

SIGRAFLEX® Korrosionsvorgänge an Dichtverbindungen

Korrosionsvorgänge an statischen und dynamischen Dichtverbindungen in Rohrleitungen, Pumpen, Armaturen und Behältern verursachen hohe Kosten und können die Betriebssicherheit und Betriebsdauer von Anlagen gefährden.

Durch die Auswahl geeigneter Dichtwerkstoffe sowie durch konstruktive Maßnahmen kann Korrosion in Dichtverbindungen deutlich reduziert werden.

Bei der Montage von Dichtungen ist einerseits auf ausreichende und gleichmäßig verteilte Flächenpressung zu achten, andererseits ist bei der Auswahl geeigneter Hilfsstoffe, wie z. B. Klebern, Trenn- oder Schmiermitteln, sorgfältig darauf zu achten, dass unter Betriebsbedingungen keine korrosionsfördernden Nebenreaktionen auftreten.

Wenn auch das Erscheinungsbild von einzelnen Korrosionsfällen auf den ersten Blick oft ähnlich ist, muss zwischen verschiedenen Korrosionsmechanismen, die durch unterschiedliche Ursachen ausgelöst werden, unterschieden werden.

Die wichtigsten im Zusammenhang mit Dichtungswerkstoffen auftretenden Korrosionstypen sind:

- [Kontaktkorrosion](#)
- [Spaltkorrosion](#)
- [Elektrochemische Korrosion](#)

Da in der Praxis selten nur einer dieser Mechanismen isoliert auftritt, ist es oft schwierig eine eindeutige Schadensanalyse durchzuführen.

Es werden im Folgenden Korrosionserscheinungen an metallischen Dichtflächen (Flansche, Armaturenspindeln, usw.), die in Wechselwirkung mit Dichtungswerkstoffen bzw. mit der Dichtverbindung auftreten können, behandelt.

Kontaktkorrosion

Diese Form der Korrosion entsteht bevorzugt dann, wenn ein Dichtungswerkstoff Bestandteile enthält, die im Kontakt mit

einer metallischen Dichtfläche eine chemische Reaktion mit derselben hervorrufen. Oft tritt diese Korrosionsform in Verbindung mit Spaltkorrosion auf.

Der wohl am häufigsten vorkommende Schadensfall – sowohl an Armaturenspindeln als auch an Flanschen – tritt bei Flachdichtungen oder Stopfbuchspackungen auf, die durch einen hohen Halogen-Anteil (Chlorid, Fluorid, Bromid, Iodid) Lochkorrosion an Cr/Ni-Stählen verursachen. Durch Umstellung des Dichtungswerkstoffs auf halogenarmen flexiblen Graphit können diese Effekte deutlich reduziert werden. Der Halogengehalt der meisten Dichtungsmaterialien aus flexiblem Graphit liegt je nach Reinheitsstufe oft zwischen 25 und 250 ppm. Bei hochreinen SIGRAFLEX-Typen sind auch typische Werte von kleiner 10 ppm verfügbar.

Dem Schwefelgehalt eines Dichtungsmaterials muss ebenfalls Beachtung geschenkt werden. Es muss jedoch unterschieden werden, in welcher Form der Schwefel vorliegt, insbesondere in welcher chemischen Wertigkeitsstufe. Als kritisch werden die Wertigkeiten –2 und +4 (Sulfid und Sulfit), auch als aktiver Schwefel bezeichnet, gesehen. Bei der Wertigkeit +6 muss unterschieden werden zwischen der ebenfalls als kritisch einzustufenden freien Schwefelsäure und dem Schwefel, der als Sulfat (z. B. Kalziumsulfat) vorliegt, und als weniger kritisch angesehen wird. Ebenso ist der z. B. in Gummi gebundene organische Schwefel nicht relevant.

