

# Zuverlässiger Korrosionsschutz für mikroverfahrenstechnische Apparate

T. Gietzelt, F. Messerschmidt

Karlsruher Institut für Technologie, Campus Nord, Institut für Mikroverfahrenstechnik, Karlsruhe

*Bei mikroverfahrenstechnischen Apparaten sind die Wandstärken viel geringer als bei konventionellen Apparaten in der chemischen Industrie, wie Rührkesseln. Der Beherrschung der Korrosion kommt daher besondere Bedeutung zu, weil bereits geringfügige Korrosion, die in großtechnischen Bauteilen toleriert werden kann, zum Versagen und unvorhergesehenen Ausfällen führen kann.*

*Selbst Schwankungen der chemischen Zusammensetzung von Werkstoffen innerhalb der Spezifikationen können zu signifikant anderem Korrosionsverhalten führen und die Lebensdauer mikroverfahrenstechnischer Apparate limitieren. Daher sind Werkstoffe oder Schutzkonzepte am besten, die Korrosion in mikroverfahrenstechnischen Apparaten nahezu völlig unterdrücken können. Tantal bietet sich aufgrund seiner hervorragenden Korrosionsbeständigkeit an, ist jedoch sehr teuer. Zudem ist es schwer zerspanbar und aufgrund seines hohen Schmelzpunktes und seiner Affinität zu Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff schwer zu fügen.*

*In einem AiF-Projekt konnte gezeigt werden, dass mittels eines kommerziell verfügbaren CVD-Beschichtungsprozesses völlig defektfreie und homogene Tantalschichten in Mikrokanälen mit sehr kleinem Querschnitt bei großer Länge abgeschieden werden können. Beschichtete Bauteile wurden einem Dauertest in einem Durchflussteststand in 70-%iger Schwefelsäure bei 100 °C für 1000 h unterzogen. Es wurde keinerlei lokaler Korrosionsangriff oder Masseverlust festgestellt. Somit eröffnet eine nachträgliche Tantalbeschichtung fertig diffusionsgeschweißter Mikroapparate die Möglichkeit, billigere Matrixwerkstoffe wie rostfreie Edelstähle zu verwenden. Da ihre Passivschichten chemisch weniger stabil sind, sind sie einfacher diffusionsgeschweißbar und können oft kostengünstiger, z. B. mittels kommerzieller Ätzprozesse, mikrostrukturiert werden.*

*Derzeit noch nicht geklärt sind die Auswirkungen der speziellen Oberflächenstruktur der Tantalbeschichtung: Das Wachstum erfolgt whiskerartig aus der*

*Micro process apparatuses possess lower wall thicknesses than commercially used equipment in chemical industries, like stirring vessels. Suppression of corrosion is essential since already low values playing no role under normal circumstances may lead to failure and unexpected interruptions of micro process apparatuses.*

*Even variations of the chemical composition of technical alloys within the specifications cause relevant deviations of the corrosion behavior and possibly short life time of micro process apparatuses. Hence, materials or coating techniques must be used guaranteeing nearly completely corrosion resistance. Due to its superior corrosion resistance, tantalum is the material of choice. However, it is rather expensive. Additionally, it is difficult to machine. Due to its high melting point and the affinity to oxygen, nitrogen and carbon, joining is challenging.*

*In a AiF-project it could be demonstrated that a commercially available CVD-process is suited for depositing absolutely defect free and homogeneous tantalum layers inside microchannels possessing a small cross section but large length. Parts made of coated stainless steel were tested in a flow cell in 70% sulfuric acid at 100 °C for 1000 h. No local corrosion attack nor any mass loss could be found. Thereby, diffusion bonded micro process apparatuses can be coated with tantalum and cheaper base materials could be used. For example, stainless steels can be microstructured by commercially available etching processes.*

*Recently, further research is needed regarding the ragged microstructure of the coating layer: Since the growth occurs from gas phase, whisker-like struc-*

