

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Untersuchungen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit
mikroverfahrenstechnischer Bauteile für aggressive chemische Prozessmedien***

der Forschungsstelle(n)

1. Karlsruher Institut für Technologie
2. DECHEMA-Forschungsinstitut

Das IGF-Vorhaben 18034 N der Forschungsvereinigung DECHEMA e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Karlsruhe/Frankfurt,
Ort, Datum

Prof. R. Dittmeyer

PD Dr. W. Fürbeth

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Zusammenfassung

Vier verschiedene Nickelbasiswerkstoffe wurden hinsichtlich ihrer Eignung für den Bau mikroverfahrenstechnischer Apparate in Langzeit-Korrosionsexperimenten und mittels elektrochemischer Charakterisierungsmethoden untersucht und verglichen. Als Medium wurde 70%ige und konzentrierte Schwefelsäure bei Temperaturen von 85 und 100°C verwendet. Am besten schnitt hier Werkstoff 2.4700 ab, am schlechtesten die Legierung 2.4692.

Als Fügeverfahren für die Mikroapparate wurde Diffusionsschweißen mit dem entsprechenden T-t-Verlauf zur Erzeugung vollflächiger Verbindungen für hervorragende Druckfestigkeit unterstellt. Ein gravierender Nachteil ist die Sensibilisierung und Bildung von Korngrenzenausscheidungen. Dies wurde auch durch elektrochemische Messungen an sensibilisierten Werkstoffen bestätigt. Auch hier ist 2.4700 der beste Werkstoff und 2.4692 der schlechteste, weshalb für weitere Experimente nur noch 2.4700 und 2.4602, als Vergleichswerkstoff, eingesetzt werden.

Um als alternatives Fügeverfahren das Laserschweißen in Betracht zu ziehen, wurden lokale elektrochemische Messungen an verschiedenen Schweißnähten und deren Wärmeeinflusszonen gemacht. Letztere lassen keine Aussage über die Schweißparameter und den Werkstoff zu, wohingegen die Messungen auf den Nähten zeigten, dass bei der Wahl der Parameter beim Laserschweißen ein gewisser Spielraum herrscht.

Trotz graduell verbesserten Korrosionsverhaltens neu entwickelter Legierungen wie 2.4700 im Vergleich zu Hastelloy C-22 (2.4602) reicht die Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion nicht aus, um langzeitstabile mikroverfahrenstechnische Apparate herzustellen.

Verschiedene Beschichtungsverfahren (galvanisch, PVD, CVD, Sol-Gel) und Beschichtungsmaterialien (Gold, Tantal, Nano-Email) wurden erprobt. Die erfolgversprechendsten Ergebnisse lieferte eine mittels CVD am fertig diffusionsverschweißten Bauteil in Mikrokanälen mit großen Aspektverhältnissen abgeschiedene Tantalschicht: Die Schicht ist defektfrei, besitzt hervorragende Haftfestigkeit auf verschiedenen Substraten unabhängig von der Oberflächenrauheit und die Dicke ist in weiten Grenzen einstell- und vorhersagbar.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Ziele

Ziel des Forschungsprojektes war es, Grundlagen für eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit dünnwandiger, mikrostrukturierter Apparate zu schaffen. Um dieses Ziel zu erreichen, sollten die Korrosionsvorgänge in typischen Korrosionssystemen der Mikroverfahrenstechnik grundlegend charakterisiert werden. Hierzu sollte das elektrochemische Verhalten der für Schwefelsäureanwendungen besonders geeigneten hochlegierten Nickelbasislegierungen Nicrofer 5621 hMoW (2.4602, Hastelloy C-22) und Nicrofer 5923 hMo (2.4605, Alloy 59), sowie die beiden neu entwickelten hochlegierten Legierungen Nicrofer 3426 hMo (Alloy 31 plus) und Nicrofer 5821 hMoN (Alloy 2120) in verschiedenen Zuständen (Lieferzustand, wärmebehandelt, diffusionsgeschweißt, lasergeschweißt) durch verschiedene elektrochemische Messverfahren charakterisiert werden. Als Medium sollte 70%-ige Schwefelsäure bei einer Temperatur von 85°C verwendet, damit möglichst realitätsnahe Bedingungen simuliert werden.

Hinsichtlich möglicher Korrosionsschutzmaßnahmen sollten Schutzkonzepte aufgrund von ultradünnen Emailsichten auf Nanopartikelbasis, die direkt in die Kanäle geschweißter Teststrukturen appliziert werden, entwickelt und getestet werden. Am KIT sollten parallel dazu Untersuchungen zur Wirksamkeit des passiven anodischen Schutzes durch gesputterte Goldbeschichtung erfolgen. Zusätzlich sollten Tantalüberzüge und Emailsichten als Korrosionsschutzschichten verglichen werden. Alle Schichten sollten umfassend charakterisiert werden (Schichtstruktur, chemische Zusammensetzung, Korrosionsverhalten).

Ergebnisse

Vier verschiedene Nickelbasiswerkstoffe wurden hinsichtlich ihrer Eignung für den Bau mikroverfahrenstechnischer Apparate in Langzeit-Korrosionsexperimenten und mittels elektrochemischer Charakterisierungsmethoden untersucht und verglichen. Als Medium wurde 70%ige und konzentrierte Schwefelsäure bei Temperaturen von 85 und 100°C verwendet. Die Werkstoffe wurden auch im sensibilisierten Zustand untersucht. Auf Basis der Ergebnisse wurde die Werkstoffauswahl im Weiteren auf zwei Legierungen eingeschränkt.

Um als alternatives Fügeverfahren das Laserschweißen in Betracht zu ziehen, wurden lokale elektrochemische Messungen an verschiedenen Schweißnähten und deren Wärmeeinflusszonen durchgeführt. Letztere lassen nur begrenzt Rückschlüsse über die Schweißparameter und den Werkstoff zu, wohingegen die Messungen auf den Nähten zeigten, dass bei der Wahl der Parameter beim Laserschweißen ein gewisser Spielraum herrscht.

Verschiedene Beschichtungsverfahren (galvanisch, PVD, CVD, Sol-Gel) und Beschichtungsmaterialien (Gold, Tantal, Nano-Email) wurden erprobt. Die erfolgversprechendsten Ergebnisse lieferte eine mittels CVD am fertig diffusionsverschweißten Bauteil in Mikrokanälen mit großen Aspektverhältnissen mit homogener Dicke abgeschiedene Tantalschicht.

Nachfolgend werden die Ergebnisse im Einzelnen ausführlich dargestellt.

Gliederung:

1	Einleitung und Aufgabenstellung	- 5 -
2	Stand der Forschung, Lösungsansätze	- 6 -
2.1	Diffusionsschweißen als Fügeverfahren, Vorzüge und Problematik.....	- 6 -
2.2	Vorversuche am Karlsruher Institut für Technologie	- 7 -
2.3	Verfolgte Lösungsansätze.....	- 10 -
3	Experimentelles	- 11 -
3.1	Materialauswahl.....	- 11 -
3.2	Elektrochemische Untersuchungen	- 12 -
a)	Stromdichte Potential Messungen.....	- 12 -
b)	lokale Stromdichte Potential Messungen	- 14 -
3.3	Nasschemische Korrosionsversuche	- 16 -
3.4	Beschichtungen als Korrosionsschutz	- 17 -
a)	PVD-Goldüberzug	- 17 -
b)	PVD-Tantal-Überzug.....	- 18 -
c)	CVD-Tantal-Überzug	- 19 -
d)	Nano-Email-Überzüge	- 20 -
4	Ergebnisse und Diskussion	- 24 -
4.1	Elektrochemische Untersuchungen	- 24 -
a)	Stromdichte-Potential-Messungen	- 24 -
b)	lokale Stromdichte-Potential-Messungen	- 27 -
4.2	Nasschemische Korrosionsuntersuchungen	- 30 -
4.3	Beschichtungen als Korrosionsschutz	- 35 -
a)	Goldüberzüge	- 35 -
b)	Tantal-Überzüge.....	- 35 -
c)	Nano-Email-Überzüge.....	- 36 -
5	Zusammenfassung.....	- 38 -
6	Liste eigener Veröffentlichungen	- 38 -
7	Schutzrechte.....	- 38 -
8	Bezug zum Verwendungsnachweis	- 38 -
9	Förderhinweis.....	- 39 -
10	Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts	- 39 -
11	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	- 39 -
12	Nutzens für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen	- 40 -
13	Literaturverzeichnis.....	- 41 -

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Einsatz mikrostrukturierter Apparate für verfahrenstechnische Prozesse verspricht in vielen Anwendungen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie, der Lebensmitteltechnologie und bei der Herstellung chemischer Energieträger eine deutliche Steigerung der Energie- und Stoffeffizienz der Verfahren. Grundlage hierfür sind die ausgezeichneten Wärmeübertragungseigenschaften und die geringen Stofftransportwiderstände in Mikrostrukturapparaten, die durch hohe spezifische Wärmeübertragungsflächen und dünne Fluidschichten in den feinen Strömungskanälen erreicht werden. Diese Charakteristika führen in vielen Fällen dazu, dass chemische Reaktionen schneller und dennoch unter besser kontrollierten Bedingungen ablaufen, wodurch nicht nur die volumenspezifische Produktionsleistung sondern auch die Selektivität erhöht werden kann. Der Verzicht auf kostspielige und zum Teil aus Umweltschutzgründen problematische Lösungsmittel, der die Produktaufarbeitung vereinfacht, Kosten senkt und die Nachhaltigkeit der Verfahren erhöhen kann, oder der Übergang zu drastischeren Bedingungen (höhere Temperaturen und Drücke) sind weitere Beispiele, wie durch den Einsatz von Mikrostrukturapparaten Effizienzsteigerungen in chemischen Verfahren möglich werden. Die Mikroverfahrenstechnik ist somit eine der wesentlichen Schlüsseltechnologien zur „Intensivierung“ chemischer Prozesse [1]. Unter diesem wird das Bestreben nach deutlich höherer Stoff- und Energieeffizienz, flexiblerer Produktion und reduziertem finanziellen Risiko, auch durch Verkürzung der Entwicklungszeiten, zusammengefasst. Zu den letzten beiden Punkten trägt die Mikroverfahrenstechnik auch insoweit bei, als Mikrostrukturapparate in den meisten Fällen modular aufgebaut sind und dadurch flexible Produktionskonzepte und eine erleichterte Maßstabvergrößerung durch internes Parallelisieren der Strukturen ermöglichen. Sie besitzt daher insgesamt erhebliche Bedeutung für eine technologische Erneuerung der Verfahrenstechnik, die auch für die mittel- und langfristigen wirtschaftlichen Perspektiven innerhalb der genannten Industriezweige wichtig ist.

Ein Problemfeld ist die Korrosion, deren Beherrschung gerade für Mikrostrukturapparate aufgrund der geringen Materialstärken entscheidend ist. Während z.B. im konventionellen Chemieanlagenbau eine korrosionsbedingte Abtragsrate von unter 0,1 mm pro Jahr im Allgemeinen als unkritisch erachtet wird, kann diese für Mikrostrukturapparate mit einer typischen Wandstärke von 0,5-1 mm und darunter eine K.O.-Bedingung sein. Es steht somit außer Frage, dass für Mikrostrukturapparate andere Beständigkeitskriterien gelten müssen als für normale Chemieapparate.

Korrosionsphänomene im chemischen Anlagenbau halten seit je her interdisziplinäre Fragestellungen bereit, deren erfolgreiche Bearbeitung komplementäre Expertise auf den Gebieten Werkstoffwissenschaften, Apparatebau und chemische Prozesstechnik erfordert. Dies gilt für Korrosionsphänomene in Mikrostrukturapparaten in besonderer Weise, da hier zusätzlich spezielle Fertigungstechniken eingesetzt werden, deren Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Materialien und Apparate nur unzureichend verstanden bzw. nicht quantifiziert ist. Daher fehlt es an entsprechenden Handlungsempfehlungen für das Design und den Bau von Mikrostrukturapparaten für anspruchsvolle Anwendungen in chemischen Verfahren.

Ziel des Projektes war es daher, die Korrosion in Mikrostrukturapparaten bezüglich konzentrierter schwefelsauerer Lösung zu verbessern. Diese treten bei vielen schnellen Flüssigphasenreaktionen auf, die mit Hilfe der Mikroverfahrenstechnik entscheidend verbessert werden könnten. Deshalb werden für einige Anwendungen in diesem Bereich im Rahmen der programmorientierten Förderung

der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren Mikrostrukturreaktoren entwickelt. Die Lösung der Korrosionsproblematik für dieses Anwendungsgebiet ist entscheidend für die industrielle Umsetzung der Mikroverfahrenstechnik.

2 Stand der Forschung, Lösungsansätze

2.1 Diffusionsschweißen als Fügeverfahren, Vorzüge und Problematik

Oft erfolgt die Herstellung mikroverfahrenstechnischer Apparate für die chemische und verfahrenstechnische Industrie über mikrostrukturierte Bleche (Dicke 0,1-1 mm), welche mittels Diffusionsschweißen zu Multilagenstapeln verbunden und mit Anschlüssen versehen werden. Die Verbindung erfolgt unter Hochvakuum und ohne Bildung einer schmelzflüssigen Phase. Unter Aufbringung einer äußeren Kraft und bei ausreichend großen Kontaktbereichen der Fügepartner (abhängig von chemischer Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächenrauheit) führen hohe Temperaturen zur Diffusion von Atomen über die Fügeebene hinweg. Als Fügetemperatur arbeitet man mit dem 0,5- bis 0,8-fachen der Schmelztemperatur. In der Folge besitzen die Bauteile keine Fügezone und es ist keine lokale Wärmeeinflusszone wie bei anderen Schweißverfahren erkennbar. Der große Vorteil besteht in der vollflächigen Verbindung der Bleche, so dass ein hochvakuumdichter, monolithischer Körper mit extrem großer Druckfestigkeit vorliegt, bei dem verschiedene Fluidpassagen (z.B. Reaktions- und Kühlpassage) durch sehr dünne metallische Wände getrennt sind.

Für Mikroapparate kommen bisher verschiedene, sehr korrosionsbeständige Werkstoffe wie z. B. hochlegierte Edelstähle, Nickelbasislegierungen und Titan zum Einsatz. Neben Fügeproblemen aufgrund der stabilen Passivschichten dieser Werkstoffe wird durch das Diffusionsschweißen die Mikrostruktur der Werkstoffe gegenüber dem Lieferzustand massiv verändert. So erfolgt zum Beispiel aufgrund der Diffusionsprozesse ein erhebliches Kornwachstum (Abbildung 1).

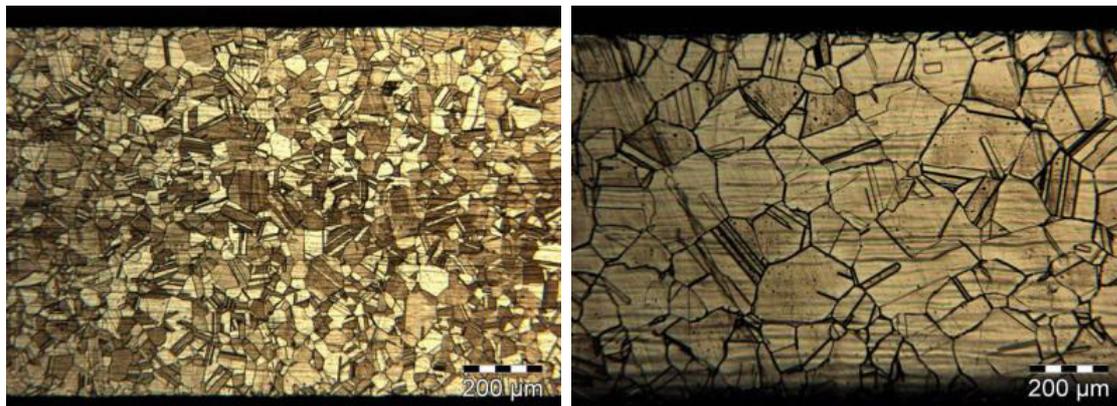


Abbildung 1: Vergleich der Mikrostruktur des Werkstoffes Hastelloy C-22 (Querschliff) im Lieferzustand (links) und nach dem Diffusionsschweißen bei 1100°C / 70 min (rechts)

In Werkstoffdatenblättern wird betont, dass zur Aufrechterhaltung der guten Korrosionsbeständigkeit verschiedener Nickelbasislegierungen Abkühlraten von 150 K min^{-1} eingehalten werden müssen [2], um die Ausscheidung unerwünschter Phasen und eine daraus resultierende Sensibilisierung zu vermeiden. Da der Diffusionsschweißprozess unter Hochvakuum stattfindet, ist die Abkühlrate hierbei jedoch deutlich geringer. Obwohl in der Vergangenheit umfangreiche Werkstoffentwicklungen, insbesondere an den Nickelbasislegierungen vom C-Typ erfolgten [3, 4], reichen die Verbesserungen nicht aus, um die Sensibilisierung beim Diffusionsschweißen zu verhindern.

Aufgrund der Atomfehlordnung ist die Korngrenzendiffusion bei tiefen und mittleren Temperaturen dominant [5]. Erst bei höheren Temperaturen wird aufgrund der zunehmenden Leerstellendichte und erleichterter Platzwechselforgänge im Kristallgitter die Volumendiffusion bestimmend. An Korngrenzen sammeln sich unerwünschte metallurgische Verunreinigungen an und es bilden sich Ausscheidungen.

Der Verunreinigungsgehalt kann je nach Erschmelzungsprozess als konstant angesehen werden. Daraus folgt, dass die Korngrenzschicht zwischen einzelnen Kristalliten umso dicker wird, je kleiner die Korngrenzfläche pro Werkstoffvolumen ist. Für die Ausscheidungsbildung verbrauchte Legierungselemente (vor allem Cr, Mo) werden bei hoher Temperatur aus dem Korninneren nachgeliefert bzw. es entstehen im Korn Gradienten, weshalb die Matrix verarmt und die Korrosionsbeständigkeit abnimmt.

Vergegenwärtigt man sich, dass die gute Korrosionsbeständigkeit der oben erwähnten Werkstoffe wesentlich auf der hohen Beständigkeit der Passivschicht beruht, deren Dicke nur wenige Nanometer beträgt, wird verständlich, dass Korngrenzen, Seigerungen und Einschlüsse Störstellen der Passivschicht darstellen.

