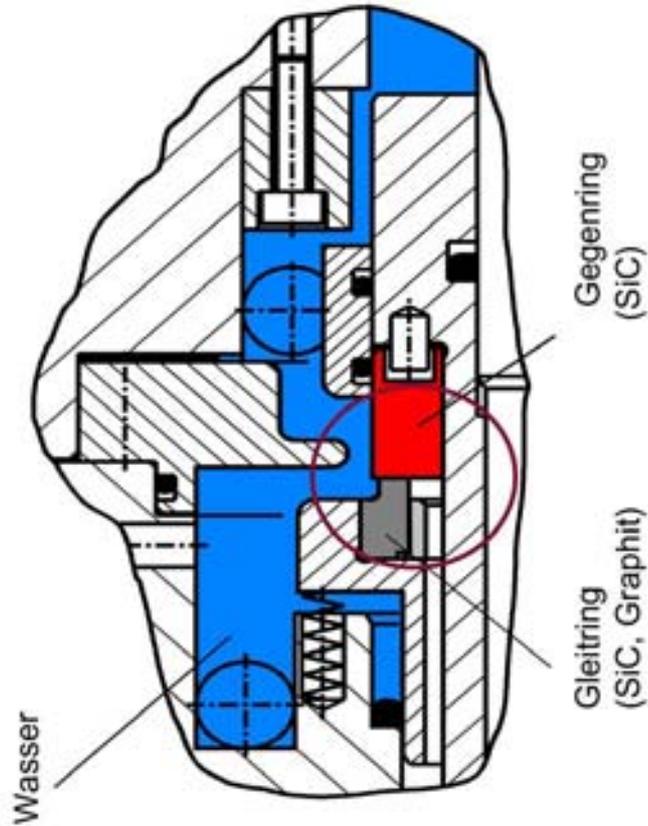


Problem erscheint in dynamischen Dichtungen bei

- niedriger elektrischer Spannung in Meerwasser
- hohen pv-Lasten im hochreinen Wasser
- bestimmten SiC-Paarungen in Standardanwendungen

Effekt nicht erklärbar

HAUPTFAKTOREN FÜR SCHÄDEN DURCH ELEKTROKORROSION



- elektrische Leitfähigkeit
 - Gleitring
 - Gegenring
 - Medium
- Reibungskoeffizient
- Geschwindigkeit und Druck
- Konstruktion
 - Isolation (Gummi)
 - elektrische Leitfähigkeit

VERSUCHSANORDNUNG UND GEPRÜFTE MATERIALIEN

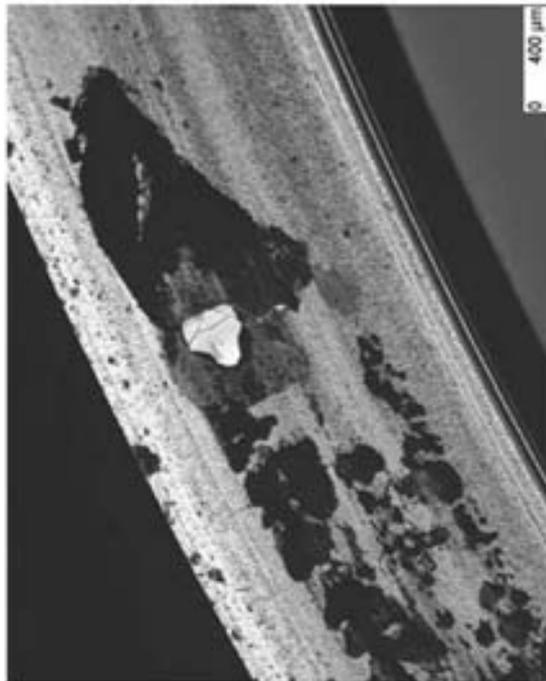


Material	elektrischer Widerstand [Ohm cm]
SiC D	10^2
SiC A	10^3
SiC A mit Triboporen	10^3
SiC C	10^4
SiC C mit Graphitschicht	$< 10^1$
SiC B	$\sim 10^8$
SiC B mit Triboporen	$\sim 10^8$

