



**Korrosionsbeständige mikroverfahrenstechnische Apparate
durch CVD-Beschichtung mit Tantal**

Journal:	<i>Chemie Ingenieur Technik</i>
Manuscript ID	Draft
Wiley - Manuscript type:	Forschungsarbeit
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Gietzelt, Thomas; KIT/CN, IMVT Kraut, Manfred; Karlsruher Institut für Technologie - Campus Nord, IMVT Messerschmidt, Florian; Karlsruher Institut für Technologie - Campus Nord, IMVT Fürbeth, Wolfram; Karl-Winnacker-Institut, DECHEMA e.V. Dittmeyer, Roland; Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik
Keywords:	Korrosion, Korrosionsschutz, Mikroreaktoren, Mikrostrukturierung, Mikrosystemtechnik

SCHOLARONE™
Manuscripts

Korrosionsbeständige mikroverfahrenstechnische Apparate durch CVD-Beschichtung mit Tantal

Corrosion Resistant Micro Process Apparatuses by means of CVD-Coating with Tantalum

Thomas Gietzelt*, Manfred Kraut, Florian Messerschmidt, Wolfram Fürbeth, Roland Dittmeyer

Karlsruhe Institut für Technologie, Campus Nord, Institut für Mikroverfahrenstechnik, PF 3640, 76021 Karlsruhe

Abstract:

Die Wandstärken mikroverfahrenstechnischer Apparate sind mit denen konventioneller Rührkessel in der chemischen Industrie nicht vergleichbar. Bereits Chargenunterschiede innerhalb der technischen Spezifikationen für übliche korrosionsbeständige Werkstoffe können zu signifikanten Abweichungen der Abtragsraten führen und die Lebensdauer signifikant begrenzen. Selbst verschiedene Nickelbasislegierungen zeigten keine ausreichende Beständigkeit. Ziel muss ein möglichst vollständiger Ausschluss von Korrosionserscheinungen sein. Hierfür eignet sich Tantal aufgrund seiner hervorragenden Beständigkeit sehr gut.

In einem Forschungsprojekt wurde gezeigt, dass für Mikroapparate typische Kanalquerschnitte bei großer Länge mittels einer CVD-Beschichtung völlig defektfrei und homogen mit Tantal beschichtet werden können. Dauertests in 70 %iger Schwefelsäure bei 100 °C für 1000 h ergaben keinerlei Masseverlust oder Abtrag.

Dies eröffnet die Möglichkeit, billigere Matrixwerkstoffe zu verwenden, die zudem einfacher mikrostrukturiert werden können. Die Standzeit mikroverfahrenstechnischer Apparate kann zugleich verlängert werden.

The wall thickness of micro process apparatuses is not comparable to those of stirred vessels used in chemical industries. Already changes of the composition of corrosion resistant alloys in the range of the specification may cause severe deviations of the

1
2
3 corrosion rate. Ideally, for micro process apparatuses, completely suppression of
4 corrosion should be accomplished.

5
6 Therefore, tantalum is the material of choice due to its superior corrosion resistance.
7
8 Several Ni-base alloys, however, showed no sufficient corrosion resistance.

9
10 In a research project it was demonstrated, that microchannels possessing a small
11 cross section but large length could be homogeneous coated with tantalum by means
12 of a CVD-process without any defects. Corrosion tests in 70 % sulfuric acid at 100 °C
13 for 1000 h proved that no loss of weight or corrosion appeared.

14
15 By doing so, cheaper materials allowing easier microstructuring, could be used to
16 improving durability of micro process apparatuses.
17
18

19
20
21 **Schlagwörter:** Mikroverfahrenstechnik, Korrosion, Tantal, CVD-Beschichtung
22

23
24 **Keywords:** micro process engineering, corrosion tantalum, cvd-coating
25
26

27 **1 Einleitung**

28
29 Korrosion ist bei mikroverfahrenstechnischen Apparaten abhängig von den
30 verwendeten Medien oft ein lebensdauerbestimmendes Kriterium. Aufgrund geringer
31 Wandstärken z. B. zur Trennung von Reaktions- und Kühlpassage, können
32 Passagendurchbrüche zu plötzlichem Ausfall solcher Apparate und unerwarteten
33 Prozessunterbrechungen führen.
34
35

36
37 Erschwerend kommt hinzu, dass bereits kleine Schwankungen der
38 Legierungszusammensetzung innerhalb der Werkstoffspezifikationen zu
39 Schwankungen der Korrosionsbeständigkeit führen, die nicht unbedeutenden Einfluss
40 auf die Lebensdauer haben.
41
42

43
44 Oft werden mikroverfahrenstechnische Apparate aus mikrostrukturierten
45 Blechen aufgebaut und mittels Diffusionsschweißen verbunden [1, 2, 3, 4].
46 Diffusionsgeschweißte Bauteile weisen eine vollflächige Verbindung über den
47 gesamten Querschnitt, einschließlich innenliegender Bereiche auf. Hieraus ergibt sich
48 zusammen mit geringen Kanalquerschnitten hervorragende Hochdruckfestigkeit.
49

50
51 Allerdings treten beim Diffusionsschweißen auch unerwünschte
52 Werkstoffveränderungen auf. Dies gilt insbesondere für die meisten hoch
53 korrosionsbeständigen Legierungen: Ihre hervorragende Beständigkeit erhalten sie
54 durch chemisch oder thermisch stabile Passivschichten, deren Dicke wenige
55
56
57
58
59
60

1
2
3 Nanometer beträgt [5, 6]. Sie behindern die Diffusion über Fügeebenen hinweg und die
4 Bildung eines monolithischen Bauteils beim Diffusionsschweißen erheblich.

5
6 Überwiegend weisen diese Werkstoffe ein austenitisches, kubisch-flächenzentriertes
7 Gitter bis zum Schmelzbeginn auf. Im Gegensatz zu kubisch-raumzentrierten Stählen
8 ist zwar die Löslichkeit für andere Atome deutlich besser, der Diffusionskoeffizient
9 jedoch um etwa zwei Größenordnungen geringer [7].
10

11
12 Um durch Diffusionsschweißen ein monolithisches Bauteil zu erhalten, ist
13 Volumendiffusion erforderlich. Zugleich erlaubt die Anlagentechnik keine schnelle
14 Abkühlung der Bauteile. Der Fügeprozess findet unter Hochvakuum im Bereich von
15 $1 \cdot 10^{-03}$ Pa statt, um die metallischen Heizer vor Oxidation zu schützen und alle
16 Oberflächen von adsorbierten Verunreinigungen zu befreien.
17

18
19 Außerdem tritt aufgrund deutlich höherer Diffusionskoeffizienten entlang von
20 Korngrenzflächen erhebliches Kornwachstum auf. Da Nickelbasiswerkstoffe keine
21 Polymorphie aufweisen, ist das Kornwachstum während des Diffusionsschweißens
22 irreversibel.
23

24
25 Metallurgische Verunreinigungen reichern sich an den Korngrenzen an und bilden dort
26 Ausscheidungen intermetallischer Phasen mit geringerer elektrochemischer
27 Beständigkeit [8]. Da deren Gehalt konstant ist, nimmt ihre Dicke mit zunehmender
28 Korngröße zu. Die Passivschichten haben in den Bereichen der Korngrenzen eine
29 andere Zusammensetzung bzw. können sie nicht überspannen. Dies ist für
30 Nickelbasiswerkstoffe wie Hastelloy C-22 (2.4602) als Sensibilisierung bekannt. Im
31 Werkstoffdatenblatt sind entsprechende Empfehlungen für Umformung, Schweißen
32 und Wärmebehandlung hinterlegt [9].
33

34
35 Im Lieferzustand hingegen, weist der Werkstoff einen flächigen Abtrag auf. In Kontakt
36 mit entsprechenden Korrosionsmedien kann an diffusionsgeschweißten Bauteilen
37 interkristalline Korrosion auftreten. Dies ist besonders für mikroverfahrenstechnische
38 Bauteile kritisch.
39

40
41 In der vorliegenden Arbeit wird neben der Untersuchung verschiedener
42 Nickelbasiswerkstoffe in Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration bei zwei
43 verschiedenen Temperaturen über den Ansatz einer CVD-Beschichtung mit Tantal
44 berichtet. Damit war es möglich, Mikrokanäle mit sehr kleinem Querschnitt und sehr
45 großem Aspektverhältnis fehlstellenfrei zu beschichten. Es wurde kein
46 Korrosionsangriff festgestellt.
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 Dies eröffnet die Möglichkeit, diffusionsgeschweißte, mikroverfahrenstechnische
4 Bauteile mit Tantal zu beschichten und Spezialwerkstoffe auf Nickelbasis durch
5 konventionelle austenitische Edelstähle zu substituieren. Neben besserer
6 Verfügbarkeit und geringeren Werkstoffkosten ist dann auch chemisches Ätzen für die
7 Mikrostrukturierung verwendbar.
8
9
10

11 **2 Experimentelles**

12
13
14 Korrosionsuntersuchungen wurden in Bechergläsern und in einem Durchflussteststand
15 für Schwefelsäure durchgeführt. Becherglasexperimente dienten vor allem dem
16 Screening verschiedener Werkstoffe. Die Konzentration der Schwefelsäure lag bei 70
17 bzw. 95-97 %. Als Temperatur wurden 85 oder 100 °C gewählt. Die Parameter wurden
18 in Anlehnung an Daten gewählt, die denen beim industriellen Einsatz eines
19 mikroverfahrenstechnischen Bauteils nahekamen [10].
20
21

