

Temperaturbeständigkeit Einfluss von Luftsauerstoff

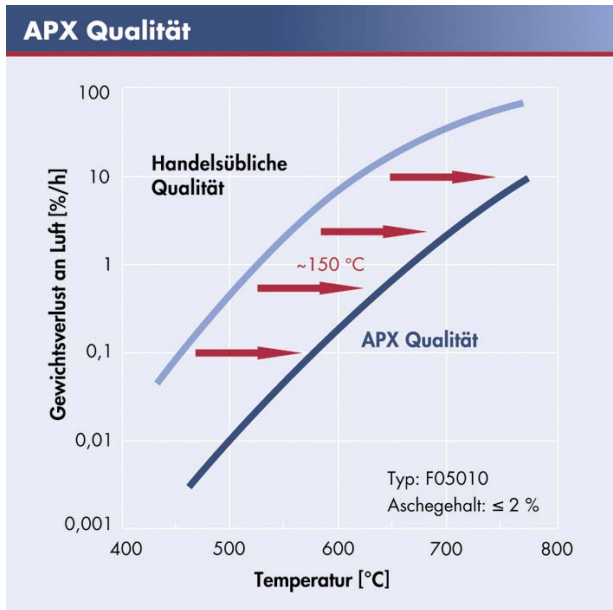
Luftsauerstoff liegt bei den meisten Flansch-, Apparateverbindungen und Ventilspindelabdichtungen außerhalb der Verbindung an. Bis ca. 450 °C ist SIGRAFLEX® an Luft über relativ lange Zeiten beständig. Je höher die Temperatur, desto stärker ist die Beständigkeit - abhängig von den Einbau- und Betriebsbedingungen - eingeschränkt.

Je nach Graphitqualität setzt ab 300 °C bis 450 °C mit steigenden Temperaturen ein technisch relevanter oxidativer Angriff des Graphits durch anwesenden Luftsauerstoff ein. Dieser macht sich durch einen kaum messbaren Gewichtsverlust bemerkbar, der mit steigender Temperatur zunimmt. Dabei bindet der Sauerstoff (O oder O₂) ein Kohlenstoffatom (C) aus dem hexagonalen Graphitgitter und entweicht als Kohlenmonoxid (CO) oder Kohlendioxid (CO₂) in die Umgebung. Liegt der Luftsauerstoff von außen an, nimmt die Masse der Dichtung stetig von außen beginnend ab, so wie im unteren Bild gut erkennbar. Dadurch sinkt die Flächenpressung über die Zeit bis hin zum Ausfall der Dichtverbindung.

Die Abbildung auf Seite 2 zeigt den typischen Gewichtsverlust von 0,5 mm dicken Graphitfolien mit einer Dichte von 1,0 g/cm³, gemessen im heißen Frischluftstrom. Sollen die Oxidationswerte und damit die Temperaturstabilität verschiedener Produkte direkt miteinander verglichen werden, so müssen unbedingt immer die gleichen Messparameter verwendet werden, da sonst die Messergebnisse durchaus um einen Faktor 10 auseinander liegen können. Idealerweise wird dabei ein definiertes Referenzmaterial mitgemessen.



SIGRAFLEX® Temperaturbeständigkeit



Für den praktischen Einsatz in Stopfbuchspackungen ergeben sich in der Regel aus folgenden Gründen deutlich geringere Abbrandraten:

- Höhere Dichte des Graphits (in der Regel 1,4-1,8 g/cm³)
- Größere Masse bei gleichzeitig geringerer Angriffsfläche (günstiges Oberflächen-Volumen-Verhältnis)
- Durch Permeation von Betriebsmedium, wie z. B. Wasserdampf, von innen nach außen wird die Sauerstoffdiffusion zur und in die Dichtung erschwert
- Gekammerter Einbau
- Die Stopfbuchse ist in der Regel deutlich kühler als das Betriebsmedium

Für Flachdichtungen gelten ähnliche Gesetzmäßigkeiten. Auch hier ist die Flanschtemperatur niedriger als die Betriebsmitteltemperatur, bei nicht isolierten Rohrleitungen beträgt die Differenz häufig ca. 50-80 °C.

Es ist deutlich zu unterscheiden, ob z. B. eine Flachdichtung mit einem unter erhöhtem Innendruck stehenden nicht-oxidierenden Medium betrieben wird oder - im ungünstigsten Fall - in einer unter Vakuum stehenden Anlage dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist.

Im Fall einer Dampfleitung bei 500 °C kommt es aufgrund von sehr geringer Diffusion des Wasserdampfs durch die Dichtung zu einer gewissen „Abschirmung“ der Dichtung gegen den Luftsauerstoff. Weil dadurch der Zutritt von Luftsauerstoff in die Dichtung erschwert ist, ergibt sich eine längere Standzeit bei hohen Temperaturen.