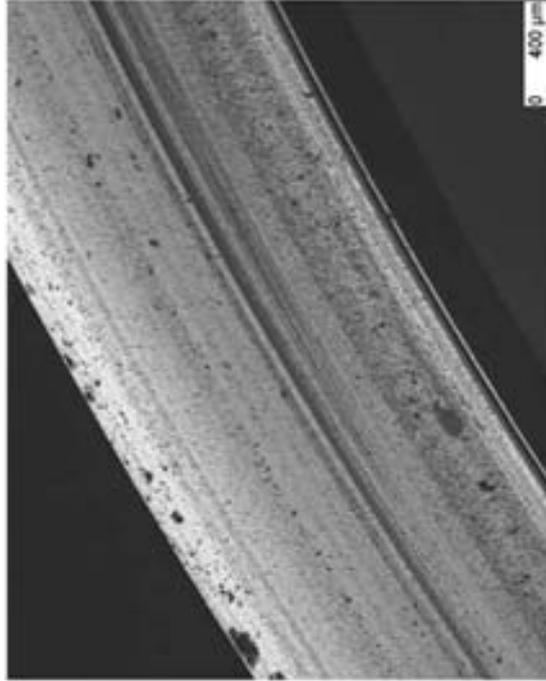
Testbedingungen

VE-Wasser
 10 bar
 3000 U/min
 Testzeit: ca. 120 Stunden

FEINKORN-PAARUNG: SiC B GEGEN SiC B



SiC B: $\sim 10^{-8}$ S/cm

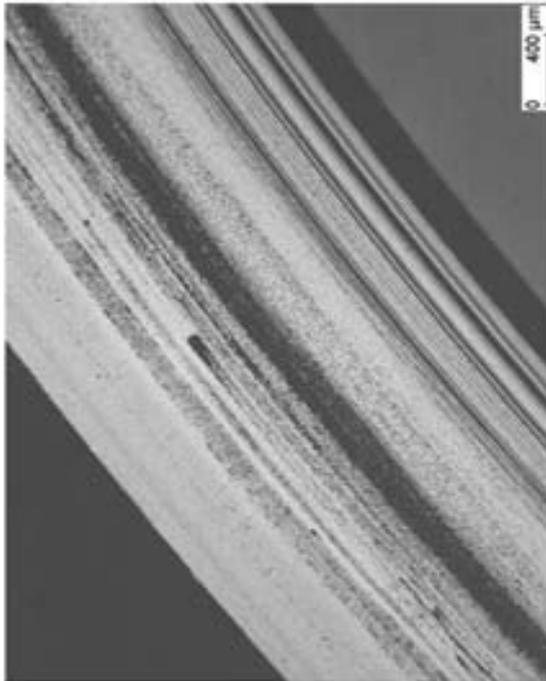


SiC B: $\sim 10^{-8}$ S/cm

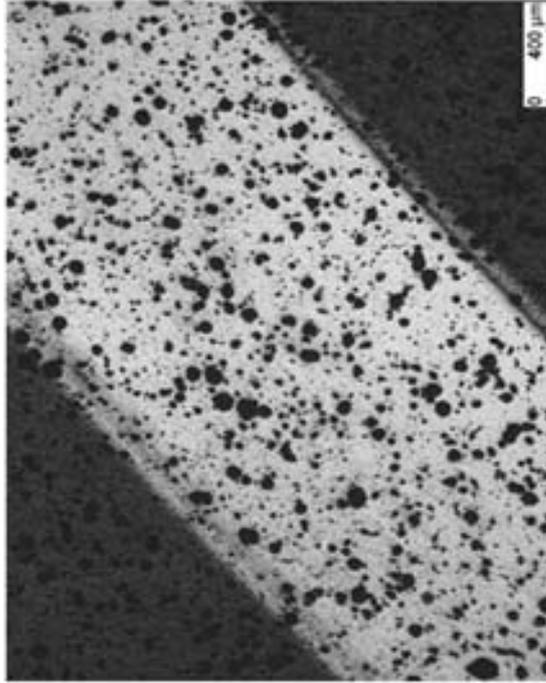
Verhältnis der Leitfähigkeit: ~ 1

Ergebnis: Schwere Verschleißspuren zurückzuführen auf Überlast, keine Korrosion!