22
23
24 Da die Korrosion gering war, mussten sehr lange Versuchsdauern von 1000 h (sechs
25 Wochen) gewählt werden, um Aussagen für verschiedene Werkstoffe oder
26 Beschichtungskonzepte treffen zu können. Mit die größte korrosive Belastung der
27 meisten Werkstoffe liegt im Bereich um 70 %ige Schwefelsäure vor [11].
28
29

30
31 Die Vorheizung der Säure im Durchflussteststand erfolgte zweistufig in gewendelten
32 PVDF-Schläuchen, die durch Thermoölbäder geführt wurden. Vor der Förderpumpe
33 wurde die Temperatur auf ca. 60 °C abgesenkt um Beschädigung zu vermeiden.
34 Flussschema und Teststand sind in Abb. 1 dargestellt.
35
36

37
38
39 Abb. 1: Links: Schematischer Aufbau des Korrosions-Durchflussteststandes.
40
41 Rechts: Teststand
42

43
44 Die Probe selbst wurde in einer Halterung aus Mineraldämmstoff thermisch isoliert, um
45 die Temperatur über die Probenlänge annähernd konstant zu halten.
46
47

48 **2.1 Ausgewählte Werkstoffe**

49
50 Von *VDM Metals* wurden Coupons aus 5 mm dickem Material zur Verfügung gestellt.
51 Es handelt sich um vier Nickelbasislegierungen, von denen nur 2.4692 einen höheren
52 Eisenanteil aufweist. Hastelloy C-22 (2.4602) diente als Referenzmaterial, welches
53 häufig zum Bau mikroverfahrenstechnischer Apparate verwendet wird. Alloy 59 (2.4605)
54 ist eine Weiterentwicklung von *VDM Metals*.
55
56
57
58
59
60

Generell ist zu konstatieren, dass geringe, für mikroverfahrenstechnische Apparate benötigte Mengen in Blechdicken von 1 mm und darunter schwierig zu beschaffen sind. Mittels einer Trennmaschine *ATM Brillant 250* wurden Proben von ca. 30 x 30 mm zugeschnitten. In Tab. 1 sind die chemischen Zusammensetzungen der Werkstoffe wiedergegeben [9, 12, 13, 14]. Die Korngrößen, mechanischen Festigkeitskennwerte und Lösungsglühtemperaturen sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 1: Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe

Werkstoff-Nr.	Markenbezeichnung	Ni [%]	Fe [%]	Cr [%]	Mn [%]	Mo [%]	C [%]	Si [%]	Cu [%]
2.4602	Hastelloy C-22, Alloy 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 2120MoN	59,40	0,40	20,80	0,20	-	0,010	0,050	<0,01

Fortsetzung Tab. 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	-	-	-

Tab. 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	85	344	385	725	66	88	1105-1135
2.4605	57	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	

2.2 Korrosionsversuche in Bechergläsern

Die Versuche erfolgten in 800 ml-Bechergläsern, welche mit Mineralwolle thermisch isoliert und mit 400 ml Schwefelsäure befüllt wurden. Um die Schwefelsäure mittels Rührfischen mit einer Drehzahl von 250 min⁻¹ umwälzen zu können, wurden Brücken aus PTFE in die Bechergläser gestellt. Die Korrosionsproben wurden mit der 5 mm breiten Schmalseite auf diesen PTFE-Brücken platziert. Im Abstand von einer Woche wurde die Verfärbung der Säure kontrolliert. Wenn die zu verfärbt war, wurde die Säure ausgetauscht. Vereinzelt kam es zu Deckschichtbildung.

Untersucht wurden die vier Werkstoffe im Lieferzustand sowie nach einer Wärmebehandlung, die den Diffusionsschweißprozess nachbildet. Dazu wurden die Proben bei T=1100 °C für t=4 h unter Vakuum im Diffusionsschweißofen ausgelagert. Die Abkühlung erfolgte im Vakuum mit einer Abkühlrate, die ab ca. 750°C aufgrund der thermischen Masse des Equipments die programmierte Rampe von 10 K/min unterschritt. Die wärmebehandelten Proben sind somit sensibilisiert.

Durch Säurewechsel, festhaftende Deckschichten und lokalen Korrosionsangriff der wärmebehandelten Proben sind die in Tab. 3 und Tab. 4 dargestellten Masseverluste nur eingeschränkt aussagefähig und ergeben nicht für alle Bedingungen konsistente Ergebnisse. Auf die Darstellung aller Werkstoffe für unterschiedliche Bedingungen in rasterelektronischen Abbildungen muss hier aus Platzgründen verzichtet werden. Trotzdem ist abzuleiten, dass keiner der Werkstoffe für mikroverfahrenstechnische Anwendungen in konzentrierter Schwefelsäure ausreichend beständig ist.

Abb. 2: Korrosionsversuche in Bechergläsern

Tab. 3: Übersicht der Masseverluste der vier untersuchten Werkstoffe im Lieferzustand nach sechs Wochen Versuchsdauer

Material	Konzentration [%]	Temperatur [°C]	Anfangsmasse [g]	Endmasse [g]	Masseverlust [g]	Masseverlust [%]
2.4602	95-97	100	45,464	43,867	1,597	3,5
2.4605	95-97	100	38,796	37,823	0,973	2,5
2.4692	95-97	100	47,094	46,385	0,709	1,5
2.4700	95-97	100	38,124	37,776	0,348	0,9
2.4602	70	85	38,897	37,396	1,501	3,9
2.4605	70	85	36,405	36,168	0,237	0,7
2.4692	70	85	45,757	43,143	2,614	5,7
2.4700	70	85	38,394	38,295	0,099	0,3
2.4602	70	100	41,444	36,345	5,099	12,3
2.4605	70	100	35,025	31,586	3,439	9,8
2.4692	70	100	49,217	48,748	0,469	1,0
2.4700	70	100	35,594	35,164	0,430	1,2

Tab. 4: Übersicht der Masseverluste der vier untersuchten Werkstoffe im wärmebehandelten Zustand nach sechs Wochen Versuchsdauer

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

In Abb. 3 sind die prozentualen Masseverluste für die verschiedenen Werkstoffe und unterschiedliche Korrosionsbedingungen der besseren Übersichtlichkeit halber grafisch dargestellt.

Abb. 3: Grafische Darstellung der Masseverluste für verschiedene Werkstoffe im Lieferzustand (links) und wärmebehandelt (1100°C/4h, rechts) nach Langzeit-Korrosionstests (1000h) in Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen.

2.3 Vergleich laser- und diffusionsgeschweißter Mikrowärmeübertrager aus Hastelloy C-22 im Durchflussteststand

Aus Hastelloy C-22 (2.4602) wurden zwei Mikrowärmeübertrager mit einer Länge von 74 mm hergestellt. Ursprünglich war eine innere Beheizung mittels Thermoöl im Gegenstrom geplant. Aufgrund der hohen Viskosität stellte sich heraus, dass das vorhandene Equipment dafür nicht geeignet bzw. der Druckverlust zu groß war. Stattdessen musste die Säure direkt beheizt werden. Daher wurde nur jede zweite Lage von der Säure durchströmt. Die Passage für Thermoöl steht somit im

1
2
3 Ausgangszustand als Vergleichsmaßstab zur Verfügung und erleichtert die Beurteilung
4 des Korrosionsangriffs.

5
6 Die Form der Mikrokanäle war quadratisch und betrug $0,3 \times 0,3 \text{ mm}^2$. Am Ein- und
7 Austritt betrug die Stegbreite zwischen einzelnen Mikrokanälen $0,15 \text{ mm}$; in der
8 Bauteilmitte jedoch $0,5 \text{ mm}$ (Abb. 4).
9

10
11
12
13 Abb. 4: Mikrostruktur im Durchflussteststand getesteter Bauteile
14

15 Zum Laserschweißen wurde eine Laserschweißmaschine *TruLaser Cell 3010*
16 gekoppelt mit einem Scheibenlaser *TruDisk 3001* mit 3 kW Maximalleistung der Fa.
17 *Trumpf* verwendet [15]. Die Laserstrahlung wurde mit einem Lichtleitkabel (LLK) mit
18 $100 \mu\text{m}$ Durchmesser zum Werkstück geführt. Zusatzmaterial wurde nicht verwendet.
19 Die Parameter für den lasergeschweißten Mikrowärmeübertrager waren:
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 P=2 kW,
4 v=10 m/min,
5
6 Fokuslage -2 mm,
7
8 Schutzgas: Argon (15 l/min)
9

10
11 Das diffusionsgeschweißte Bauteil wurde mit $T=1100\text{ °C}$, $t=1\text{ h}$, $p=20\text{ MPa}$ gefügt.
12 Nach den Korrosionsversuchen wurden die Bauteile in der Mitte getrennt (Abb. 5). Wie
13 zu erwarten, erfolgte Korrosion beim Lasergeschweißten Bauteil entlang der nicht
14 verbundenen, innenliegenden Stege. Je nach Anpressverhältnissen an die darunter
15 folgende Lage kann Korrosion auch ausbleiben, wenn kein Korrosionsmedium in den
16 Spalt eindringen kann. Insgesamt ist der Angriff in den Mikrokanälen sehr gleichmäßig
17 und insgesamt gering, da das Material in diesem Bereich keine Wärmeeinwirkung
18 erfahren hat und im Lieferzustand vorliegt. Auch im Bereich der Laserschweißnähte
19 tritt nur eine lokal eng begrenzte und sehr kurzzeitige Wärmeeinwirkung auf.
20

21 Ein völlig anderes Schadensbild zeigt der diffusionsgeschweißte Wärmeübertrager.
22 Einige Kanäle sind offenbar kaum durchströmt worden. Hier ist kaum Korrosion
23 sichtbar. Bei anderen Kanälen hingegen sind die dazwischenliegenden Wände mit
24 einer Dicke von immerhin 0,5 mm vollständig durch Korrosion zerstört. Offensichtlich
25 ist der Materialabtrag deutlich stärker als beim Lasergeschweißten Bauteil, was den
26 Sensibilisierungseffekt beim Diffusionsschweißen von Nickelbasislegierungen und
27 langsamer Abkühlung eindrucksvoll untermauert.
28

29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
Abb. 5: Mikrowärmeübertrager nach dem Korrosionsversuch in 70 %iger
Schwefelsäure, $T = 100\text{ °C}$, $t = 1000\text{ h}$. Links: Lasergeschweißtes Bauteil.
Rechts: Diffusionsgeschweißtes Bauteil.