Durch das Diffusionsschweißen werden Kornwachstum und die Entstehung dieser Ausscheidungen begünstigt. Die Folge ist ein zweiphasiges Gefüge, bei welchem in Kontakt mit flüssigen Medien Lokalelementbildung eintritt. Es kommt zu interkristalliner Korrosion, bei der bevorzugt die mit Ausscheidungen belegten Korngrenzen des Materials angegriffen werden, wobei das Flächenverhältnis zwischen Bereichen anodischer Auflösung und Kathodenflächen sehr ungünstig ist. Zudem verkürzt sich der für den Durchbruch zwischen Kühl- und Reaktionspassage zurückzulegende Korrosionsweg aufgrund der Grobkörnigkeit des Gefüges nach dem Schweißen. Breitere Korngrenzsäume verbessern den diffusionsgesteuerten Abtransport von Korrosionsprodukten und erleichtern den Zutritt unverbrauchten Korrosionsmediums. Zusätzlich können in Spalten oder Löchern pH-Wert-Verschiebungen auftreten, die die Korrosionsgeschwindigkeit weiter erhöhen. Tritt bei mikroverfahrenstechnischen Bauteilen interkristalline Korrosion auf, ist das baldige Bauteilversagen unvermeidbar.

2.2 Vorversuche am Karlsruher Institut für Technologie

In Zusammenarbeit mit einem namhaften Industrieunternehmen wurde ein mikrostrukturierter Produktionsreaktor aus der Nickelbasislegierung 2.4602 entwickelt und im industriellen Einsatz erprobt [6]. Bei der in dieser Anwendung betrachteten Reaktion wird konzentrierte Schwefelsäure (95-97%) aufgrund einer schnellen exothermen Reaktion unter Wasserabspaltung deutlich erhitzt. Das diffusionsgeschweißte Material zeigte nach längerer Versuchsdauer (> 1000 h) einen erheblichen interkristallinen Korrosionsangriff. Das gleiche Material im Lieferzustand wies hingegen einen erheblich geringeren und vor allem gleichmäßigen Korrosionsangriff auf (Abbildung 2).

Bauteile aus 2.4602 werden am IMVT mit 1100°C für 70 min diffusionsgeschweißt. Der Werkstoff neigt ausweislich des Datenblattes im Temperaturbereich von etwa 650-1000°C zur Bildung von Korngrenzenausscheidungen (Sensibilisierung). Abbildung 3 zeigt bezüglich der Anfälligkeit für die Sensibilisierung einen Vergleich verschiedener Entwicklungsstadien von Nickelbasislegierungen der Hastelloy-C-Reihe. Bei den Ausscheidungen handelt es sich typischerweise um chrom- und molybdänhaltige intermetallische Lavesphasen [7].

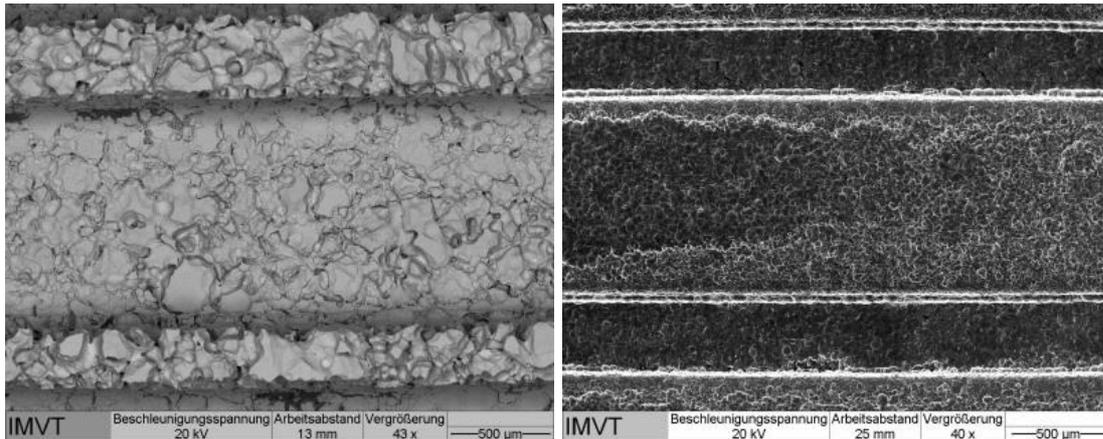


Abbildung 2: Korrosionsangriff von Hastelloy C-22 in 95-97% Schwefelsäure bei 100°C nach 1008 h:
links: diffusionsgeschweißt (1100°, C/70min) => interkristalliner Angriff, rechts: Lieferzustand => flächiger Angriff

Als optimale Lösungsglühtemperatur für 2.4602 werden 1121°C bzw. 1105-1135°C genannt [8, 9], wobei die Höhe der Temperatur über die Auflösungskinetik etwaiger Ausscheidungen sowie das auftretende Kornwachstum entscheidet. Der Diffusionsschweißprozess selbst findet somit in einem Temperaturbereich statt, in dem zunächst keine bevorzugte Ausscheidungsbildung zu erwarten ist. Die von den Lieferanten empfohlene Schnellabkühlung ist jedoch im Diffusionsschweißofen nicht durchführbar. Eine anschließende Lösungsglühung hätte weiteres Kornwachstum zur Folge. Abschrecken in Wasser erscheint bei größeren Bauteilen mit komplexer interner Struktur mit einer Vielzahl filigraner Kanäle aufgrund von Wärmespannungen bzw. Oxidationserscheinungen kaum gangbar.

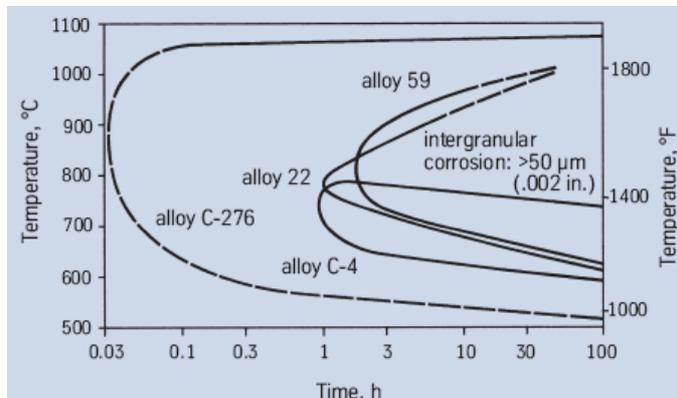


Abbildung 3: Sensibilisierungsdiagramm für einen interkristallinen Korrosionsangriff von 50 µm entsprechend ASTM G-28A

Zur Auswirkung der Diffusionsschweißtemperatur sowie der Abkühlgeschwindigkeit wurden erste Untersuchungen durchgeführt. Das Ergebnis belegt eindeutig, dass bei der Aufheizung und Haltedauer entstehende Ausscheidungen bei höherer Temperatur wieder aufgelöst werden können, eine langsame Abkühlung den Effekt jedoch wieder zunichtemacht (Abbildung 4).

Dies entspricht dem Kenntnisstand der Literatur [8]. Vorhandene Daten zur Sensibilisierung von Werkstoffen, wie in Abbildung 2 exemplarisch dargestellt, sind somit in der Mikroverfahrenstechnik für die Auslegung nur sehr begrenzt verwendbar. Dies hat auch mit den Bedingungen der in ASTM G28-festgelegten Bedingungen zu tun: Versuchsdauer legierungsabhängig nur 24 oder 120 h, festgelegtes Medium und Temperatur bis Erreichen einer interkristallinen Angriffstiefe von 50 µm.

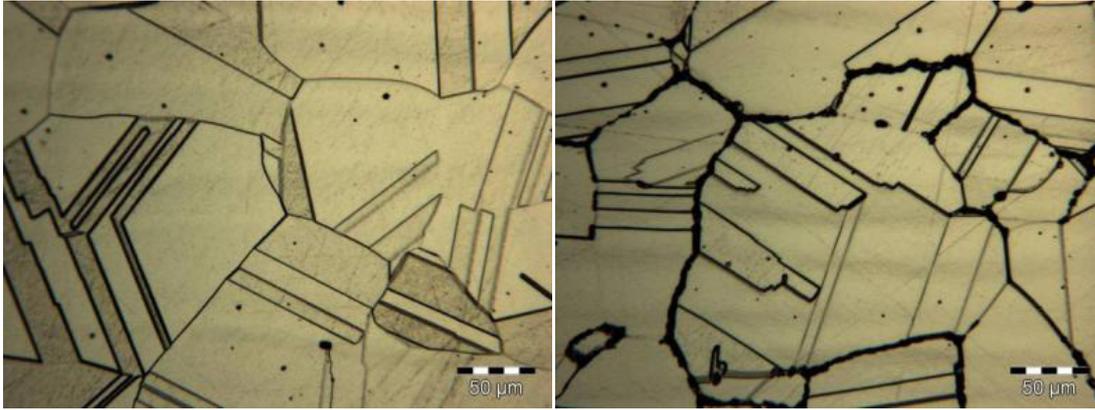


Abbildung 4: Gegenüberstellung der Sensibilisierung nach Diffusionsschweißen bei 1100°C/1h. Links: abgeschreckt in Wasser, rechts: Abkühlrate 3 K/min

Es lässt sich ableiten, dass die in der Mikroreaktionstechnik verwendeten Medien, die besonderen Bedingungen in Mikrostrukturen, wie auch der Fügeprozess entscheidenden Einfluss auf das Korrosionsverhalten der verwendeten Werkstoffe haben.

An passivierbaren Werkstoffen, bei denen die typischerweise auftretenden Lokalkorrosionsvorgänge mit dem Überschreiten eines kritischen Grenzpotentials verknüpft sind, ist als elektrochemische Korrosionsschutzmaßnahme u.a. der anodische Korrosionsschutz von Interesse, bei dem das Korrosionspotential im Passivbereich des Werkstoffes fixiert wird. Unterschieden werden hierbei aktive Verfahren durch Anlegen eines entsprechenden Potentials an das zu schützende Bauteil, wie z.B. für den Korrosionsschutz in Elektrolyseanlagen beschrieben [10, 11], und passive Verfahren durch legierungs- oder beschichtungstechnische Maßnahmen am Werkstoff. Als klassisches Beispiel für den passiven anodischen Korrosionsschutz durch Dotierung von Werkstoffen seien Pd-dotierte Titanlegierungen [12] genannt, in denen ein geringer Palladiumgehalt von typischerweise 0,2% zu einer Begünstigung der am reinen Titan gehemmten kathodischen Teilreaktion führt, die für das Aufbringen der kritischen Passivierungsstromdichte zur Deckschichtbildung erforderlich ist, wodurch sich das Potential in den Passivbereich verschiebt. Hierdurch wird eine Passivierung der Metalloberfläche erzwungen, die ohne diesen geringen Legierungszusatz spontan nicht ablaufen könnte (Abbildung 5).

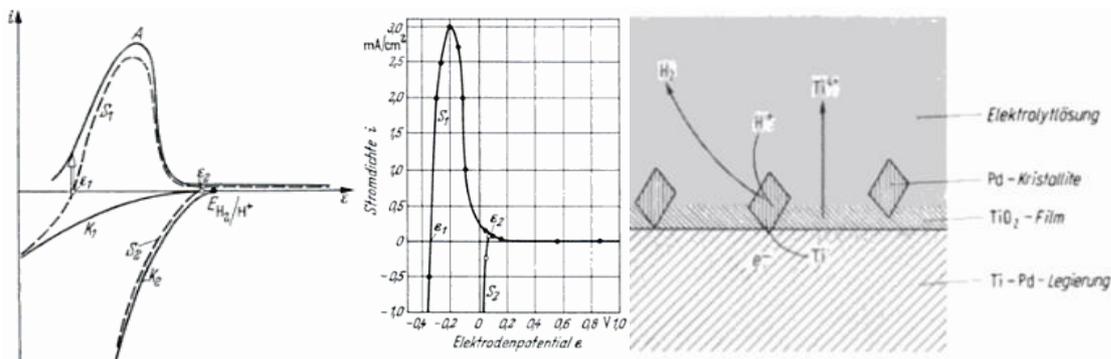


Abbildung 5: Links: A = anodische Titanauflösung, K1 = kathodische Wasserstoffabscheidung am Titan. S1 => Ruhepotential E_1 , bestimmt Geschwindigkeit der anodischen Titanauflösung. Dotierung mit Edelmetall verschiebt die kathodische Teilreaktion zu K2. S2 verschiebt Ruhepotential der Titanauflösung in den Passivbereich zu E_2 mit viel kleinerem Strom. Mitte: Summenstromkurven in 40% H_2SO_4 bei 50°C, S1: Reintitan im Vergleich zu Titanlegierung mit 1% Pt (S2). Rechts: Voraussetzung für anodischen Schutz ist metallischer Kontakt des Edelmetalls mit dem Grundmaterial. Vor Beschichtung muss Passivschicht entfernt werden [13].

Alternativ zur Einbringung in die Legierung lassen sich Edelmetallüberzüge prinzipiell durch galvanische Abscheidung oder Sputtern auf beliebigen Legierungen erzeugen. Von Werkstoffen, welche passivieren, muss dabei die Passivschicht durch Vorbehandlung entfernt werden um die Voraussetzungen für die notwendige elektrische Verbindung und gute Haftfestigkeit zu schaffen.

Im Rahmen der Beschaffung einer kombinierten PVD-/CVD-Beschichtungsanlage wurden als Korrosionsschutzschichten gesputterte Tantalüberzüge angefordert. Tantal weist in vielen Anwendungsbereichen eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit auf, kommt aber in der chemischen Verfahrenstechnik aufgrund des hohen Rohstoffpreises nur dann zur Anwendung, wenn andere Werkstofflösungen versagen. Die Firmen „Cometec“, jetzt „Mersen“ sowie „Tantaline“ stellen Apparate aus bzw. Beschichtungen mit diesem Material her [14, 15]. Eine Verwendung als Überzug auf einem preisgünstigeren Trägersubstrat wäre aus Kostengesichtspunkten vorzuziehen. Die Morphologie der Schichten verschiedener Anbieter war sehr ähnlich. Offenbar zeichnen sich im Grundwerkstoff liegende Korngrenzen aufgrund der geringen Schichtdicke ab. Bei Betrachtung mittels REM konnten keine offensichtlichen Fehlstellen festgestellt werden (Abbildung 6) obwohl bei PVD-Beschichtungen grundsätzlich nicht von einer defektfreien Schicht ausgegangen werden kann.

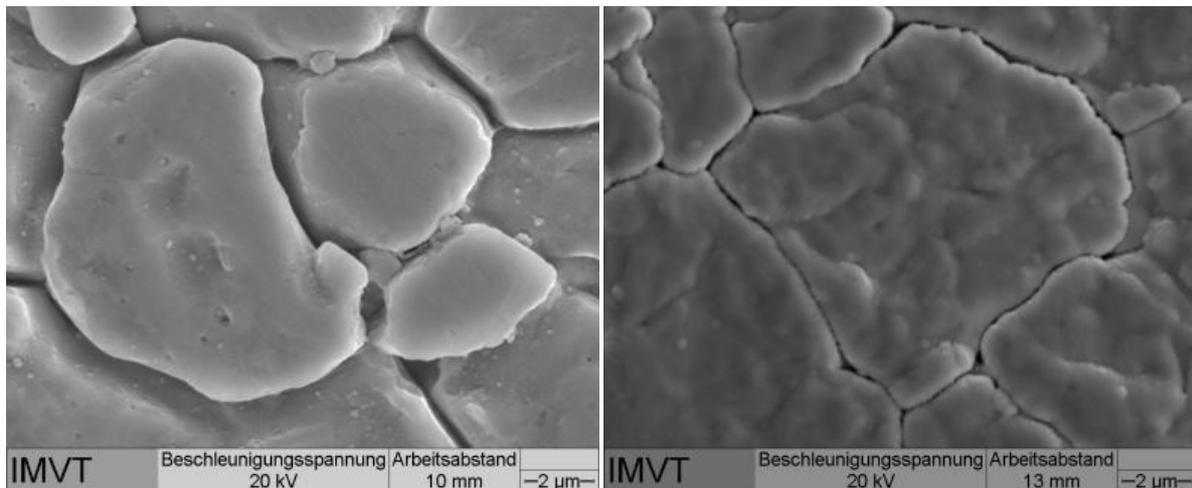


Abbildung 6: Durch zwei verschiedene Firmen gesputterte Tantalschichten im Neuzustand

Nach sechs Wochen in 95-97% Schwefelsäure bei 100°C zeigten sich teils lokale Defekte, deren Ursache jedoch im Rahmen der Vorarbeiten noch nicht näher untersucht werden konnte.

2.3 Verfolgte Lösungsansätze

In der Mikroverfahrenstechnik werden generell korrosionsbeständige metallische Werkstoffe verwendet, deren gute Beständigkeit auf der Passivierung der Oberfläche beruht. Deshalb wurde zunächst eine Auswahl an geeigneten Nickelbasis-Werkstoffen getroffen, die idealerweise den harschen korrosiven Bedingungen in Mikroreaktoren standhalten könnten. Allerdings kann es durch die Mikrozerspannung und die verwendete Fügetechnik zu verstärkten Korrosionserscheinungen in mikrostrukturierten Bauteilen kommen. Die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Einflussgrößen und den beobachteten Korrosionsphänomenen galt es detailliert zu untersuchen und zu quantifizieren.

ren, um basierend auf den Erkenntnissen mögliche Lösungsansätze zu entwickeln. Diese wurden anschließend unter praxisnahen Bedingungen erprobt.

Die Korrosion in Schwefelsäure ist sehr komplex. Abhängig von Konzentrations- und Temperaturvariationen treten enorme Änderungen auf. Zugleich ist eine Nachbildung der realen Bedingungen unter Laborbedingungen schwierig, da zum einen keine exakten Angaben zu Konzentrationen und Temperaturen unter Praxisbedingungen gemacht werden können (Wasserabspaltung und –verbrauch durch Folgereaktionen) und zum anderen sich die Zusammensetzung des Korrosionsmediums durch Nebenreaktionen entlang des Reaktionspfades ändert bzw. sich unter Laborbedingungen Neben- und Korrosionsprodukte in einem Kreislauf anreichern.

