

3.2 Korrosion – Tribologie – Festigkeit SiC in industriellen Anwendungen

- Christoph Nitsche
WACKER CERAMICS
Kempten

Die Folien finden Sie ab Seite 229.

SiC – Werkstoffe haben im chemischen Apparatebau wegen spezifischer Materialvorteile eine weite Verbreitung gefunden. 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.

3.2.1. 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. 4* 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 EN 12 756 (Verschlüsselung der Gleitringdichtungen) 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 SISIC („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.

3.2.2. Durch Modifizierung einstellbare Eigenschaften

3.2.2.1. Festigkeit

Keramische Werkstoffe gelten generell als spröde und als gering zug- bzw. biegefest. Dies verhinderte bisher einen breiten Einsatz als Konstruktionswerkstoff. Bei spröden Werkstoffen wird die Festigkeit und die Versagenswahrscheinlichkeit vom größten im Gefüge vorkommenden Fehler (z.B. Pore) bestimmt. Die Festigkeit des Werkstoffs kann daher vergrößert werden, indem

- die Fehler im Gefüge durch Nachverdichten verkleinert und somit die Versagenswahrscheinlichkeit erheblich vermindert wird und

- die Bruchzähigkeit durch z. B. den Einbau einer Korngrenzenphase wie im „flüssigphasen-gesinterten SiC“ verbessert wird. Dadurch wird die Festigkeit um ca. 50% erhöht.

Die hohe Festigkeit des flüssigphasen-gesinterten SiC, gepaart mit der hohen Steifigkeit und dem geringen thermischen Verzug prädestiniert den Werkstoff für Dichtringe in schnell rotierenden Kompressorgasdichtungen, wo Drehgeschwindigkeiten von über 45.000 U/min bei Flughöhen von nur 3 bis 5 μm erreicht werden.

3.2.2.2 Korrosionsverhalten

Das ohnehin schon hervorragende Korrosionsverhalten des SSIC kann darüber hinaus durch ein gröberes Gefüge weiter verbessert werden. Dies wird durch eine Verringerung der Anzahl der Korngrenzen, die durch Heißwasser korrosiv angegriffen werden, bewirkt. Die Standzeit kann durch den Einsatz von grobkörnigem SSIC in einigen Medien im Vergleich zu Standard-SSIC mehr als verdoppelt werden.

3.2.2.2 Reibungs- und Verschleißwiderstand

SSIC weist in der Trockenreibung, gegen sich selbst gepaart, einen Reibbeiwert von ca. 0,7 auf und ist damit ein sogenannter „Bremsenwerkstoff“. Aus diesem Grund wird in fast allen Dichtungsanwendungen die sogenannte hart/weich Paarung bevorzugt, die den SSIC-Ring gegen einen weichen Kohlering laufen lässt. Die Kohle weist dabei eine vergleichbare Korrosionsbeständigkeit auf und bietet darüber hinaus eine exzellente Trockenlauffähigkeit.

Der bekannteste Trockenschmierstoff ist Graphit. Der Vorteil der Trockenlauffähigkeit geht allerdings zu Lasten von Festigkeit und Härte und führt damit zu einer erhöhten Verschleißrate.

Die optimale Lösung ist die trockenlauffähige hart/hart Dichtungs-paarung. Durch die aktive Bindung von partikulärem Graphit in der SSIC-Matrix gelingt es, den Reibbeiwert der beiden SSIC Gegenläufer kurzzeitig (2-3 min) auf 0,25 zu reduzieren.

Stellt man zusätzlich das grobkörnige SSIC Gefüge ein, so erhöht sich auch die Tragfähigkeit des Werkstoffs im Nasslauf, da die sich einstellende Oberflächentopographie die verbleibende Schmierflüssigkeit besser zurückhält. Im Vergleich zu herkömmlichem SSIC kann die Tragfähigkeit mit grobkörnigem Gefüge um Faktor 2, bei gleichzeitig eingebundenem partikulären Grafit um Faktor 3 erhöht werden.

Ergebnis:

Der Mischreibungsbereich wird zu anderen p_v (Druck \times Geschwindigkeit) –Werten verschoben. Die Versagenswahrscheinlichkeit von Dichtungen und Lagern wird stark verringert, bzw. die Lebensdauer extrem erhöht.

3.2.3. Zusammenfassung

Durch gezielte Modifikation des Gefüges gelingt es Keramikherstellern, ihre Werkstoffe anwendungsspezifisch zu trimmen und dabei den Materialien die selbst unter Konstrukteuren gefürchteten Eigenschaften abzugewöhnen. Dadurch erschließen sich SSIC Werkstoffe immer mehr Anwendungsbereiche

- in korrosivem Umfeld und
- bei hohen Temperaturen,

wobei

- geringe Dichte,
- hohe Formstabilität,
- hoher Verschleißwiderstand und
- gute tribologische Eigenschaften

gefordert sind.