2.4 PVD- und CVD-Tantalbeschichtungen

Eigene PVD-Beschichtungen ebener Bleche mit Tantal mit einer Dicke von 3-4 μm
führten nicht zu defektfreien Schichten (Abb. 6). Es hatte den Anschein, als würden
sich aufgrund der geringen Schichtdicke Korngrenzen des darunterliegenden Materials
abzeichnen bzw. an den Berührungsstellen von Wachstumsfronten Defekte wie Risse
und Löcher bilden. Außerdem sind mittels PVD-Prozessen nur ebene, zugängliche
Flächen beschichtbar und die Schichthftung ist aufgrund der niedrigen
Prozesstemperatur sehr abhängig vom Untergrund bzw. dessen Vorbehandlung. Beim
Laserschweißen tantalbeschichteter Bleche können spröde intermetallisch Phasen

1
2
3 auftreten bzw. die Schutzwirkung der Tantalschicht im Wärmeeinflussbereich, der
4 meist in Bereichen enger Spalten liegt, beeinträchtigt werden. Mithin ist die Wirkung
5 einer PVD-Beschichtung auf die Korrosionsbeständigkeit PVD-beschichteter Apparate
6 generell fraglich.
7
8
9

10
11 Abb. 6: Mittels PVD abgeschiedene Tantalschichten
12

13 Bei Fa. *Tantaline*, jetzt *CVD Materials Corporation*, wurden ebene Bleche mit einem
14 CVD-Prozess tantalbeschichtet. Im Vergleich zu den PVD-Schichten war die
15 Schichtdicke mit ca. 10 μm erheblich größer.
16

17 Zur Charakterisierung hinsichtlich Fehlerfreiheit und Durchbruchfestigkeit wurden
18 orientierende Langzeitkorrosionsexperimente in Bechergläsern mit 400 ml 70 %iger
19 Schwefelsäure (pro analysi) von Fa. Merck bei 100 °C für 1000 h durchgeführt. An den
20 CVD-beschichteten Blechen waren weder gravimetrischer Abtrag noch Defekte bei
21 Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop detektierbar. Allerdings wurde eine
22 whiskerartige, stark zerklüftete Oberfläche gefunden (Abb. 7).
23
24
25
26
27
28
29

30 Abb. 7: Mit Tantal CVD-beschichtetes ebenes Blech (links) sowie dessen
31 Oberflächenstruktur (recht).
32
33

34 Benetzungstests mit Wasser widerlegten die Annahme eines Lotuseffekts: Die
35 Flüssigkeit drang in die Schicht ein; ein Randwinkel konnte nicht bestimmt werden.
36 Unabhängig davon ist bei höheren Temperaturen und unter Druck immer mit
37 Benetzung zu rechnen.
38

39 Anschließend wurden mikrostrukturierte Proben aus verschiedenen Edelstählen und
40 Nickelbasislegierungen mikromechanisch strukturiert, diffusionsgeschweißt und mit
41 diesem CVD-Prozess tantalbeschichtet. Die Probenlänge betrug 100 mm. Eingbracht
42 wurden drei Mikrokanäle mit einem Querschnitt von 0,5 x 1 mm sowie zwei
43 Mikrokanäle mit einem Querschnitt von 0,5 x 2 mm (Abb. 8). Es bestand die
44 Vermutung, dass aufgrund des großen Aspektverhältnisses das Prozessgas über die
45 Probenlänge an Tantal verarmen würde. Daher wurde für bessere Gleichmäßigkeit von
46 beiden Seiten durchströmt. Ziel war, die Beschichtungsqualität in langen dünnen
47 Kanälen zu charakterisieren.
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 Abb. 8: Mittels CVD tantalbeschichtete, mikrostrukturierte Probe aus
4 austenitischem Edelstahl 1.4301.
5
6

7 Eine beschichtete Probe aus dem austenitischen Edelstahl 1.4301 wurde in einem
8 Durchflussteststand mit 70 %iger Schwefelsäure bei 100 °C für 1000 h einem
9 Langzeitkorrosionstest unterzogen. Anschließend wurde sowohl die Oberfläche der
10 Tantalschicht (Abb. 9, o. l.) charakterisiert, als auch die Probe für die Charakterisierung
11 der Gleichförmigkeit der Beschichtungsdicke segmentiert (Abb. 9, andere). Es wurde
12 keine Veränderung der whiskerartigen Oberflächenstruktur festgestellt. Ferner zeigte
13 sich, dass die Schichtdicke über die Probenlänge trotz des hohen Aspektverhältnisses
14 ohne erkennbare Unterschiede mit ca. 10 µm konstant blieb. Selbst kleine Hohlräume
15 in der Verbindungsebene beider Edelstahlteile durch Abrundung der Mikrokanäle
16 wurden defektfrei ausgefüllt. Aufgrund der verhältnismäßig dicken Tantalbeschichtung
17 werden Defekte durch das whiskerartige Schichtwachstum sicher eingeschlossen.
18 Defekte oder Durchbrüche zum Substrat treten nicht auf.
19

20 Der CVD-Beschichtungsprozess erfolgt bei hohen Temperaturen. Dabei findet eine
21 gewisse Diffusion von Atomen statt. Mit Eisen, Chrom und Nickel wird eine
22 Verbindungsschicht ausgebildet, die eine stoffschlüssige Anbindung der Tantalschicht
23 an das Substrat bewirkt [16]. Mit o. g. Metallen wird eine Vielzahl intermetallischer
24 Phasen gebildet [17]. Die Prozessparameter Temperatur und Zeit müssen so gewählt
25 werden, dass der Saum dieser spröden Phasen eine kritische Dicke nicht
26 überschreitet. Andernfalls würden Risse und Abplatzungen auftreten können.
27

28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40 Abb. 9: O. l.: Segmentierte Probe zur Charakterisierung der Gleichmäßigkeit der
41 Schichtdicke. O. r.: Aufgefräste Probe nach Langzeitkorrosionstest für
42 rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Schichtoberfläche. U. l.:
43 Querschliff. U. r.: Detail der Tantal-CVD-Schicht.
44
45
46

47 **3 Schlussfolgerungen und Ausblick**

48
49 Es wurde gezeigt, dass auch moderne Werkstoffentwicklungen auf Nickelbasis keine
50 ausreichende Korrosionsbeständigkeit für mikroverfahrenstechnische Apparate in
51 Gegenwart von Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration bei erhöhter
52 Temperatur aufweisen. Dies gilt in noch stärkerem Maße bei Verwendung des
53 Fügeverfahrens Diffusionsschweißen. Grund ist, dass die empfohlenen Abkühlraten in
54 Vakuum nicht annähernd erreicht werden und werkstoff- sowie abhängig von der
55
56
57
58
59
60

1
2
3 Bauteilmasse mit Sensibilisierung gerechnet werden muss. Tritt interkristalline
4 Korrosion auf, ist ein Zeitpunkt für das Bauteilversagen nicht mehr vorhersagbar.

5
6 PVD-Beschichtungsverfahren führen zu keiner signifikanter und zuverlässiger
7
8 Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Es sind nur geometrisch ebene Flächen
9
10 beschichtbar. Defekte können nicht sicher ausgeschlossen werden. Damit entfällt die
11
12 Möglichkeit, billigere Werkstoffe verwenden zu können und Einsparungseffekte zu
13
14 erzielen.

15 Die Schichthaftung variiert aufgrund der niedrigen Prozesstemperaturen und abhängig
16
17 von Substratmaterial und dessen Vorbehandlung. Eigenspannungen nehmen mit der
18
19 Schichtdicke zu.

20 Bei nachträglichem Fügen, z. B. mittels Laserschweißen, werden Überzüge lokal
21
22 beschädigt. Das Langzeitkorrosionsverhalten ist nicht zuverlässig zu beurteilen und
23
24 kann von Teil zu Teil variieren.

25 Aus vorgenannten Gründen ist das Abscheiden von Tantal mittels eines CVD-
26
27 Prozesses in fertig gefügten Mikrostrukturapparaten als Mittel der Wahl zur
28
29 Beherrschung der Korrosion in der Mikroverfahrenstechnik anzusehen.

30 Dem Diffusionsschweißen ist dabei trotz Werkstoffschädigung der Vorzug zu geben,
31
32 da auch alle innenliegenden Strukturen stoffschlüssig verbunden werden. Beim
33
34 Laserschweißen ohne Verbindung innenliegender Strukturen ist mit Beschädigung des
35
36 Tantalüberzugs infolge thermischer Ausdehnungseffekte zu rechnen.

37 Die Schichtdicke ist bei dem CVD-Prozess ohne nachteilige Auswirkungen in weiten
38
39 Grenzen einstellbar. Defekte werden aufgrund der größeren Schichtdicke im Vergleich
40
41 zu PVD-Prozessen zuverlässig überwachsen. Die Überzüge sind defektfrei. Wegen der
42
43 höheren Prozesstemperatur findet Interdiffusion von Atomen statt. Es bildet sich eine
44
45 stoffschlüssige Verbindung zwischen Beschichtung und Substrat. Temperatur und
46
47 Beschichtungsdauer können so gewählt werden, dass die Dicke dieser
48
49 Verbindungsschicht nicht zu Rissen und Abplatzungen führen, selbst wenn sich mit
50
51 dem Substratmaterial intermetallische Verbindungen bilden.