Aufgrund der großen Bedeutung für zahlreiche potenzielle Anwendungen der Mikroverfahrenstechnik wurde ausschließlich die Korrosion in Schwefelsäurelösungen im den Konzentrationen von 70% und 90-95 % bei 85°C und 100°C betrachtet. Zur Aufklärung der zugrundeliegenden elektrochemischen Vorgänge wurden u.a. Stromdichte-Potentialmessungen und Impedanzspektroskopie eingesetzt.

Im Folgenden wurden verschiedene Überlegungen bei der Entwicklung von Lösungsstrategien zur Erhöhung der Korrosionsresistenz der Bauteile verfolgt. So wurde mittels einer Vergoldung mittels PVD versucht, passiven anodischen Korrosionsschutz zu gewährleisten. Als Alternative wurde die Aufbringung von Deckschichten zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit getestet. Hierzu gibt es wiederum zwei Ansätze. Einerseits wurden Sol-Gel Email-Deckschichten auf Basis von Nanopartikeln untersucht. Diese können auch nachträglich in den fertigen, diffusionsgeschweißten Mikrokanälen aufgetragen werden. Andererseits könnte eine Tantalbeschichtung die Korrosion in den Bauteilen verringern oder unterbinden.

3 Experimentelles

3.1 Materialauswahl

Als Werkstoffe wurden hochlegierte Nickelbasis-Legierungen, mit hoher Korrosionsbeständigkeit gegen Schwefelsäure, betrachtet. Der Werkstoff 2.4602 (Hastelloy C-22, Nicrofer 5621 hMoW) wurde bereits für den Bau erster Test-Reaktoren verwendet und dient als Vergleichswerkstoff. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit drei weitere Ni-Basiswerkstoffe getestet werden: Der Werkstoff 2.4605 (Alloy 59, Nicrofer 5923 hMo), welcher sich in Kombination mit Schwefelsäure als korrosionsbeständig erweist, sowie die beiden neuentwickelten Werkstoffe 2.4692 (Alloy 31 plus, Nicrofer 3426 hMo) und 2.4700 (Alloy 2120, Nicrofer 5821 hMoN). Die Zusammensetzung dieser vier Legierungen ist in Tabelle 1, sowie spezielle Eigenschaften und Kennwerte der Legierungen aus Datenblättern und Analysezertifikaten in Tabelle 2 aufgeführt.

Alle Werkstoffe wurden nach EO/VD (Kombination aus Erschmelzung im Elektrolichtbogenofen und Vakuumentgasen) hergestellt und lagen im lösungsgeglühten Zustand vor. Die in Tabelle 2 mit Sternchen markierten Korngrößen wurden nach ASTM E112 bestimmt. Für diese Methode wurden die mean intercept-Werte angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Werkstoffe

Werkstoff-Nr.	Markenbezeichnung	Ni [%]	Fe [%]	Cr [%]	Mn [%]	Mo [%]	C [%]	Si [%]	Cu [%]
2.4602	Hastelloy C-22	59,20	2,20	21,40	0,19	13,50	0,002	0,023	-
2.4605	Alloy 59	60,46	0,70	22,60	0,19	15,40	0,003	0,020	0,01
2.4692	Alloy 31 plus	34,09	28,96	26,59	1,97	6,69	0,007	0,010	1,20
2.4700	Alloy 2120	59,40	0,40	20,80	0,20	-	0,010	0,050	<0,01

Fortsetzung Tabelle 1

Werkstoff-Nr.	N [%]	P [%]	S [%]	Al [%]	Co [%]	W [%]	V [%]	Ti [%]	rE [%]	Mg [%]
2.4602	-	0,007	0,002	-	0,10	2,90	0,13	-	-	-
2.4605	-	0,006	0,005	0,29	0,03	-	-	-	-	-
2.4692	0,22	0,013	<0,002	0,07	0,06	0,03	-	<0,01	0,005	0,006
2.4700	0,05 - 0,15	0,002	0,002	0,20	0,01	0,01	0,35	-	-	-

Tabelle 2: Eigenschaften und Kennwerte der Werkstoffe (bei Raumtemperatur)

Werkstoff-Nr.	Korngröße	R _{p0,2} (MPa)	R _{p1,0} (MPa)	R _m (MPa)	A ₅ (%)	HRBW	Lösungsglühtemperatur (°C)
2.4602	80-95,1*	344	385	725	66	88	1105-1135
2.4605	56,6*	403	447	763	61	95	1100-1180
2.4692	145	333	386	702	63	89	1120-1180
2.4700	71	439	509	870	63	95	

Die Werkstoffe lagen in Form von 5 bzw. 6 mm dicken Platten vor.

Aufgrund der Legierungsanteile an Chrom und Nickel ließen die ausgewählten Werkstoffe eine gute Korrosionsbeständigkeit in Schwefelsäure erwarten. Daneben besaßen alle Werkstoffe einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt, so dass die Bildung von Carbiden bei Wärmebehandlung gering sein sollte.

3.2 Elektrochemische Untersuchungen

a) Stromdichte Potential Messungen

Vor der elektrochemischen Charakterisierung wurden die Proben in 10 x 10 mm große Stücke zerteilt. Die Probenfläche A in der Halterung beträgt 1,96 mm².

Als Probenvorbehandlung wurden die Proben zunächst nass mit Schleifpapier drei verschiedener Körnungen geschliffen (P240, P400 und P100) und anschließend mit Ethanol entfettet. Abschließend wurden die Proben für t = 40 s mit U = -800 mV_{SHE} kathodisch polarisiert.

Zur Untersuchung der Korrosionseigenschaften wurden als erstes das Ruhepotential über einen Zeitraum von t = 120 min bestimmt und Stromdichte-Potential-Messungen der vier vorhandenen Werkstoffe mittels eines Potentiostaten (Voltalab PST 050) durchgeführt. Die Parameter für die Messungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Je zwei Messungen pro Werkstoff wurden zunächst bei Raumtempe-

ratur mit 70%-iger Schwefelsäure durchgeführt. Anschließend wurden bei realitätsnahen Bedingungen (70%-ige Schwefelsäure bei $T = 85^{\circ}\text{C}$), welche in Anlehnung an die Bedingungen in einem realen Mikroreaktor auftreten können, zwei weitere Messungen je Werkstoff gemacht.

Weiterhin wurden Messungen in 70%-iger Schwefelsäure bei $T = 85^{\circ}\text{C}$ an sensibilisierten Werkstoffen durchgeführt. Die Sensibilisierung der Werkstoffe erfolgte am IMVT des KIT für 4 h bei 1100°C in Vakuum. Dies entspricht den Diffusionsschweißbedingungen.

Tabelle 3: Parameter für die Stromdichte-Potential-Messungen

Messparameter	Wert
Messbereich	-200 mV _{SHE} bis +1500 mV _{SHE}
Maximaler Stromfluss	10 mA
Scanrate	0,1 mV s ⁻¹
Magnetrührer-Geschwindigkeit	100 U min ⁻¹
Thermostat-Temperatur	88°C (entspricht 85°C in Messzelle)
Kühler-Temperatur	9,9°C

Für die elektrochemischen Messungen wurde eine Doppelwandzelle mit einem Volumen von ca. 120 mL mit drei Elektroden verwendet (Abbildung 7). Als Gegenelektrode wurde ein Platinblech und als Referenz eine Hg/HgSO₄-Elektrode verwendet. Die Zelle und deren Inhalt wurden mittels eines extern angeschlossenen Thermostates auf die benötigte Temperatur geheizt. Zur Kontrolle dient ein Thermometer in der Elektrolytlösung. Zur Sicherheit wurde ein Dimroth-Kühler mit Kühlkreislauf auf die Zelle gesetzt, um evtl. auftretende Verdampfung des Elektrolyten als Kondensat zurück in die Zelle zu führen. Ein Magnetrührer auf niedriger Stufe sorgte für Konvektion und gleichmäßige Temperatur innerhalb der Zelle.

Die Probenhalterung ist in Abbildung 8 gezeigt. Die Probe wurde in die Halterung gelegt und diese verschraubt. Eine Gummidichtung sorgte dafür, dass die Halterung dicht blieb. Über eine Feder und einen Edelstahl-Gewindestab konnte die Probe außerhalb der Zelle elektrisch kontaktiert werden.

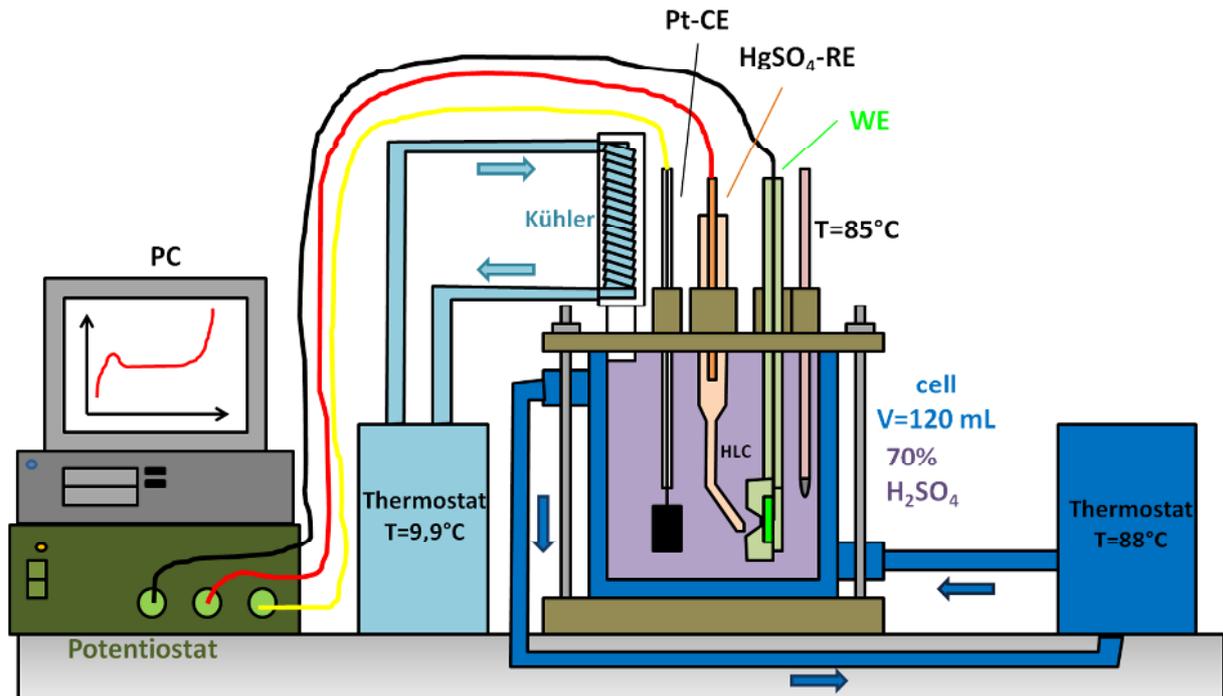


Abbildung 7: Elektrochemische Messzelle und Versuchsaufbau der Stromdichte-Potential-Messungen.

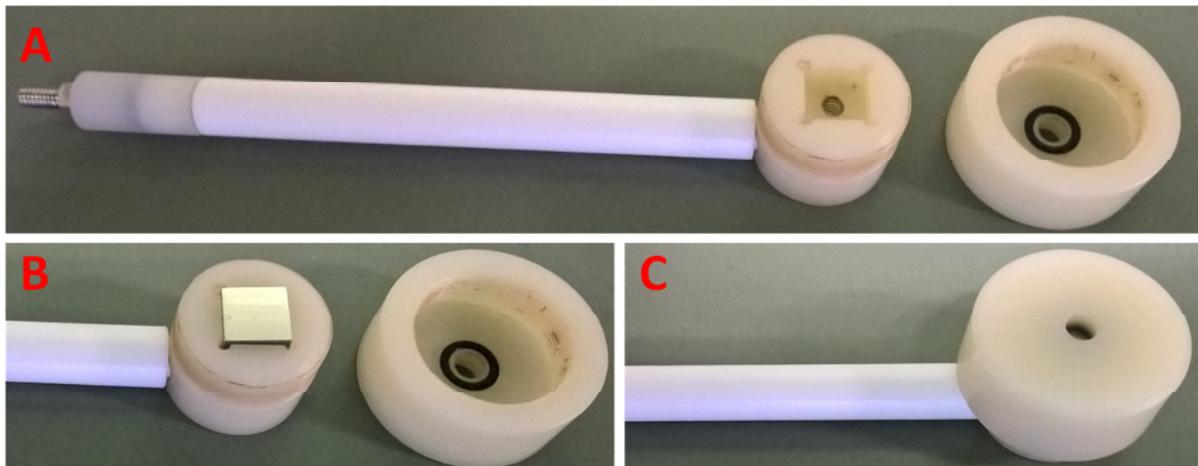


Abbildung 8: Probenhalterung für Stromdichte-Potential-Messungen. A: leere Halterung, offen; B: Probe in Halterung, offen; C: geschlossene Halterung, Probenfläche $A = 1,96 \text{ mm}^2$.

b) lokale Stromdichte Potential Messungen

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit von Schweißnähten, wurden lokale Stromdichte-Potential-Messungen an Schweißnähten und den Wärmeeinflusszonen der Schweißnähte durchgeführt. Für jeden Werkstoff lagen fünf Schweißnähte vor, die sich hinsichtlich ihrer Parameter beim Schweißen unterscheiden. Diese sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die effektive Fläche A der Probe beträgt für die lokalen Messungen $3,14 \text{ mm}^2$.

Um die Schweißnähte unverändert zu lassen, wurden die Proben nicht geschliffen, sondern nur mit Ethanol zur Entfettung vorbehandelt. Analog 3.1 a wurden auch hier zunächst 120 min das Ruhepotential und anschließend eine Stromdichte-Potential-Kurve aufgenommen. Alle Messparameter sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 4: Parameter beim Schweißen der Probeschweißnähte

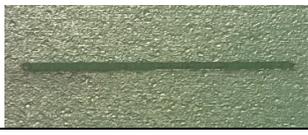
	Schweißnaht	Laser	P [W]	v [m min ⁻¹]	Fokusslage [mm]	f [Hz]	t [ms]
1		cw	2500	8,0	-1,0	-	-
2		cw	2500	1,0	+5,0	-	-
3		Puls	750	6,0	+1,0	1000	0,75
4		Puls	300	2,4	+1,0	400	0,75
5		Puls	120	0,2	+1,0	30	0,40

Tabelle 5: Parameter für die lokalen Stromdichte-Potential-Messungen

Messparameter	Wert
Messbereich	-100 mV (von OCP aus) bis max Stromfluss erreicht
Maximaler Stromfluss	1 mA
Scanrate	0,1 mV s ⁻¹
Pump-Geschwindigkeit	1,0 mL s ⁻¹
Thermostat-Temperatur	147°C (entspricht 85°C in Messzelle)

Für die lokalen elektrochemischen Messungen wurde eine andere, speziell für das Vorhaben designte Zelle verwendet (Abbildung 9). Hierbei handelt es sich um eine Aufsatzzelle mit einem Volumen von ca. 80 mL, wobei der Elektrolyt extern beheizt und mit Hilfe einer Kolbenpumpe (Ismatec Reglo-CPF Digital mit Ismatec RH1.CTC Pumpkopf) durch die Zelle gefördert wurde. Hierdurch wurde die Konvektion in der Zelle gewährleistet. Die Temperatur wurde mittels eines Thermometers in der Zelle überprüft.

Bei diesen Messungen wurden jeweils die beiden Werkstoffe 2.4700 (beste Korrosionswerte, siehe Abschnitt 4.1 a) und 2.4602 (als Vergleichswerkstoff) untersucht.

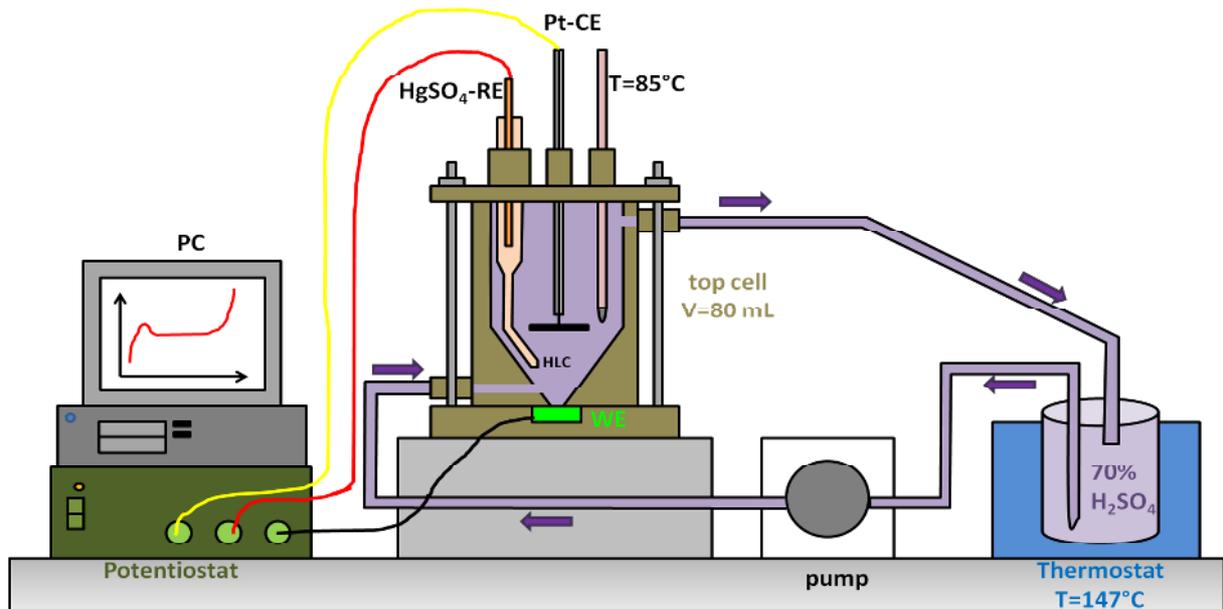


Abbildung 9: Elektrochemische Messzelle und Versuchsaufbau der lokalen Stromdichte-Potential-Messungen

3.3 Nasschemische Korrosionsversuche

Erste Korrosionsversuche wurden an Proben im Liefer- und im sensibilisierten Zustand durchgeführt. Aufgrund der speziellen Anforderungen in der Mikroverfahrenstechnik wurde eine sehr lange Versuchsdauer von 1000 h (sechs Wochen) gewählt. Dies vermindert den Probendurchsatz erheblich, ist für eine gesicherte Aussage der Korrosionsbeständigkeit für sehr kleine zulässige Abtragsraten jedoch unerlässlich.