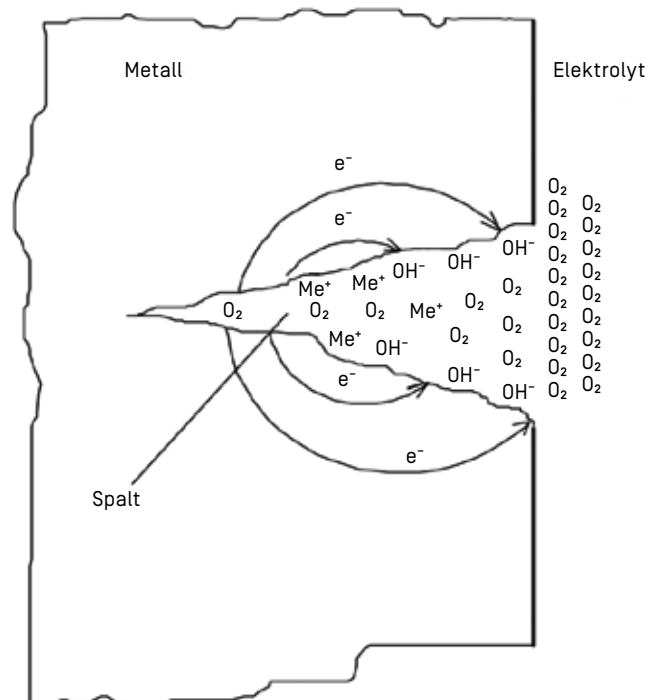
Bei Verwendung von flexiblem Graphit sollte als absolute Mindestanforderung darauf geachtet werden, dass ein Gesamtschwefelgehalt von unter 500 ppm, respektive ein Gehalt an „aktivem Schwefel“ von kleiner 200 ppm, eingehalten wird. Nahezu 100 % der SIGRAFLEX Produktpalette weist einen Gesamtschwefelgehalt von kleiner 300 ppm auf, aber selbst deutlich niedrigere Maximalgehalte sind auf Anfrage erhältlich. Um die ungünstigen Eigenschaften des Schwefels zu begrenzen, ist es gerade im Kraftwerksbereich teilweise üblich, nur noch bestimmte Typen mit einem Gehalt an Gesamtschwefel von unter 200 ppm zu verwenden.

Eine weitere Korrosionsquelle kann in bestimmten Beschichtungen oder Imprägnierungen von Dichtungsmaterialien liegen, die bei höheren Temperaturen korrosive Zersetzungsprodukte freisetzen. Bei chlorhaltigen, organischen Verbindungen ist dies in der Regel Salzsäure [HCl]. Bei PTFE werden hochkorrosive Fluorverbindungen freigesetzt. Dieser Zersetzungsprozess beginnt bereits bei Temperaturen ab etwa 300 °C, d. h. auch wenn die Kurzzeitbeständigkeit von PTFE bei ca. 400 °C liegt, sollte die Dauereinsatztemperatur von PTFE-haltigen Dichtungsmaterialien nicht über 300 °C liegen.

Spaltkorrosion

Diese Art der Korrosion dürfte im Zusammenhang mit Dichtungsmaterialien in elektrolytischen Medien wohl die am häufigsten anzutreffende sein. Selbst mit hochreinen, elektrochemisch inaktiven, chemisch und thermisch hochstabilen Werkstoffen, wie z. B. PTFE, können unter ungünstigen Einbaubedingungen starke Korrosionseffekte beobachtet werden.

Der Korrosionsmechanismus wird hier auf Konzentrationsunterschiede [z. B. von Sauerstoff] in engen Spalten, wie sie bei Dichtungen häufig anzutreffen sind, und daraus resultierenden elektrochemischen Potentialdifferenzen zurückgeführt. Durch die Potentialunterschiede können elektrochemische Korrosionsströme fließen, wobei durch Redox-Vorgänge Metallatome in Form von Ionen in Lösung gehen.