52 Eigenspannungen der Schicht können bei hohen Temperaturen relaxieren.

53 Weitere Untersuchungen sind vor dem technischen Einsatz solcher CVD-Ta-Schicht in
54
55 praktischen Anwendungen aufgrund der Oberflächenmorphologie unbedingt
56
57 erforderlich:

58 Die whiskerartige Oberflächenstruktur legt die Vermutung nahe, dass der Druckverlust
59
60 in mikroverfahrenstechnischen Apparaten zunimmt, da die Rauigkeit im Verhältnis zu

den Kanalquerschnitten erheblich größer ist, als bei gefrästen oder geätzten Mikrokanälen.

Da die Schicht gut benetzt wird und flüssige Medien eindringen, können unerwünschte oder unbekannte Nebenreaktionen zu Fouling und Verschluss der Mikrokanäle führen. Einen denkbaren Ansatz stellt die Beschichtung der Oberfläche mit Sol-Gel-Schichten zur Einebnung der Rauigkeit dar. Aufgrund der fraktalen Oberfläche erfolgt hervorragende mikromechanische Verklammerung der Sol-Gel-Beschichtung. Haftungsprobleme sind nicht zu erwarten. Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Materialien können durch Variation der Zusammensetzung der Sol-Gele angepasst werden. Es wird erwartet, dass mechanische Spannungen durch die intensive mikromechanische Verklammerung ohne Rissbildung abgebaut werden können. Aufgrund der hervorragenden Beständigkeit der Tantalschicht stellen Risse in der Sol-Gel-Schicht zudem keine Einschränkung der Korrosionsbeständigkeit dar.

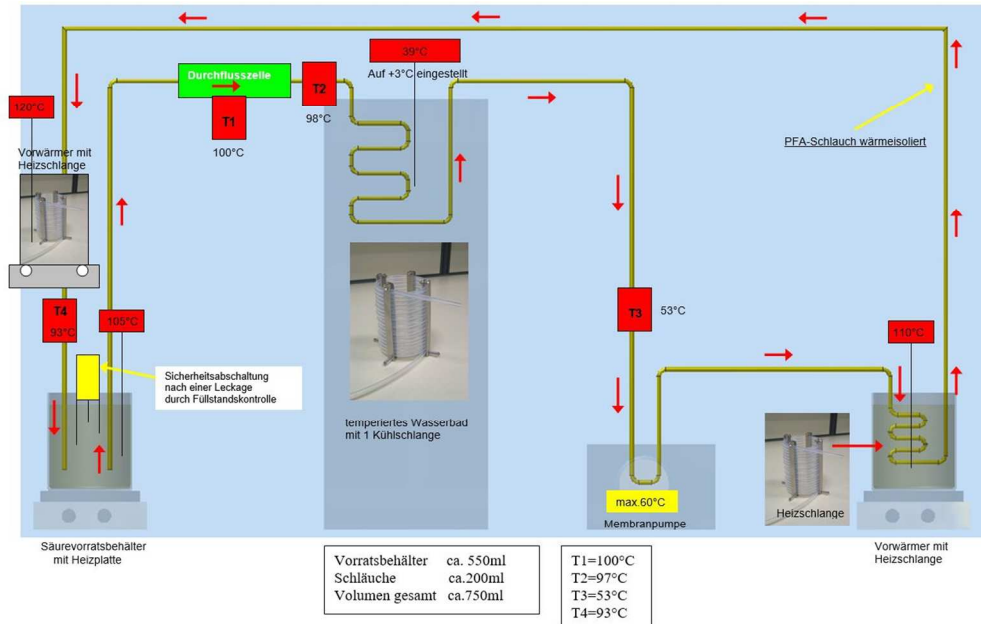
Danksagung

Dank gebührt der *Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke"* e.V. für die Finanzierung des AiF-IGF-Projektes 18034N. Unser Dank gebührt außerdem der Firma VDM Metals, besonders Herrn Dr. Behrends, für die Bereitstellung des Probenmaterials der vier Nickelbasiswerkstoffe.

Literatur

-
- [1] S. Jahn: „Technologieentwicklung zur Herstellung variantenreicher innenstrukturierter Bauteile und Werkzeuge“, Dissertation TU Ilmenau, *Verlagshaus Mainz GmbH*, Aachen, **2007**, ISBN 3-86130-993-9
 - [2] B. K. Paul, *J. Manuf. Sci. Eng.*, Bd. 128, **2006**, S. 977-983
 - [3] P. Sabharwall, *J. Therm. Sci. Eng. Appl.*, Bd. 5, **2013**, S. 011009-1 - 011009-12
 - [4] D. Southall, R. Le Pierres, S. J. Dewson, *Proc. of ICAPP*, **2008**, paper 8009
 - [5] P. Gümpel (Hrsg.): „Rostfreie Stähle“, *expert-Verlag*, 4. Auflage, **2008**, ISBN 978-3-8169-2669-4, S. 51-52
 - [6] Beizen von Edelstahl, Merkblatt 826, Informationsstelle Edelstahl Rostfrei, **2006**, siehe http://www.edelstahl-rostoffrei.de/downloads/iser/MB_826.pdf, letzter Zugriff: 15.08.2017
 - [7] D. R. Askeland: „The Science and Engineering of Materials“, *Cengage Learning*, Boston, 7. Auflage, ISBN 978-1-305-07676-1, **1989**, S. 153
 - [8] U. Heubner, J. Klöwer in *Nickelwerkstoffe und hochlegierte Sonderedelstähle*, 4., völlig neu bearbeitete Auflage, *expert-Verlag*, **2009**, ISBN 978-3-8169-2859-1, S. 28 ff

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
-
- [9] VDM Metals, Datenblatt Nicrofer 5621hMoW-alloy 22, Werkstoffdatenblatt Nr. 4121, Ausgabe 1991, siehe http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_22.pdf, S. 5-6, letzter Zugriff: 15.08.2017
- [10] idw – Informationsdienst Wissenschaft, *Mikro in Chemie ganz groß*, **2005**, siehe <https://idw-online.de/de/news120575>, letzter Zugriff: 15.08.2017
- [11] DECHEMA-Werkstofftabellen, 28. Ergänzung „Schwefelsäure“, Frankfurt am Main, September 1990
- [12] VDM Metals, Datenblatt Nicrofer 5923hMo-alloy 59, Werkstoffdatenblatt Nr. 4130, Ausgabe 2017, siehe http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_59.pdf, letzter Zugriff: 15.08.2017
- [13] VDM Metals, Datenblatt Nicrofer 3426hMo-alloy 31 Plus, Werkstoffdatenblatt Nr. 4063, Ausgabe 2017, siehe http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_31_Plus.pdf, letzter Zugriff: 15.08.2017
- [14] VDM Metals, Datenblatt Nicrofer 5821hMoN-alloy 2120MoN, Werkstoffdatenblatt Nr. 4062, Ausgabe 2017, siehe, http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_2120.pdf,
- [15] Technische Daten Scheibenlaser TruDisk 3001 der Fa. Trumpf, siehe https://www.trumpf.com/de_DE/produkte/laser/scheibenlaser/trudisk/, letzter Zugriff: 16.08.2017
- [16] D. Gambale, *Adv. Mater. Processes*, **2011**, S. 19-22, siehe https://tantaline.com/DOCs/Technical-Publications/tantaline_technical_publications_tantalum_next_generation_energy_processes.pdf, letzter Zugriff: 15.08.2017
- [17] Springer Materials, binäre Phasendiagramme, siehe <http://materials.springer.com/periodictable#>, letzter Zugriff: 15.08.2017



Links: Schematischer Aufbau des Korrosions-Durchflussteststandes. Rechts: Teststand

450x282mm (72 x 72 DPI)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



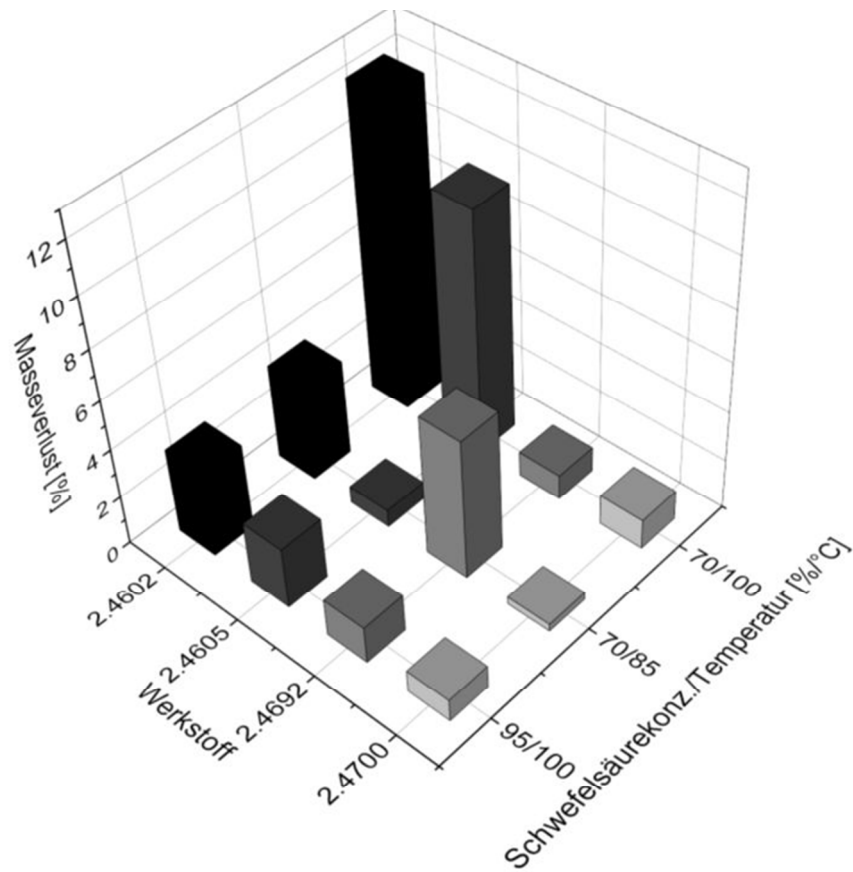
722x541mm (72 x 72 DPI)

