

## Über die Eignung von hoch molybdänhaltigen Legierungen zur Fertigung korrosionsbeständiger mikroverfahrenstechnischer Apparate mittels Diffusionsschweißen

Thomas Gietzelt\*<sup>1</sup>, Mario Walter<sup>2</sup>, Volker Toth<sup>1</sup>, Florian Messerschmidt<sup>1</sup>, Ralf Dahm<sup>2</sup>

[\*] Dr. Thomas Gietzelt, KIT, Institut für Mikroverfahrenstechnik, PF 3640, 76021 Karlsruhe  
[thomas.gietzelt@kit.edu](mailto:thomas.gietzelt@kit.edu)

[1] Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT)

[2] Institut für Angewandte Materialien (IAM), Werkstoff- und Biomechanik

**Kurzfassung:** Es wurden zwei hoch molybdänhaltige Werkstoffe, Hastelloy B3 (2.4600) und Hastelloy BC-1 (2.4708) hinsichtlich Korrosion in 70%iger Schwefelsäure bei 100 °C für 1000 h untersucht. Außerdem wurden Diffusionsschweißversuche und Zugversuche zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften durchgeführt.

Wandstärken von mikroverfahrenstechnischen Apparaten liegen oft unter einem Millimeter. Dadurch lassen sich große Wärmemengen stark exothermer Reaktionen übertragen und Prozesse kontinuierlich statt im Batch betreiben. Da Korrosion eine Systemeigenschaft ist, bilden Labortests die Realität nicht immer zutreffend ab. Hervorragende Korrosionsbeständigkeit ist somit essentiell.

Mikroverfahrenstechnische Apparate werden oft aus einer Vielzahl mikrostrukturierter Blechlagen aufgebaut. Die Verbindung erfolgt mittels Diffusionsschweißen bei hohen Temperaturen. Die Parameter Temperatur, Dauer und Flächenpressung müssen für jeden Werkstoff neu optimiert werden, da sich die Verformung unterscheidet.

Two high-molybdenum materials, Hastelloy B3 (2.4600) and Hastelloy BC-1 (2.4708) were investigated with respect to corrosion in 70% sulfuric acid at 100 °C for 1000 h. Diffusion bonding tests and tensile tests were performed to determine the mechanical properties.

Wall thicknesses of micro process devices are often below one millimeter. This allows large amounts of heat from highly exothermic reactions to be transferred and processes to be operated continuously rather than in batches. Since corrosion is a system property, laboratory tests do not always accurately represent reality. Excellent corrosion resistance is therefore essential.

Micro process devices are often made from a large number of microstructured sheets. They are joined by diffusion bonding at high temperatures. The parameters of temperature, dwell time and contact pressure must be optimized for each material separately, since the deformation differs.

## 1. Einführung und Motivation

### 1.1. Korrosionsaspekte

Schwefelsäure ist eine verbreitete Ausgangschemikalie in der Chemischen Industrie. Abhängig von Konzentration, Verunreinigungen und Sauerstoffgehalt kann ihr Korrosionsverhalten in weiten Grenzen variieren. Bis zu einer Konzentration von 65% wirkt sie reduzierend, darüber oxidierend [1]. Dies macht die Auswahl geeigneter Werkstoffe, insbesondere in der Mikroverfahrenstechnik, schwierig bzw. ist mit großen Unsicherheiten behaftet. Aufgrund der sehr geringen Materialstärken muss Korrosion bei mikroverfahrenstechnischen Apparaten weitestgehend ausgeschlossen werden. Oft ist hier interkristalline Korrosion, infolge Sensibilisierung durch Wärmebehandlung, welche beim Diffusionsschweißen mit sehr geringer Abkühlrate auftritt, ist Ursache von Bauteilversagen.

Herstellerangaben zu Abtragsraten in Millimetern pro Jahr sind für die Mikroverfahrenstechnik irrelevant. In der Praxis oft verwendete Korrosionstests auf interkristalline Korrosion etwa entsprechend ASTM G28A oder abgewandelt ASTM A262-B (Streicher-Test), sind ohne Aussagekraft [2, 3]. Dies liegt einerseits an legierungsspezifischen und sehr kurzen Versuchsdauern dieser Tests um schnell eine Aussage für den Praktiker zu erhalten, aber auch an definierten Korrosionsmedien und Versuchstemperaturen, die den praktischen Einsatzfall nicht abbilden.

### 1.2. Bisher untersuchte Werkstoffe

Bereits in der Vergangenheit wurden am Institut für Mikroverfahrenstechnik für verschiedene Chargen innerhalb der spezifizierten Schwankungsbreite der Legierungselemente für Alloy 22 (2.4602) unterschiedlich lange Standzeiten von Mikroapparaten in Kontakt mit heißer Schwefelsäure beobachtet [4]. Dies unterstreicht die Schwierigkeit bei Aussagen über Eignung eines Werkstoffes.

Zu berücksichtigen ist ferner, dass Korrosionsbeständigkeit eine Systemeigenschaft ist, die von vielfältigen Faktoren beeinflusst wird (Abbildung 1).

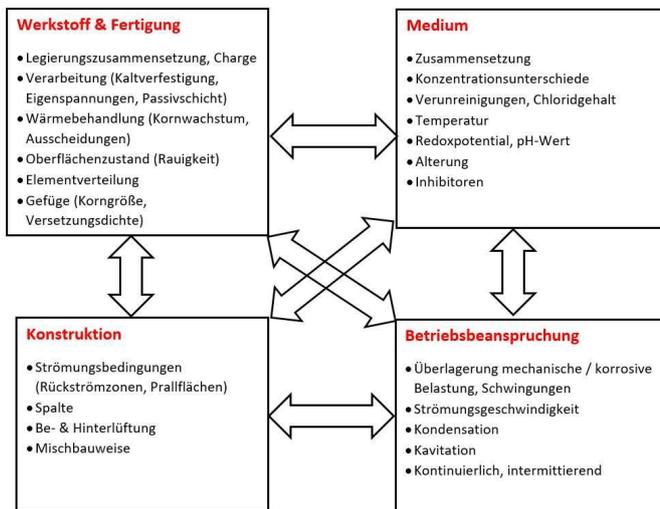


Abbildung 1: Einflussfaktoren auf die Korrosionsbeständigkeit

Ein weiteres Problem sind Abweichungen reaktionskinetischer Daten, welche aus großtechnischen Anwendungen gewonnen wurden. Da Mischungsvorgänge in der Mikroverfahrenstechnik wesentlich intensiver sind, treten höhere Temperaturen auf.