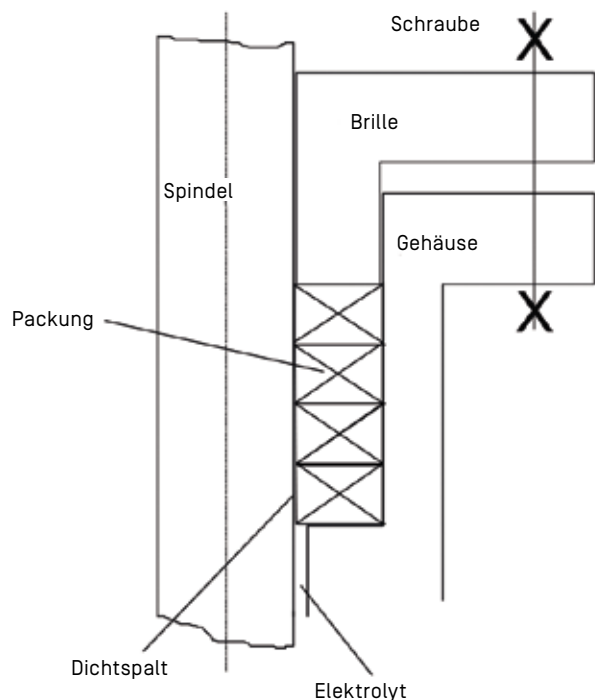


↑ Spaltkorrosion

Durch Anreicherung von Korrosionsprodukten tritt dann ein Selbstverstärkungseffekt auf, wodurch letztlich beträchtliche Metallmengen aufgelöst werden können.

Diese Effekte treten besonders deutlich in Stopfbuchspackungen auf, wo konstruktionsbedingt immer ein mehr oder weniger ausgeprägter Dichtspalt vorliegt. Der Betriebsdruck wird über die gesamte Packungslänge abgebaut, wobei sich von der unter Betriebsdruck stehenden Seite zur Atmosphärenseite eine Verarmung an Betriebsstoff in der Packung selbst sowie entlang der Dichtflächen einstellt. Weil eine Stopfbuchsabdichtung in der Regel immer eine gewisse Leckage aufweist, kommt es hier zusätzlich zu Anreicherungen von im Betriebsmedium gelösten Stoffen, bevorzugt im Bereich des äußersten Packungsringes. Durch sachgemäßen Einbau der Packungsringe können diese Effekte zumindest verringert werden. So wird z. B. bei Packungen aus SIGRAFLEX flexiblem Graphit empfohlen, die Packungsringe grundsätzlich einzeln im Packungsraum mit Hilfe einer zweigeteilten Presshülse vorzupressen.

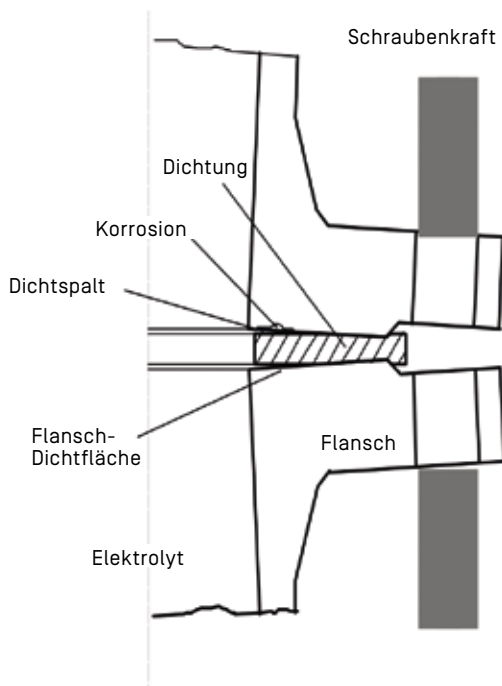
Dadurch wird bereits vor Aufgabe der Brillenkraft eine gleichmäßige radiale Vorspannung jedes einzelnen Packungsringes erreicht. Somit trägt schon der unterste Ring nennenswert zur Abdichtung bei und die Ausbildung eines ausgedehnten Dichtspalts wird reduziert.



↑ Stopfbuchspackung

Bei Flachdichtungen sind Spaltkorrosionsvorgänge dann zu erwarten, wenn eine ungenügende Anpassung der Dichtungsoberfläche an die Flanschdichtflächen gegeben ist. Speziell bei relativ harten Faser-Dichtungen können bei Flanschblattnigungen oder Flanschverzügen Teilbereiche der Dichtflächen (insbesondere am inneren Umfang) ungenügend angepresst sein, wodurch sich ein Dichtspalt ausbilden kann. Diese Effekte werden noch kritischer, wenn versucht wird, durch eine Herabsetzung der Dichtungsdicke das Verhalten der Dichtung zu verbessern (Reduzierung der Relaxation). Um die oben genannten Probleme zu vermeiden, wird der Einsatz ausreichend dicker und kompressibler Dichtungen empfohlen. Eine Kompressibilität von größer als 15% ist dabei als Mindestanforderung anzustreben.