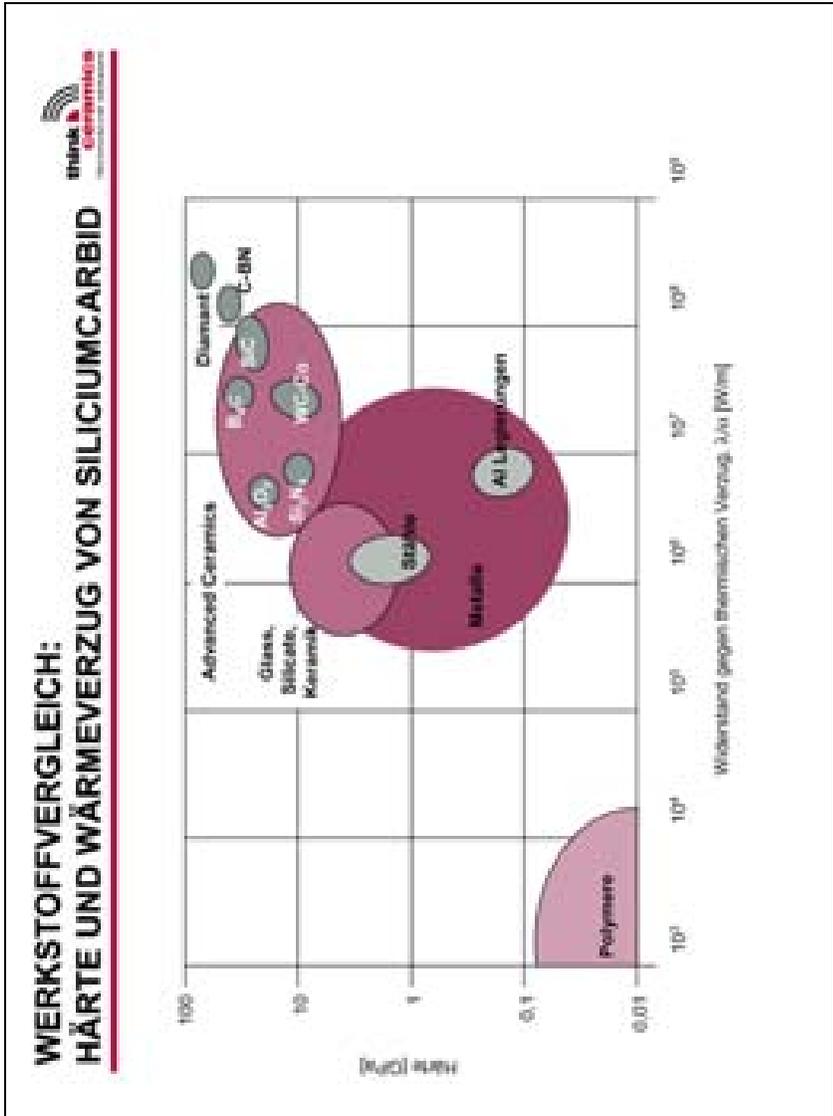
Die verwendeten Vortragsfolien (Nr. 1 bis 33) finden sich auf den folgenden Seiten.