In der Vergangenheit wurden im Rahmen eines AiF-Projektes systematische Korrosionsuntersuchungen in konzentrierter und 70 %iger Schwefelsäure bei 100 °C über 1000 h (sechs Wochen) an vier verschiedenen hochlegierten Werkstoffen durchgeführt (Tabelle 2) [5]. Die Werkstoffauswahl erfolgte anhand der Entwicklungsgeschichte der Hastelloy C-Familie, welche in [6] dargestellt wird, sowie anhand von Vorschlägen von Neuentwicklungen durch Fa. VDM Metals (Tabelle 1) [7]. Ihr Chromgehalt lag zwischen 20 und 26%. Der Molybdängehalt betrug bis zu 15%.

Gelöscht: Tabelle 2

Gelöscht: Tabelle 1

Tabelle 1: Zusammensetzung der Werkstoffe

Werkstoff-Nr.	Markenbezeichnung	Ni [%]	Fe [%]	Cr [%]	Mn [%]	Mo [%]	C [%]	Si [%]	Cu [%]
2.4602	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 2120	59,40	0,40	20,80	0,20	19	0,010	0,050	<0,01

Fortsetzung [Tabelle 1](#)

Gelöscht: 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: 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%	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

Gleiche Untersuchungen wurden im wärmebehandelten Zustand (bei 1100°C, Haltedauer 4h mit anschließender langsamer Abkühlung im Diffusionsschweißofen) durchgeführt (Tabelle 3).

Gelöscht: Tabelle 3

Tabelle 3: 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%	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

Die Ergebnisse waren besonders für den wärmebehandelten Zustand nicht durchgehend konsistent. Die Korrosion wurde für alle Werkstoffe als zu schwerwiegend für mikroverfahrenstechnische Bauteile

eingeschätzt. Ein Grund dafür ist, dass der Angriff im Lieferzustand ganz überwiegend flächig erfolgte, während es nach der Wärmebehandlung teils zu interkristallinem Angriff kam. Daher sind Masseverluste hier wenig aussagekräftig.

### 1.3. Fertigungsaspekte mikroverfahrenstechnischer Apparate und Diffusionsschweißen

Die Fertigung mikroverfahrenstechnischer Apparate ist aufwändig. Hochlegierte austenitische Edeltähle oder Nickelbasislegierungen lassen sich als kubisch-flächenzentrierte Werkstoffe aufgrund ihres zähen Werkstoffverhaltens nur schwer zerspanen und verursachen hohen Werkzeugverschleiß. Verwendet werden Sägen oder Fräsen mit Fingerfräsern bis hinunter zu wenigen Zehntel Millimetern Durchmesser. Unter Umständen werden innere Spannungen im Blech freigesetzt oder die Zerspanung geht mit Kaltverfestigung einher und führt zur Verwölbung dünner Bleche. Grataufwurf an den Mikrostrukturen muss vor dem Diffusionsschweißen entfernt werden, um Vakuumdichtheit gewährleisten zu können. Eisenbasis-Werkstoffe können alternativ durch chemisches Ätzen mikrostrukturiert werden.

Das Diffusionsschweißen erfolgt bei ca. 80% der Schmelztemperatur der Werkstoffe, berechnet in Kelvin. Typischer Weise erfolgt der Prozess unter Hochvakuum. Dadurch wird Oxidation vermieden und die Bauteile bleiben blank. Jedoch erfolgt der Wärmeübergang überwiegend durch Infrarotstrahlung, was Aufheiz- und Abkühlraten abhängig von Ofen- und Bauteilgröße erheblich mindert. Bei Solltemperatur wird über Stempel eine äußere Fügekraft aufgeprägt. Im Ergebnis kommt es bei Haltedauern im Bereich von Stunden nicht nur zur Diffusion von Atomen, sondern auch zu Kornwachstum über die Fügeebenen. Es entsteht ein monolithischer Körper, mit im Idealfall mechanischen Eigenschaften, die einem entsprechend wärmebehandelten Werkstück entsprechen, aufweist.

Das Verfahren wird im Werkzeugformenbau erfolgreich eingesetzt um formnestnahe Kühlkanäle zu realisieren. Eine wesentliche Unterscheidung zur Mikroverfahrenstechnik ist, dass die hierfür verwendeten Stähle temperaturabhängig eine polymorphe Umwandlung durchlaufen, was das Verschweißen erheblich vereinfacht. Auch das zeitabhängige Kornwachstum während der Haltedauer bei hoher Temperatur wird beim Abkühlen egalisiert. Zudem sind diese Stähle wesentlich niedriger legiert.

Rostfreie austenitische Stähle oder Nickelbasislegierungen hingegen bilden auf der Oberfläche dichte und sauerstoffundurchlässige Passivschichten. Sie bestehen meist aus Chrom- und Nickeloxiden, die sich an Luftsauerstoff spontan bilden. Ihr Dicke beträgt nur wenige Nanometer. Sie sind transparent, können chemisch oder durch Temperatur, z.B. bei Walzprozessen, aber erheblich verstärkt werden. Ihre Dicke kann dann einige hundert Nanometer erreichen, ohne dass man dies der Oberfläche ansieht [8]. Passivschichten sind für die Korrosionsbeständigkeit dieser Werkstoffe verantwortlich, behindern das Diffusionsschweißen aber gravierend.

Für massive Bauteile wie Spritzgusswerkzeuge ist Deformation beim Diffusionsschweißen weitgehend unkritisch hinsichtlich ihrer Funktion, da erst anschließend die Fertigbearbeitung erfolgt. Bei mikroverfahrenstechnischen Bauteilen wirkt sich Verformung von Mikrokanälen mit Querschnitten von einigen hundert Mikrometern einerseits deutlich stärker auf Durchsatz und Druckverlust aus. Andererseits addieren sich mit steigender Anzahl dünner Blechlagen für größere Abmessungen zunehmend 1) Dickentoleranzen der Bleche vom Walzen und 2) Deformation von der Einebnung der Oberflächenrauigkeiten. Trotzdem muss Vakuumdichtheit serienmäßig zuverlässig und reproduzierbar sichergestellt werden.