Ein hoher Halogengehalt kann hier als verstärkender Effekt noch hinzukommen. Langjährige positive Erfahrungen mit weicheren, anpassungsfähigeren Werkstoffen, insbesondere mit Graphitdichtungen auf Basis von SIGRAFLEX zeigen, dass diese Art der Korrosion weitestgehend vermieden werden kann.



↑ Flansch-Dichtsystem

Elektrochemische Korrosion

Element	Normalpotential E°H [Volt]
Mg/Mg ²⁺	- 2,40
Al/Al ³⁺	- 1,70
Mn/Mn ²⁺	- 1,70
Cr/Cr ³⁺	- 1,00
Zn/Zn ²⁺	- 0,76
Fe/Fe ²⁺	- 0,44
Co/Co ²⁺	- 0,29
Ni/Ni ²⁺	- 0,22
Sn/Sn ²⁺	- 0,14
Pb/Pb ²⁺	- 0,12
H ₂ /2H ⁺	± 0,00
Cu/Cu ²⁺	+ 0,35
O ₂ /OH ⁻	+ 0,40
C/C ₂ ⁺	+ 0,72 *
Ag/Ag ⁺	+ 0,80
Hg/Hg ²⁺ 0	+ 0,86
Cl ₂ /Cl ⁻	+ 1,36
Au/Au ³⁺	+ 1,50
Pt/Pt ²⁺	+ 1,60

* berechnete Werte für: $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2e^-$

Diese Korrosionsform ist charakterisiert durch den Ablauf von elektrochemischen Prozessen in einer Ionen leitenden Phase (Elektrolyt). Hierbei muss die Korrosion nicht unmittelbar durch einen elektrolytischen Metallabtrag bewirkt werden, sie kann auch durch die Reaktion mit einem elektrolytisch erzeugten Zwischenprodukt (z. B. atomarer Wasserstoff) erzeugt werden. Kennzeichnend für die elektrochemische Korrosion ist die Abhängigkeit der Korrosionsvorgänge vom Elektrodenpotential bzw. vom elektrischen Strom, der durch die Phasengrenzfläche Werkstoff/Medium fließt. Die Erklärung für diese Erscheinung kann aus der elektrochemischen Spannungsreihe der Elemente abgeleitet werden.

Durch Bildung von galvanischen Elementen, d. h. durch bestimmte Anordnungen von unedlen mit edleren Elementen, insbesondere Metallen, bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Elektrolyten (durch gelöste Ionen leitfähige wässrige Lösung) wird das unedlere Element durch einen Redox-Vorgang [Elektronenabgabe des unedleren Elementes bzw. Elektronenaufnahme des edleren Elementes] aufgelöst.

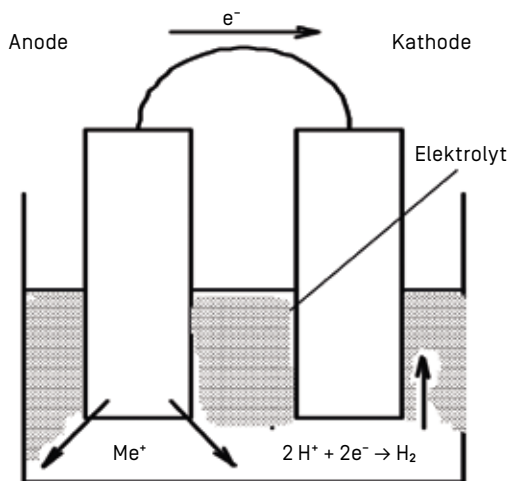
In Dichtverbindungen werden durch das Zusammenwirken von unterschiedlichen Werkstoffen bzw. Metallen und deren Legierungen oft galvanische Elemente erzeugt.