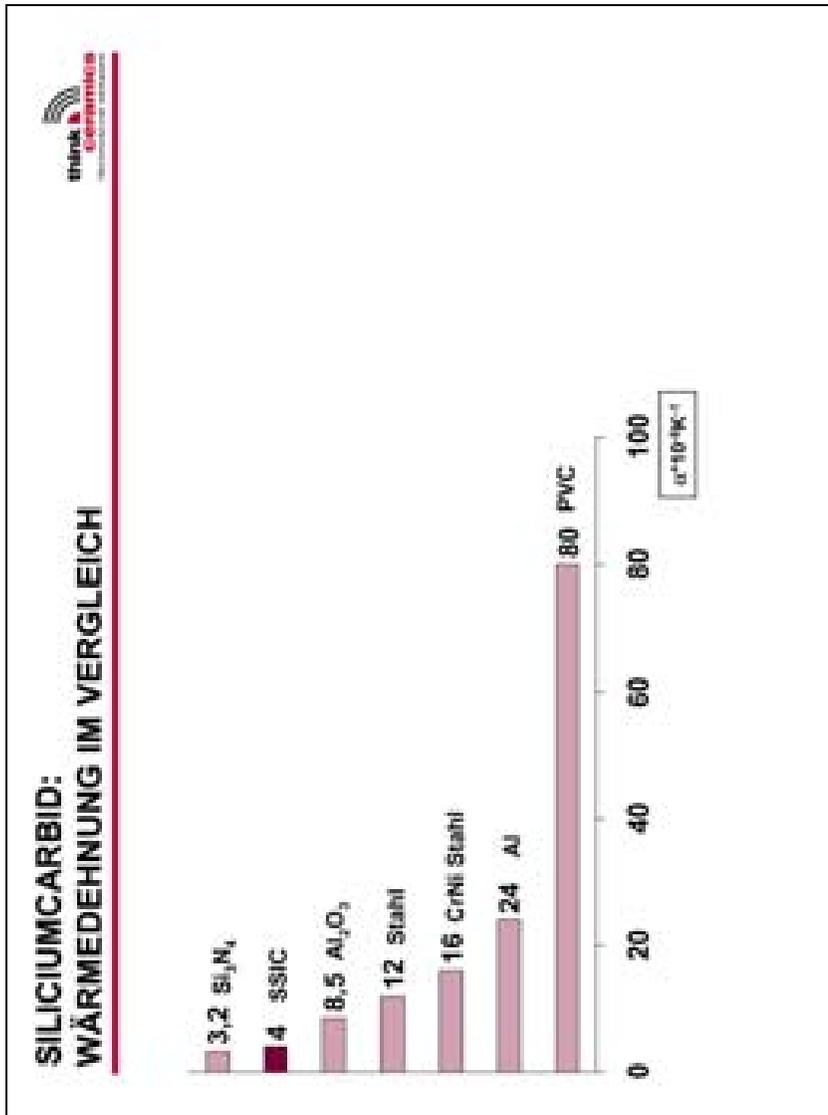
Maschinenbau

Korrosion – Tribologie – Festigkeit SiC in industriellen Anwendungen

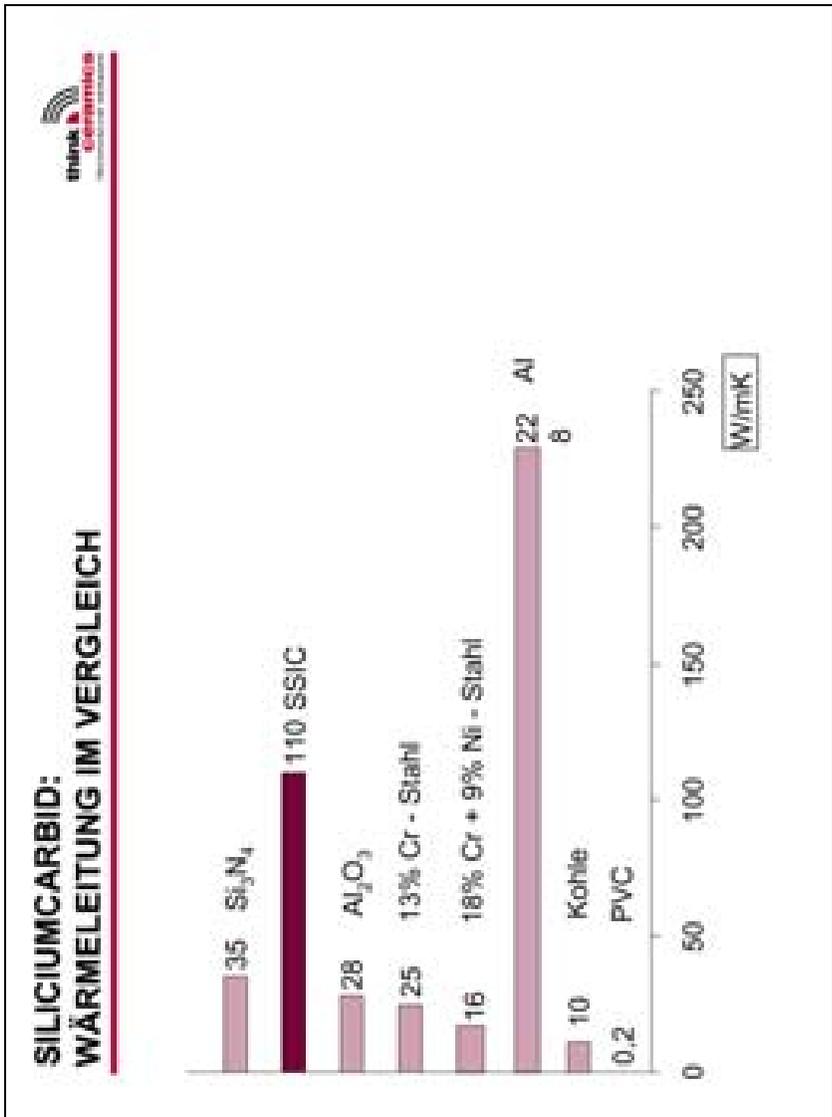
Christoph Nitschke
WACKER CERAMICS
Kempten







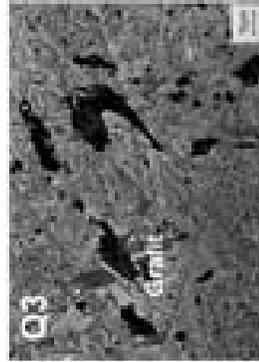
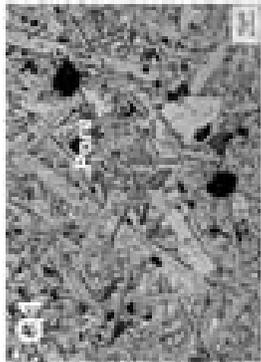
3.2 Folie 4





DIN-KLASSIFIZIERUNG VON SILICIUMCARBID

| Class | Material |
|-------|-----------------|
| Q1 | SSiC |
| Q2 | SiSiC |
| Q3 | Si-C-SiC, C-SiC |



SILICIUMCARBID: DER MASSSTAB IN KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

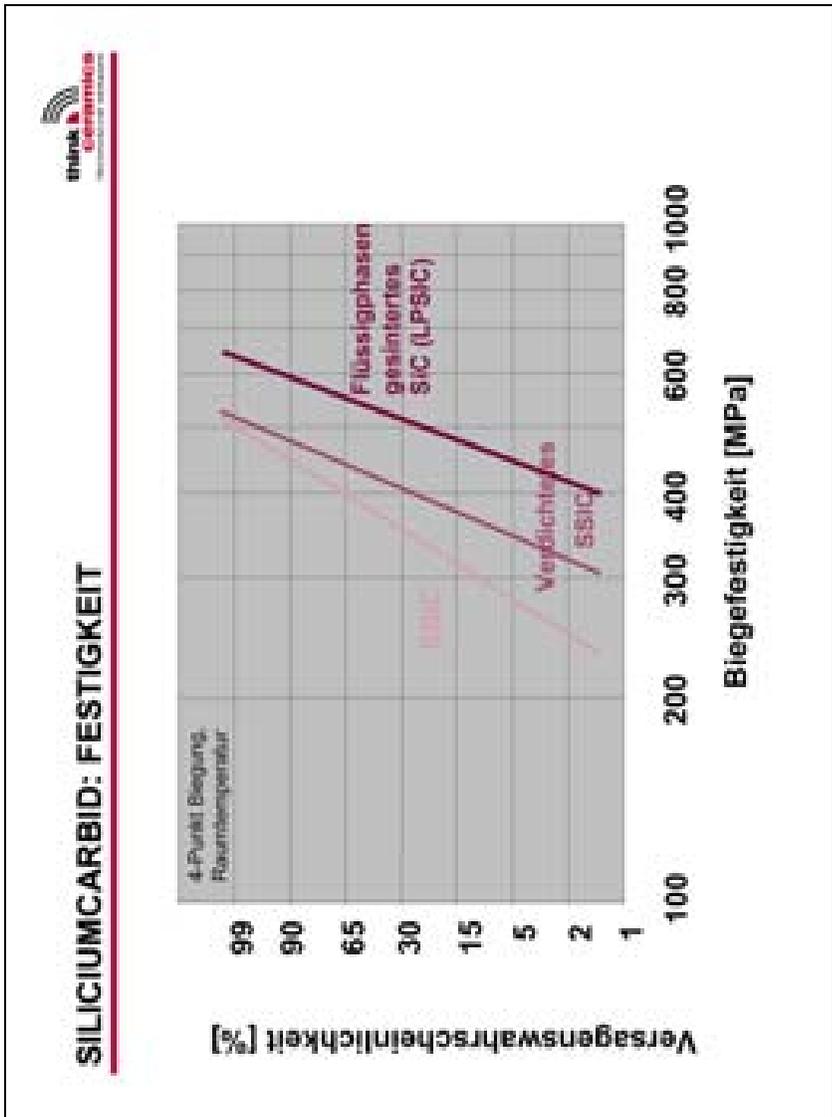
Gewichtsverlust (mg/cm² Jahr)