Die Verformung mikroverfahrenstechnischer Apparate beim Diffusionsschweißen hängt nicht nur von der effektiven Fügefläche ab. Auch Werkstoffzusammensetzung und Korngröße haben bei hohen

Temperaturen Einfluss auf das Kriechverhalten. Daher sind für jeden Werkstoff Fügetemperatur, Flächenpressung und Haltedauer zu optimieren.

## 2. Hochmolybdänhaltige Werkstoffe

Von Fa. Haynes International wurden Kupons aus Hastelloy B3 (2.4600) und Hastelloy BC-1 (2.4708) mit 3 mm Dicke und einer WIG-Schweißnaht für Korrosionsuntersuchungen zur Verfügung gestellt. Die Zusammensetzung beider Werkstoffe zeigt Tabelle 4. Es fällt auf, dass der Molybdängehalt von Hastelloy BC-1 nur wenig höher ist als von Alloy 2120 MoN (2.4700), welches schon in dem AiF-Projekt untersucht wurde.

Blechmaterial für Diffusionsschweißversuche wurde ebenfalls von Fa. Haynes International bezogen. Da für diese Sonderwerkstoffe nicht beliebige Abmessungen lieferbar sind, betrug die Dicke für Hastelloy B3 1,6 mm, für Hastelloy BC-1 hingegen 1 mm.

Rundmaterial in verschiedenen Durchmesser zur Herstellung von Zugproben nach dem Diffusionsschweißen wurde von Fa. Zapp, Ratingen, bezogen.

Tabelle 4: Zusammensetzung von Hastelloy B3 (2.4600) und Hastelloy BC-1 (2.4708)

<b>Werkstoff</b>	<b>B3</b>	<b>BC-1</b>
<b>DIN EN</b>	<b>2.4600</b>	<b>2.4708</b>
<b>Ni</b>	Rest	Rest
<b>Mo</b>	28,5	22
<b>Cr</b>	1,5	15
<b>Fe</b>	1,5	<2
<b>W</b>	<3	
<b>Mn</b>	<3	0,25
<b>Co</b>	<3	<1
<b>Al</b>	<0,5	<0,5
<b>Ti</b>	<0,2	
<b>Si</b>	<0,1	<0,08
<b>C</b>	<0,01	<0,01
<b>Nb</b>	<0,2	
<b>V</b>	<0,2	
<b>Cu</b>	<0,2	
<b>Ta</b>	<0,2	
<b>Zr</b>	<0,01	

### 3. Experimente

#### 1.4. Korrosionsuntersuchungen

Korrosionsversuche wurden analog zu dem AiF-Projekt in konzentrierter und 70%iger Schwefelsäure bei 100°C über 1000 h durchgeführt, und zwar für den Lieferzustand als auch im Diffusionsschweißofen identisch wärmebehandelt bei 1100°C für 4 h mit nachfolgender langsamer Abkühlung (Tabelle 5, Tabelle 6).

Generell fällt auf, dass die prozentualen Masseverluste unter 1% liegen, mit Ausnahme für den wärmebehandelten Zustand von Hastelloy B3 in 70%iger Schwefelsäure. Auch sind die Masseverluste in 70%iger Schwefelsäure nicht signifikant größer als in konzentrierter Schwefelsäure, wie erwartet worden war. Geringere Werte im wärmebehandelten Zustand werden auf Fehler im Bereich der Messungenaugigkeit zurückgeführt.

Tabelle 5: Korrosionsversuche in 95-97% Schwefelsäure bei 100°C, 1000 h

Material	Zustand	Ausgangsgewicht [g]	Endgewicht [g]	$\Delta m$ [g]	$\Delta m$ [%]
B3 (2.4600)	Lieferzustand	40,403	40,209	0,194	0,48
BC-1 (2.4708)		41,139	40,734	0,405	0,98
B3 (2.4600)	Wärmebehandelt 1100°C/4h	37,692	37,55	0,142	0,38
BC-1 (2.4708)		37,274	37,062	0,212	0,57

Tabelle 6: Korrosionsversuche in 70% Schwefelsäure bei 100°C, 1000 h

Material	Zustand	Ausgangsgewicht [g]	Endgewicht [g]	$\Delta m$ [g]	$\Delta m$ [%]
B3 (2.4600)	Lieferzustand	39,673	39,327	0,346	0,87
BC-1 (2.4708)		37,278	36,922	0,356	0,95
B3 (2.4600)	Wärmebehandelt 1100°C/4h	34,713	33,773	0,94	2,71
BC-1 (2.4708)		40,845	40,524	0,321	0,79

#### 1.5. Diffusionsschweißversuche

Vorversuche an beiden Werkstoffen dienen der Bestimmung des Verformungsverhaltens und der Gefügebeurteilung. Dazu wurden je zehn Blechlagen mit 20 x 20 mm<sup>2</sup> Abmessung mit einer Laserschneidmaschine ausgeschnitten und bei 1100, 1150 und 1200°C diffusionsgeschweißt. Zu berücksichtigen ist, dass die Probenhöhe aufgrund der unterschiedlichen Blechdicke unterschiedlich war. Aufgrund der geringen Ausgangshöhe und der geringen absoluten Verformung ist der Messfehler bei Berechnung der prozentualen Verformung verhältnismäßig groß.

Die Flächenpressungen wurden für höhere Füge­temperaturen reduziert. Es zeigte sich, dass die Reduktion die Zunahme der Fließgeschwindigkeit mit der Temperatur überkompensierte, so dass die Verformungen für höhere Temperaturen sogar tendenziell abnahmen (Tabelle 7). Zu berücksichtigen ist ferner, dass die Verformung auch von der Geometrie, insbesondere dem Aspektverhältnis (Verhältnis von Höhe zu Durchmesser), abhängt.

Tabelle 7: Vorversuche zum Diffusionsschweißen von Hastelloy BC-1 und B3 aus je zehn Blechlagen.