Zu Vergleichszwecken mit vorliegenden Versuchen wurden erste Versuche in 95-97%iger Schwefelsäure durchgeführt. In Anlehnung an Einsatzbedingungen eines kommerziell genutzten mikroverfahrenstechnischen Apparates und aufgrund der deutlich größeren Korrosionsbeanspruchung in verdünnter Schwefelsäure wurden auch Versuche in 70%iger Schwefelsäure bei 85°C durchgeführt. Da allerdings sowohl Temperatur als auch Konzentration geändert wurden, können keine Rückschlüsse auf den separaten Einfluss beider Parameter gewonnen werden. Daher wurden die Versuchsbedingungen um 70%ige Schwefelsäure bei 100°C ergänzt.

Die Versuche wurden in Bechergläsern mit einer Füllmenge von ca. 500ml Säure durchgeführt. Probestücke aller Werkstoffe wurden mit einer Kantenlänge zwischen 25-30 mm mit einer Trennmaschine (ATM Brillant 250) zugeschnitten. Die Probestücke wurden senkrecht auf eine Brücke aus PTFE platziert, um eine möglichst große Angriffsfläche für das Medium zu bieten. Unter der PTFE-Brücke drehte sich ein Rührer mit 250 Umdrehungen min^{-1} . Die Bechergläser wurden mit PTFE-Stopfen mit Durchführung für ein glasummanteltes Thermoelement zur Temperaturregelung verschlossen.

Die Versuche wurden dreimal wöchentlich hinsichtlich stehender Probenposition und Verfärbung der Schwefelsäure kontrolliert. War die Grünfärbung der Schwefelsäure so stark, dass die Probe nicht mehr sichtbar war, wurde die Säure erneuert. Teilweise mussten die Proben dabei und nach Versuchsende von festhaftenden Belägen, wahrscheinlich Sulfaten, gereinigt werden. Dies könnte zu Verfälschungen der bestimmten Masseverluste führen.

Proben, die zuvor bei 1100°C und 4 h im Vakuum sensibilisiert worden waren, zeigten abhängig von Werkstoff, Schwefelsäurekonzentration und Temperatur einen unterschiedlich stark ausgeprägten Korrosionsangriff. Insofern und aufgrund der oben erwähnten teilweisen Belagbildung lassen sich aus der Angabe einer flächenbezogenen Abtragsrate keine tragfähigen Vergleiche oder eine Einteilung hinsichtlich vorteilhafterer Werkstoffe ableiten, weshalb darauf verzichtet wurde.

Vielmehr muss nach dem Diffusionsschweißen immer mit einer gewissen Sensibilisierung gerechnet werden, so dass es bei Auftreten interkristalliner Korrosion nur eine Frage des Zeitpunktes ist, wann ein mikroverfahrenstechnisches Bauteil aufgrund von Korrosion unbrauchbar wird.

3.4 Beschichtungen als Korrosionsschutz

a) PVD-Goldüberzug

Als erster Beschichtungsansatz wurde ein Wärmetauschermodul eines bereits im Einsatz befindlichen Mikroreaktors durch einen PVD-Prozess bei der Fa. Doduko in Pforzheim mit Gold beschichtet. Abbildung 10 zeigt die Stirnfläche des diffusionsgeschweißten, vergoldeten Moduls aus dem Werkstoff 2.4602. Unterschiede bestehen in dem beschichteten Werkstoff von Vorversuch und Bauteil (Edelstahl \leftrightarrow Hastelloy C-22) und der Beschichtungstechnologie (galvanisch \leftrightarrow PVD).

Neben der Unwägbarkeit, die deutlich stabilere Passivschicht von Hastelloy zu entfernen, musste eine Zwischenschicht zum Abbau der Eigenspannungen in der Schicht verwendet werden. Als Materialien standen Titan und Chrom zur Auswahl. Da Titan bei Kontakt mit Schwefelsäure nicht ausreichend korrosionsbeständig ist, fiel die Wahl auf Chrom, da dieses Metall auch in der Passivschicht des Hastelloys enthalten ist.

Als kritisch anzusehen ist die nur stirnseitige Beschichtung. In die Kanäle dringt der metallische Überzug nicht nennenswert ein. Sichtbar ist, dass nach acht Wochen Einsatzdauer ein Großteil der Vergoldung abgelöst ist. Offenbar war die Haftfestigkeit der Beschichtung nicht ausreichend. Ob dies Eigenspannungen, Schichtunterwanderung oder mangelhafter Schichthaftung aufgrund ungenügender Entfernung der Passivschicht zuzuschreiben ist, konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden.

Eine PVD-Beschichtung von Hastelloy C-22 scheint aus diesen Gründen nicht zielführend zu sein.

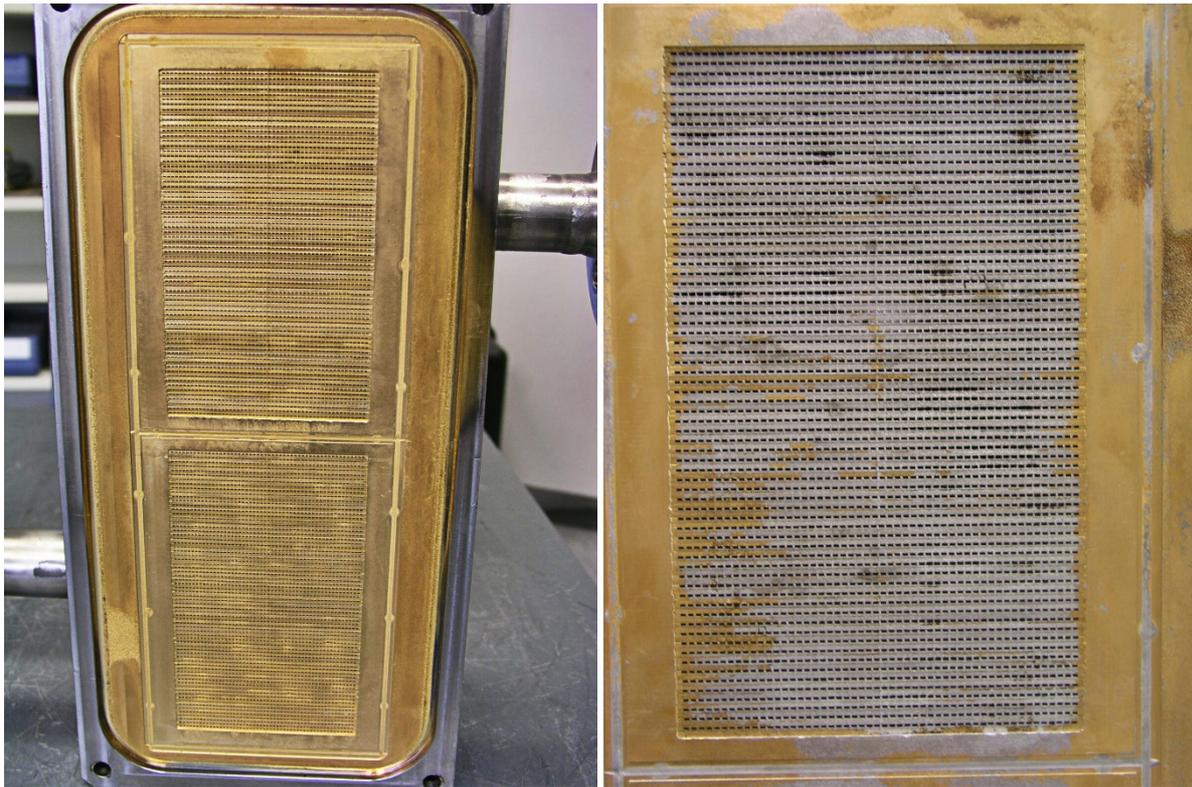


Abbildung 10: Links: PVD-goldbeschichtetes Bauteil aus 2.4602 nach der Beschichtung. Rechts: Detailansicht nach einer Einsatzdauer von acht Wochen (Versagen durch Passagendurchbruch)

b) PVD-Tantal-Überzug

Mit der PVD-/CVD-Anlage am IMVT wurden exemplarische Tantalüberzüge hergestellt. Mikrokanäle wurden durch Ätzen in Blechen (1.4301) erzeugt. Zwischenschichten wurden nicht verwendet. Die Schichtdicke betrug nach 1 h Beschichtungsdauer ca. 3 μm . Es zeigte sich, dass die Tantalschichten auf den glatten Rückseiten der Bleche aufgrund von Eigenspannungen keine ausreichende Haftfestigkeit hatten. Daher wurden Proben nochmals zum Ätzen geschickt, um ohne Maskierung auch die Rückseiten aufzurauen. Abbildung 11 zeigt verschiedene Stellen der Schicht, wobei Wachstumsnähte und Pinholes auffallen und sich Korngrenzen des darunter liegenden Materials abzeichnen scheinen. Es ist visuell nicht ersichtlich, ob die Schichten dicht sind. Korrosionsversuche in 70% Schwefelsäure bei 100°C für sechs Wochen führten nicht zu Schichtdurchbrüchen.

Die PVD-Tantal-Beschichtung wurde nicht weiter verfolgt, da die Beschichtung sehr zeitaufwendig ist (beidseitig!), das Fügen einzelner Bleche mittels Laserschweißen weder eine vollflächige Verbindung zur Erzeugung hochdruckfester Bauteile ermöglicht, noch die Bildung spröder Phasen von Tantal mit Eisen, Chrom und Nickel ausreichend untersucht ist. Ferner wurde das Beschichtungsergebnis, extrapoliert auf eine industrielle Anwendung, als nicht überzeugend hinsichtlich gleichbleibender Beschichtungsergebnisse eingeschätzt und schließlich später mittels CVD-Tantal-Beschichtung fertig diffusionsgeschweißter Bauteile ein eleganteres und günstigeres Beschichtungsverfahren identifiziert.

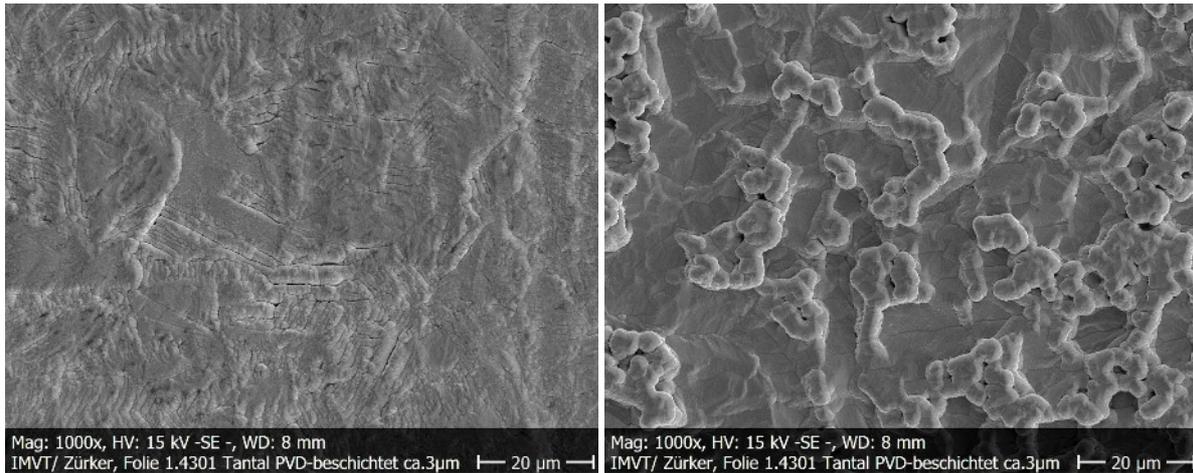


Abbildung 11: Oberflächen von PVD-Tantalüberzug an verschiedenen Substratstellen

c) CVD-Tantal-Überzug

Mit der Fa. Tantaline wurde ein Unternehmen gefunden, welches sich auf die Beschichtung von Apparaten mit Tantal für die chemische Industrie spezialisiert hat. Der Prozess beruht auf der Zersetzung von Tantalchlorid und läuft bei ca. 800°C ab. Auch Innenkonturen mit großen Aspektverhältnissen sind beschichtbar. Bekannt ist, dass Tantal mit Edelstahloberflächen dabei eine stoffschlüssige Verbindung eingeht (Abbildung 12). Offenbar ist die Prozesstemperatur und -zeit so gewählt, dass sich nur sehr dünne Schichten intermetallischer Phasen ausbilden, die nicht zu Versprödung und Abplatzen der eigentlichen Tantalschicht führen. Aber auch andere Werkstoffe, die keine Verbindungen mit Tantal bilden, wie Kupfer, lassen sich haftfest beschichten. Die Überzugsdicke liegt zwischen 10-50 µm und wird vor allem sehr gleichmäßig auch in sehr langen Mikrokanälen abgeschieden.

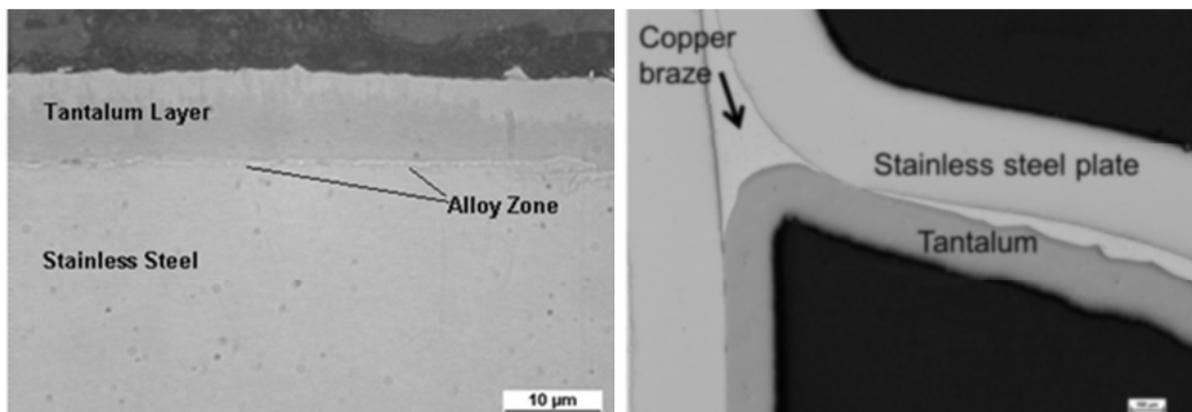


Abbildung 12: Abbildungstreue und Haftung der CVD-Tantalschicht auf verschiedenen Werkstoffen nach [16].

Für Korrosionsversuche wurden neben ebenen Blechen aus 1.4301 mit geätzten Kanalstrukturen auch drei diffusionsgeschweißte Proben mit 100 mm langen gefrästen Mikrokanälen mit CVD tantalbeschichtet (Abbildung 13).

Es zeigt sich, dass die Tantalschicht ein whiskerartiges Wachstum aufweist. Aufgrund der Schichtdicke > 10 µm überwachsen Defekte zuverlässig und selbst kleinste Hohlräume werden beschichtet (Abbildung 14, rechts). Ungeklärt sind bzw. Anlass für weitere Untersuchungen bieten die Auswirkungen der zerklüfteten Oberfläche auf Druckverluste und Foulingverhalten in Mikrokanälen.

Diese Proben enthielten drei Kanäle mit Querschnitten 1 x 0,5 mm und zwei Kanäle mit einem Querschnitt von 2 x 0,5 mm. Neben 2.4602 und 2.4700 wurde auch eine diffusionsgeschweißte Probe aus 1.4301 beschichtet. Haftungsprobleme aufgrund der geringen Oberflächenrauheit traten nicht auf.

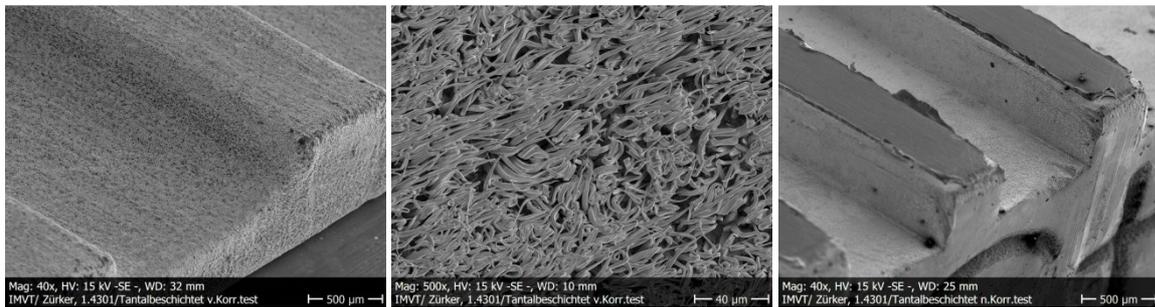


Abbildung 13: Links: Überblick über eine Bauteiloberfläche mit CVD-Tantalüberzug. Mitte: Detail der Oberflächenstruktur. Rechts: Nach Korrosionsexperiment geöffneter Mikrokanal mit 1x0,5 mm Querschnitt, Länge 100mm.

Abbildung 14 zeigt die gleichmäßige Schichtdicke der mittels CVD abgeschiedenen Tantalschicht im Mikrokanal. Entgegen der Erwartung konnte keine Änderung der Schichtdicke über die Probenlänge festgestellt werden. Offenbar ist die Verarmung des Prozessgases an Tantal über die Kanallänge trotz des kleinen Querschnitts und des großen Aspektverhältnisses unkritisch.