| Chemische Substanz | Temperatur [°C] | SiC | SiSiC (12% Si) | Al ₂ O ₃ (99%) | Si ₃ N ₄ | WC (9% Co) |
|------------------------------------|-----------------|-------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------|
| 98% H ₂ PO ₄ | 100 | 1,8 | 55 | 65 | 100 | > 1000 |
| 50% NaOH | 100 | 2,8 | > 1000 | 200 | 200 | 5 |
| 50% HF | 100 | < 0,2 | 8 | > 1000 | > 10000 | 8 |
| 85% H ₂ 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 | 35 | 3 |
| 25% HCl | 100 | < 0,2 | 0,8 | 10 | 25 | 65 |
| 10% HF + 57% HNO ₃ | 25 | < 0,2 | > 1000 | 18 | > 10000 | > 1000 |

Versuchsbedingungen: 125 bis 300 Stunden, kontinuierliches Röhren



3.2 Folie 8



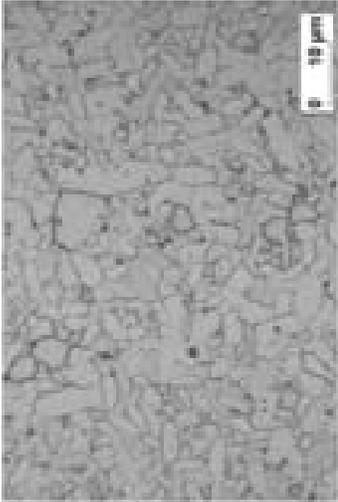
3.2 Folie 9

think & learn
LEARNING TECHNOLOGIES

GEFÜGE: SSIC

Mittlere Korngröße:
5 μm

Dichte:
> 97 %



0 10 μm

The image shows a micrograph of the SSIC microstructure. It displays a dense, interconnected network of dark, irregularly shaped particles (likely SiC) embedded in a lighter matrix. The particles vary in size and shape, creating a complex, porous-looking structure. A scale bar in the bottom right corner of the micrograph indicates a length of 10 micrometers.

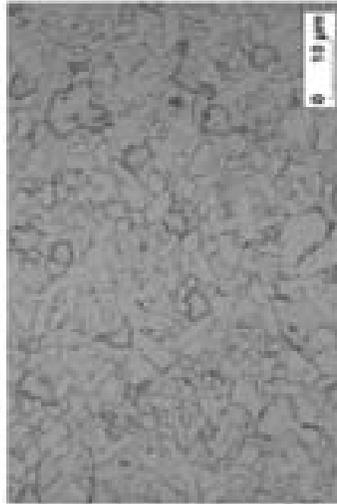
3.2 Folie 10

GEFÜGE: VERDICHTETES SSIC



Mittlere Korngröße:
< 5 µm

Dichte:
> 99%

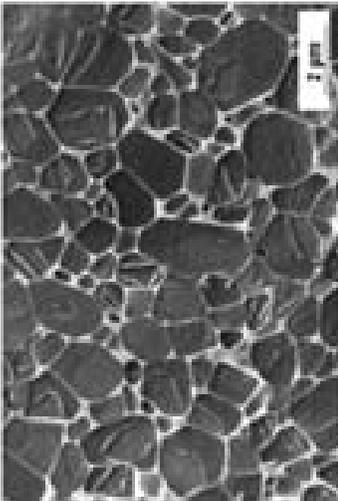


GEFÜGE: FLÜSSIGPHASEN GESINTERTES SiC



Mittlere Korngröße:
< 2 μm

Dichte:
> 99 %

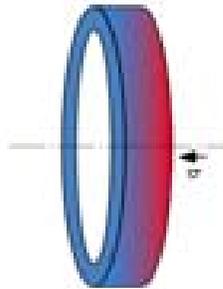


3.2 Folie 12

MATERIALAUSWAHL FÜR GASDICHTUNGEN

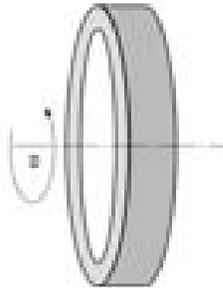


Thermischer Verzug
(Leckage, Druck)