*Gasphase. Aufgrund einer Schichtdicke in der Größenordnung größer 10 µm werden Defekte zuverlässig überwachsen und im Gegensatz zu PVD-Schichten absolut defektfreie Überzüge erhalten. Die sehr zerklüftete Oberfläche wurde noch nicht hinsichtlich der Auswirkungen auf den Druckverlust sowie die Anfälligkeit für Fouling durch unerwünschte Nebenreaktionen untersucht. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.*

*Wünschenswert ist zugleich die Entwicklung praxistauglicher Reparaturkonzepte, falls die Beschichtung im Einsatz versehentlich mechanisch beschädigt werden sollte: Werden Nickelbasislegierungen durch austenitische Edelstähle ersetzt, besitzen solche Mikroapparate nur aufgrund der Tantalbeschichtung gute Korrosionsbeständigkeit.*

## 1 Einleitung

Mikroverfahrenstechnische Apparate werden häufig aus vielen Lagen mikrostrukturierter Blechlagen sehr korrosionsbeständiger Werkstoffe aufgebaut.

Die Verbindung zu hochdruckfesten Bauteilen erfolgt oft mittels Diffusionsschweißen [1–4]. Die so hergestellten Apparate widerstehen höchsten Drücken und weisen vollflächige Verbindungen, auch innenliegender Strukturen, auf.

Während im konventionellen Chemieanlagenbau ein gewisser, gleichmäßiger Werkstoffabtrag toleriert bzw. bei der Auslegung für einen bestimmten Nutzungszeitraum eingerechnet wird, ist dieses Vorgehen in der Mikroverfahrenstechnik aufgrund der ohnehin geringen Wandstärken versperrt. Somit sind Angaben zur Korrosionsbeständigkeit, wie man sie in der Literatur findet und wie sie zur Gewinnung schneller Aussagen in verbreiteten Tests üblich sind, für werkstofftechnische Betrachtungen in der Mikroverfahrenstechnik nicht hilfreich.

In der Praxis etabliert hat sich z. B. für hochlegierte Edelstähle und Nickelbasislegierungen der Korrosionstest nach ASTM G28 zur Abschätzung für interkristalline Korrosion [5]. Die legierungsabhängig geringen Versuchsdauern von 24 bzw. 120 h in Verbindung mit einer Korrosionsangriffstiefe von 50 µm lassen keine Einschätzung für Eignung der Werkstoffe für die Mikroverfahrenstechnik zu.

Andere Zusammensetzungen des Korrosionsmediums in der Praxis führen zu anderen Ergebnissen.

*tures are formed. For a layer thickness of more than 10 µm any defects are overgrown, and in opposite to PVD-layers, no defects are left. However, the ragged surface may be an issue concerning pressure loss and fouling due to side-reactions in micro process apparatuses.*

*In case of mechanical damaging of the tantalum coating, repair strategies should be developed. If nickel-base alloys are replaced by stainless steels, the corrosion resistance of micro process apparatuses produced by the technique described above is insufficient.*

Hinzu kommt, dass oftmals Reaktionskinetiken in der Mikroverfahrenstechnik nicht zutreffen, da die Vermischung von Edukten in der Mikroverfahrenstechnik erheblich effizienter erfolgt, was zu einer größeren Wärmetönung führt. Besonders für Anwendungen in Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen existieren unterschiedliche Aussagen verschiedener Untersuchungen zum Korrosionsverhalten [6]. Der Einfluss von Verunreinigungen und Belüftung ist erheblich.