Temperatur [°C]	Flächen­pressung [MPa]	Ausgangs­höhe [mm]	End­höhe [mm]	Deformation [mm]	Deformation [%]
<b>Hastelloy B3</b>					
1100	14	16,134	15,904	0,23	1,43
1150	10	16,152	15,998	0,154	0,95
1200	6	16,146	16,036	0,11	0,68
<b>Hastalloy BC-1</b>					
1100	14	10,316	10,176	0,14	1,36
1150	10	10,312	10,218	0,094	0,91
1200	6	10,314	10,232	0,082	0,80

An Querschliffen der Proben wurde die Verbindungsqualität beurteilt. Erfahrungsgemäß ist eine Verformung von mindestens 3% hilfreich, um Blechdickenunterschiede auszugleichen und Oberflächenrauigkeiten einzuebnen. Dies ist immer im Zusammenhang mit der absoluten Probenhöhe, der Anzahl der Lagen, der Qualität der Bleche etc. zu beurteilen.

Die Gefüge zeigten unterhalb 1200 °C Füge­temperatur keinerlei Kornwachstum über die Fügeebenen hinweg. Da die Verformungen auch sehr gering waren, wurde zur Herstellung von Diffusionsschweißproben, aus denen Zugproben zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften gefertigt werden konnten (Abbildung 2), die Fügeparameter  $T = 1200\text{ °C}$ ,  $p = 10\text{ MPa}$ ,  $t = 4\text{ h}$  gewählt.

Obwohl das Aspektverhältnis mit ca. 1,5 deutlich größer als bei den Vorversuchen war und die Flächen­pressung gegenüber dem Vorversuch bei gleicher Temperatur von 6 auf 10 MPa um zwei Drittel angehoben wurde, betrug die Verformung dieser Diffusionsschweißproben für Hastelloy B3 2,03% und für Hastelloy BC-1 2,06%. Sie liegt damit immer noch an der Untergrenze der notwendigen Verformung. Hier sind weitere Optimierungen notwendig.

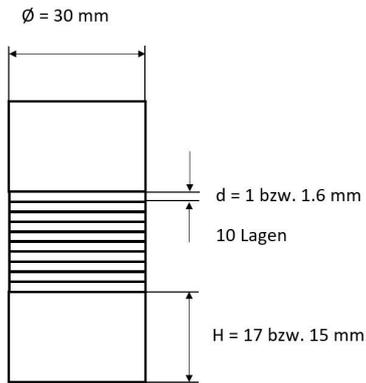


Abbildung 2: Abmessungen der Diffusionsschweißproben zur Herstellung von Zugproben

### 1.6. Zugversuche

Aus den Diffusionsschweißproben wurden mittels Drahterodieren Rundlinge zur Zugprobenherstellung ausgeschnitten. Dabei wurde der Bereich der zehn Blechlagen in die Prüflänge gelegt. Der Nenndurchmesser der Zugproben betrug 3 mm, um Unterschiede in der Verbindungsqualität und Auswirkungen kleiner Fehlstellen auf die mechanischen Eigenschaften besser erfassen zu können (Abbildung 3).

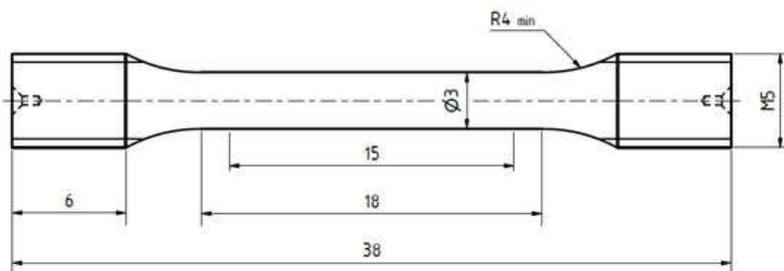


Abbildung 3: Zugprobengeometrie

Je Zustand wurden fünf Zugversuche durchgeführt. Ein Satz Zugproben beider Werkstoffe wurde in 70%iger Schwefelsäure bei 100°C für 1000 h ausgelagert, um den Korrosionsangriff besser quantifizieren und Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften erfassen zu können. Anhand der REM-Bilder der Oberflächen von in Schwefelsäure ausgelagerten Zugproben beider Werkstoffe (Abbildung 4) ist die unterschiedliche Blechdicke erkenntlich. Außerdem heben sich die Fügeebenen der einzelnen Bleche deutlich ab. Es hat trotz hoher Fügetemperatur und langer Haltedauer nur ansatzweise Kornwachstum über die Fügeebenen stattgefunden. Der Korrosionsangriff an den Fügeebenen ist deutlich stärker ausgeprägt als an den Korngrenzen, die jedoch ebenfalls entwickelt wurden. Es werden Korngrößen um

500 µm erreicht. Eine Abschätzung der Korrosionsangriffstiefe an den Fügeebenen ist anhand Abbildung 4 allerdings nicht möglich.

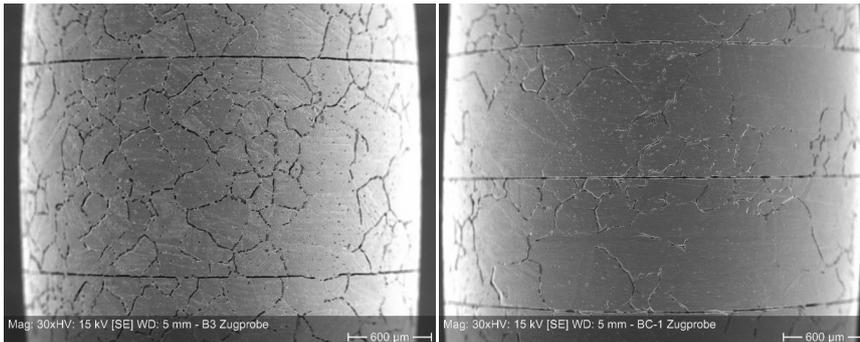


Abbildung 4: Oberflächen von Zugproben nach Auslagerung in 70%iger Schwefelsäure bei 100 °C nach 1000 h. Links: Hastelloy B3. Rechts: Hastelloy BC-1.

#### 1.1.1. Ergebnisse der Zugversuche für Hastelloy B3 und Analyse der Bruchflächen

Tabelle 8 gibt Werte für Ersatzstreckgrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung für den Lieferzustand, diffusionsgeschweißt sowie diffusionsgeschweißt und 1000 h bei 100 °C in 70%iger Schwefelsäure ausgelagert, einschließlich zugehöriger Standardabweichungen für je fünf Zugproben, wider. Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Messkurven.