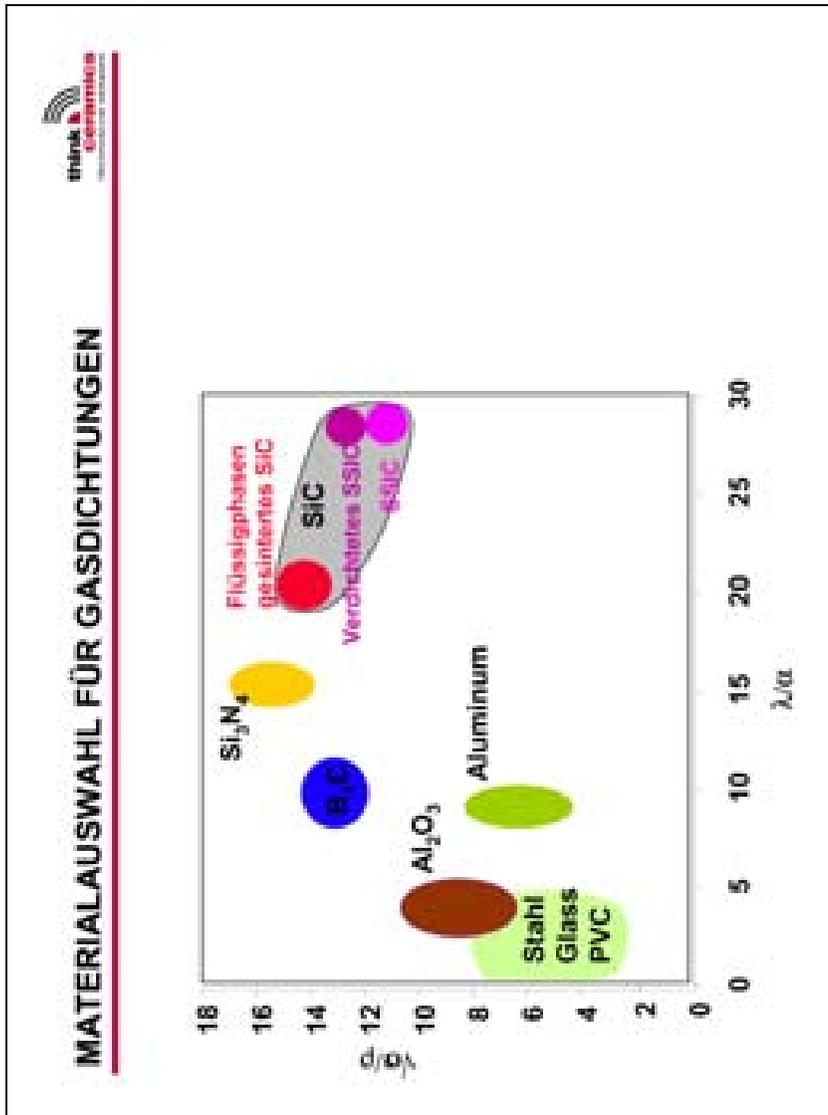


$$\frac{\lambda}{\alpha} \rightarrow \text{Max!}$$

Zugspannungen in rotierenden
Ring

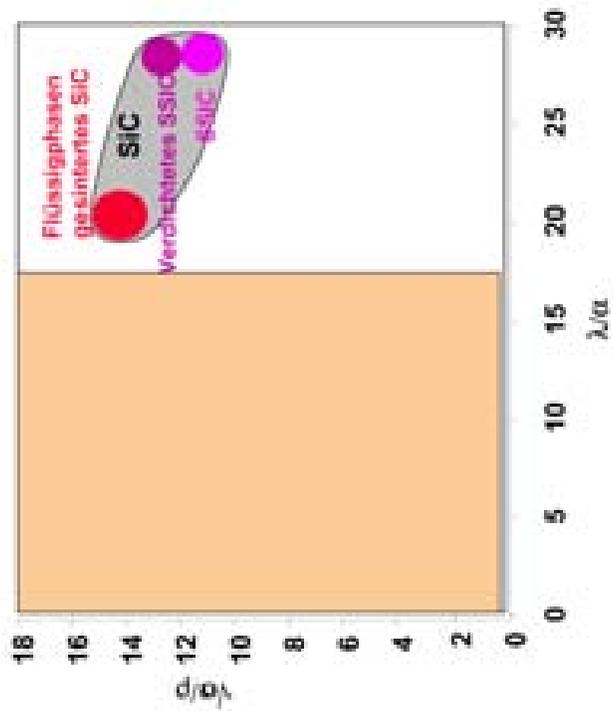


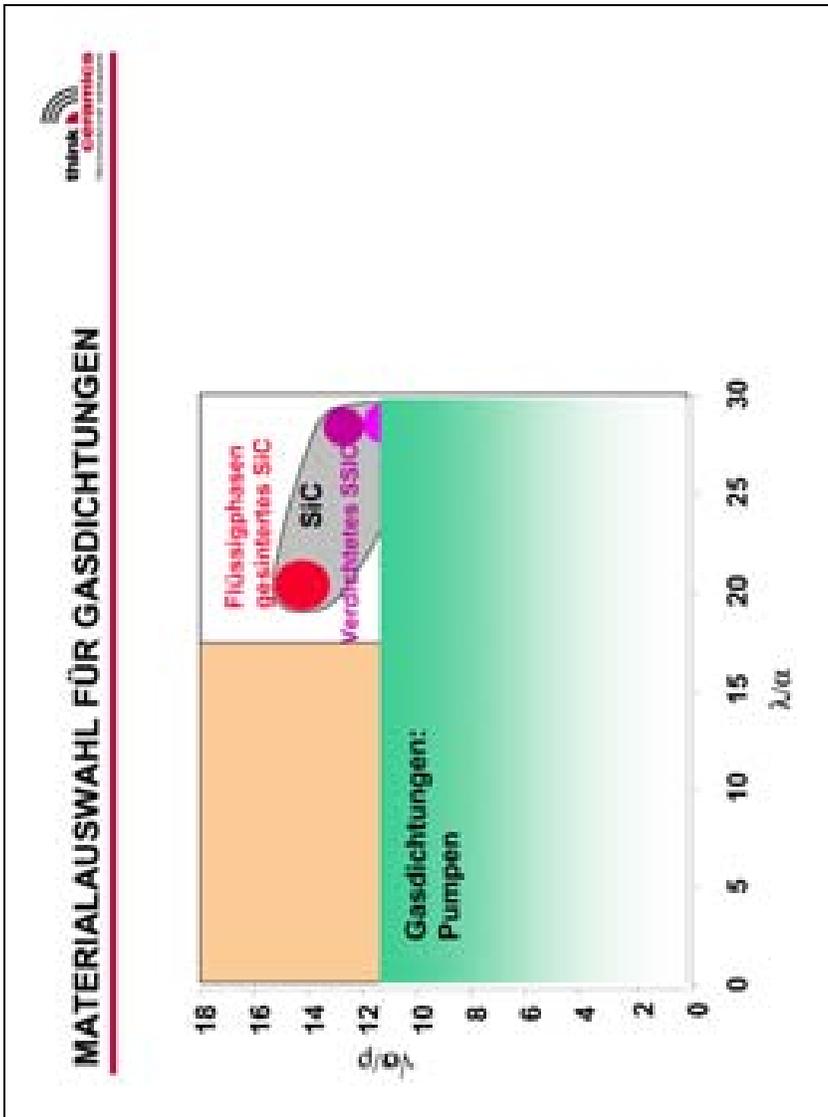
$$\sqrt{\frac{\sigma_r}{\rho}} \rightarrow \text{Max!}$$