Betrachtet man aber z. B. Rückstand-Vakuumdestillationen in der Petrochemie, die bei ca. 400 °C betrieben werden, so diffundiert hier durch den innen anliegenden Unterdruck Luftsauerstoff von außen in die Dichtung. Der Abbrand der Dichtung wird dadurch sogar beschleunigt.

Erfahrungsgemäß ist gegen eine kurzzeitige Anwendung bei erhöhter Temperatur von beispielsweise 600 °C nichts einzuwenden, solange die Betriebstemperatur nicht dauerhaft erhöht ist. Im Gegensatz zu vielen anderen in der Dichtungstechnik verwendeten Materialien wird der Graphit durch hohe Temperaturen nicht vorgeschädigt, sondern unterliegt einem reinen Masseverlust pro Zeiteinheit.

Quantitative Aussagen zur Lebensdauer können nur schwer gemacht werden, da diese grundsätzlich von den gegebenen Einbau- und Einsatzbedingungen abhängig sind, die sehr unterschiedlich sein können. Die folgenden Angaben zur typischen Lebensdauer können daher nur eine sehr grobe Orientierung für eine korrekt ausgelegte und montierte Stopfbuchspackung aus SIGRAFLEX Graphitfolie oder eine gestanzte SIGRAFLEX Graphitflachdichtung liefern. Unter der Voraussetzung, dass das Betriebsmedium unter Überdruck steht und keine oxidierenden Stoffe enthält, gelten die folgenden unverbindlichen Richtwerte: Etwa fünfzig Jahre bei 400 °C, etwa zehn Jahre bei 450 °C, etwa zwei Jahre bei 500 °C, etwa ein halbes Jahr bei 550 °C und etwa einen Monat bei 600 °C. Es muss immer eine Einzelabschätzung durchgeführt werden!

Achtung: Am Markt verfügbare Wettbewerbsmaterialien weisen in der Regel eine deutlich niedrigere Lebensdauer auf. Prinzipiell ist bei Herstellerangaben zu maximalen Einsatztemperaturen Vorsicht geboten. Während sich Angaben der SGL Group häufig auf fünf bis zehn Jahre sicheren

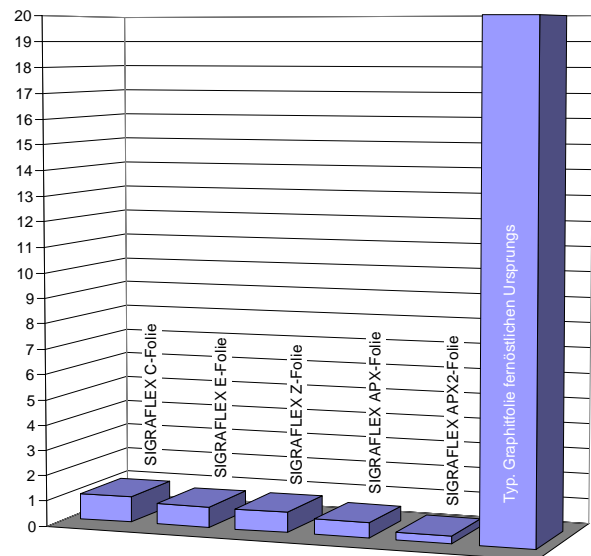
Betrieb beziehen, beschränken sich andere Hersteller auf die Angabe von Kurzzeitemperaturen. Zwischen diesen beiden Angaben liegen jedoch mehrere 100 °C.

Eine Flachdichtung ist durch die Flanschdichtleisten zu einem gewissen Grad vom Zutritt des Luftsauerstoffes geschützt. Eine etwas höhere Lebensdauer wird erreicht, wenn die Schnittkanten der Dichtung, die dem oxidierenden Medium bzw. dem Luftsauerstoff ausgesetzt sind, zusätzlich durch einen Edelstahlbördel gekammert werden. Damit der Bördel seine schützende Wirkung entfalten kann, muss dieser komplett von den Flanschdichtleisten verpresst sein.

Für die Höhe der Oxidationsrate ist neben der Temperatur, der Angriffsfläche gegen den Luftsauerstoff und der Dichte in erster Linie die Graphitqualität verantwortlich. Diese wird überwiegend durch die Elementzusammensetzung des Rohstoffs Naturgraphit und die Art der Verarbeitung zur Graphitfolie bestimmt.

In der Historie getroffene Aussagen, dass mit steigendem Aschewert die Oxidationsrate überproportional zunimmt, sind somit nur bedingt richtig. Die Tendenz, dass mit einem höheren Grad an Verunreinigung die Abbrandrate zunimmt, ist im Durchschnitt aller am Markt verfügbaren Graphitfolien sicher nach wie vor richtig, da eine geringere Verunreinigung oft auch bedeutet, dass die die Oxidation katalysierenden Elemente insgesamt in geringerer Menge enthalten sind.