Die Streckgrenze ist nach dem Diffusionsschweißen aufgrund der Wärmebehandlung und des Kornwachstums gegenüber dem Lieferzustand deutlich reduziert. Abfall von Zugfestigkeit und Bruchdehnung sind unter Berücksichtigung von Defekten vom Diffusionsschweißen zu betrachten.

Die Kurven für den diffusionsgeschweißten und den in Schwefelsäure ausgelagerten Zustand sind zu deutlich niedrigeren Festigkeitswerten verschoben.

Im diffusionsgeschweißten Zustand sind im Querschnitt, Abbildung 6, nicht verschweißte Bereiche erkennbar, die keine Kräfte übertragen können. Die Bruchfläche ist stark verformt. In nicht verschweißten Bereichen sind Gleitbänder erkennbar. Am Oberflächenbereich ist partielles Aufreißen an Fügeebenen sichtbar. Die davon ausgehende Kerbwirkung verursacht die gegenüber dem Lieferzustand deutlich reduzierte Bruchdehnung und ihre starke Streuung.

Für Zugproben, die in Schwefelsäure ausgelagert wurden (Abbildung 7) sind oben beschriebene Effekte noch deutlich ausgeprägter. Erst hier kann man erkennen, dass die Korrosionsangriffstiefe in den Fügeebenen ca. 0,2 mm beträgt und den krafttragenden Probenquerschnitt erheblich schwächt. Da die Prüfkraft auf den nominellen Ausgangsdurchmesser von 3 mm bezogen wird, erscheint der Spannungsverlauf zu deutlich niedrigeren Werten verschoben. Die Bruchdehnung sinkt auf Werte um 20%. In der Bruchfläche sind kleinere, nicht verschweißte Bereiche sichtbar. An ehemaligen Fügeebenen führt die Korrosionsangriffstiefe zu einer lokalen Aufdehnung. Auch angegriffene Korngrenzen reißen auf. Der größte Defekt führt schließlich zum Bruch.

Tabelle 8: Mechanische Eigenschaften von Hastelloy B3 im Lieferzustand, diffusionsgeschweißt sowie für diffusionsgeschweißte und in 70% Schwefelsäure 1000 h bei 100 °C ausgelagerte Zugproben.

Proben-Nr.	Lieferzustand			Diffusionsgeschweißt 1200°C/4h/10MPa			Diffusionsgeschweißt 1200°C/4h/10MPa + 1000h 70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	Streck- grenze R <sub>p0.2</sub> [MPa]	Zug- festigkeit R <sub>m</sub> [MPa]	Bruch- dehnung A5 [%]	Streck- grenze R <sub>p0.2</sub> [MPa]	Zug- festigkeit R <sub>m</sub> [MPa]	Bruch- dehnung A5 [%]	Streck- grenze R <sub>p0.2</sub> [MPa]	Zug- festigkeit R <sub>m</sub> [MPa]	Bruch- dehnung A5 [%]
1	421	920	85,1	350	736	53,5	277	425	18,7
2	426	926	85,6	346	700	45,3	278	425	19,2
3	409	914	88	344	712	48,2	277	415	18,3
4	458	937	84,9	350	716	49,3	283	442	21,9
5	413	924	81,9	347	631	30,9	291	438	21
<b>Mittelwert</b>	<b>425</b>	<b>924</b>	<b>85</b>	<b>347</b>	<b>699</b>	<b>45</b>	<b>281</b>	<b>429</b>	<b>20</b>
<b>Stand.-abw.</b>	<b>19,4</b>	<b>8,5</b>	<b>2,2</b>	<b>2,6</b>	<b>40,2</b>	<b>8,6</b>	<b>6,0</b>	<b>10,9</b>	<b>1,6</b>
<b>Min.</b>	409	914	81,9	344	631	30,9	277	415	18,3
<b>Max.</b>	458	937	88	350	736	53,5	291	442	21,9

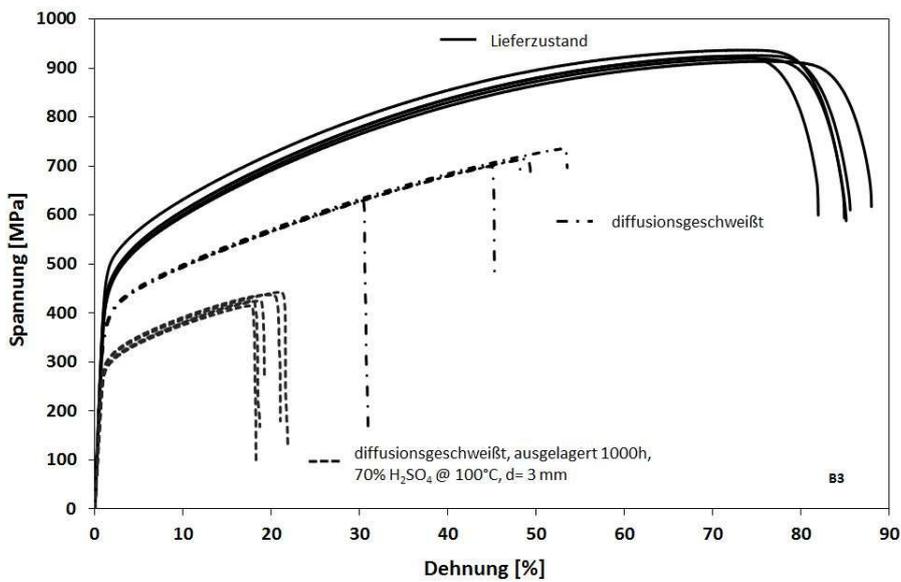


Abbildung 5: Zugversuche an Hastelloy B3 in verschiedenen Werkstoffzuständen

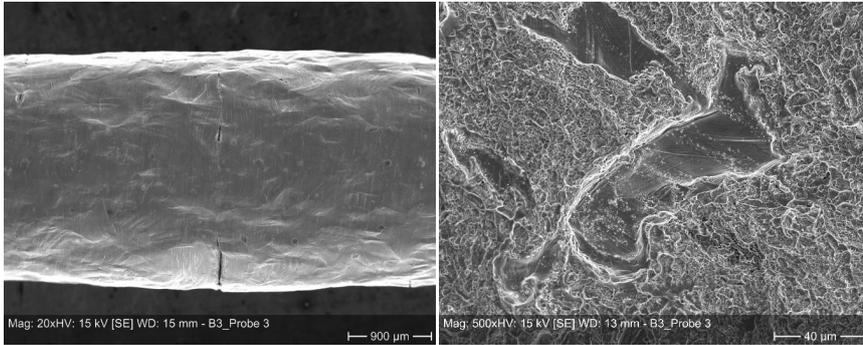


Abbildung 6: Diffusionsgeschweißte Zugprobe aus Hastelloy B3 nach dem Zugversuch. Links: Oberfläche. Rechts: Detail - Duktilbruch mit größeren, nicht verschweißten Fehlstellen mit Gleitbändern.