3.2 Folie 14

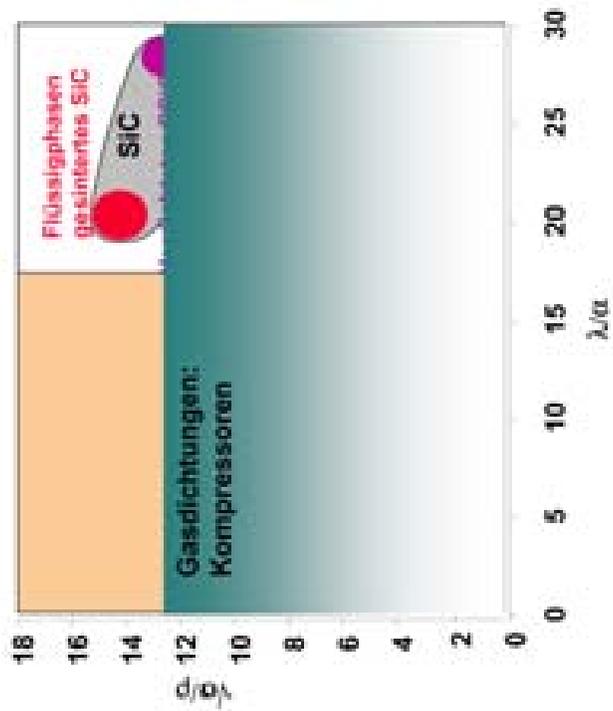
MATERIALAUSWAHL FÜR GASDICHTUNGEN



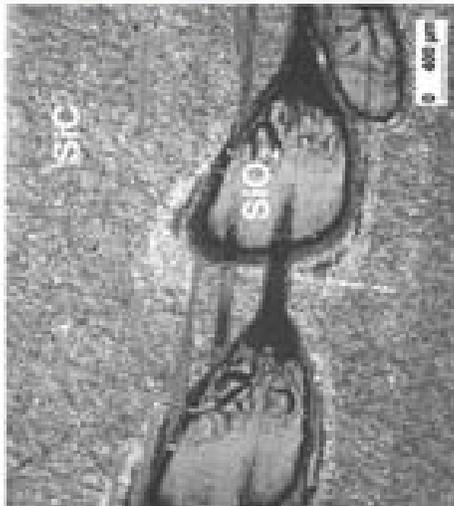


3.2 Folie 16

MATERIALAUSWAHL FÜR GASDICHTUNGEN



HEISSWASSER - KORROSION?



Feinlärmiges SSiC



VE-Wasser, 140°C, 6 bar

GROBKÖRNIGES SSIC: ERHÖHTER KORROSIONSWIDERSTAND

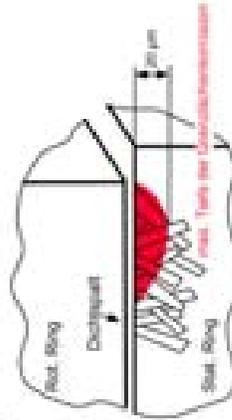


Ziel:

- Verringerung der Korngrenzflächen
- Feste Verankerung der Körner in der Tiefe

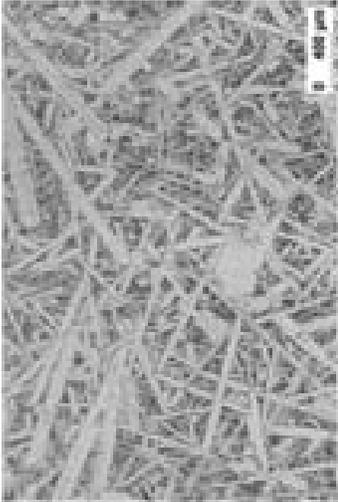
Lösung:

- Korngrößen über 500 µm
- Bimodale Korngrößenverteilung



GEFÜGE: GROBKÖRNIGES SSIC

IFM
Lehrstuhl für
Werkstofftechnik



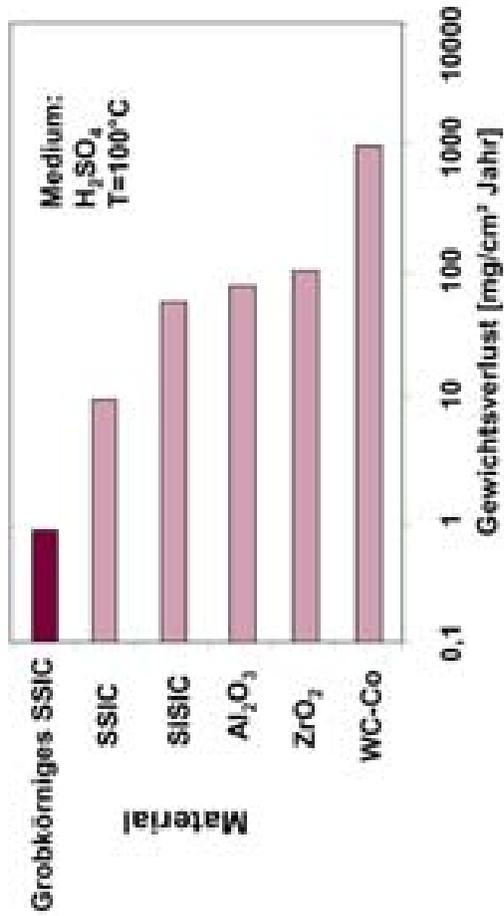
Korngrößenbereich:
10- 1500 μm

Dichte:
> 97 %

5 000 μm

3.2 Folie 20

GROBKÖRNI GES SSIC: DAS MASS IN KORROSIONSFESTIGKEIT



**GROBKÖRNIGES SSIC:
VERBESSERUNG DER KORROSIONSFESTIGKEIT**



SSIC

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

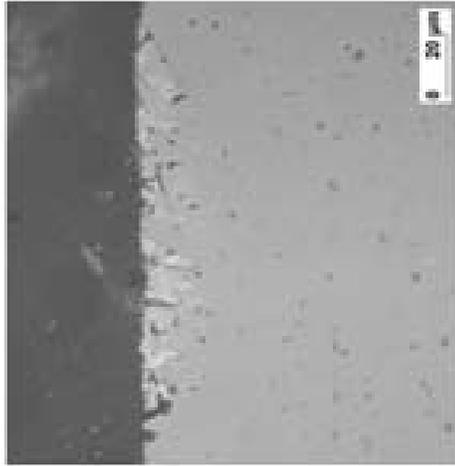


Grobkörniges SSIC

GROBKÖRNIGES SSIC: DAS MASS IN KORROSIONSFESTIGKEIT



SSIC



Grobkörniges SSIC

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

**REIBUNGS- UND
VERSCHLEISSWIDERSTAND?**

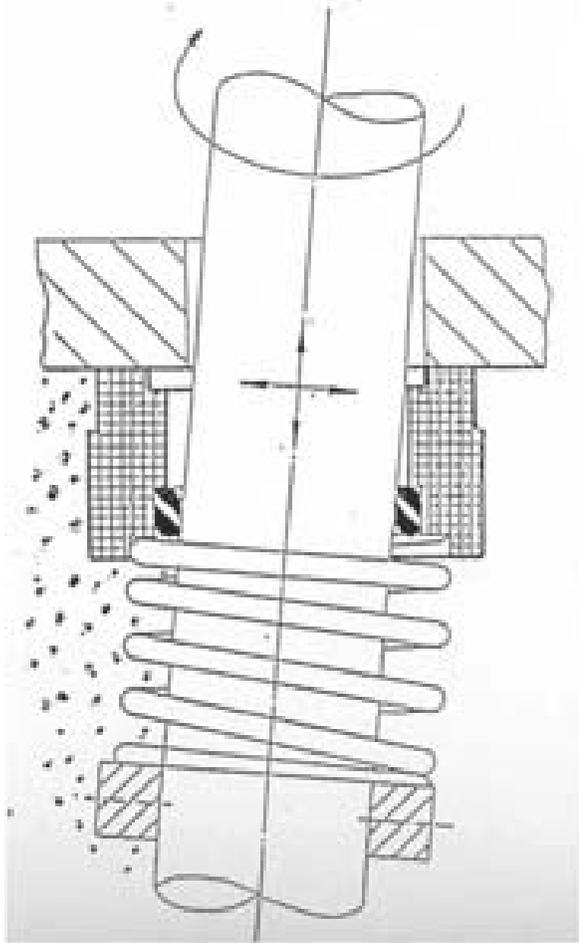


The image shows a close-up of a curved metal component, likely a part of a machine. The surface is covered in a grey, textured coating that appears to be a lubricant or a protective layer. The coating is uneven and shows signs of wear, with some areas appearing more eroded than others. The background is dark and out of focus.

tribal & Co
Engineering

3.2 Folie 24

PRINZIP GLEITRINGDICHTUNG



DIE KONVENTIONELLE SILICIUMCARBID ANWENDUNG - DIE Gleitringdichtung



Überwiegend kommen hart/weich Dichtungspaarungen zum Einsatz
Siliciumcarbide-Ring läuft gegen Kohle-Ring

- Siliciumcarbide liefert
 - Hohe Korrosionsbeständigkeit
 - Geringe Dichte
 - Hohe Festigkeit
 - Exzellente Verschleißfestigkeit
 - Sehr hohe Wärmeleitfähigkeit
 - Geringen thermischen Verzug
- Kohle liefert
 - Hohe Korrosionsbeständigkeit
 - Geringe Dichte
 - Exzellente Trockenlaufähigkeit
- Herausforderung
 - Trockenlaufähigkeit
- Problem
 - Verschleißrate
 - Festigkeit



DIE HERAUSFORDERUNG

Hoch belastete Dichtungen müssen hohen Drücken und Geschwindigkeiten (pv-Werte) widerstehen

Für hohe pv-Werte werden benötigt

- ✓ Hohe Verschleißfestigkeit
- ✓ Hohe Steifigkeit
- ✓ Geringer thermischer Verzug
- ✗ Gutes Gleitverhalten unter Mischreibungsbedingungen

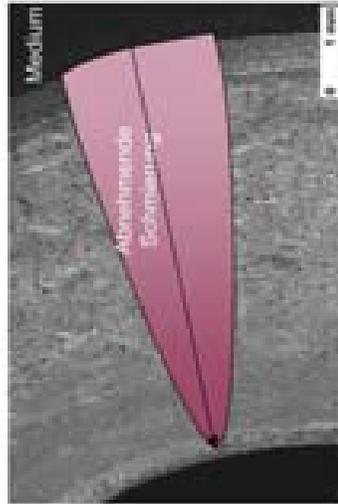
Siliciumcarbid ist eingegepaart ideal geeignet für den Einsatz in hoch belasteten Dichtungen.

Optimierung des Gleitverhaltens unter Mischreibung-

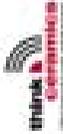
SCHMIERUNGSBEDINGUNGEN TRIBOLOGISCH BELASTETER DICHTUNGEN



Je nach Belastung stellen sich über den Dichtflächenquerschnitt Bereiche mit Mangelschmierung ein.