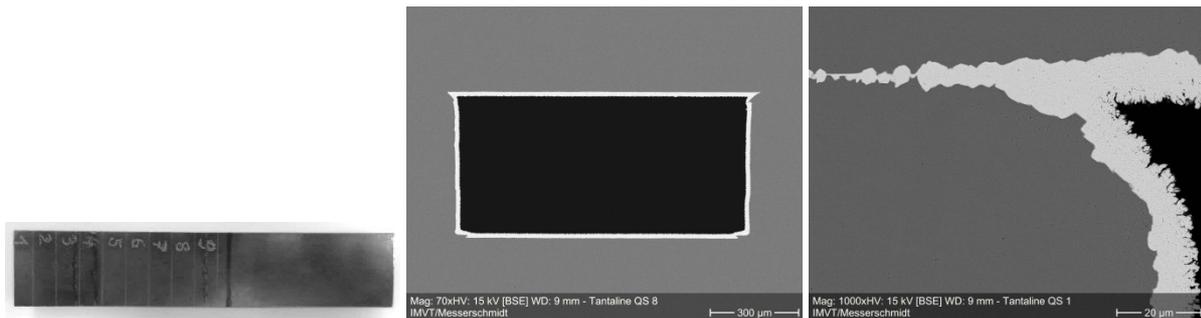


Abbildung 14: Links: Probe mit Mikrokanälen vor dem Trennen. Mitte: Querschnitt einer CVD-Tantalschicht im Mikrokanal. Rechts: Detail zum Füllvermögen problematischer Anbindungsstellen

Sowohl an den ebenen Blechen als auch an der nach dem Diffusionsschweißen mittels CVD mit Tantal beschichteten Probe aus 1.4301 mit Mikrokanälen zeigten sich nach sechs Wochen Korrosionsexperimenten in 70% Schwefelsäure bei 100°C im Becherglas bzw. bei 85°C im Durchflussteststand keinerlei Verfärbung der Säure, Masseverlust oder Schichtdurchbruch (Abbildung 13).

Dies ist als Nachweis zu sehen, dass die CVD-Tantalschicht zuverlässige Korrosionsbeständigkeit mikroverfahrenstechnischer Apparate gewährleistet. Als Folge könnten deutlich preisgünstigere Werkstoffe wie Edelstähle gewählt werden, die sich auch mittels Ätzen als alternatives Strukturierungsverfahren im Vergleich zur aufwändigeren mikromechanischen Strukturierung bearbeiten lassen.

d) Nano-Email-Überzüge

Ausgangssubstanzen für die Herstellung der Sole

Nano-Email-Überzüge können die unterschiedlichsten Metalle in ihrem Netzwerk enthalten. In Tabelle 6 sind die Metallkationen und deren Eigenschaften auf die Sol-Gel- und Email-Struktur aufgelistet.

Tabelle 6: Eigenschaften einzelner Metall-Kationen und deren Eigenschaften auf Sol-Gele und die Email-Sturktur

Metallkation	Eigenschaften
Si	↗ thermische Ausdehnung, Härte, ↗ Schmelztemperatur
B	Fließmittel, ↗ Schmelztemperatur, ↘ thermische Ausdehnung
Al	Netzwerkverstärker, ↘ thermische Ausdehnung
Li / Na / K	↗ thermische Ausdehnung, ↘ Solviskosität, Verhältnis untereinander muss angepasst sein
Ca	Härte
Co	Verhindert zu frühe Gelierung
Ti	Säure-Resistenz
Zr	Bessere Vernetzung mit Metall-Oberfläche, ↘ thermische Ausdehnung

Für die Herstellung der Sole und als Matrixkomponenten wurden als Ausgangsmaterialien die Alkoholate der verschiedenen Metallkationen eingesetzt. In Tabelle 7: Übersicht über die verwendeten Emailkomponenten werden die Verbindungen für die jeweiligen Emailkomponenten angegeben

Tabelle 7: Übersicht über die verwendeten Emailkomponenten

Metallkation	Verbindung	Hersteller
Si	Tetraethoxysilan (TEOS) & Methyltriethoxysilan (MTESO)	ABCR GmbH
B	Triethylborat (B(OEt) ₃)	Fluka
Zr	Zirkonium(IV).Propoxid (70%ig in n-Propanol) (Zr(OProp) ₄)	Sigma Aldrich
Li	Lithiumethoxid (10%ig in Ethanol) (LiOEt)	Arcos Organics

Als Aluminiumprecursor dient ein wässriges Al-Sol, welches analog zu Yoldas unter Verwendung des festen Aluminiummethylats hergestellt wurde. Dieses Sol besitzt einen Feststoffgehalt von 2,875%. Bei Zugabe eines der Emailzusammensetzung entsprechenden Al-Gehaltes wird dem Sol nun eine bestimmte Menge Wasser zugesetzt. Da das Al-Sol mit Hilfe von Salpetersäure peptisiert worden ist, wird dem Beschichtungssol gleichzeitig eine geringe Säuremenge als Katalysator zugeführt.

Komponenten, die nur zu einem sehr geringen Anteil im Endprodukt vorhanden sind (z.B. Co, Erdalkali (Ca, Mg, Ba)) werden in Form von Salzen (Nitraten) in das Sol eingebracht.

Als Lösungsmittel wurde Ethanol verwendet. Als reaktive Komponente für die Hydrolyse dient das Wasser aus dem Al-Sol. Als Katalysator für die Hydrolyse-Reaktion wurde Salpetersäure (auch aus dem Al-Sol) eingesetzt. Salpetersäure hat den Vorteil, dass sie keine Fremdionen in die Schicht mit einbringt, da sie sich bei der thermischen Behandlung in gasförmige Produkte zersetzt.

Herstellung der Sole und Beschichtung der Proben

Um die Haftung auf den beiden Grundmaterialien 2.4602 & 2.4700 zu testen wurden verschiedene Sole unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Alle Sole wurden mit den folgenden Eigenschaften angesetzt:

- 0,015 mol Si (0,005 mol TEOS + 0,010 mol MTEOS) als Ausgangsverbindung
- Verhältnis Ethanol : Alkoxide = 7 : 1
- Verhältnis Wasser : Si-Alkoxid = 4 : 1.

Als erstes wurden TEOS und MTEOS in vorgelegtes Ethanol eingewogen und anschließend das Al-Sol hinzugegeben. In ein zweites Becherglas wurde $B(OEt)_3$ zu Ethanol gegeben. Beide Lösungen wurden für ein bis zwei Stunden gerührt. Dann wurden die Lösungen gemischt und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde Das $Zr(OProp)_4$ hinzugegeben und erneut drei Stunden verrührt. Nun wurden die Salze hinzugefügt und so lange verrührt bis sie vollständig gelöst waren. Zum Schluss wurden die Alkalikomponenten (LiOEt, KOEt, NaOEt) zugegeben, da sie zu einem relativ schnellen Gelieren des Sols führen.

Während das Sol noch für ca. 30 min weiter rührt, wurden die Proben (Abmessung 15x45 mm) gründlich mit Aceton und Ethanol entfettet. Eine weitere Probenvorbehandlung wurde hier nicht vorgenommen, da die Emailschiicht letztendlich in den fertigen Mikrokanälen aufgebracht werden soll und z.B. ein Schleifen der Oberfläche in den Mikrokanälen nicht möglich ist. Die entfetteten Proben wurden mit einem Pinsel oder durch Eintauchen in die Sol-Gel-Lösung beschichtet und anschließend über Nacht abgedeckt trocknen gelassen.

Sinterung und Haftung der Schichten

Zur Verdichtung der Schicht wurden die beschichteten Proben nun einem Sinterungsprozess unterzogen. Dazu wurden die Proben zunächst in einem Ofen mit 5 K/min aufgeheizt bis eine Temperatur von 350 °C erreicht war. Die Emaille-Schichten wurden dann für 3 Stunden bei dieser Temperatur gesintert. Das Abkühlen erfolgt nach Ofencharakteristik: Nach weiteren ca. 4 Stunden waren die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt.

Abschließend wurden die Haftung der Schichten durch einen Luftstrom und kratzen mit dem Finger oder Spatel getestet.

Zusammensetzung der getesteten Sole

Da der thermische Ausdehnungskoeffizient der beiden Werkstoffe 2.4602 ($13,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) und 2.4700 ($14,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) ähnlich dem der Email-Schutzschicht sein sollte, wurden zunächst 8 verschiedene Sole (Sol #1-1 bis #8-1) mit theoretischem Ausdehnungskoeffizienten [19], berechnet nach Appen, im Bereich von $10 - 18 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ hergestellt. Da die Gelierung hier sehr schnell voran schritt, und das Gel bereits nach wenigen Minuten nach Zugabe der Erdalkalikomponenten komplett geliert war, wurde dieser Ansatz mit verringerter Menge an Erdalkalitionen wiederholt (Sol #1-2 bis Sol #8-2). Da die Haftung allgemein sehr schlecht war, wurden 16 neue Ansätze (Sol #9 bis Sol #24) mit einer Zirkonium-Komponente zur besseren Vernetzung gewählt. Unterschiedliche Kombinationen der Erdalkali-

Komponenten, sowie unterschiedliche Zugaben von Ba-, Co-, Ca- und Sr-Salzen variieren deren Zusammensetzung.

Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Sole ist in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Zusammensetzung der hergestellten Sole für die Beschichtung von 2.4602 und 2.4700, sowie deren theoretischer thermischer Ausdehnungskoeffizient berechnet nach Appen [19]

Sol #	Zusammensetzung [mol%]											th. Ausdehnungskoeffizient [10^{-6} K^{-1}]	
	Si	B	Al	Zr	Li	Na	K	Ba	Co	Ca	Sr		
1	1	39,0	7,2	0,2	-	41,4	7,5	1,7	0,3	0,5	1,9	0,4	16,38
	2	66,4	12,1	0,4	-	11,3	1,9	2,8	0,5	0,9	3,5	0,6	8,01
2	1	46,0	1,5	0,2	-	37,3	8,7	1,4	-	0,8	4,1	-	16,23
	2	74,7	2,9	0,4	-	10,3	1,4	2,3	-	1,0	7,1	-	8,46
3	1	32,4	5,8	0,2	-	61,3	-	-	0,2	-	-	-	17,54
	2	69,1	12,8	0,4	-	17,0	-	-	0,6	-	-	-	6,98
4	1	42,9	7,9	0,3	-	45,1	3,8	-	-	-	-	-	11,94
	2	71,6	13,5	0,5	-	12,7	1,8	-	-	-	-	-	5,55
5	1	56,0	10,3	0,4	-	26,2	3,6	3,5	-	-	-	-	10,24
	2	70,2	13,3	0,4	-	8,8	2,1	5,2	-	-	-	-	7,32
6	1	43,7	7,7	0,3	-	46,7	-	1,5	-	-	-	-	11,53
	2	70,6	12,7	0,4	-	14,2	-	2,1	-	-	-	-	6,14
7	1	33,2	6,2	0,2	-	59,9	-	-	-	0,4	-	-	13,03
	2	70,4	12,9	0,5	-	15,2	-	-	-	1,0	-	-	5,47
8	1	35,3	6,7	0,2	-	56,4	-	-	0,2	0,4	0,7	-	12,57
	2	70,9	13,6	0,4	-	11,9	-	-	0,5	1,0	1,7	-	5,10
9		63,0	11,6	0,4	8,7	16,3	-	-	-	-	-	-	6,98
10		62,6	11,6	0,4	6,8	15,9	2,6	-	-	-	-	-	7,59
11		61,6	11,4	0,4	6,3	15,6	2,4	2,3	-	-	-	-	8,35
12		63,7	11,7	0,4	5,8	17,5	-	-	0,9	-	-	-	6,94
13		62,9	12,7	0,4	6,3	16,8	-	-	-	0,9	-	-	6,73
14		63,5	11,7	0,4	7,0	15,8	-	-	0,7	0,9	-	-	6,80
15		61,2	11,6	0,4	6,1	17,3	-	-	-	-	2,9	-	7,05
16		60,6	12,7	0,4	5,6	16,9	-	-	-	0,8	3,0	-	6,92
17		62,8	11,6	0,4	6,1	15,3	-	-	0,5	-	3,2	-	6,85
18		61,2	11,6	0,4	5,7	16,7	-	-	0,4	0,8	3,1	-	7,02
19		63,1	11,6	0,4	6,4	16,8	-	-	-	-	-	1,6	6,97
20		63,1	12,5	0,4	7,4	15,6	-	-	0,4	-	-	0,6	6,81
21		60,7	10,6	0,4	6,5	14,6	-	-	-	6,5	-	0,6	6,51
22		61,9	12,0	0,4	6,3	17,1	-	-	0,5	0,9	-	0,9	6,99
23		60,7	11,6	0,4	5,8	16,8	-	-	0,6	-	3,3	0,8	7,01
24		61,8	11,4	0,4	6,1	15,3	-	-	0,5	0,8	3,0	0,7	6,87

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Elektrochemische Untersuchungen

a) Stromdichte-Potential-Messungen

Messungen bei Raumtemperatur im Lieferzustand

Die Messungen bei Raumtemperatur zeigten, dass für alle vier Werkstoffe das Ruhepotential U_0 bei ca. 350 bis 450 mV_{SHE} zu finden ist (siehe Tabelle 9). Die Ruhepotentiale lagen somit alle im Passivbereich. Weiterhin war ein fast identischer Verlauf der Stromdichte-Potentialkurven zu beobachten. Nach sofortiger Passivierung der Ni-Werkstoffe folgte ein ausgedehnter Passiv-Bereich. Erst bei einem hohen Potential von ca. 1400 mV_{SHE} erfolgte der Übergang in einen transpassiven Zustand und anodische Metallauflösung fand statt (siehe Abbildung 15). Das zeigt, dass die Metalle über einen großen Potential-Bereich bei Raumtemperatur und 70%-iger Schwefelsäure korrosionsbeständig sind.

Tabelle 9: Ruhepotentiale U_0 bei Raumtemperatur

Werkstoff	2.4602	2.4605	2.4692	2.4700
U_0 [mV _{SHE}]	451	371	422	427

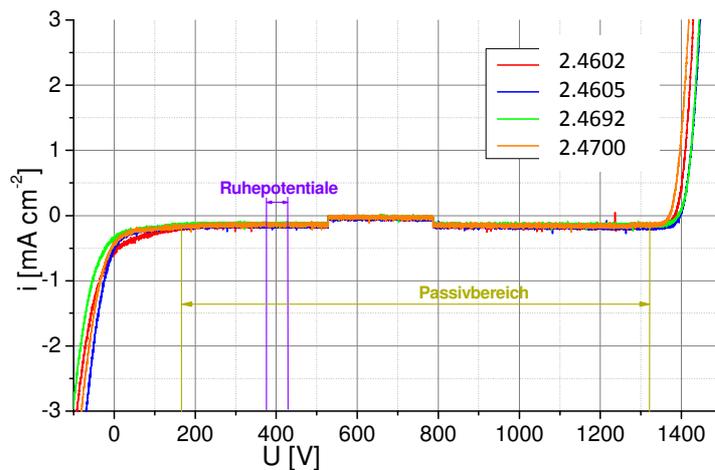


Abbildung 15: Stromdichte-Potential-Kurven der vier Ni-Legierungen in 70%iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur mit Passivbereich und Bereich der Ruhepotentiale

Messungen bei $t = 85^\circ\text{C}$ im Lieferzustand

Die Messungen bei $T = 85^\circ\text{C}$ zeigten ein unterschiedliches Korrosionsverhalten der vier Werkstoffe. Abbildung 16 zeigt die Stromdichte-Potential-Kurven für alle vier Werkstoffe im Vergleich.

Das Ruhepotential U_0 , sowie die aus den Tafel-Auftragungen erhaltenen Korrosionsströme i_{korr} und die daraus berechneten Abtragsraten W in Mikrometer pro Jahr ($\mu\text{m a}^{-1}$) sind in Tabelle 10 für alle Messungen zusammengefasst.

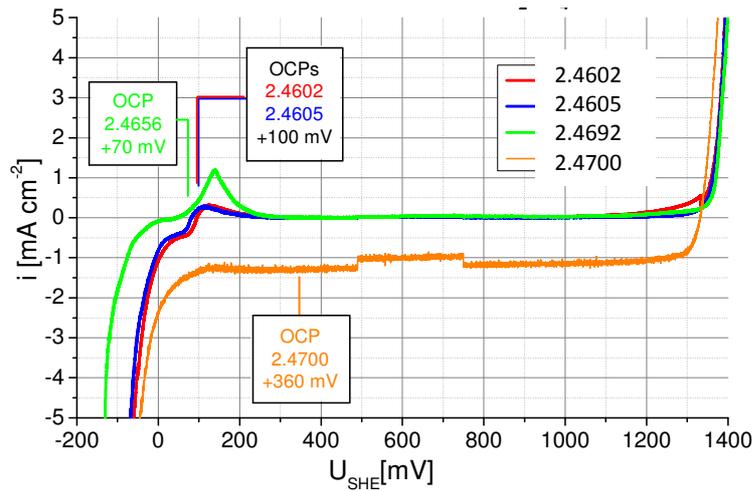


Abbildung 16: Stromdichte-Potential-Kurven der vier Ni-Legierungen bei 85°C in 70%iger Schwefelsäure inklusive Lage der Ruhepotentiale

Tabelle 10: Ruhepotential U_0 und Korrosionsstrom i_{korr} sowie Abtragsraten W in $\mu\text{m/a}$, errechnet aus der Tafel-Auftragung der gemessenen Stromdichte-Potential-Kurven

Werkstoff	U_0 [mV _{S-HE}]	i_{korr} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	W [$\mu\text{m a}^{-1}$]
2.4602	94	24,9	231
2.4605	101	19,7	181
2.4692	68	73,6	667
2.4700	357	Durchbruch erst im Transpassivbereich	

Die Ruhepotentiale der Werkstoffe sind alle unterschiedlich, was auf unterschiedliches elektrochemisches Verhalten schließen lässt.

Die drei Werkstoffe 2.4602, 2.4605 und 2.4692 durchliefen einen aktiven Bereich, in dem Metallauf- lösung stattfindet, bevor sie eine Passivierung eingehen. Die weitere Auflösung erfolgte dann ab et- wa 1,4 V im Transpassiv-Bereich. Der Werkstoff 2.4692 zeigte mit ca. $670 \mu\text{m a}^{-1}$ die höchsten Ab- tragsraten und ist für den geplanten Einsatz als Material für Mikroreaktoren ungeeignet. Der Werk- stoff 2.4605, sowie der Vergleichswerkstoff 2.4602 zeigten geringe Abtragsraten von etwa 180 – 230 $\mu\text{m a}^{-1}$.