Da geringe Wandstärken z. B. die Wärmeübertragungsleistung mikroverfahrenstechnischer Apparate günstig beeinflussen, kommt der Korrosionsbeständigkeit in der Mikroverfahrenstechnik höchste Bedeutung zu. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund des Fügeverfahrens Diffusionsschweißen bedeutsam: Korrosionsbeständigkeit wird meist durch chemisch und/oder thermisch stabile Passivschichten erzielt. Im Fall von rostfreien Edelstählen und Nickelbasislegierungen sind diese nicht im Matrixwerkstoff löslich und wirken der Ausbildung eines monolithischen Werkstoffverbundes durch Diffusion von Atomen über die Fügeebenen entgegen. Da Diffusion stark temperatur- und zeitabhängig ist, tritt außer bei ODS-Werkstoffen (ODS: oxide dispersion-strengthened) immer Kornwachstum auf. Die oben genannten Werkstoffe sind austenitisch (kubisch flächenzentriert) bis zum Schmelzbeginn. Im Vergleich zu konventionellen Stählen ist der Diffusionskoeffizient erheblich geringer und Polymorphie mit Neubildung des Gefüges fehlt völlig [7]. Daher ist das erhebliche Kornwachstum während des Diffusionsschweißens irreversibel. Oft

liegen die Korngrößen nach dem Diffusionsschweißen im Bereich der mechanischen Mikrostrukturen.

Da der Gehalt an metallurgischen Verunreinigungen durch den Erschmelzungsprozess gegeben ist, Korngrenzen Bereiche vermindelter Atompackungsdichte im Vergleich zum Metallgitter sind und der Diffusionskoeffizient entlang Korngrenzen mehrere Größenordnungen höher als im Metallgitter ist, reichern sich Verunreinigungen bevorzugt an Korngrenzen an.

Diffusionsschweißen erfolgt üblicher Weise unter Hochvakuum. Die Abkühlrate ist daher gering und entspricht nicht den in den Werkstoffdatenblättern zur Vermeidung von Sensibilisierung geforderten hohen Abkühlraten [8]. In der Folge bilden sich je nach Prozessparametern Ausscheidungen an den Korngrenzen, die interkristalline Korrosion begünstigen [9]. In Verbindung mit geringen Wandstärken ist interkristalline Korrosion bei mikroverfahrenstechnischen Apparaten noch kritischer.

Die mechanische Strukturierung von Nickelbasislegierungen stellt einen erheblichen Kostenfaktor bei der Herstellung mikroverfahrenstechnischer Apparate dar.

Eine fehlstellenfreie Beschichtung mit sehr guter Korrosionsbeständigkeit eröffnet die Möglichkeit, diese Werkstoffe durch billigere rostfreie Edelstähle zu substituieren. Diese sind auch hinsichtlich Minderungen besser verfügbar, wie sie für mikroverfahrenstechnische Apparate typischer Weise benötigt werden, insbesondere für verschiedene geringe Blechdicken unter 1 mm.

Edelstähle können zudem mittels kommerziell verfügbarer Ätzverfahren strukturiert werden, was weitere Kostensenkungspotentiale eröffnet. Allerdings ist zu beachten, dass sich die Oberflächenrauigkeiten beider Mikrostrukturierungsverfahren deutlich unterscheiden: Während sich mikromechanisch Rauigkeiten im Bereich von  $R_a = 0,2\mu\text{m}$ ,  $R_t = 1-2\mu\text{m}$  erzielen lassen, liegen die  $R_a$ -Werte beim Ätzen im Bereich einiger Mikrometer. Dies hat einerseits Auswirkungen auf den Druckverlust in Mikroapparaten, beeinflusst andererseits aber auch die

Haftung nachträglich aufgebrachtener keramischer Katalysator- oder metallischer Schichten sowie Fouling.

## 2 Experimentelles und Ergebnisse

Um die Fehlerfreiheit und Durchbruchfestigkeit der Ta-CVD-Beschichtung zu testen, wurden erste Langzeitkorrosionstests mit ebenen Bleche in Bechergläsern mit 400 ml 70-%iger Schwefelsäure (pro analysis) von Fa. Merck bei 100 °C für 1000 h durchgeführt. Es war kein gravimetrischer Abtrag bestimmbar und auch bei Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop konnten keine Defekte gefunden werden. Allerdings wies die Schicht eine stark zerklüftete Oberfläche mit whiskerartiger Struktur auf (Abb. 1). Benetzungstests mit Wasser widerlegten die Annahme eines Lotuseffekts: Die Flüssigkeit drang in die Schicht ein; ein Randwinkel konnte nicht bestimmt werden. Unabhängig davon ist bei höheren Temperaturen und Druck immer mit Benetzung zu rechnen.