review



Korrosionsversuche in Bechergläsern

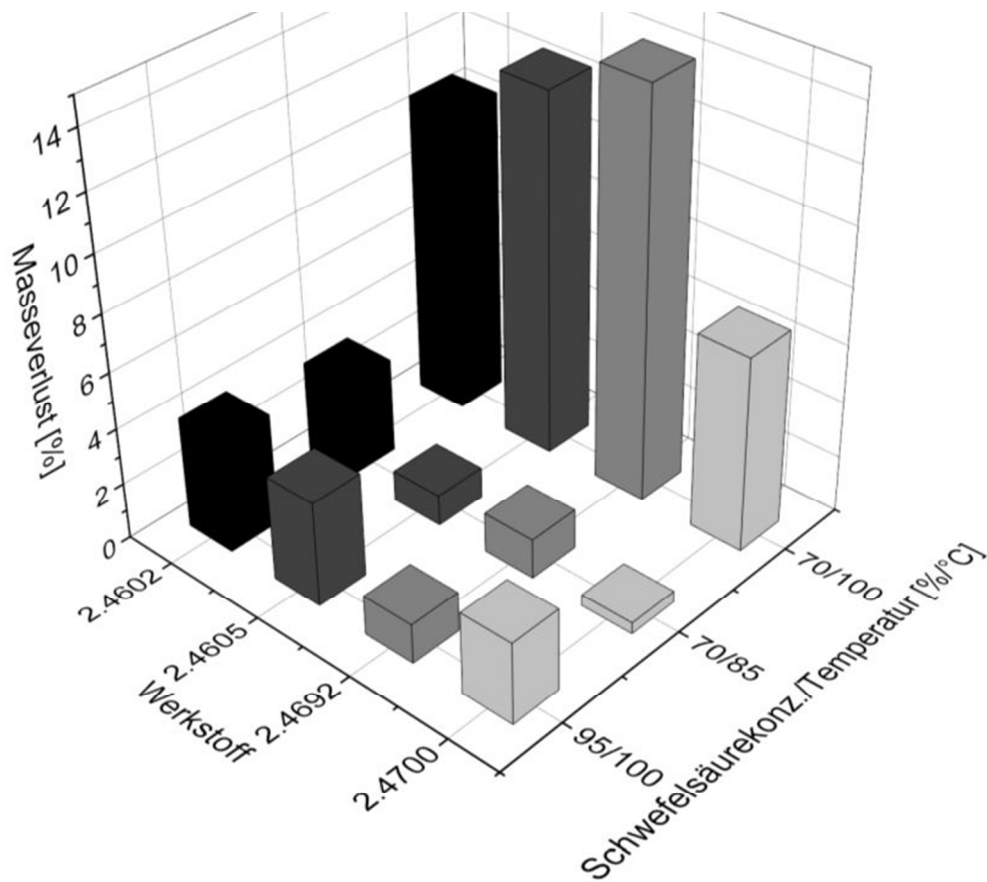
609x812mm (72 x 72 DPI)



Grafische Darstellung der Masseverluste für verschiedene Werkstoffe im Lieferzustand (links) und wärmebehandelt (1100°C/4h, rechts) nach Langzeit-Korrosionstests (1000h) in Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen.

291x254mm (72 x 72 DPI)

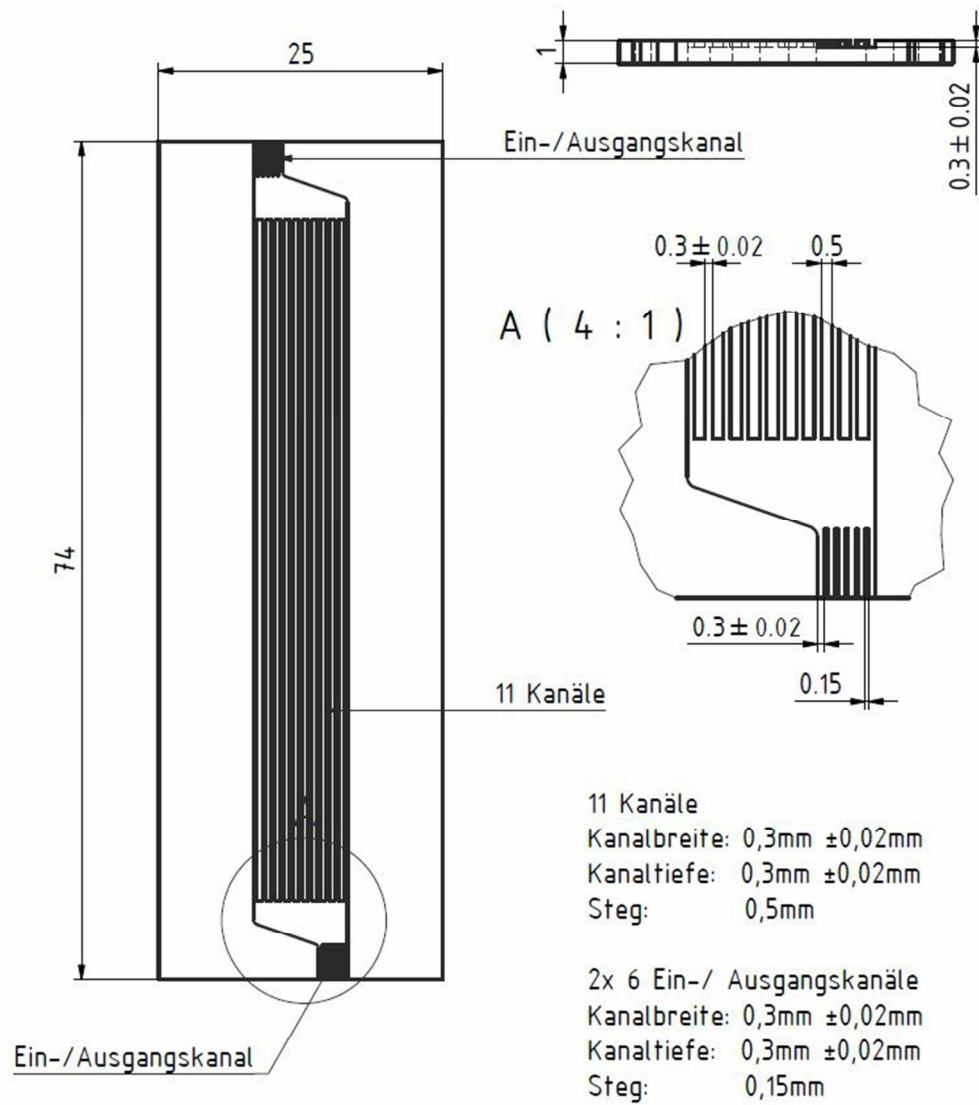




288x254mm (72 x 72 DPI)