Das beste elektrochemische Verhalten zeigte der Werkstoff 2.4700. Das Ruhepotential liegt innerhalb des Passivbereiches. Hier erfolgte der Durchbruch erst im Transpassivbereich. Erst bei hohen Pot- entialen von ca. 1,4 V erfolgte die Metallauflösung. Dies weist auf ein passives Verhalten des Werkstoffs hin.

Aufgrund der hohen Abtragsrate für 2.4692 wird dieser Werkstoff als ungenügend für die geplante Anwendung befunden, somit nicht weiter betrachtet und für weitere Messungen außer Acht gelassen.

Messungen bei T = 85°C im sensibilisierten Zustand

Die elektrochemischen Messungen an den sensibilisierten Proben zeigten ein ähnliches Verhalten, wie die geschliffenen Materialien im Lieferzustand. Die Stromdichte-Potential-Kurven sind in Abbildung 17; die Korrosionswerte in Tabelle 11 dargestellt.

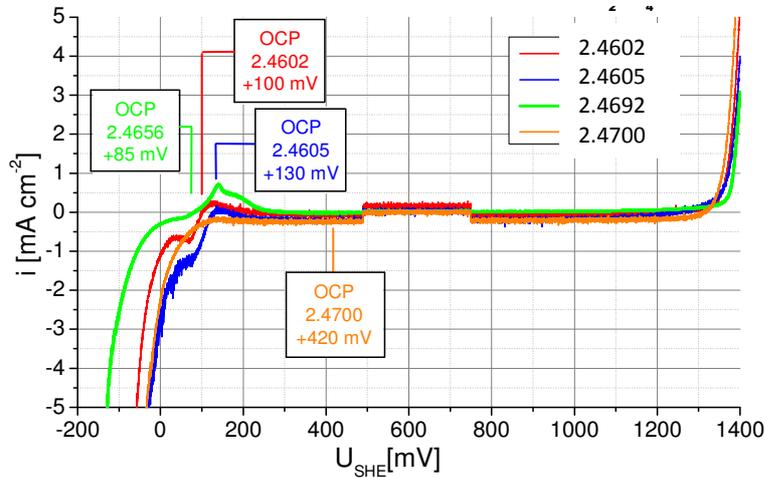


Abbildung 17: Stromdichte-Potential-Kurven der vier Ni-Legierungen in sensibilisiertem Zustand bei 85°C in 70%iger Schwefelsäure inklusive Lage der Ruhepotentiale

Tabelle 11: Ruhepotential U_0 und Korrosionsstrom I_{korrr} sowie Abtragsraten W in $\mu\text{m/a}$, errechnet aus der Tafel-Auftragung der gemessenen Stromdichte-Potential-Kurven für die sensibilisierten Werkstoffe

Werkstoff	U_0 [mV _{S-HE}]	I_{korrr} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	W [$\mu\text{m a}^{-1}$]
2.4602	93	54,8	507
2.4605	134	59,3	545
2.4656	85	90,7	834
2.4700	421	Durchbruch erst im Transpassivbereich	

Der Verlauf der Kurven war vergleichbar mit den Kurven der Materialien im Lieferzustand. Die Ruhepotentiale waren etwas höher. Aufgrund des sensibilisierten Zustandes waren die Korrosionsströme größer und somit auch die Abtragsraten. Auch hier zeigte der Werkstoff 2.4692 mit ca. $830 \mu\text{m a}^{-1}$ die höchste Abtragsrate, was ihn unbrauchbar für die geplante Anwendung macht. Die beiden Werkstoffe 2.4602 und 2.4605 zeigten ähnliche Werte im Bereich zwischen 500 und $550 \mu\text{m a}^{-1}$. Material 2.4700 zeigte auch bei diesen Messungen einen Durchbruch erst im Transpassivbereich, was auf ein passives Verhalten schließen lässt.

b) lokale Stromdichte-Potential-Messungen

Messungen der Schweißnähte

Messungen an Schweißnähten wurden nur an der erfolgversprechendsten Legierung 2.4700 sowie als Vergleich, an dem bisher favorisierten Werkstoff 2.4602 durchgeführt. Die beiden anderen Werkstoffe stellen keine zufriedenstellende Verbesserung gegenüber 2.4602 dar.

Die Ergebnisse und Korrosionswerte aus den lokalen Stromdichte-Spannungs-Messungen auf den Schweißnähten sind in Im Allgemeinen sind die Stromdichte-Potential-Kurven, sowie die daraus errechneten Werte für beide Materialien vergleichbar. Die Ruhepotentiale liegen alle im Bereich zwischen 430 und 500 mV_{SHE} und sind für alle Nähte beider Materialien wesentlich höher als die der Werkstoffe selbst. Da durch das Schweißen das Materialgefüge verändert wird, wird auch die Ausbildung der schützenden Oxidschicht lokal beeinflusst. Durch diese Veränderung war auch bei Werkstoff 2.4700 ein Korrosionsangriff in den Messungen zu erkennen. Somit hat der zu schweißende Werkstoff keine nennenswerten Auswirkungen auf die Korrosion der Laser-Schweißnähte.

Tabelle 12 und **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** die Kurven in den Abbildungen 18 und 19 dargestellt.

Im Allgemeinen sind die Stromdichte-Potential-Kurven, sowie die daraus errechneten Werte für beide Materialien vergleichbar. Die Ruhepotentiale liegen alle im Bereich zwischen 430 und 500 mV_{SHE} und sind für alle Nähte beider Materialien wesentlich höher als die der Werkstoffe selbst. Da durch das Schweißen das Materialgefüge verändert wird, wird auch die Ausbildung der schützenden Oxidschicht lokal beeinflusst. Durch diese Veränderung war auch bei Werkstoff 2.4700 ein Korrosionsangriff in den Messungen zu erkennen. Somit hat der zu schweißende Werkstoff keine nennenswerten Auswirkungen auf die Korrosion der Laser-Schweißnähte.

Tabelle 12: Ruhepotential U_0 und Korrosionsstrom I_{korrr} , sowie Abtragsraten W , errechnet aus der Tafel-Auftragung der gemessenen lokalen Stromdichte-Potential-Kurven an den Schweißnähten

Werkstoff	2.4602			2.4700			
	Naht	U_0 [mV _{SHE}]	I_{korrr} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	W [$\mu\text{m a}^{-1}$]	U_0 [mV _{SHE}]	I_{korrr} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	W [$\mu\text{m a}^{-1}$]
1		463	12,1	112	464	13,3	121
2		473	36,2	335	452	32,6	296
3		499	12,7	118	450	16,7	152
4		455	21,5	199	435	16,3	148
5		481	18,2	169	464	14,5	132

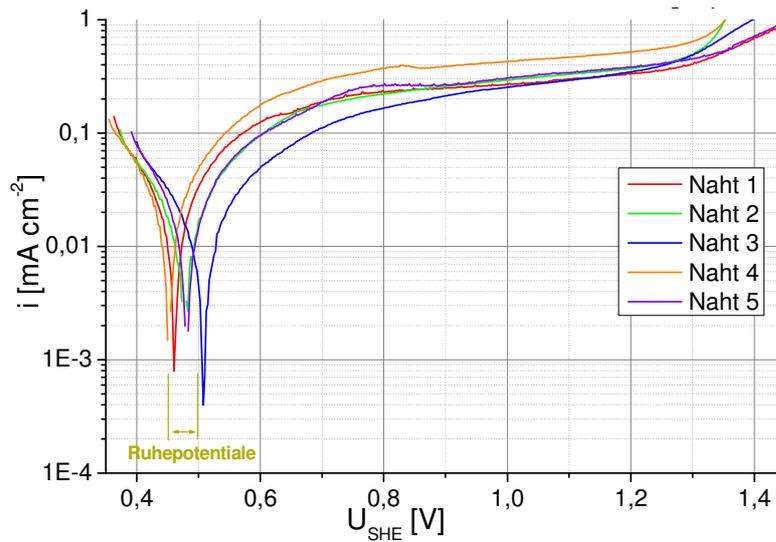


Abbildung 18: Lokale Stromdichte-Potential-Kurven der fünf Schweißnähte von 2.4602 bei 85°C in 70%iger Schwefelsäure inklusive Lage der Ruhepotentiale

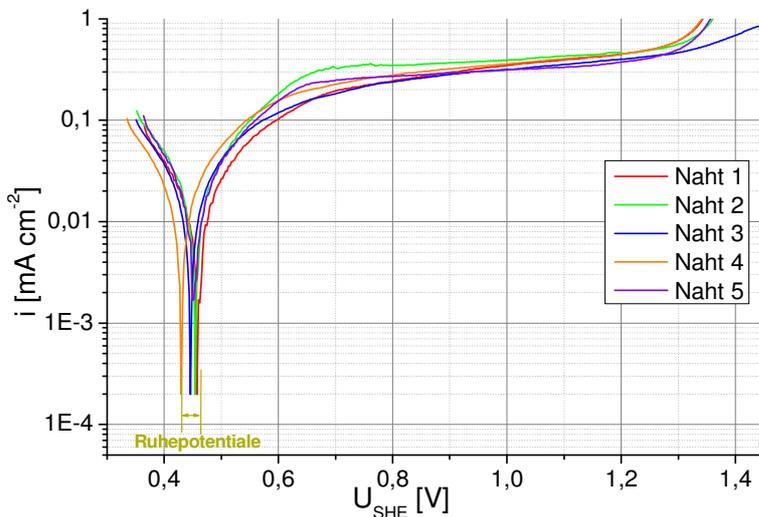


Abbildung 19: Lokale Stromdichte-Potential-Kurven der fünf Schweißnähte von 2.4700 bei 85°C in 70%iger Schwefelsäure inklusive Lage der Ruhepotentiale

Beim Vergleich der einzelnen Schweißnähte untereinander stach jeweils die Naht Nr. 2 heraus. Vergleicht man die Schweißparameter (siehe Abschnitt 3.2 b) der zweiten Naht mit denen der anderen fällt auf, dass es sich aufgrund der Schweißgeschwindigkeit von nur 1 m/min und cw-Modus um die Naht mit dem größten Wärmeeintrag handelt. Durch die starke Defokussierung wurde zudem eine sehr breite Naht erzeugt. Im Vergleich dazu wurde Naht 2 mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit erzeugt. Die mittels gepulstem Schweißen hergestellten Nähte 3-5 haben offenbar einen ähnlichen Wärmeeintrag wie Naht 1 zur Folge und sind bezüglich der bestimmten Korrosionsraten unauffällig. Die Parameter der zweiten Naht müssen somit als ungeeignet für die Anwendung bei Mikroreaktoren gelten. Offenbar hängt die Korrosionsstabilität stark von der Schweißgeschwindigkeit bzw. von der Rascherstarrung durch Selbstabschreckung ab. Dies ist auch als Grund für vergleichbar gute Abtragsraten der gepulst geschweißten Nähte 3-5 anzusehen. Allerdings wird für den Werkstoff 2.4602 keine logische Abhängigkeit für sinkende Pulsfrequenzen gefunden.

Lässt man die Schweißnaht 2 außer Acht und vergleicht alle Übrigen, lassen sich abgesehen vom optischen Erscheinungsbild der Nähte, keine signifikanten Unterschiede feststellen. Dies gewährleistet

einen gewissen Spielraum für die Parametereinstellungen beim Laserschweißen von Mikroreaktor Bauteilen.

Messungen der Wärmeeinflusszonen an den Schweißnähten bei 85°C in 70%iger Schwefelsäure

Die Ergebnisse der Messungen an den jeweiligen Wärmeeinflusszonen (WEZ) sind in Tabelle 13 und die Kurven in Abbildung 20 und 21 dargestellt.

Tabelle 13: Ruhepotential U_0 und Korrosionsstrom I_{korrr} , sowie Abtragsraten W , errechnet aus der Tafel-Auftragung der gemessenen lokalen Stromdichte-Potential-Kurven an den Schweißnähten

Werkstoff	2.4602			2.4700		
Naht	U_0 [mV _{S-HE}]	I_{korrr} [μ A cm ⁻²]	W [μ m a ⁻¹]	U_0 [mV _{S-HE}]	I_{korrr} [μ A cm ⁻²]	W [μ m a ⁻¹]
1	535	2,9	27	494	3,5	32
2	540	3,0	28	446	4,6	41
3	498	3,2	30	469	4,9	44
4	553	2,6	25	425	8,1	74
5	491	6,0	55	436	3,6	33

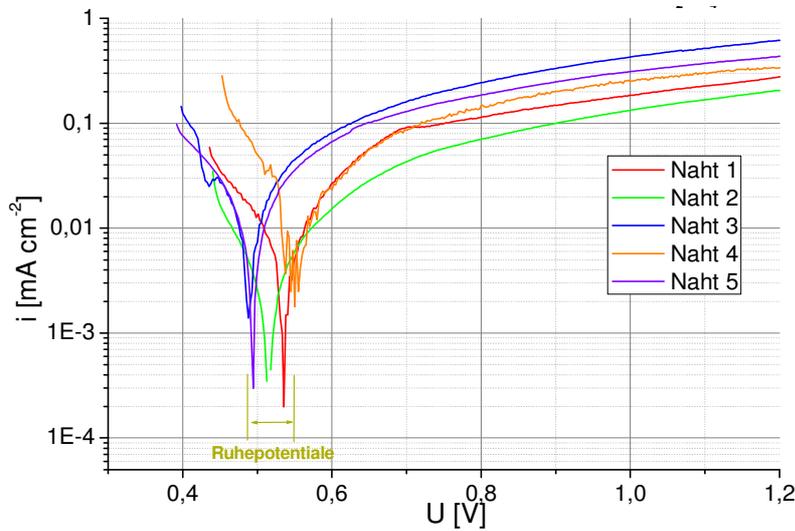


Abbildung 20: Lokale Stromdichte-Potential-Kurven der fünf Schweißnähte an den Wärmeeinflusszonen von 2.4602 bei 85°C in 70%iger Schwefelsäure inklusive Lage der Ruhepotentiale

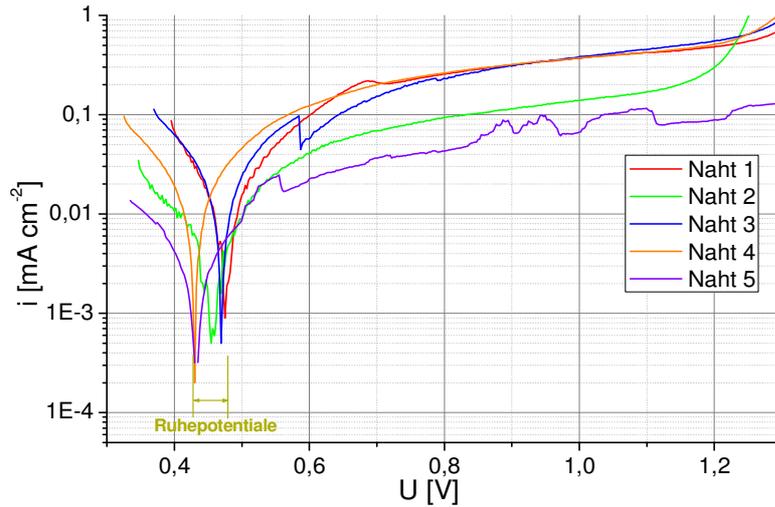


Abbildung 21: Lokale Stromdichte-Potential-Kurven der fünf Schweißnähte an den Wärmeeinflusszonen von 2.4700 in 70%iger Schwefelsäure bei 85°C inklusive Lage der Ruhepotentiale

Die Messungen zeigen keinerlei signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Schweißnähten, weshalb sich die Untersuchung der WEZs nicht eignet um eine Aussage über die Korrosionsbeständigkeit von mit unterschiedlichen Parametern hergestellten Schweißnähten zu machen. Bei beiden Werkstoffen liegen die Abtragsraten im Bereich von 25 – 75 $\mu\text{m a}^{-1}$.

4.2 Nasschemische Korrosionsuntersuchungen

Im Lieferzustand zeigt der Werkstoff 2.4700 den geringsten Korrosionsangriff sowohl in 95-97%iger Schwefelsäure bei 100°C, als auch in 70%iger Schwefelsäure bei 85°C. Bei 100°C wird überraschender Weise für 2.4692 ein Minimum gefunden, wobei jedoch der Abstand zu dem favorisierten Werkstoff 2.4700 marginal ist (Tabelle 14) und für diesen Werkstoff bei gleicher Schwefelsäurekonzentration und 85°C ein höherer Masseverlust bestimmt wurde. Ursache könnte die erwähnte Belagbildung gewesen sein.

Augenfällig ist, dass in 70%iger Schwefelsäure der Werkstoff 2.4605 einen teilweise deutlich geringeren Masseverlust als 2.4602 aufweist, was der Entwicklungshistorie der C-Legierungsreihe entspricht, siehe [3].

Tabelle 14: Masseverlust der Werkstoffe im Lieferzustand nach sechs Wochen Versuchsdauer

Material	Konzentration (%)	Temperatur (°C)	Anfangsmasse (g)	Endmasse (g)	Masseverlust (g)	Masseverlust (%)
2.4602	95-97%	100°C	45,464	43,867	1,597	3,5
2.4605	95-97%	100°C	38,796	37,823	0,973	2,5
2.4692	95-97%	100°C	47,094	46,385	0,709	1,5
2.4700	95-97%	100°C	38,124	37,776	0,348	0,9
2.4602	70%	85°C	38,897	37,396	1,501	3,9
2.4605	70%	85°C	36,405	36,168	0,237	0,7

2.4692	70%	85°C	45,757	43,143	2,614	5,7
2.4700	70%	85°C	38,394	38,295	0,099	0,3
2.4602	70%	100°C	41,444	36,345	5,099	12,3
2.4605	70%	100°C	35,025	31,586	3,439	9,8
2.4692	70%	100°C	49,217	48,748	0,469	1,0
2.4700	70%	100°C	35,594	35,164	0,430	1,2

Im sensibilisierten Zustand fällt das Ergebnis ähnlich zugunsten 2.4700 aus (Tabelle 15): Während die Korrosionsbeständigkeit in 70%iger Schwefelsäure bei 85 und 100°C für 2.4700 wiederum deutlich am besten ist, schneidet der Werkstoff 2.4692 für 95-97%ige Schwefelsäure bei 100°C besser ab. In Abbildung 22 wurde der Versuch unternommen, die Ausscheidungen an Korngrenzen sensibilisierter Proben näher zu charakterisieren, jedoch erwies sich deren räumliche Ausdehnung als zu klein für die Anregungsbedingungen, um Vergleiche anstellen zu können. Auffällig war, dass die Ausscheidungen bei 2.4700 trotz weniger Masseverlust größer als bei 2.4602 waren.