Dies kann bedingt sein durch:

- unterschiedliche Flanschwerkstoffe (z. B. Anschluss von Rohrleitungen an Apparate)
- unterschiedliche Werkstoffe innerhalb eines Bauteiles (z. B. Armaturenspindel und Gehäusewerkstoff)
- das Dichtungsmaterial selbst

Im letzteren Fall können dies z. B. eine metallische Dichtung aus einem für den Einsatzfall ungünstigen Werkstoff oder metallische Einlagen im Weichstoff sein. Als letzter Fall kann auch der Weichstoff selbst elektrochemisch wirksam werden.

Auf jeden Fall muss ein Elektrolyt anwesend sein, damit sowohl Transportvorgänge als auch die entsprechenden elektrochemischen Reaktionen ablaufen können. In reinen Dampfsystemen ist dagegen wegen des Fehlens von elektrolytisch wirksamen Ionen in der Regel die Gefahr dieser Korrosionsart als gering einzustufen.



↑ Galvanische Kette

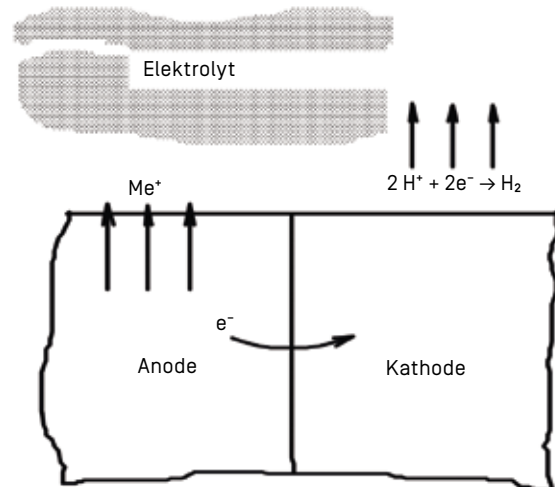
Da Graphit in der elektrochemischen Spannungsreihe als relativ edles Element eingestuft ist, das jedoch nicht in der Lage ist, Ionen zu bilden und somit auch keine Elektronen aufnehmen kann, kommt diesem Werkstoff eine Sonderstellung zu. Redox-Vorgänge sind hier nicht direkt mit dem Kohlenstoff möglich, sondern laufen nur bei Anwesenheit von anderen reduzierbaren Elementen, wie z. B. Sauerstoff, ab.

Bei Armaturen ist die Werkstoffkombination Cr/Ni-Stahl-Spindel und Grauguss-Gehäuse weit verbreitet, es finden sich aber auch andere unterschiedliche Werkstoffe für beide Komponenten. Bei Einsatz von elektrochemisch edleren Werkstoffen, wie z. B. Graphit, werden hier je nach Werkstoffpaarung verschiedene elektrochemische Potentiale überlagert, so dass eine eindeutige Ursachenfindung in einem Schadensfall oft nicht möglich ist.

Es kann mit Graphitpackungen wie auch mit PTFE-Packungen in bestimmten Einzelfällen zu Korrosion an Ventilspindeln kommen.

Unterschiedliche Korrosionsursachen sind beispielsweise:

- Spaltkorrosion
- Anreicherungen von Verunreinigungen und Korrosionsprodukten aus dem Rohrsystem
- Unreine Graphite mit zu hohen Gehalten an z. B. Chlorid, Fluorid oder Schwefel
- Gefügestörungen in den Stählen
- Halogenhaltige Medien



↑ Korrosionselement

Diese Ursachen können bei den komplexen Vorgängen in einem Packungsdichtspalt nicht immer eindeutig geklärt werden. Wenn ein Korrosionsprozess allerdings – aus welchen Gründen auch immer – einmal im Gange ist, so besteht die Vermutung, dass der Graphit dann eine gewisse unterstützende Wirkung hat.