Anschließend wurden mikrostrukturierte Proben aus verschiedenen Edelstählen und Nickelbasislegierungen mikromechanisch strukturiert, diffusionsgeschweißt und bei der Fa. *Tantaline*, jetzt *CVD Materials Corporation*, beschichtet.

Die Probenlänge betrug 100 mm. Eingebracht wurden drei Mikrokanäle mit einem Querschnitt von 0,5 x 1 mm sowie zwei Mikrokanäle mit einem Querschnitt von 0,5 x 2 mm (Abb. 2). Es bestand die Vermutung, dass aufgrund des großen Aspektverhältnisses das Prozessgas über die Probenlänge an Tantal verarmen würde. Ziel war, die Beschichtungsqualität in langen dünnen Kanälen zu charakterisieren.

Eine tantalbeschichtete Probe aus dem austenitischen Edelstahl 1.4301 wurde in einem Durchflussteststand mit 70-%iger Schwefelsäure bei 100 °C für 1000 h einem Langzeitkorrosionstest unterzogen (Abb. 3).

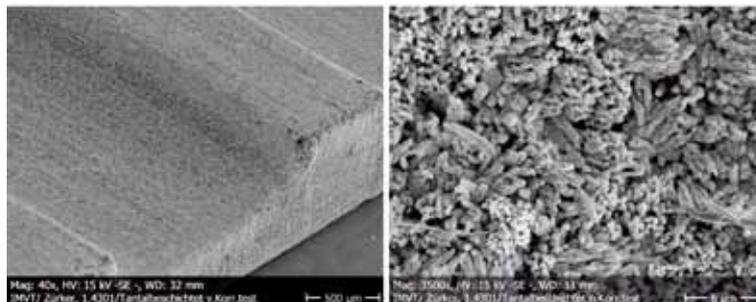


Abb. 1: Mit Tantal CVD-beschichtete ebenes Blech (links) sowie dessen Oberflächenstruktur (rechts)



Abb. 2: Mittels CVD-Prozess tantalbeschichtete, mikrostrukturierte Probe aus austenitischem Edelstahl 1.4301

Nach dem Versuch wurde die Probe bis zur Mitte in mehrere Segmente unterteilt, getrennt und Schlitze angefertigt (Abb. 4, links). Es zeigte sich, dass die Schichtdicke ca.  $10\mu\text{m}$  betrug und über die Probenlänge trotz des hohen Aspektverhältnisses ohne erkennbare Dickenunterschiede konstant blieb. Selbst kleine Hohlräume an der Kontaktfläche der beiden Edelstahlteile durch Abrundung der Mikrokanäle an den Kanten wurden hervorragend mit Tantal aufgefüllt (Abb. 4, rechts).

Laut Firmenschrift erfolgt der Beschichtungsprozess bei Temperaturen, bei denen sich durch Diffusion

mit Edelstählen eine Verbindungsschicht ausbildet. Die Tantalbeschichtung ist daher stoffschlüssig mit dem Substrat verbunden [10]. Tantal bildet mit Eisen, Chrom und Nickel, den Hauptbestandteilen von Edelstahl, eine Vielzahl intermetallischer Phasen [11]. Die Prozessparameter müssen daher so gewählt werden, dass der entstehende Saum spröder Phasen eine kritische Dicke nicht überschreitet, was zu Rissen und Abplatzungen führen würde.

### 3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Tantalbeschichtung mittels eines CVD-Prozesses durch Fa. Tantaline, jetzt CVD Materials Corporation, ermöglicht die Beschichtung extrem langer Kanäle mit kleinem Querschnitt bei großem Aspektverhältnis. Tantal ist extrem korrosionsbeständig in Kontakt mit Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration über einen großen Temperaturbereich.