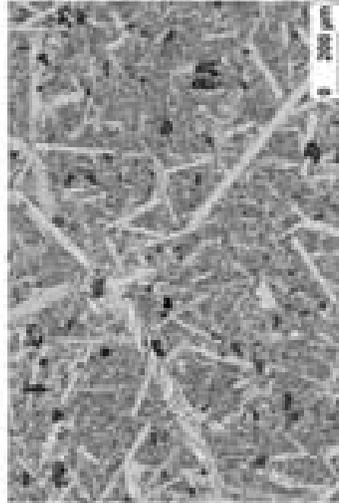


GEFÜGE: GRAFITHALTIGES SSIC



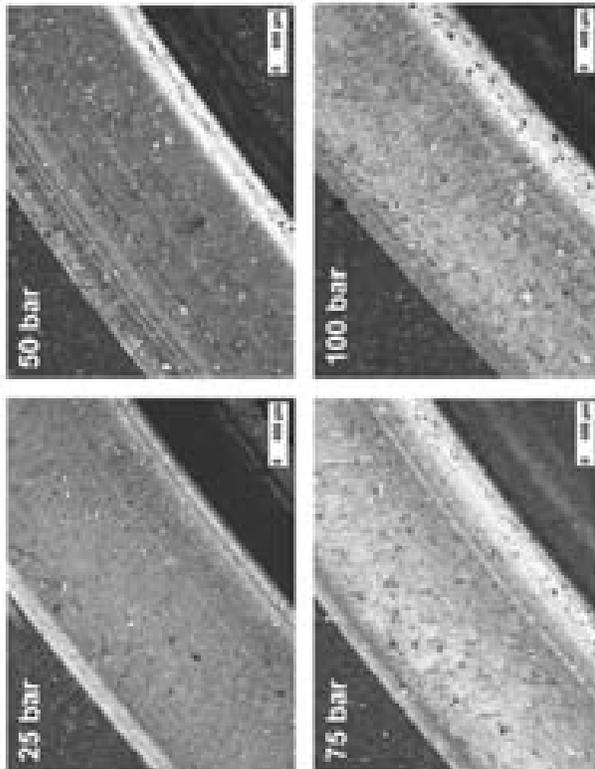
Grobe Gefügestruktur mit gebundenen Graphitpartikeln erlaubt:

- exzellentes Gleitverhalten unter Mangelschmierung
- zeitweisen Trockenlauf
- beste Korrosionsbeständigkeit
- verbesserte Tragfähigkeit

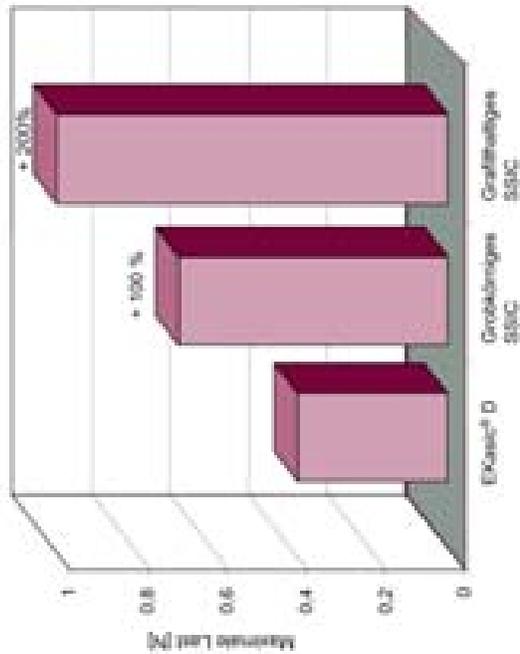




**GRAFITHALTIGES SS1C:
DICHTRINGE IN VE-WASSER BEI 10 m/s GETESTET**

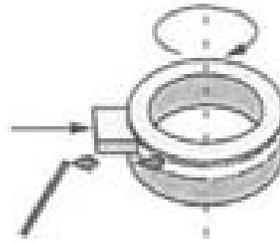


GRAFITHALTIGES SSIC: EXZELLENTES TRAGVERHALTEN

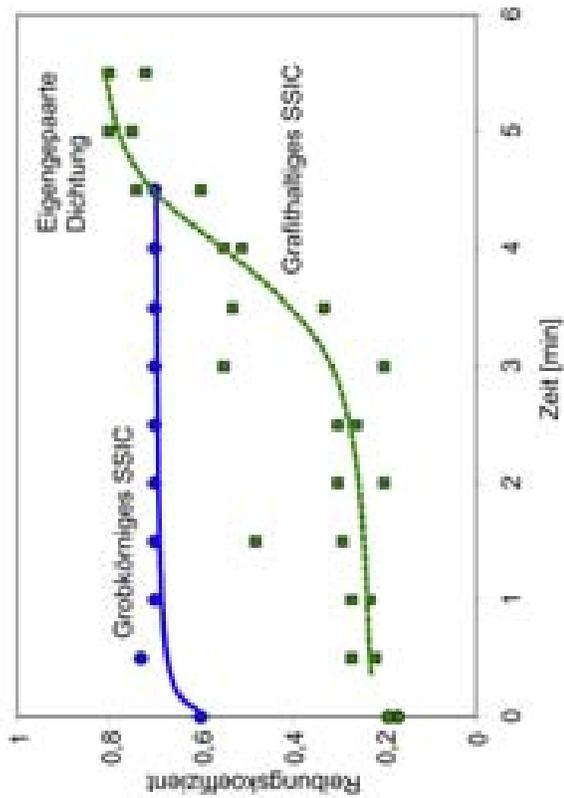


VE- Wasser
20°C.

Kraft wird kontinuierlich
bis zum Stillstand erhöht



**GRAFITHALTIGES SSIC:
ZEITWEISER TROCKENLAUF MÖGLICH**



**GRAFITHALTIGES SSIC:
ERLAUBT HÖHERE PV-WERTE**