**FEINKORN-PAARUNG: SiC B GEGEN SiC B
mit Triboporen (140 STUNDEN)**



SiC B: ~ 10^{-8} S/cm



SiC B mit Triboporen: ~ 10^{-8} S/cm

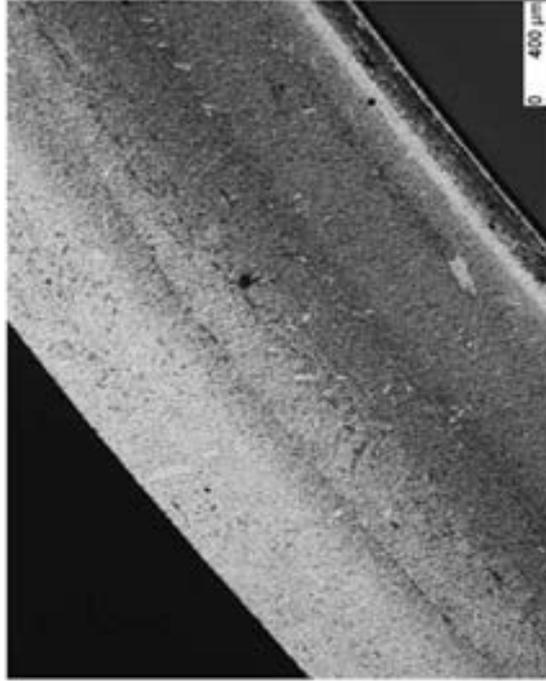
Verhältnis der Leitfähigkeit: ~ 1

Ergebnis: keine Elektrokorrosion nach 140 Stunden, aber Verschleißspuren!

GROBKORN-PAARUNG: SiC C GEGEN SiC D (117 STUNDEN)



SiC C: $\sim 10^{-4}$ S/cm

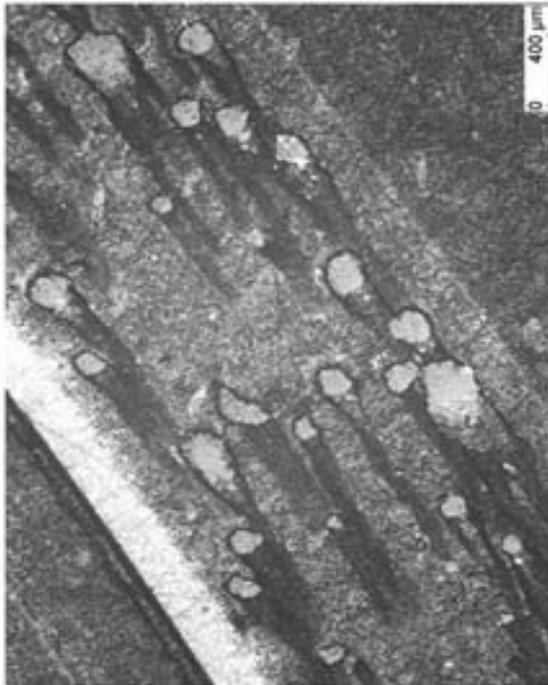


SiC D: $\sim 10^{-2}$ S/cm

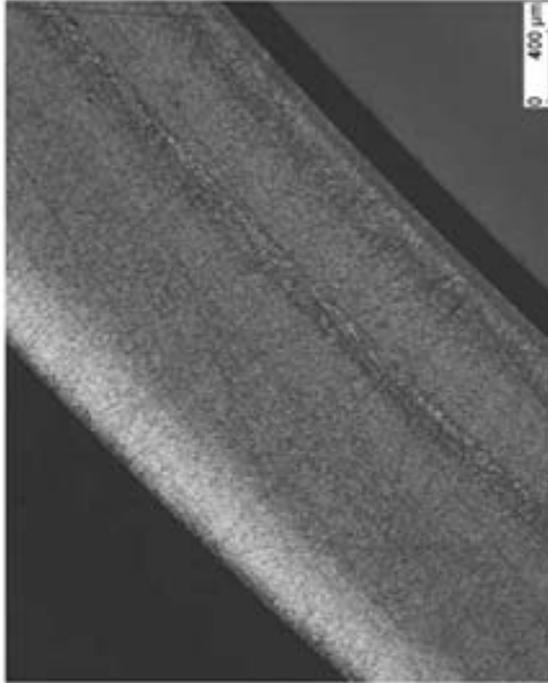
Verhältnis der Leitfähigkeit: ~ 100

Ergebnis: keine Elektrokorrosionsspuren nach 117 Stunden, perfekte Dichtungsoberfläche