Die Art der Verunreinigung und der Verarbeitung hat aber einen weit stärkeren Einfluss auf die Lebensdauer als der Aschengehalt an sich. Man findet daher am Markt hochreine Graphitfolie mit einem Aschengehalt von etwa 0,15 %, bei der bis zu 20fach höhere Abbrandwerte gemessen werden, als bei hochwertiger Graphitfolie mit 2 % Aschengehalt. Die folgende Abbildung vergleicht den typischen Gewichtsverlust verschiedener Graphitfolien.



Bei Betriebstemperaturen, die 450 °C überschreiten, wird generell empfohlen, Rücksprache mit dem Dichtungshersteller zu halten.

Beständigkeit gegen diverse Medien bei Temperaturen über 450 °C

Die nachfolgenden Angaben gelten selbstverständlich nur, wenn SIGRAFLEX Graphit an keiner Stelle Luftsauerstoff ausgesetzt ist. Sinnvollerweise kann hier nur über anorganische Verbindungen bzw. Elemente gesprochen werden, da fast sämtliche organischen Verbindungen – das heißt die Betriebsmedien – bei diesen hohen Temperaturen nicht beständig sind. Die folgenden Angaben gelten nur für SIGRAFLEX Graphit, nicht jedoch für die bei einigen SIGRAFLEX-Produkten verwendete Edelstahlverstärkung. Auch ist bei diesen Metalleinlagen aus ASTM 316 die Begrenzung auf ca. 800 °C zu beachten.

Anorganische Gase

- **Edelgase** (z. B. Helium, Argon, Xenon): SIGRAFLEX Graphit ist beständig bis etwa 3.000 °C, oberhalb von 2.000 °C allmähliche Versprödung.
- **Stickstoff (N₂)**: Ab etwa 1.600 °C bildet sich in Stickstoffatmosphäre Dicyan. Bei Anwesenheit von Wasserstoff (Reduktion von Wasserdampf)

SIGRAFLEX® Temperaturbeständigkeit

kommt es dann zur Bildung von Cyanwasserstoff (HCN).

- **Kohlendioxid (CO₂):** Ab etwa 600 °C setzt ein geringer Angriff ein, der jedoch bis etwa 800 °C technisch kaum relevant ist. Hierbei bildet sich Kohlenmonoxid (CO).
- **Wasserdampf (H₂O):** Ab etwa 600 °C setzt ein geringer Angriff ein, der jedoch bis etwa 700 °C technisch kaum relevant ist. Hierbei bilden sich je nach Temperatur Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Methan aus Wasserstoff in einer Sekundärreaktion.
- **Wasserstoff (H₂):** Ab etwa 900 °C ist in Wasserstoffatmosphäre Methanbildung möglich.
- **Sauerstoff (O₂):** Bei reinem Sauerstoff ist SIGRAFLEX Graphit beständig bis etwa 300 °C.
- **Ozon (O₃):** Bei reinem Ozon ist SIGRAFLEX Graphit beständig bis etwa 150 °C.

SIGRAFLEX Graphit ist beispielsweise nicht beständig gegen Schwefeltrioxid, Brom, Fluor.

SIGRAFLEX Graphit ist beispielsweise beständig gegen Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff, Kohlenmonoxid.

Die jeweiligen Einsatzgrenzen müssen im Bedarfsfall experimentell ermittelt werden.

Bitte beachten Sie auch unsere technische Information Medienbeständigkeit.

Salzschmelzen

Graphit ist nicht beständig gegen stark oxidierende Schmelzen, wie z. B. Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Natriumperoxid.

Metallschmelzen

Mit Ausnahme von Alkalischmelzen ist SIGRAFLEX gut beständig bis zur Carbidbildungsgrenze.

Eignung von SIGRAFLEX als Dichtungsmaterial für Sauerstoff

Aufgrund von Versuchsergebnissen der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, bestehen in sicherheitstechnischer Hinsicht keine Bedenken gegen eine Verwendung von SIGRAFLEX zum Abdichten von Flanschverbindungen aus Kupfer, Kupferlegierungen oder Stahl bei Sauerstoffdrücken bis **130 bar und Temperaturen bis 200 °C**. (Für einige Produkte liegen auch für höhere Temperaturen Prüfungen vor.)

Dies gilt sowohl in Flanschen mit glatter Dichtleiste als auch in Flanschen mit Vor- und Rücksprung oder mit Nut und Feder.

„Gegen eine Verwendung der aufgeführten SIGRAFLEX-Materialien in Anlagen oder Anlagenteilen für **flüssigen Sauerstoff** bestehen ebenfalls keine Bedenken. Da ein auf den flüssigen Sauerstoff ausgeübter Druck keine wesentlichen Konzentrationsänderungen bewirkt, also auch keinen merklichen Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit des Werkstoffes hat, ist eine Begrenzung auf einen bestimmten Druckbereich nicht erforderlich.“¹⁾

¹⁾ Quelle: BAM-Untersuchungsbericht über die sicherheitstechnische Eignung eines Dichtungsmaterials für Sauerstoff