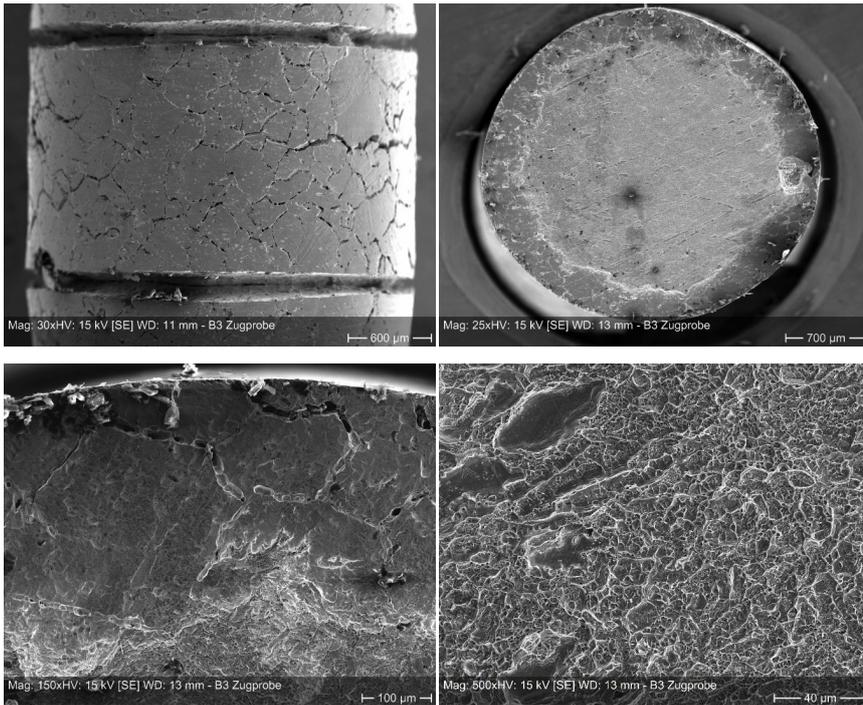


Abbildung 7: In 70%iger Schwefelsäure bei 100°C für 1000 h ausgelagerte Zugprobe aus Hastelloy B3 nach dem Zugversuch. Links oben: Fügeebene mit aufgedehnten Korrosionsspalten der Fügeebenen. Rechts oben: Bruchfläche der Fügeebene, in der

die Zugprobe versagte. Die Korrosionsangriffstiefe zeichnet sich deutlich ab. Links unten: Detail des Korrosionsangriffs am Rand. Rechts unten: Bruchflächendetail - duktiles Versagen mit ausgeprägter Grübchenstruktur, Querschnitt enthält nichtverschweißte Fehlstellen.

### 1.1.2. Ergebnisse der Zugversuche für Hastelloy BC-1 und Analyse der Bruchflächen

Tabelle 9 zeigt analog die mechanischen Kennwerte für Hastelloy BC-1. Auch hier werden für den diffusionsgeschweißten Zustand Bruchdehnungen um 50% erzielt. Ausgehend von der Analyse der Bruchflächen, die vereinzelt nicht verschweißte Bereiche (Abbildung 9) zeigen, muss dieser Wert in Relation zu der mit 2% recht geringen Verformung beim Diffusionsschweißen betrachtet werden. Möglicherweise lassen sich hier noch Verbesserungen erzielen.

Augenfällig sind einige Unterschiede im Vergleich zu Hastelloy B3:

- Die Kurvenverläufe für diffusionsgeschweißte und anschließend in Schwefelsäure ausgelagerte Zugproben liegen etwa auf dem gleichen Niveau wie die der diffusionsgeschweißten Proben.
- Die Bruchdehnungen für in Schwefelsäure ausgelagerte Zugproben sind mit 30% deutlich höher als für Hastelloy B3. Abbildung 10 liefert die Begründung: Die Korrosionsangriffstiefe ist deutlich geringer als bei Hastelloy B3. Trotzdem leitet auch hier die Kerbwirkung an den stärker korrodierten Fügeebenen das Versagen ein.

Tabelle 9: Mechanische Eigenschaften von Hastelloy BC-1 im Lieferzustand, diffusionsgeschweiß sowie für diffusionsgeschweißte und in 70% Schwefelsäure 1000 h bei 100 °C ausgelagerte Zugproben.

Proben-Nr.	Lieferzustand			Diffusionsgeschweiß 1200°C/4h/10MPa			Diffusionsgeschweiß 1200°C/4h/10MPa + 1000h 70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	Streck- grenze R <sub>p0.2</sub> [MPa]	Zug- festigkeit R <sub>m</sub> [MPa]	Bruch- dehnung A5 [%]	Streck- grenze R <sub>p0.2</sub> [MPa]	Zug- festigkeit R <sub>m</sub> [MPa]	Bruch- dehnung A5 [%]	Streck- grenze R <sub>p0.2</sub> [MPa]	Zug- festigkeit R <sub>m</sub> [MPa]	Bruch- dehnung A5 [%]
1	430	892	85,1	341	660	46	327	535	32
2	449	914	79	338	690	54,4	334	539	29,2
3	436	888	82,9	338	664	49,5	334	564	33,2
4	441	898	83,4	339	663	47,2	333	546	30
5	422	876	82,4	337	667	48,7	332	547	29,7
<b>Mittelwert</b>	<b>436</b>	<b>894</b>	<b>83</b>	<b>339</b>	<b>669</b>	<b>49</b>	<b>332</b>	<b>546</b>	<b>31</b>
<b>Stand.-abw.</b>	<b>10,3</b>	<b>14,0</b>	<b>2,2</b>	<b>1,5</b>	<b>12,1</b>	<b>3,2</b>	<b>2,9</b>	<b>11,1</b>	<b>1,7</b>
<b>Min.</b>	422	876	79	337	660	46	327	535	29,2
<b>Max.</b>	449	914	85,1	341	690	54,4	334	564	33,2