Insbesondere können diffusionsgeschweißte Bauteile nachträglich mit einer Korrosionsschutzschicht versehen werden.

In Mindermengen und speziellen Abmessungen schlecht erhältliche Werkstoffe können somit durch leicht verfügbaren austenitischen Edelstahl substituiert werden. Neben Einsparung von Materialkosten

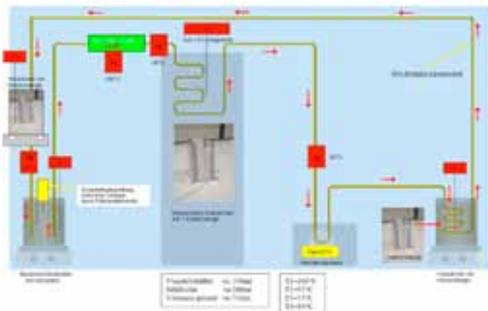


Abb. 3: Links: Schema des Durchflussteststandes für heiße Schwefelsäure; rechts: Abbildung des Teststandes; erkennbar ist die keramische Isolation der Probe in der Mitte zur Minimierung der Wärmeabstrahlung

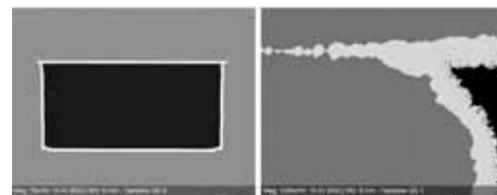


Abb. 4: Links: Tantalbeschichtete Probe vor Segmentierung; Mitte: Tantalbeschichtung im Mikrokanal im Querschnitt; rechts: Detail der Tantalbeschichtung

kann diese Werkstoffgruppe auch mittels chemischem Ätzen durch kommerzielle Firmen oftmals kostengünstiger mikrostrukturiert werden als dies durch Mikrozerspannung möglich ist. Besonders schwer zerspanbare Werkstoffe wie Nickelbasislegierungen bereiten dabei Probleme. Ggf. ist abhängig von dem abzutragenden Materialvolumen und der Stückzahl eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zwischen Ätzen und mechanischer Mikrostrukturierung notwendig [12].

Trotz des whiskerartigen Wachstums der Tantalschicht aus der Gasphase werden sämtliche Defekte aufgrund der vergleichsweise großen Schichtdicke zuverlässig überwachsen. Defekte durch Verunreinigungen der Oberfläche, wie sie von PVD-Schichten bekannt sind (Pinholes), treten nicht auf. Als unschätzbare Vorteil ist zu werten, dass Mikrostrukturen mit sehr großem Aspektverhältnis und mithin fertige mikroverfahrenstechnische Bauteile beschichtet werden können, was bei PVD-Prozessen nicht möglich ist. Diese können nur ebene Substrate beschichten.

Ungeklärt ist derzeit noch der Einfluss der extrem zerklüfteten Schichtoberfläche auf Druckverlust und Anfälligkeit für Fouling. Da in der Mikroverfahrenstechnik sehr intensive Mischvorgänge möglich sind, haben möglicher Weise Nebenreaktionen Einfluss, die in großtechnischen Anlagen nicht zu Problemen führen. Um solche Effekte zu begrenzen, wären zusätzliche Beschichtungen zur Einebnung der Oberfläche denkbar. Beispielsweise können durch Sol-Gel-Verfahren glasartige und chemisch ebenfalls sehr beständige Schichten erzeugt werden. Durch Variation der Zusammensetzung kann der thermische Ausdehnungskoeffizient angepasst werden. Allerdings ist die Haftfestigkeit solcher Schichten auf mikrogefrästen Oberflächen oft mangelhaft. Dieses Problem besteht bei der zerklüfteten Tantaloberfläche nicht. Hervorragende mikromechanische Verklammerung ist garantiert. Da Tantal ausgezeichnete Korrosionseigenschaften besitzt, stellen selbst Risse in der zusätzlichen Sol-Gelbeschichtung kein Ausschlusskriterium dar.