**GROB-/FEINKORN-PAARUNG: SiC C GEGEN SiC B
(4 STUNDEN)**



SiC C: $\sim 10^{-4}$ S/cm

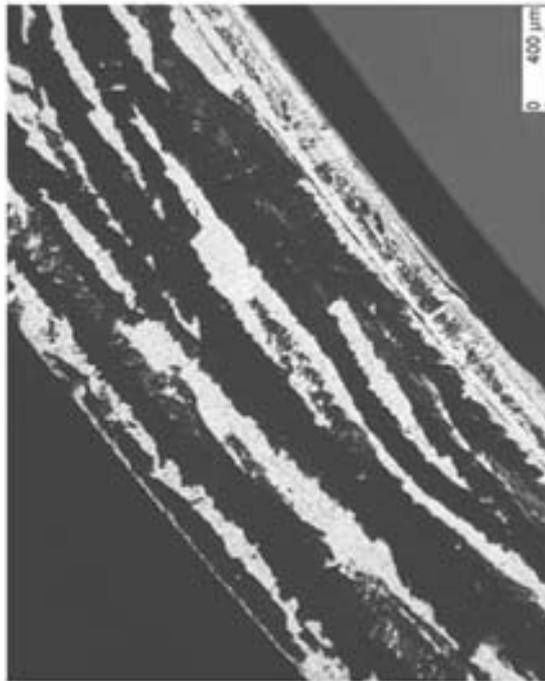


SiC B: $\sim 10^{-8}$ S/cm

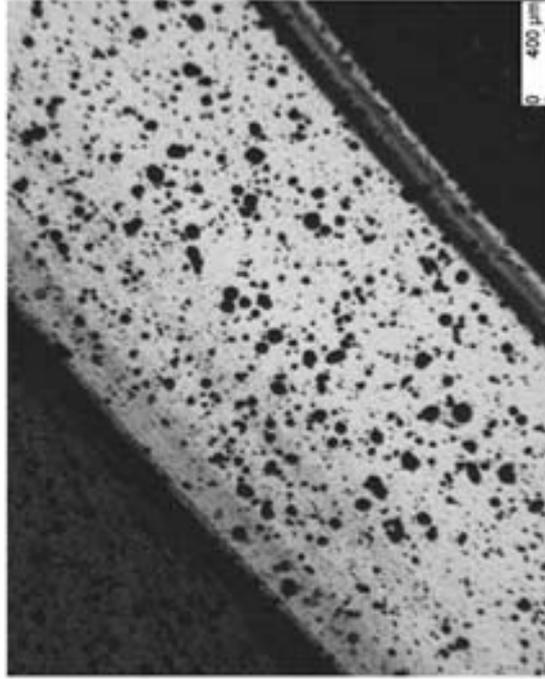
Verhältnis der Leitfähigkeit : ~ 10.000

Ergebnis: Elektrokorrosionsspuren auf SiC C schon nach 4 Stunden!