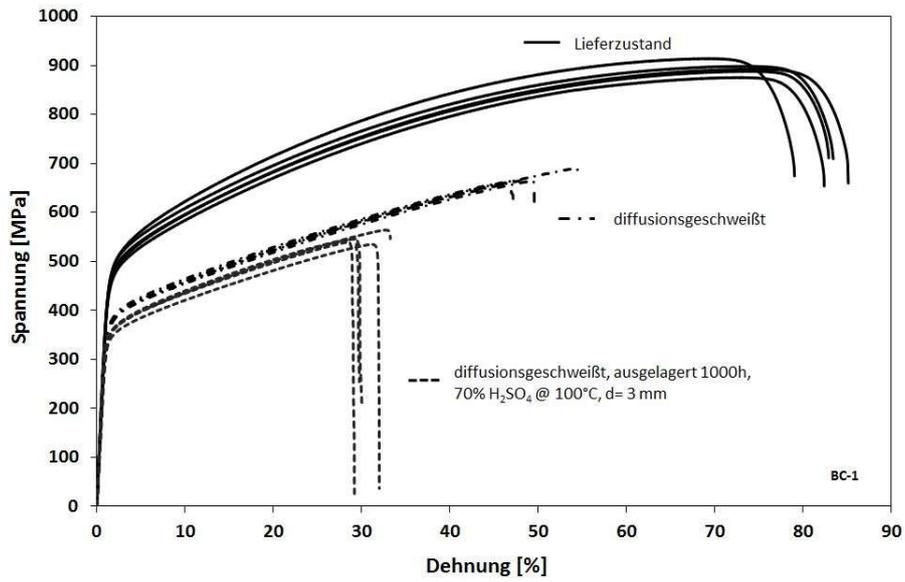
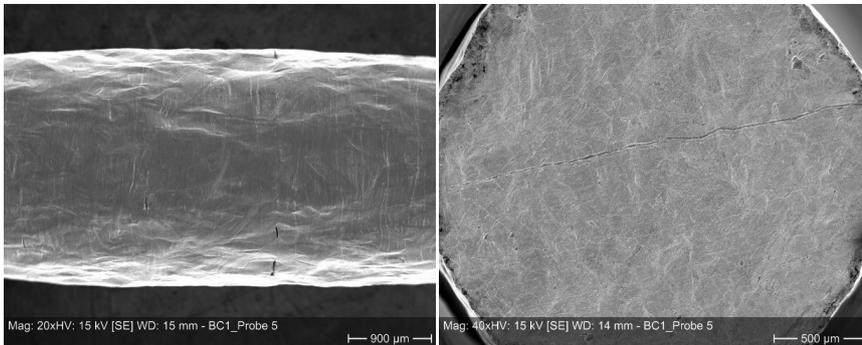


Abbildung 8: Zugversuche an Hastelloy BC-1 in verschiedenen Werkstoffzuständen.



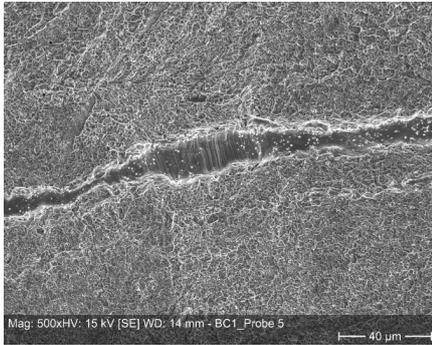


Abbildung 9: Diffusionsgeschweißte Zugprobe aus Hastelloy BC-1 nach dem Zugversuch. Links oben: Stark verformte Oberfläche mit einsetzendem Versagen durch Rissbildung an Fügeebenen. Rechts oben: Rest eines Kratzes in der Blechoberfläche. Nicht ausreichende Verformung beim Diffusionsschweißen. Links unten: Detail - Duktilbruch mit Gleitbändern in nicht verschweißtem Kratzer.

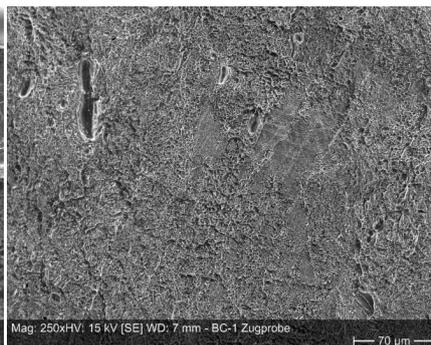
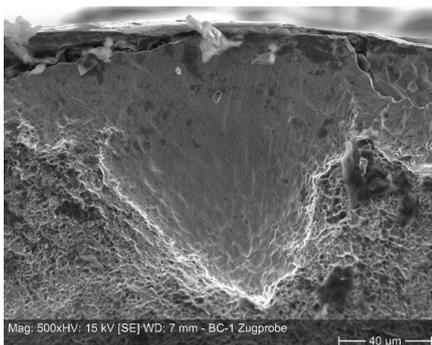
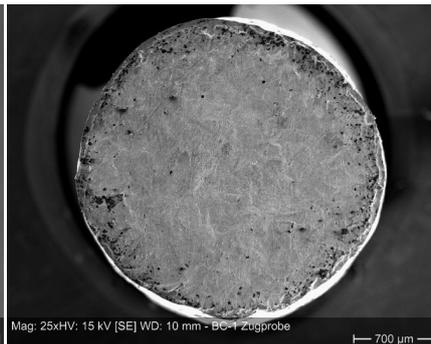
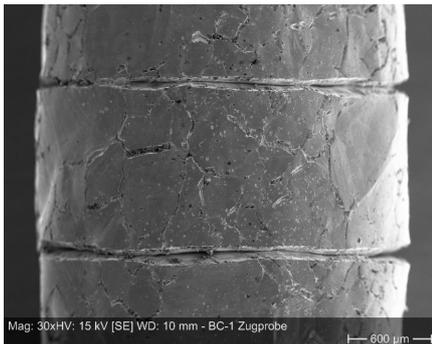


Abbildung 10: In 70%iger Schwefelsäure bei 100°C für 1000 h ausgelagerte Zugprobe aus Hastelloy BC-1 nach dem Zugversuch. Links oben: Mantelfläche mit aufgedehnten Korrosionsspalten der Fügeebenen. Rechts oben: Bruchfläche der Fügeebene, in der die Zugprobe versagte. Lediglich geringe Korrosionsangriffstiefe erkennbar. Links unten: Detail Korrosionsangriff am Rand. Rechts unten: Bruchfläche - Duktiler Bruch, Grübchenstruktur teilweise nur schwach ausgeprägt. Kleine, nicht verschweißte Fehlstellen.