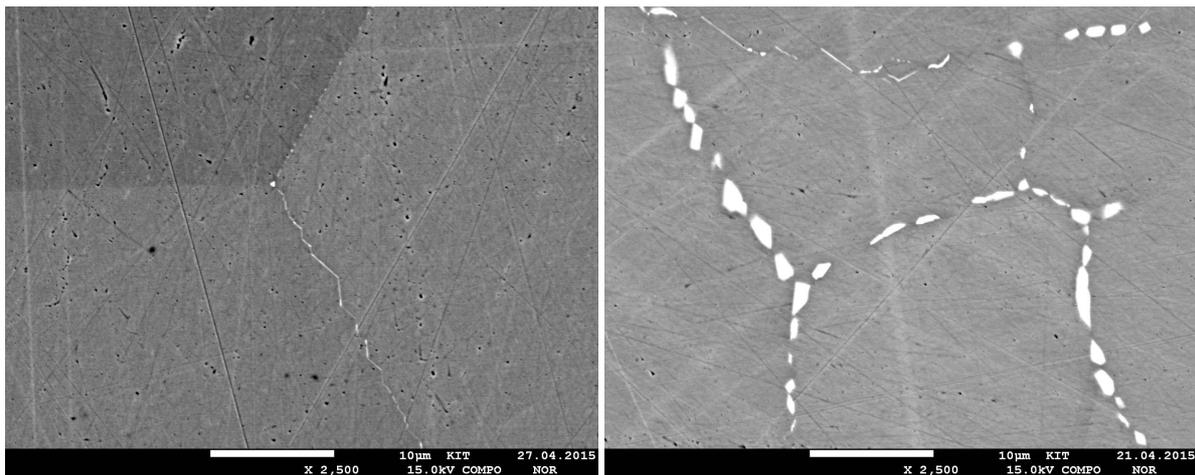


Abbildung 22: Phasenkontrastbilder von Ausscheidungen an Korngrenzen von bei 1100°C für 4 h sensibilisierten Proben. Links: 2.4602. Rechts: 2.4700

Zwar ist die Berechnung eines prozentualen Masseverlustes bei interkristalliner Korrosion wenig aussagefähig, jedoch kann geschlussfolgert werden, dass alle untersuchten Werkstoffe ohne weitere Schutzmaßnahmen nicht geeignet sind, um eine ausreichende Lebensdauer bei Verwendung in mikroverfahrenstechnischen Apparaten zu gewährleisten.

Die Masseverluste aller vier Werkstoffe im Liefer- als auch im sensibilisierten Zustand, stützen grundsätzlich die Befunde der elektrochemischen Untersuchungen, wobei auch dort der Werkstoff 2.4700 am besten abschneidet.

Tabelle 15: Masseverlust der Werkstoffe nach Sensibilisierung durch Wärmebehandlung bei 1100°C und 4 h, nach sechs Wochen Versuchsdauer.

Material	Konzentration (%)	Temperatur (°C)	Anfangsmasse (g)	Endmasse (g)	Masseverlust (g)	Masseverlust (%)
2.4602	95-97%	100°C	38,672	37,115	1,557	4,0
2.4605	95-97%	100°C	34,652	33,355	1,297	3,7
2.4692	95-97%	100°C	44,701	44,095	0,606	1,4
2.4700	95-97%	100°C	37,594	36,489	1,105	2,9
2.4602	70%	85°C	41,199	39,790	1,409	3,4
2.4605	70%	85°C	35,151	34,773	0,378	1,1
2.4692	70%	85°C	49,343	48,670	0,673	1,4
2.4700	70%	85°C	44,904	44,742	0,162	0,4
2.4602	70%	100°C	40,332	36,03	4,302	10,7
2.4605	70%	100°C	37,42	32,636	4,784	12,8
2.4692	70%	100°C	46,404	39,763	6,641	14,3
2.4700	70%	100°C	41,436	38,56	2,876	6,9

Als Gegenüberstellung werden nur die rasterelektronenmikroskopischen Befunde an 2.4602 und 2.4700 für alle drei Versuchsbedingungen, sowohl für den Liefer-, als auch den sensibilisierten Zustand, in Abbildung 23 und Abbildung 24 exemplarisch dargestellt.

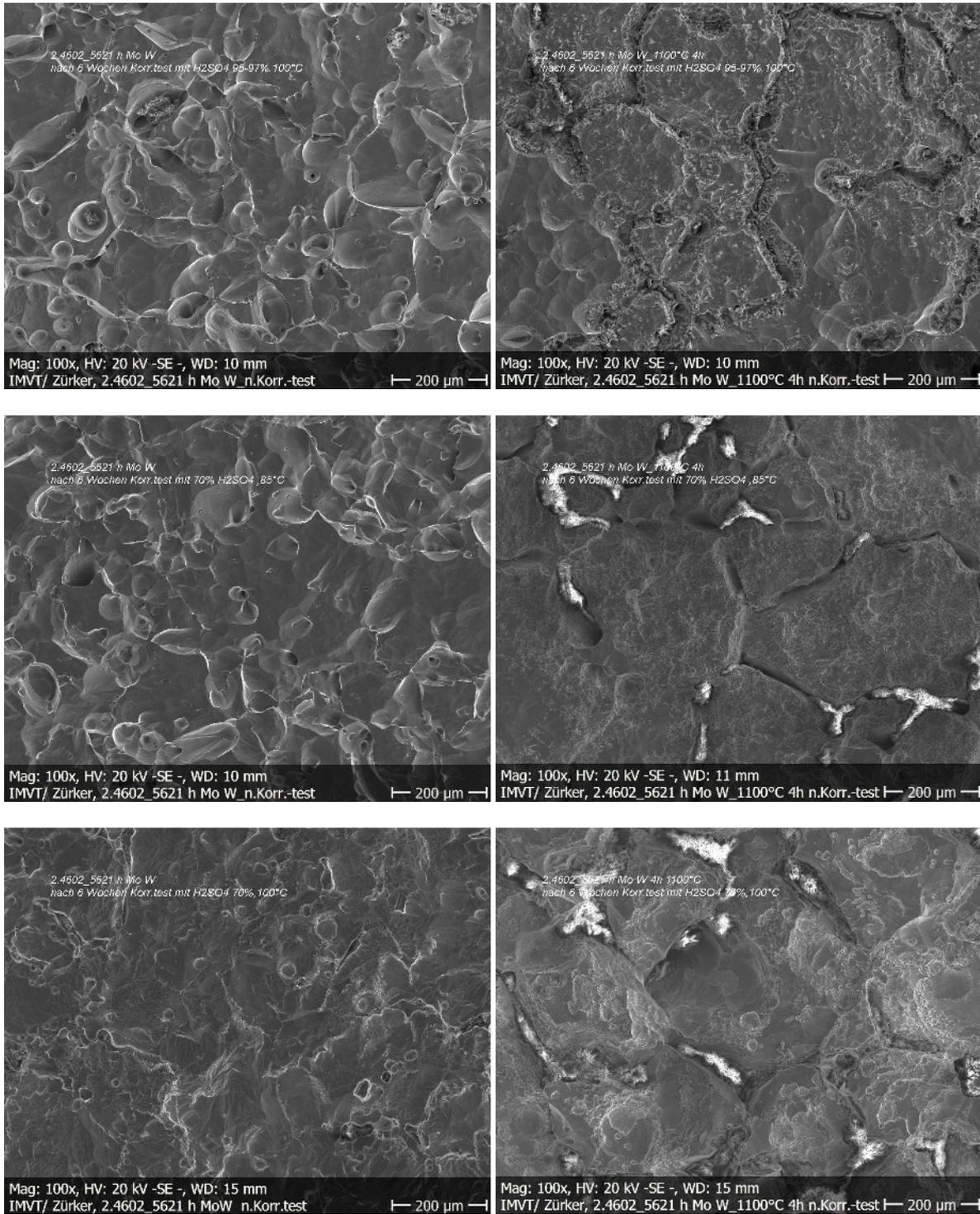


Abbildung 23: Links-rechts.: Vergleich des Korrosionsangriffs für den Werkstoff **2.4602** im Liefer- und im sensibilisierten Zustand (1100°C, 4 h) nach 1000 h bei 200-facher Vergrößerung von oben nach unten für die Bedingungen

- 95-97% H₂SO₄ bei T=100°C;
- 70% H₂SO₄ bei T=85°C und
- 70% H₂SO₄ bei T=100°C

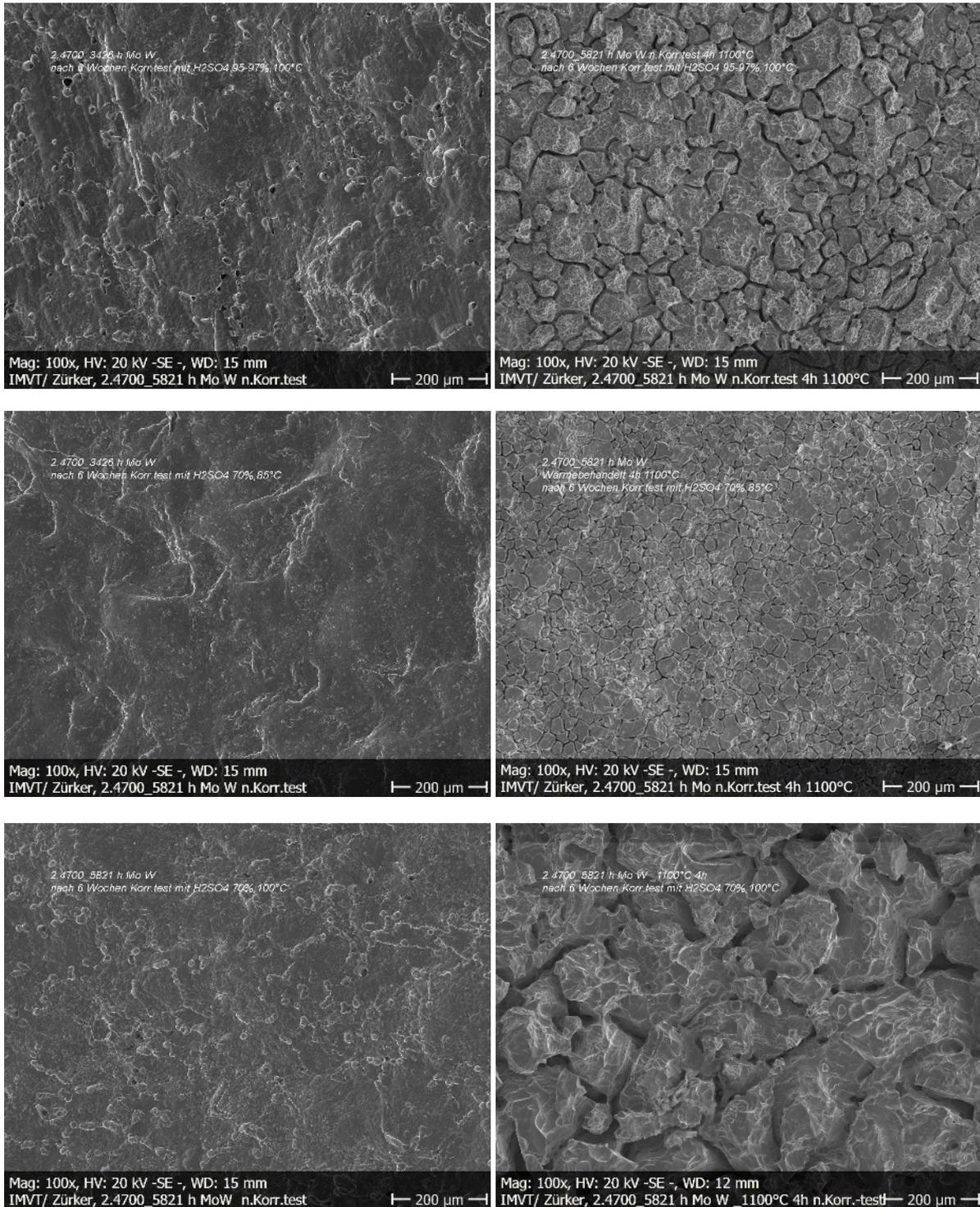


Abbildung 24: Links-rechts.: Vergleich des Korrosionsangriffs für den Werkstoff **2.4700** im Liefer- und im sensibilisierten Zustand (1100°C, 4 h) nach 1000 h bei 200-facher Vergrößerung von oben nach unten für die Bedingungen

- 95-97% H₂SO₄ bei T=100°C;
- 70% H₂SO₄ bei T=85°C und
- 70% H₂SO₄ bei T=100°C

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Oberflächen, und zwar sowohl im Liefer-, als auch im sensibilisierten Zustand, lassen auch bei anderen Vergrößerungen keine belastbare Korrelation bzw. Zusammenhänge mit den prozentualen Masseverlusten erkennen (siehe scheinbar geringer Angriff von 2.4602 im Lieferzustand nach sechs Wochen in 70% Schwefelsäure bei 100°C oder Vergleich von 2.4700 im sensibilisierten Zustand nach sechs Wochen in 70% Schwefelsäure bei 85 und

100°C im Vergleich mit den prozentualen Masseverlusten). Wahrscheinlich treten teilweise interkristalline und Kornflächenkorrosion kombiniert nebeneinander auf.

4.3 Beschichtungen als Korrosionsschutz

a) Goldüberzüge

Goldüberzüge, egal ob galvanisch oder über einen PVD-Prozess aufgebracht, werden nicht weiter als Lösung angesehen.

Der grundsätzliche Mangel besteht in einer nur stirnflächigen Vergoldung diffusionsgeschweißter Bauteile. Bei ganzflächiger Beschichtung ebener Bleche müssten beide Seiten getrennt beschichtet werden. Zeit- und Kostenaufwand werden als zu hoch eingeschätzt, um dieser Beschichtung eine kommerzielle Chance einzuräumen.

Auch die Schichthaftung ist je nach Vorbehandlung und Grundwerkstoff stets als problematisch und nicht ausreichend reproduzierbar zu betrachten. Zwischenschichten sind wahrscheinlich immer erforderlich, um innere Spannungen, abhängig von der Schichtdicke und den Abscheideparametern, abzubauen.

Die erzielbaren Schichtdicken liegen im niedrigen, einstelligen Mikrometerbereich und sind bezogen auf größere Flächen wahrscheinlich fehlerstellenbehaftet. Obwohl eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch anodische Schutzwirkung beobachtet wurde, tritt Unterwanderung und Ablösung auf.

b) Tantal-Überzüge

Aus den gleichen Gründen wie oben beschrieben, können **PVD**-Tantalschichten nicht empfohlen werden. Da kein anodischer Schutzmechanismus besteht, führen Defekte aufgrund der Elektrodenflächenverhältnisse zu erheblichen lokalen Korrosionsraten und Passagendurchbruch.

Als Lösung der Korrosionsproblematik erscheint vielmehr die nachträgliche Beschichtung fertig diffusionsgeschweißter Bauteile mit Tantal mittels eines **CVD**-Prozesses: Aufgrund der Schichtdicke größer 10µm überwachsen lokale Defekte zuverlässig. Im Gegensatz zu PVD wird auch ein größerer Anteil des verbrauchten Tantals auf dem zu schützenden Material abgeschieden.

Im Ergebnis können Nickelbasiswerkstoffe durch deutlich preisgünstigere Grundwerkstoffe wie rostfreie Edelstähle substituiert werden. Diese sind im Gegensatz zu speziellen Nickelbasislegierungen in beliebigen Halbzeugabmessungen und Mindermengen verfügbar. Ferner eröffnet sich die Möglichkeit, die aufwändige mikromechanische Strukturierung durch Ätzen zu bewerkstelligen. Dafür existieren kommerzielle Anbieter. Im Gegensatz zur Zerspannung von Nickelbasiswerkstoffen ist keine spezielle Kompetenz erforderlich. Nickelbasislegierungen hingegen können nicht mittels Ätzen strukturiert werden, so dass Kostenvorteile in der Fertigung nur nutzbar werden, wenn sie durch Edelstähle substituiert würden.

Unklar ist der Einfluss der faserartigen Wachstumsstruktur der CVD-Tantalbeschichtung: Es erhebt sich die Frage, welche Auswirkungen die Struktur bezüglich lokaler Verweilzeitverlängerung und Nebenreaktionen (Stichwort: Foulingproblematik in Mikrostrukturen) hat. Hier sind dringend weitere

Untersuchungen erforderlich, bevor Aussagen über eine praktische Verwendbarkeit getroffen werden können.

Eine Möglichkeit wäre, diese stark zerklüftete Oberfläche durch einen zusätzlichen Nano-Emailleüberzug einzuebneten, um Foulingproblematik zu entschärfen: Einerseits bietet die Tantaloberfläche ideale Bedingungen für die mikromechanische Verklammerung und den Abbau von inneren Spannungen einer Nano-Emailschicht. Aufgrund der extrem guten Korrosionsbeständigkeit der Tantalbeschichtung ist auch keine absolute Rissfreiheit der Nano-Emailschicht zu fordern. Solche Untersuchungen konnten in der Projektlaufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

Ebenfalls vor einem praktischen Einsatz zu klären ist die Frage, inwieweit eine Ta-Beschichtungslösung robusten praktischen Bedingungen standhält bzw. wie dies durch Anwender bewertet wird: eine versehentliche Beschädigung der Beschichtung durch unsachgemäße Handhabung macht u. U. den gesamten Apparat unbrauchbar, da lokale Korrosion zum Versagen führen kann. Auch hierfür wären mögliche Reparaturmaßnahmen von Interesse. Hier sollte untersucht werden, ob eine nachträglich, lokale Nano-Emaillierung als Reparaturverfahren bei Beschädigung der CVD-Tantalbeschichtung geeignet wäre. Im Fall, dass Nickelbasiswerkstoffe durch Edelmetalle ersetzt werden, bieten diese Werkstoffe keine ausreichende Korrosionsbeständigkeit.

c) Nano-Email-Überzüge

In Tabelle 16 ist die Haftung an den beiden Werkstoffen 2.4602 und 2.4700 übersichtsweise dargestellt. Da bei beiden Werkstoffen die gleichen Haftungsprobleme auftreten, ist in der Tabelle nur allgemein von der Haftung die Rede.