**GROB-/FEINKORN-PAARUNG: SiC C GEGEN SiC B
MIT TRIBOPOREN (140 STUNDEN)**



SiC C: $\sim 10^{-4}$ S/cm

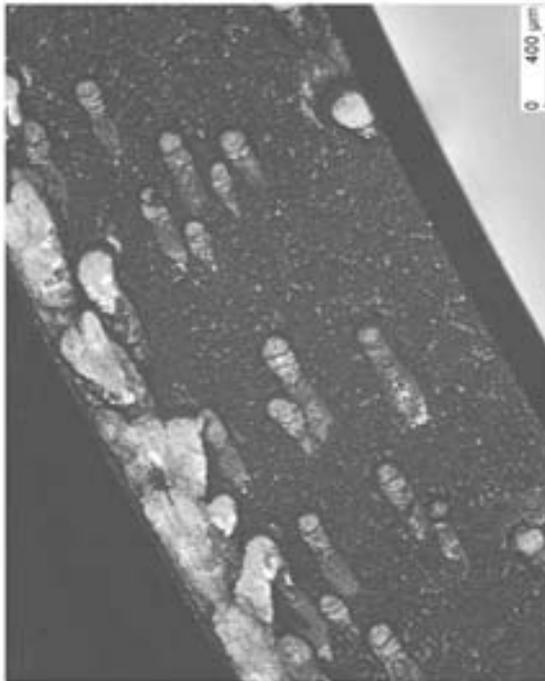


SiC B mit Triboporen: $\sim 10^{-8}$ S/cm

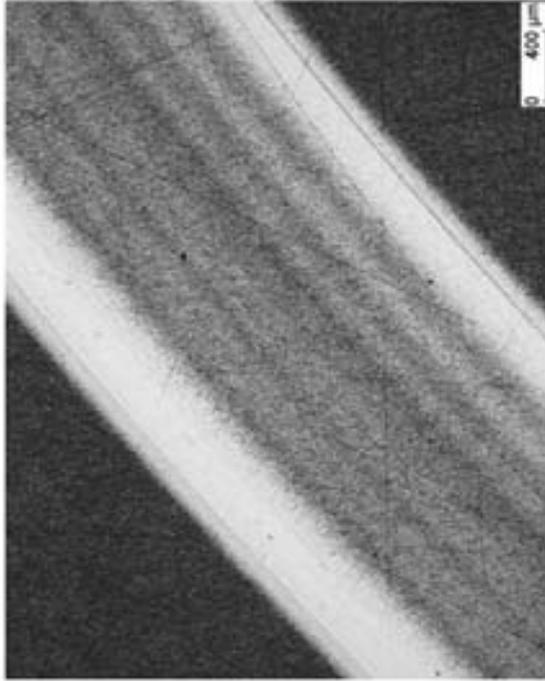
Verhältnis der Leitfähigkeit : ~ 10.000

Ergebnis: Schwere Elektrokorrosionsspuren auf SiC C nach 140 Stunden

**GROB-/FEINKORN-PAARUNG: SiC D GEGEN SiC B
(20 STUNDEN)**



SiC D: $\sim 10^{-2}$ S/cm

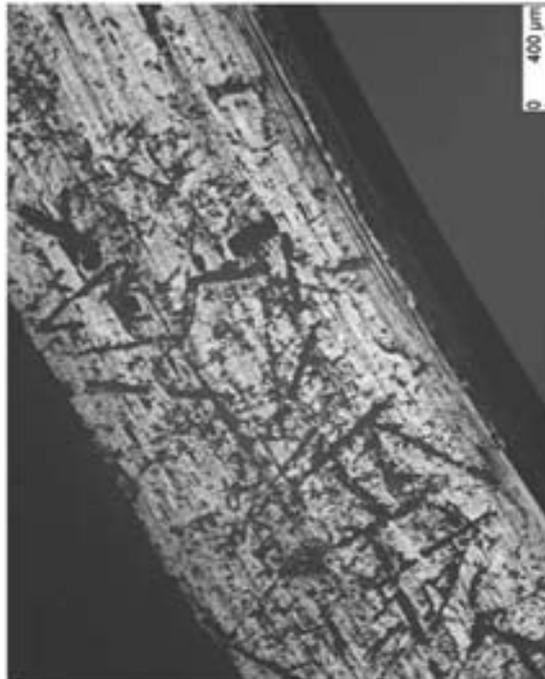


SiC B: $\sim 10^{-8}$ S/cm

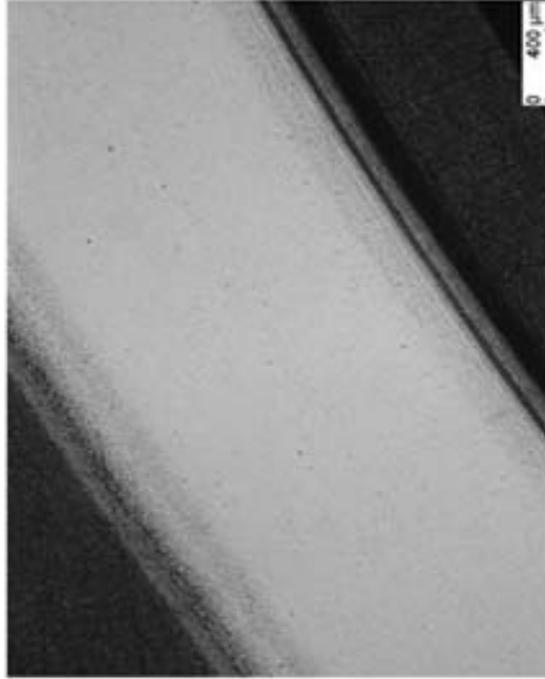
Verhältnis der Leitfähigkeit : $\sim 1.000.000$

Ergebnis: Schwere Elektrokorrosionsspuren auf SiC D nach 4 Stunden!