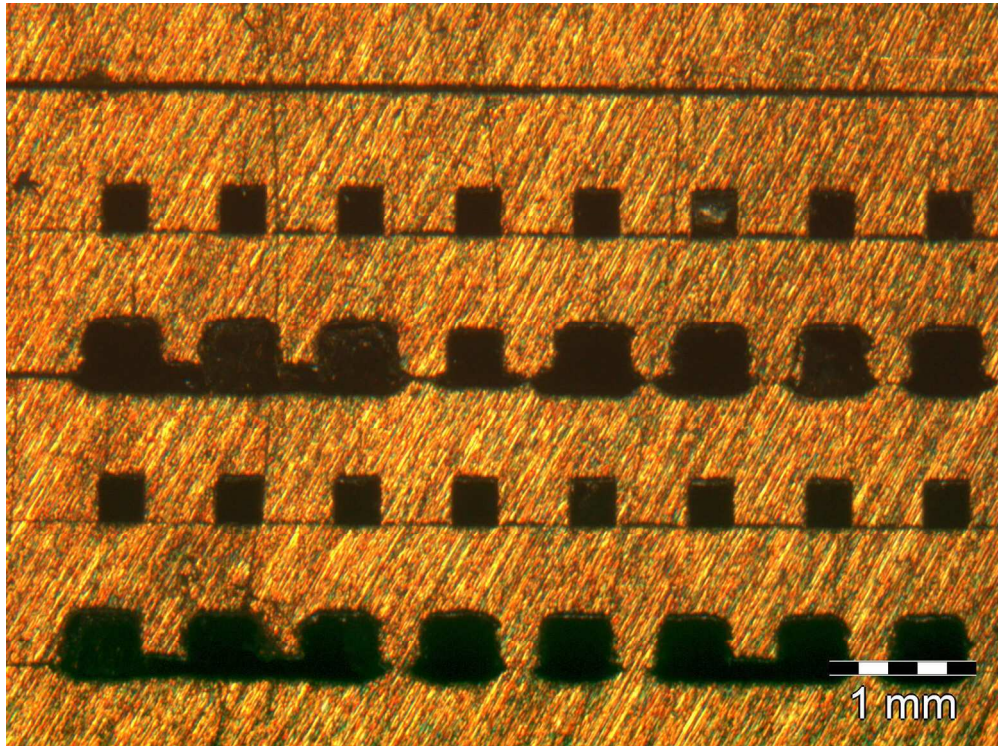
ew

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



Mikrostruktur im Durchflussteststand getesteter Bauteile

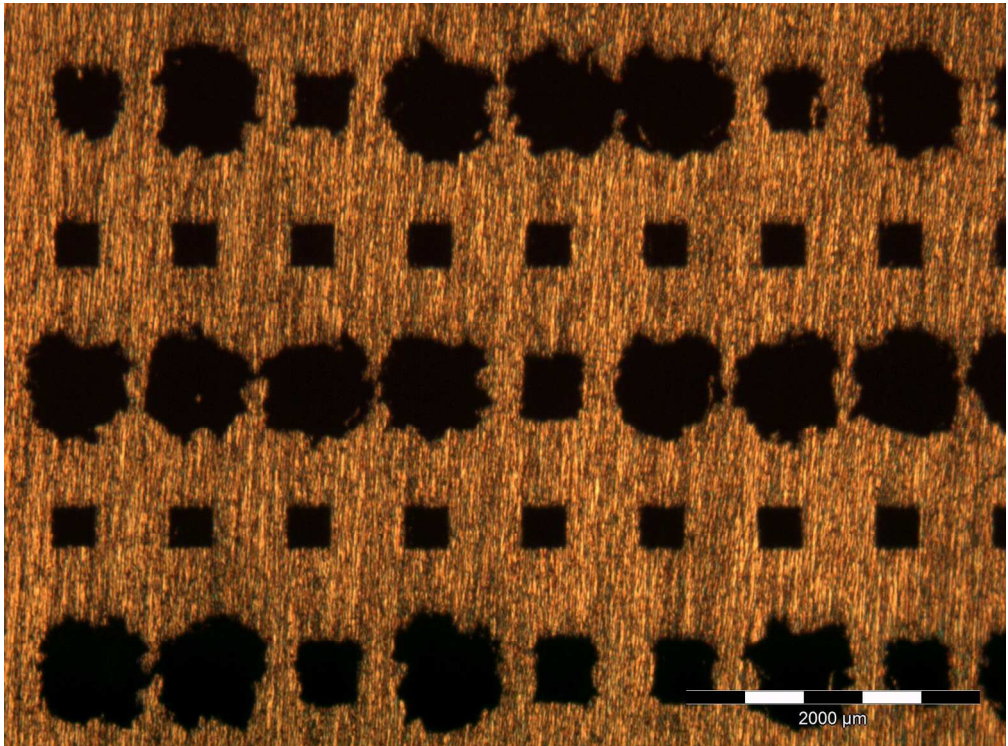
202x229mm (96 x 96 DPI)



Mikrowärmeübertrager nach dem Korrosionsversuch in 70 %iger Schwefelsäure, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1000\text{ h}$.
Links: lasergeschweißtes Bauteil. Rechts: Diffusionsgeschweißtes Bauteil.

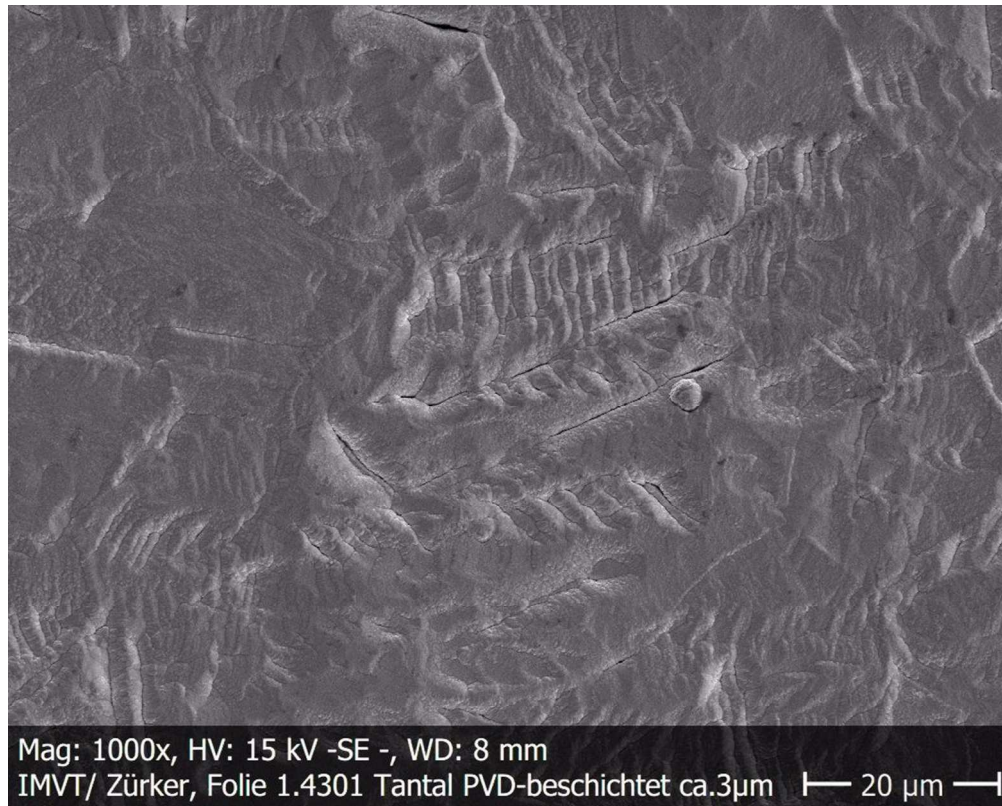
550x408mm (96 x 96 DPI)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



264x196mm (200 x 200 DPI)

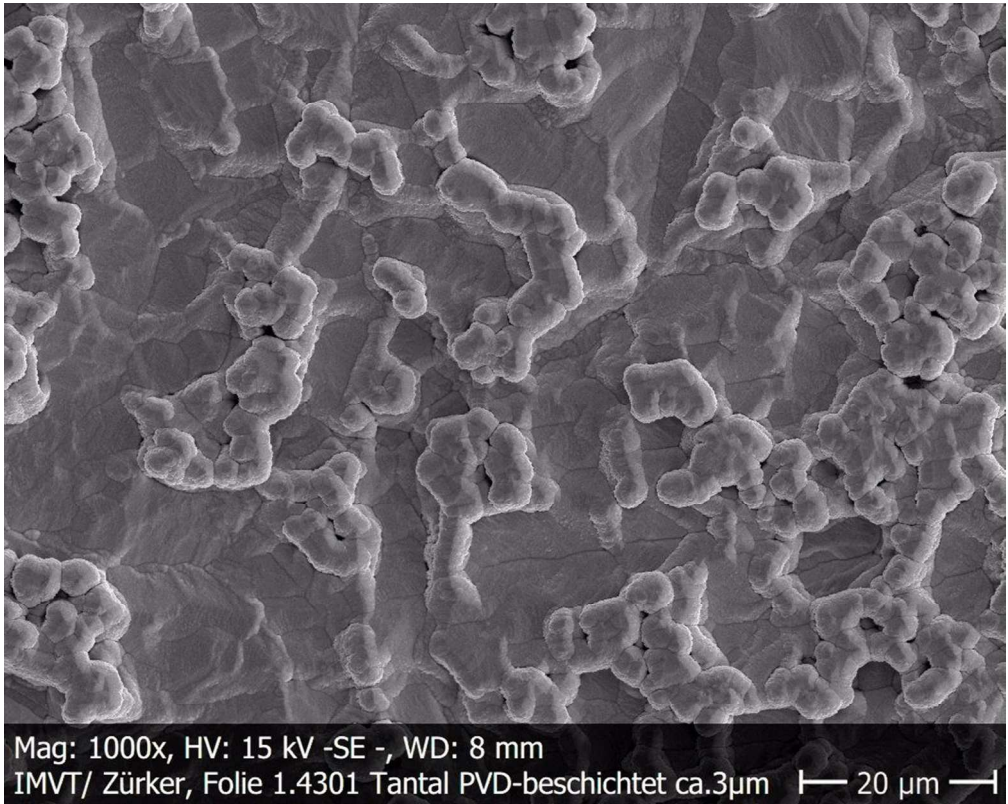
Review



Mittels PVD abgeschiedene Tantalschichten

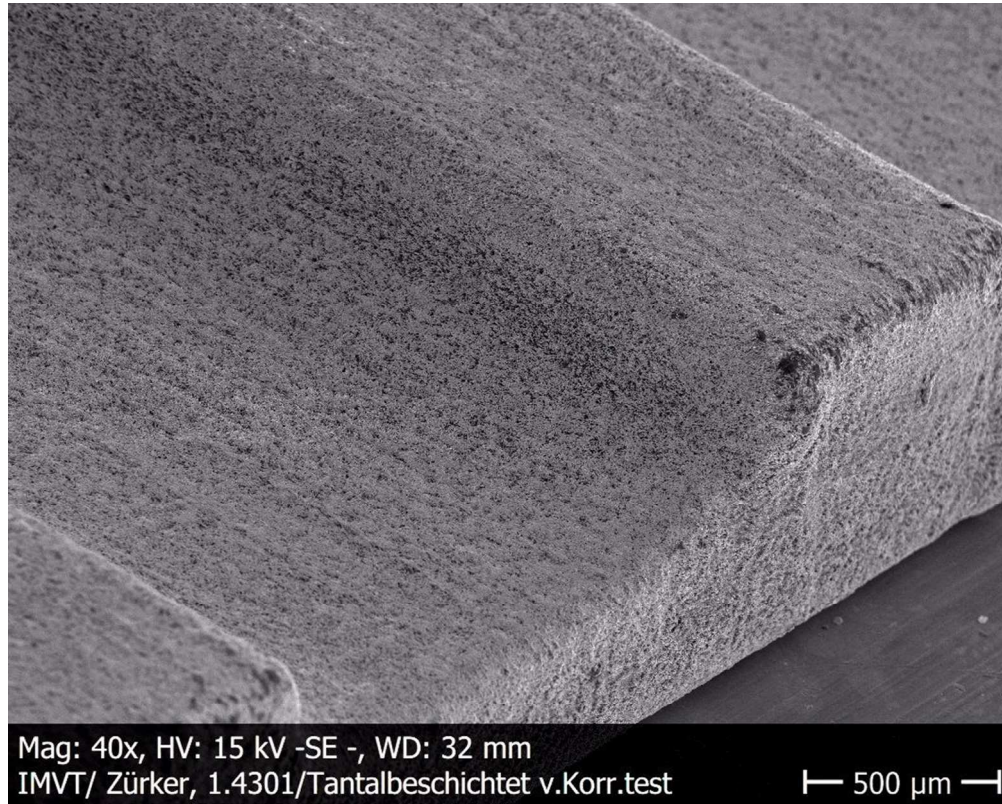
134x107mm (200 x 200 DPI)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