Tabelle 16: Übersicht über die Haftung der Sole an den beiden Werkstoffen 2.4602 & 2.4700

Sol #	1		2		3		4		5		6		7		8	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Haftung	--	o	--	--	-	+	--	-	--	--	-	-	--	o	-	o
Besonderheiten	viel Li	Na, K	viel Li	Na, K, Mg	viel Li	Ba	viel Li	Na	viel Li	Na, K	viel Li	K	viel Li	Co	viel Li	Co, Ca, Ba

Sol #	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Haftung	+	--	--	+	+	+	+	+	+	+	o	-	--	o	o	o
Besonderheiten	Zr	Na	Na, K	Ba	Co	Ba, Co	Ca	Ca, Co	Ba, Ca	Ba, Co, Ca	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr

- : keine Haftung, blättert ab
- : schlechte Haftung, lässt sich durch Luftstrom entfernen
- o: mittelschlechte Haftung, lässt sich durch leichtes Kratzen entfernen
- +: gute Haftung, lässt sich nur durch Hartes Kratzen mit dem Spatel entfernen

Wie sich anhand der Ergebnisse aus der Tabelle entnehmen lässt, haften die Sole mit zusätzlichem Natrium und/oder Kalium (Sole #1-1, #1-2, #2-1, #2-2, #4-1, #4-2, #5-1, #5-2, #6-1, #6-2, #10 & #11) schlecht auf den beiden Werkstoffen. Sole #9 bis #24 schneiden bei der Haftung besser ab als die zuerst versuchten Sole, da hier zusätzlich Zirkonium enthalten ist, welches allgemein die Haftung an metallischen Oberflächen für Email-Schichten verbessert. Dieser Trend ist auch hier zu beobachten. Auch scheint sich Barium, Kobalt und Kalzium, sowie Kombinationen aus diesen Dreien, positiv auf

die Haftung auszuwirken (Sol #3-2, #7-2, #8-2, #12, #13, #14, #15, #16, #17 & #18). Die Sole mit Strontium (Sol #19, #20, #21, #22, #23 & #24) sind dagegen wieder weniger gut haftend.

In

Abbildung 25 ist als Beispiel für eine schlechte bzw. keine Haftung Sol #2-2 dargestellt.

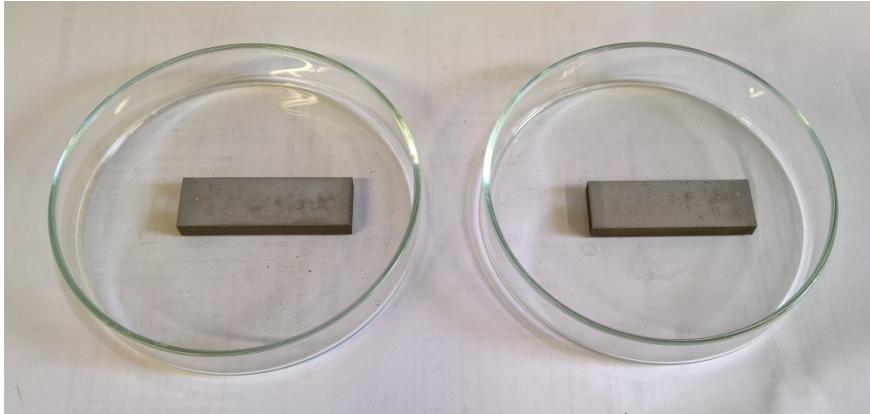


Abbildung 26 dagegen zeigt beispielhaft ein Sol mit einer guten Haftung.



Abbildung 25: Sol #2-2 als Beispiel für ein Sol mit schlechter/keiner Haftung an den Werkstoffen 2.4602 (links) und 2.4700 (rechts)

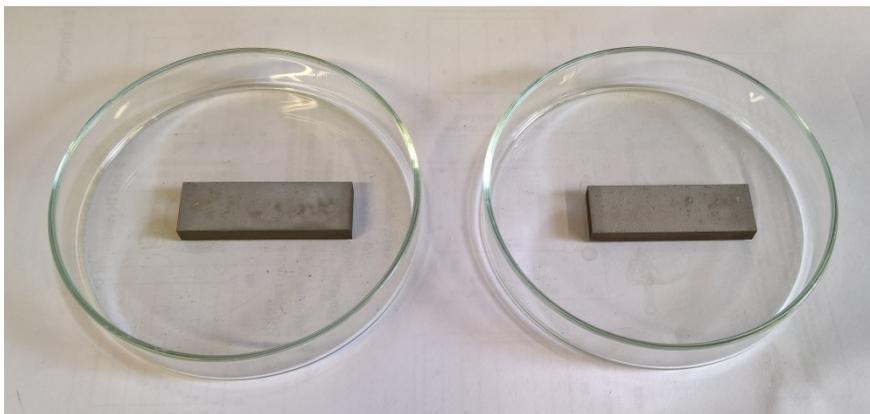


Abbildung 26: Sol #9 als Beispiel für ein Sol mit guter Haftung an den Werkstoffen 2.4602 (links) und 2.4700 (rechts)

Aus diesen Erkenntnissen lässt sich nun eine Kombination der Inhaltsstoffe des Emails ermitteln:

Silizium, Bor, Aluminium, Zirkonium und Lithium, sowie Barium, Kobalt und Kalzium.

Um Aussagen über das Korrosionsverhalten dieser Schicht(en) machen zu können, sind weitere Untersuchungen nötig, welche mit Hilfe des Folgeprojektes durchgeführt werden sollen. Auch die grundsätzlichen Eigenschaften der Email-Schichten, wie z.B. die Schichtdicke oder der Benetzungsgrad, sollen in Zukunft charakterisiert werden.

5 Zusammenfassung

siehe Seite 2

6 Liste eigener Veröffentlichungen

1. T. Gietzelt, T. Traut, W. Fürbeth, R. Dittmeyer, Vortrag "Untersuchung zur Korrosionsbeständigkeit hochlegierter Werkstoffe in Schwefelsäure für Anwendungen in der Mikroverfahrenstechnik", Werkstoffwoche, Dresden, 14. September 2015
2. T. Gietzelt, Vortrag "Einsatzmöglichkeiten, Vor- und Nachteile des Laser- und Diffusions-schweißens in der Mikroverfahrenstechnik", 24. International Wissenschaftliche Konferenz Mittweida, 19. November 2015
3. T. Gietzelt, „Impact of Different Parameters for Pulsed-Laser Welding of the Austenitic Stainless Steel 304“, CET 12(2015)
4. T. Traut, T. Gietzelt, W. Fürbeth, Vortrag "Local electrochemical current density potential measurements at laser welded seams for the application in building micro reactor compounds for aggressive chemical process media", EUROCORR 2016, Montpellier/F, 15. September 2016
5. T. Gietzelt, T. Traut, W. Fürbeth, R. Dittmeyer, Vortrag „Untersuchungen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit mikroverfahrenstechnischer Bauteile aus hochlegierten Werkstoffen in Schwefelsäure“, zu halten auf der Mitgliederversammlung der ProcessNet Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik am 06.12.2016, DECHEMA, Frankfurt
6. T. Gietzelt, T. Wunsch, V. Toth, A. Huell, R. Dittmeyer, Vortrag „Vergleich unterschiedlicher Strukturierungsmethoden zur Herstellung mikroverfahrenstechnischer Apparate“, zu halten auf der ProcessNet Jahrestagung, Mikroverfahrenstechnik 09./10.3.2017, DECHEMA; Frankfurt
7. T. Gietzelt, T. Wunsch, V. Toth, T. Traut*, W. Fürbeth: „Füge- und Korrosionsproblematiken bei mikroverfahrenstechnischen Apparaten“, Handbuch "Kompakt-Wärmeübertrager", PP PUBLICO Publications, Essen, angefragtes Buchkapitel, akzeptiert

7 Schutzrechte

Gewerbliche Schutzrechte wurden bislang nicht angemeldet.

8 Bezug zum Verwendungsnachweis

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 1 wurde planmäßig im Umfang von 27 Personenmonaten eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

Für das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 2 wurden planmäßig 32 Personenmonate verwendet. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

9 Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AIF) unter der Nummer 18034 N gefördert.

10 Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts

Im Projektverlauf wurde ein geeignetes Beschichtungskonzept, welches zu völliger Vermeidung von Korrosion in mikroverfahrenstechnischen Apparaten geeignet zu sein scheint, entwickelt und nachgewiesen. Es wurde eine Prozesskette, die die Fertigung mikroverfahrenstechnischer Apparate erheblich verbilligen kann, skizziert. Alle Schritte wie Mikrostrukturierung (chem. Ätzen), Diffusionsschweißen (verschiedene KMU, z. B. KE Technologie Stuttgart), und Aufbringung der Beschichtung (Fa. Tantaline) wären durch KMU ohne spezielle Fertigkeiten von Forschungsinstituten darstellbar und haben eine hohe Wahrscheinlichkeit einer reibungslosen Umsetzung.

Vor einer industriellen Umsetzung erscheint der Nachweis der Skalierbarkeit mindestens auf den Technikumsmaßstab sowie der unterstellten Langlebigkeit solcher mikroverfahrenstechnischer Apparate (Stichwort Fouling) unabdingbar. Derzeit besteht offenbar noch keine Bereitschaft, mikroverfahrenstechnische Apparate nach einem unerprobten Prozess herzustellen, zu kaufen und ohne Backup-Lösung einzusetzen, bzw. es fehlt an einem Early Adopter für einen Proof of Concept.

11 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	Maßnahme	Ziel	Zeitraum
Maßnahmen im Berichtszeitraum	Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	16.07.2014; 06.05.2015 06.07.2016
	Tagungsbeitrag (Poster) am DECHEMA-Stiftungstag	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	10.12.2014; 09.12.2015
	Vortrag Mitgliederversammlung Fachgruppe MIKRO	Transfer des Projektergebnisses , Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	06.12.2016
	Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	laufend
	Vortrag auf der Werkstoffwoche in Dresden („Untersuchung zur Korrosionsbeständigkeit hochlegierter Werkstoffe für Anwendungen in der Mikroverfahrenstechnik“)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	14.-19.09.2015
	Vortrag auf der 24. Internationalen wissenschaftlichen Konferenz Mittweida („Einsatzmöglichkeiten, Vor- und Nachteile des Laser- und Diffusionsschweißens in der Mikroverfahrenstechnik“)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	19.11.2015
	Vortrag EUROCORR 2016 ("Local electrochemical current density potential measurements at laser welded seams for the application in building micro reactor compounds for aggressive chemical process media")	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	15.09.2016
	Artikel in der CET („Impact of Different Parameters for Pulsed-Laser Welding of the Austenitic Stainless Steel 304“)	Verbreitung der Forschungsergebnisse, wissenschaftlicher Austausch	Ausg. 12, 2015
	Vortrag vor der Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik (Untersuchungen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit mikroverfahrenstechnischer Bauteile aus hochlegierten Werkstoffen in Schwefelsäure)	Verbreitung der Forschungsergebnisse, wissenschaftlicher Austausch	06.12.2016
	an me n na	Vortrag ProcessNet-Jahrestreffen MIKRO 2017 (Vergleich unterschiedlicher Ansätze zur Herstellung mikroverfahrenstechnischer Apparate)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU

Schlussbericht im Arbeitskreis „Korrosionsfragen in der chemischen Technik“ der GfKORR e.V.	Transfer des Projektergebnisses auf weitere KMU	2016/2017
Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre	Schulung des industriellen Nachwuchses	SS 2017
Übernahme von Ergebnissen in den DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosionsschutz“	Weiterbildung industrieller und behördlicher Mitarbeiter	2017
Publikationen in weiteren Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse, wissenschaftlicher Austausch	2016 / 2017
Publikation als Kurzmitteilung der Mitgliedsvereinigungen	Hinweis auf wesentliche Resultate und Schlussbericht	April 2017
Veröffentlichung der bisher erzielten Ergebnisse in der Galvanotechnik oder CIT als Artikel	Verbreitung der Forschungsergebnisse, wissenschaftlicher Austausch	Frühjahr 2017
Zusammenfassende Internetdarstellung der Forschungsergebnisse	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	April 2017
Beratung von Unternehmen bei Versuchen zur Umsetzung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis	Technische Umsetzung	Ab 2017
Verteilung des Schlussberichtes an den PA	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Juli 2017
Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes sowie Downloadmöglichkeit	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Juli 2017
Stellung eines Folgeantrages	Nachweis der Foulingbeständigkeit und Vergleichbarkeit des Druckverlustes Ta-beschichteter mvt Apparate	Frühjahr 2017

12 Nutzens für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen

Im Ergebnis des abgeschlossenen Projekts wurde ein Weg zur Herstellung extrem korrosionsbeständiger mikroverfahrenstechnischer Apparate für deutlich längere Lebensdauern aufgezeigt. Neben einem innovativen Beschichtungskonzept von Mikrostrukturen mit extrem großem Aspektverhältnis können teure Ni-Basiswerkstoffe durch billigere und besser verfügbare Edelmetalle ersetzt werden, die überdies den Vorteil einer billigeren und kommerziellen Mikrostrukturierung durch verschiedene KMU mittels Ätzen eröffnen.

Im Rahmen eines Folgeantrages wird nach weiteren KMU in Deutschland gesucht werden, die in der Lage sind, CVD-Tantalbeschichtungen anzubieten oder ihr Portfolio dahingehend zu erweitern zu denken, um neue Geschäftsfelder zu erschließen.

Die Herstellung solcher Ta-beschichteter mikroverfahrenstechnischer Apparate kann als Alleinstellungsmerkmal angesehen werden. Die praktische Durchdringung mikroverfahrenstechnischer Anwendungen in der Industrie wird von der Akzeptanz neuer Apparatekonzepte durch die Anwender abhängen. Als Risiken bzw. Einführungshindernisse sind ungeklärte Reparaturverfahren bei Beschädigung der Ta-Beschichtung sowie unklare Beeinflussung des Foulingverhaltens durch die Oberflächenmorphologie der Ta-Beschichtung, insbesondere in Relation der Querschnitte von Mikrokanälen, anzusehen. Diese Aspekte sollten in einem Folgeprojekt adressiert werden.

13 Literaturverzeichnis

- [1] Siehe z.B. Roadmap der Chemischen Reaktionstechnik, Herausgegeben von der ProcessNet-Fachsektion Reaktionstechnik, 1. Auflage, DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, Mai 2010, abrufbar unter: <http://www.processnet.org/positionspapiere.html>, letzter Zugriff am 17.01.2017
- [2] Datenblatt Nicrofer 3127hMo, abrufbar unter http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_31.pdf, S. 9, letzter Zugriff am 17.01.2017
- [3] D. C. Agarwal, W. R. Herda: „The „C“ family of Ni-Cr-Mo alloys`partnership with the Chemical Process Industry: the last 70 years“, *Materials and Corrosion* 48, S. 542-548, (1997)
- [4] J. Heinemann, Ch. Richli: „Vergleichende Untersuchung der Schweißzusätze Alloy C-22 und Alloy 59 – Zur Frage der Einsetzbarkeit des Schweißzusatzes Alloy 59 für das Schweißen von Nickellegierungen der C-Reihe bei Anwendungen in der chemischen Prozessindustrie“, *Materials and Corrosion*, 52, S. 106-111 (2001)
- [5] W. Schatt: „Einführung in die Werkstoffwissenschaft“, S. 256 ff, 6. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, ISBN 3-342-00190-9
- [6] N. Kockmann: „Transport Phenomena in Micro Process Engineering“, Springer, ISBN 978-3-642-18427-7, Nachdruck 2011, S. 253ff
- [7] A. Bäumel, „Korrosion in der Wärmeeinflusszone geschweißter chemisch beständiger Stähle und Legierungen und ihre Verhütung“, *Werkstoffe und Korrosion* 26. Jahrg. Heft 6/1975, S. 433ff
- [8] Datenblatt alloy 22 (2.4602) von Thyssen-Krupp VDM, abrufbar unter http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_22.pdf, letzter Zugriff am 17.01.2017
- [9] Datenblatt Haynes International, Hastelloy C-22, (abrufbar unter http://www.haynes.ch/doc/haynes/c22_h2019.pdf, letzter Zugriff am 17.01.2017
- [10] H. Gräfen, D. Kuron, F. Paulekat: „30 Jahre anodischer Koorsionschutz“, *Werkstoffe und Korrosion* 42, S. 643-651, (1991)
- [11] D. Kuron, F. Paulekat, H. Gräfen, E.-M. Horn: „Werkstoffauswahl für schwefelsäureführende Rohrleitungen bei Anwendung des anodischen Korrosionsschutzes“, *Werkstoffe und Korrosion* 36, 1985, S. 489-501
- [12] DECHEMA-Werkstofftabelle, 28. Ergänzung „Schwefelsäure“, Frankfurt am Main, September 1990
- [13] H. Käsche: „Die Korrosion der Metalle“, S. 253, 3. Aufl., Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York - London - Paris - Tokyo - Hong Kong - Barcelona 1990, ISBN 3-540-51569-0

-
- [14] abrufbar unter [h https://www.mersen.com/uploads/tx_mersen/2016-09-de-corporate-brochure-mersen.pdf](https://www.mersen.com/uploads/tx_mersen/2016-09-de-corporate-brochure-mersen.pdf), letzter Zugriff am 17.01.2017
- [15] abrufbar unter http://tantaline.com/DOCs/Technical-Publications/tantaline_technical_publications_tantalum_next_generation.pdf, letzter Zugriff am 17.01.2017
- [16] Bilder zur Verfügung gestellt von S. Eriksen, Firma Tantaline, aus dem Vortrag: „Field service experiences of brazed tantalum plate heat exchanger for acids at temperatures up to 200°C“ auf der ACHEMA 2015
- [19] H. Scholze: „Glas“, Springer-Verlag Berlin – Heidelberg; 1988, ISBN 3-662-07496-1, S. 175-179,