**PAARUNG: SiC C MIT GRAPHITPARTIKELN GEGEN
SiC B (500 STUNDEN)**



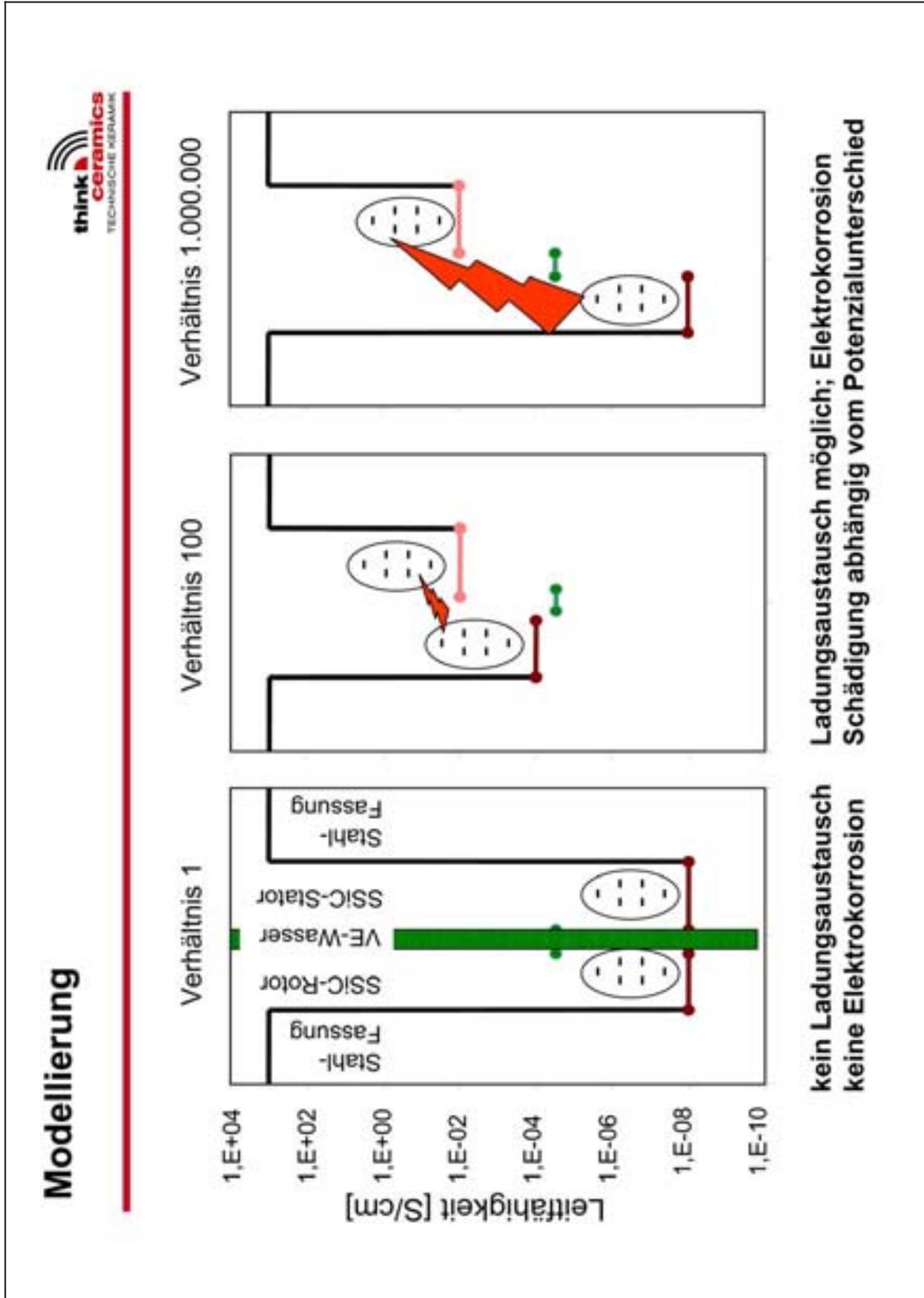
SiC C mit Graphitschicht: $> 10^{-1}$ S/cm



SiC B: $\sim 10^{-8}$ S/cm

Verhältnis der Leitfähigkeit : $> 10^7$

Ergebnis: Keine Elektrokorrosionsspuren nach 500 Stunden mit Graphitpartikeln auf SiC C



3.4 Elektro-Korrosion und Lösungsmöglichkeiten - Folie 20

SCHLUSSFOLGERUNG



- Die unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit der Dichtungsmaterialien begründet elektrische Potenzialunterschiede und dadurch bedingte elektrische Entladung
- Die Leitfähigkeit der Flüssigkeit bestimmt Durchbruch, Stärke, Voltzahl und Schädigungsgröße.
- Dichtungspaare identischer Leitfähigkeit sind die zuverlässigste Möglichkeit Elektrokorrosion zu verhindern
- Graphitbeschichtung ermöglicht zeitweise Trockenlauf und vermeidet Elektrokorrosion

Die Leitfähigkeit von Keramik kann an die Anwendung angepasst werden.

Die Keramikhersteller haben bei genauer Kenntnis der Anwendung adäquate Lösungen im Portfolio.