In der Industrie besteht oft wenig Sensibilität gegenüber speziellen Erfordernissen der Mikroverfahrenstechnik. Hier ist Schulung erforderlich, um den sicheren Betrieb zu gewährleisten. Die Bauteile sind deutlich empfindlicher als großtechnische Anlagen und müssen genau nach den Spezifikationen betrieben werden. Dies gilt z. B. für Spülvorgänge beim An- oder

Abfahren eines Prozesses, damit keine korrosiven Medien im Mikroapparat verbleiben oder Stoffe im Apparat weiter reagieren können.

Korrosion ist immer als Systemeigenschaft zu betrachten: Selbst Änderungen des Durchsatzes können die Strömungsverhältnisse so verändern, dass z. B. Rückströmzonen mit anderen korrosiven Bedingungen entstehen. Auf solche, sich unvorhergesehen ändernde Zustände können mikroverfahrenstechnische Apparate empfindlich reagieren.

Gleichfalls zu entwickeln wären Reparaturkonzepte, falls die Tantalbeschichtung im rauen praktischen Einsatz beschädigt wird: Da aus Kostensenkungsgründen austenitische Edelmehle eingesetzt werden sollten, ist die Korrosionsbeständigkeit in diesem Fall erheblich vermindert. Getestet werden könnten Sol-Gel-Beschichtungen oder die Panzerung besonders gefährdeter Bereiche mit Nickelbasislegierungen vor der Tantalbeschichtung.

#### 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 von Probenmaterial verschiedener Nickelbasiswerkstoffe für vergleichende Korrosionsuntersuchungen.

#### Literatur

- [1] Winnacker, Küchler: Chemische Technik, Bd. 2, R. Dittmeyer; W. Kein; G. Kreysa; A. Oberholz: Neue Technologien, Kap. 8, S. 790, Wiley-VCH Weinheim, 5. Auflage, ISBN 3-527-31032-0, 2004
- [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] Standard Test Methods for Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium-Bearing Alloys, ASTM G28, überarbeitet 2008
- [6] G. Kreysa; M. Schütze: Corrosion Handbook, Bd. 11, Wiley-VCH Weinheim, 2., komplett überarbeitete und erweiterte Auflage, ISBN: 978-3-527-31127-9, 2008
- [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] 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](http://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_22.pdf), S. 5-6, letzter Zugriff: 17.08.2017
- [9] U. Heubner; J. Klöwer: Nickelwerkstoffe und hochlegierte Sondermetalle, expert-Verlag, 4., völlig neu bearbeitete Auflage, ISBN 978-3-8169-2859-1, 2009, S. 28 ff
- [10] Firmenschrift Tantaline
- [11] Springer Materials, binäre Phasendiagramme, siehe <http://materials.springer.com/periodictable/#>, letzter Zugriff: 17.08.2017
- [12] A. Kalweit; C. Paul; S. Peters; R. Wallbaum: Handbuch für Technisches Produktdesign, Springer Verlag, ISBN 978-3-540-21416-8, 2006, S. 457

## Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Gietzelt, T.; Messerschmidt, F.

[Zuverlässiger Korrosionsschutz für mikroverfahrenstechnische Apparate = Reliable corrosion protection for micro process apparatuses](#)

2018. Galvanotechnik.

doi: [10.5445/IR/1000085799](https://doi.org/10.5445/IR/1000085799)

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Gietzelt, T.; Messerschmidt, F.

[Zuverlässiger Korrosionsschutz für mikroverfahrenstechnische Apparate = Reliable corrosion protection for micro process apparatuses](#)

2018. Galvanotechnik, 109 (4), 665–669.

Lizenzinformationen: [KITopen-Lizenz](#)