134x107mm (200 x 200 DPI)

view

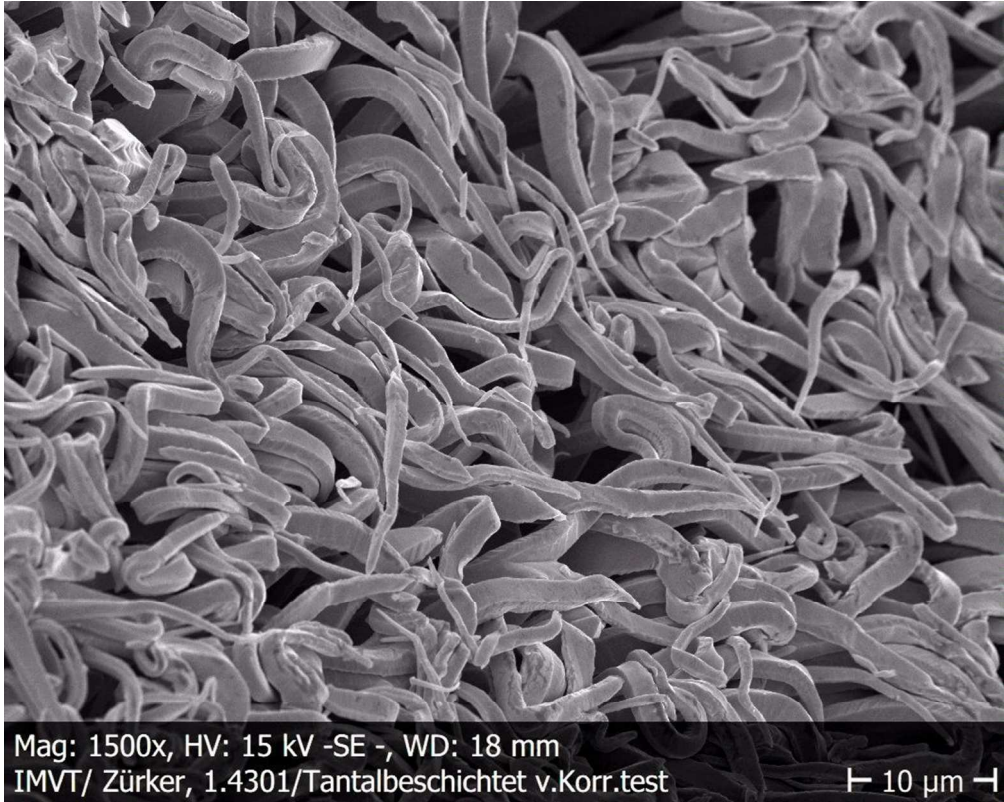


Mit Tantal CVD-beschichtetes ebenes Blech (links) sowie dessen Oberflächenstruktur (recht).

134x107mm (200 x 200 DPI)

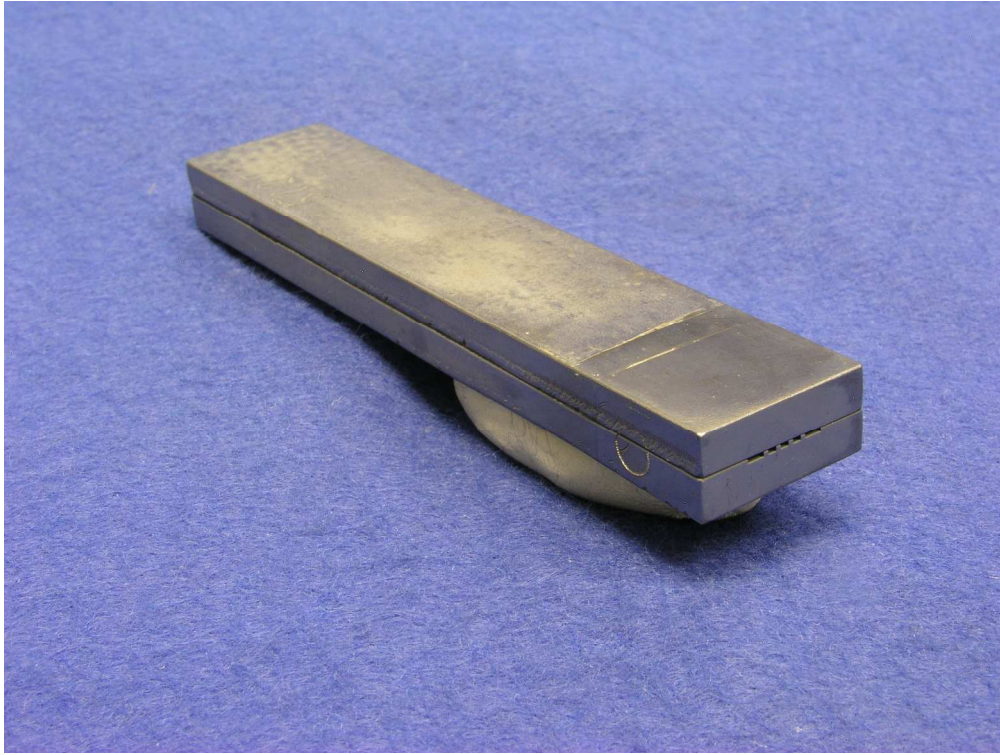
view

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



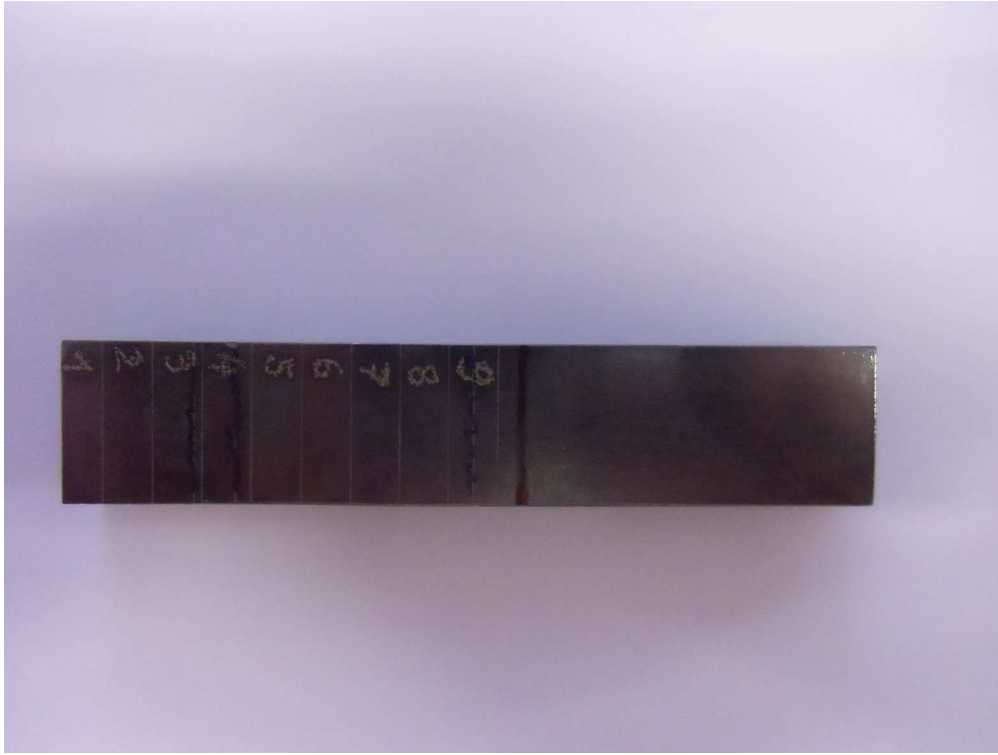
134x107mm (200 x 200 DPI)

view



Mittels CVD tantalbeschichtete, mikrostrukturierte Probe aus austenitischem Edelstahl 1.4301.