Falls in solchen Einsatzfällen die in der Regel als Lochkorrosion auftretenden Schäden an den Spindeln nicht toleriert werden können, **sollten Graphitpackungen aus Barium-Molybdäthibrierter Graphitfolie [SIGRAFLEX ZX] eingesetzt werden.** Mit dieser speziellen „Antikorrosionstypen“ bestehen nunmehr seit über 30 Jahren überaus positive Erfahrungen in der Kraftwerkstechnik, insbesondere ist in vielen Kernkraftwerken (z. B. bei EDF) diese Type vorgeschrieben.

Die Anwesenheit von Molybdät-Ionen (MoO_4^{-2}) verbessert die Widerstandsfähigkeit von passivierenden Cr/Ni-Stählen gegen Lochkorrosion dadurch, dass das Repassivierungspotential zu höheren Werten hin verschoben wird.

Man sollte in Stopfbuchspackungen aus Graphitfolie auf die Verwendung von zinkhaltigen Zusätzen verzichten (Prinzip der Opferanode). Durch die Entstehung von Zinkoxid als Nebenprodukt wird eine Volumenzunahme der Packung während des Betriebes bewirkt, was zu einer Blockierung der Spindel führen kann. Generell kommt es bei dieser Art der Inhibierung zu Reibungsproblemen zwischen Packung und Spindel.

In Flanschen und Rohrleitungen aus **Kohlenstoffstahl** ist aufgrund der geometrischen Oberflächenverhältnisse (elektrochemisch kleine wirksame Kathodenfläche der Dichtung (Innenumfang x Dichtungsdicke) gegenüber der gesamten anodisch wirksamen Innenoberfläche des Rohrleitungssystems) und der damit verbundenen sehr geringen Korrosionsstromdichte ein durch die Dichtung verursachter **Korrosionsprozess vernachlässigbar.**

Bei Flanschen aus **austenitischen Stählen** sind elektrochemische Korrosionsvorgänge **ausschließlich mit wässrigen elektrolytischen Medien möglich.**

Um das Auftreten von Korrosion in Dichtverbindungen zu vermeiden, werden folgende Empfehlungen gegeben:

- Vermeiden von ungünstigen Metallpaarungen
- Verwenden von höherwertigen Cr/Ni-Stählen mit besserer Beständigkeit gegen Lochkorrosion (höherer Molybdän-Gehalt)
- Verwenden von Dichtungsmaterialien mit niedrigen Gehalten an kritischen Verunreinigungen (Chlorid, Fluorid, Schwefel)
- Einsatz von hochreinem flexiblem Graphit (niedriger Aschegehalt)
- Stopfbuchspackungen: Verwendung von Graphitfolien mit Barium-Molybdät-Inhibitor
- Flanschverbindungen: Sicherstellen einer ausreichenden und gleichmäßigen Flächenpressung über die gesamte Dichtfläche
- Wahl eines Dichtungsmaterials mit einer ausreichenden Kompressibilität über 15 %
- Entsprechende Ausbildung bzw. Qualifikation des Montagepersonals



Zusätzliche Informationen zu unseren SIGRAFLEX Dichtungsmaterialien finden Sie in unserem „Download Center“ auf unserer Homepage.

www.sigraflex.de/downloads



Graphite Materials & Systems | SGL CARBON GmbH | SGL Technic LLC
 Sales Europa/Naher Osten/Afrika | sigraflex-europe@sglcarbon.com
 Sales Amerika | sigraflex-america@sglcarbon.com
 Sales Asien/Pazifik | sigraflex-asia@sglcarbon.com
www.sigraflex.de | www.sglcarbon.com

TIS SIGRAFLEX corrosion processes_DE.01

11 2020/0 1NÁ Printed in Germany

®eingetragene Marken der SGL Carbon SE

Die Angaben in dieser Druckschrift entsprechen dem heutigen Stand unserer Kenntnisse und sollen über unsere Produkte und deren Anwendungsmöglichkeiten informieren. Sie haben somit nicht die Bedeutung, bestimmte Eigenschaften für einen konkreten Einsatzzweck zuzusichern. Etwaige bestehende gewerbliche Schutzrechte sind zu berücksichtigen. Eine einwandfreie Qualität gewährleisten wir im Rahmen unserer „Allgemeinen Verkaufsbedingungen“.