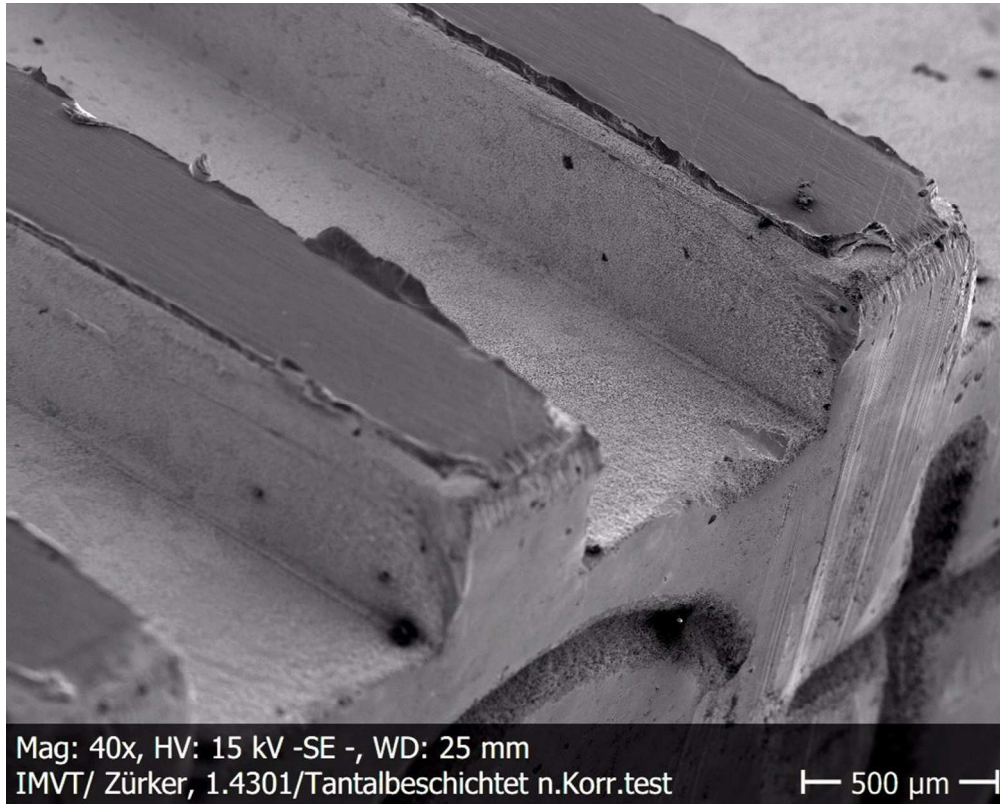
903x677mm (72 x 72 DPI)



O. l.: Segmentierte Probe zur Charakterisierung der Gleichmäßigkeit der Schichtdicke. O. r.: Aufgefräste Probe nach Langzeitkorrosionstest für rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Schichtoberfläche.
U. l.: Querschliff. U. r.: Detail der Tantal-CVD-Schicht.

1524x1143mm (72 x 72 DPI)

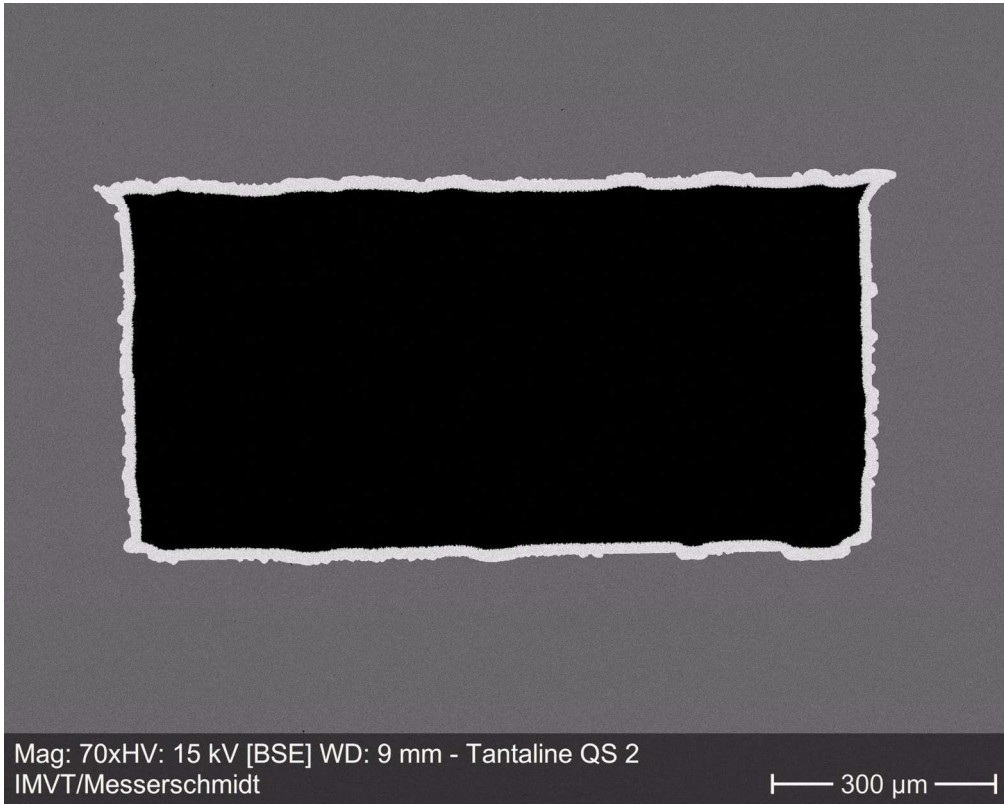
view



134x107mm (200 x 200 DPI)

view

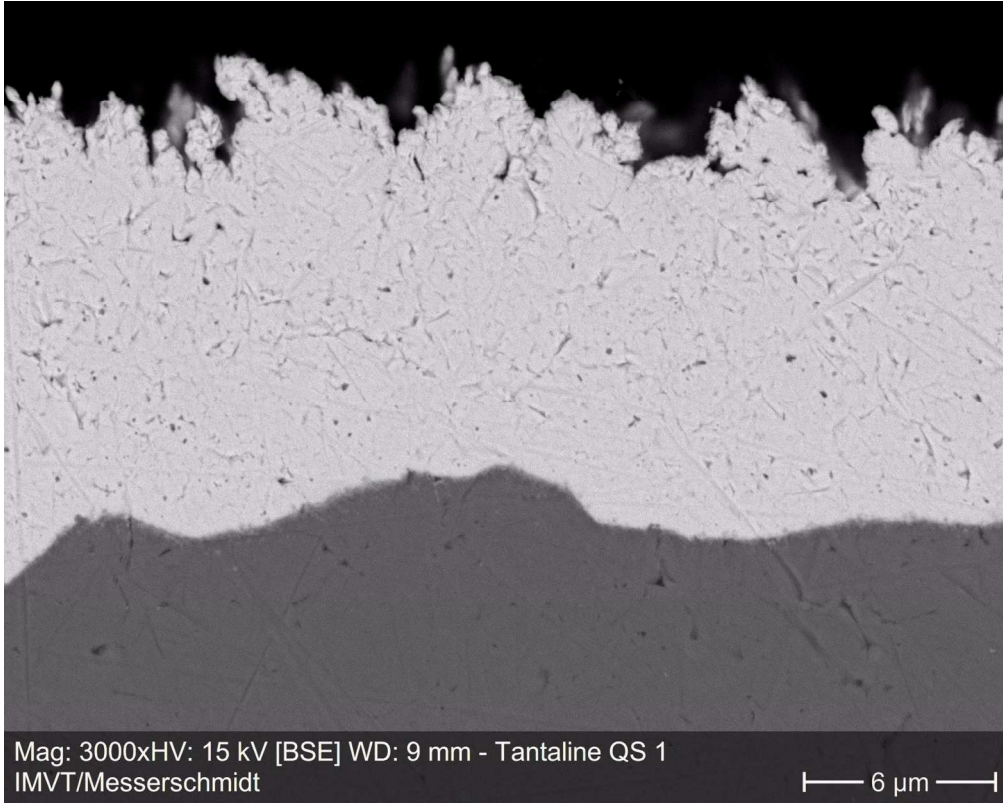
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



228x182mm (200 x 200 DPI)

view

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



228x182mm (200 x 200 DPI)

view

Werkstoff-Nr.	Markenbezeichnung	Ni [%]	Fe [%]	Cr [%]	Mn [%]	Mo [%]	C [%]	Si [%]	Cu [%]
2.4602	Hastelloy C-22, Alloy 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 2120MoN	59,40	0,40	20,80	0,20	-	0,010	0,050	<0,01

Fortsetzung Tab. 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	-	-	-

420x258mm (72 x 72 DPI)

Werkstoff-Nr.	Korngröße	R _{p0,2} (MPa)	R _{p1,0} (MPa)	R _m (MPa)	A ₅ (%)	HRBW	Lösungsglühtemperatur (°C)
2.4602	85	344	385	725	66	88	1105-1135
2.4605	57	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	

492x121mm (72 x 72 DPI)

For Peer Review

Material	Konzentration [%]	Temperatur [°C]	Anfangsmasse [g]	Endmasse [g]	Masseverlust [g]	Masseverlust [%]
2.4602	95-97	100	45,464	43,867	1,597	3,5
2.4605	95-97	100	38,796	37,823	0,973	2,5
2.4692	95-97	100	47,094	46,385	0,709	1,5
2.4700	95-97	100	38,124	37,776	0,348	0,9
2.4602	70	85	38,897	37,396	1,501	3,9
2.4605	70	85	36,405	36,168	0,237	0,7
2.4692	70	85	45,757	43,143	2,614	5,7
2.4700	70	85	38,394	38,295	0,099	0,3
2.4602	70	100	41,444	36,345	5,099	12,3
2.4605	70	100	35,025	31,586	3,439	9,8
2.4692	70	100	49,217	48,748	0,469	1,0
2.4700	70	100	35,594	35,164	0,430	1,2

396x271mm (72 x 72 DPI)

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

397x254mm (72 x 72 DPI)