#### 4. Diskussion und Schlussfolgerungen

Es wurden das Korrosionsverhalten zweier hoch molybdänhaltiger Nickelbasiswerkstoffe in konzentrierter und 70%iger Schwefelsäure untersucht. Außerdem wurden erste Diffusionsschweißversuche durchgeführt.

Insbesondere erst die Zugversuche an in 70%iger Schwefelsäure ausgelagerten Zugproben erlauben eine Unterscheidung des Korrosionsverhaltens beider Werkstoffe und ermöglichen praktische Rückschlüsse auf die Lebensdauer mikroverfahrenstechnischer Apparate.

Im Vergleich zu austenitischen rostfreien 18/10-Chrom-Nickel-Stählen, welche mit sehr gutem Ergebnis ab 1015 °C diffusionsgeschweißt werden können [9], ist für diese beiden hoch molybdänhaltigen Werkstoffe eine deutlich höhere Füge­temperatur erforderlich. Grund dürfte die Zusammensetzung der Passivschicht bzw. deren Beständigkeit sein.

Über den Oberflächenzustand der verwendeten Bleche lagen keine Informationen vor. Kornwachstum über die Fügeebenen wurde nur ansatzweise beobachtet. Mögliche Ursachen können die mit 2% noch zu geringe Verformung beim Diffusionsschweißen oder Passivschichten sein. Die Passivschichtdicke liegt normaler Weise im einstelligen Nanometerbereich. Durch Warmwalzen werden aber auch einige hundert Nanometern erreicht, ohne dass sich das optische Aussehen der Oberfläche verändert. Diese dünnen Oxidschichten verhindern die Diffusion von Atomen über die Fügeebenen sehr wirkungsvoll. Wünschenswert ist daher immer ein definierter Oberflächenzustand beim Diffusionsschweißen.

Die Blechoberflächen wurden aus praktischen Erwägungen nicht überschliffen, da dies bei aus vielen Blechlagen bestehenden Realbauteilen nicht praktikabel ist. Der einzig gangbare Weg, um reproduzierbare Oberflächenzustände zu garantieren, ist eine kommerzielle Beizbehandlung mit flusssäurehaltigen Mitteln.

Die beim Diffusionsschweißen der Proben für die Zugprobenfertigung erzielte Verformung war mit 2% an der unteren Grenze, um gute Werkstoffkennwerte zu erreichen. Die Ergebnisse der Vorversuche zeigen auch, wie schwierig es ist, über Füge­temperatur und Flächen­pressung eine bestimmte Verformung einzustellen. Verformung beim Diffusionsschweißen ist zudem stark geometrieabhängig.

Die Auslagerung von Zugproben für 1000 h in 100 °C heißer 70%iger Schwefelsäure ergab eindeutig, dass Hastelloy BC-1 unter diesen Bedingungen das beständigere Material ist. Dies konnte aus identischen Langzeitkorrosionsversuchen an Kupons beider Werkstoffe nicht geschlussfolgert werden.

Die erzielten Ergebnisse hinsichtlich Kornwachstum über die Füge­flächen sowie Voll­flächigkeit der Verbindung sind aus konstruktiver Sicht ausreichend. Um Hoch­vakuum­dichtigkeit garantieren zu können, ist weitere Optimierung erforderlich.

Selbst Bruchdehnungswerte von 20% verhindern katastrophales Bauteilversagen zuverlässig. Im Vergleich zum Lieferzustand bzw. diffusionsgeschweißt ohne Korrosionsangriff ist die Bruchdehnung von in 70%iger Schwefelsäure bei 100 °C 1000 h ausgelagerter Zugproben deutlich reduziert. Die Untersuchungen sind ein wertvoller Beitrag zur Auslegung und Lebensdauerabschätzung mikroverfahrenstechnischer Apparate aus diesen Werkstoffen. Dem Werkstoff *Hastelloy BC-1* ist bei Einsatz in Schwefelsäure um 70% eindeutig der Vorzug zu geben.

Die Grüneisen'sche Regel besagt, dass ein Werkstoff bis zu seinem Schmelzpunkt eine Längenausdehnung von ca. 2% aufweist. Aufgrund des hohen Molybdängehaltes von *Hastelloy B3* und *BC-1* liegen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider austenitischen Werkstoffe im Bereich von ferritischen Stählen.

## Literatur

- 
- [1] DECHEMA-Werkstofftabellen, Eigenschaften von Schwefelsäure, online-Datenbank unter <https://corrosionhandbook.de/>, (kostenpflichtiger Zugang) bzw. G. Kreysa, M. Schütze, „*Corrosion Handbook*“, Bd. 11, 2. komplett überarbeitete Auflage, **2008**, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3-527-31127-9
  - [2] Korrosionstest auf interkristalline Korrosion ASTM G28, **2015**, siehe unter <https://www.astm.org/Standards/G28.htm>, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, letzter Zugriff am 21.04.2021
  - [3] Korrosionstest auf interkristalline Korrosion ASTM A262, **2015**, siehe unter <https://www.astm.org/Standards/A262.htm>, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, letzter Zugriff am 21.04.2021
  - [4] Datenblatt und Eigenschaften von Alloy 22, VDM Metals, Datenblatt Stand November 2020, siehe unter <https://vdm-metals.com/de/alloy22/>, letzter Zugriff am 21.04.2021
  - [5] Abschlussbericht AiF-Projekt Nr. 18034 N, „Untersuchungen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit mikroverfahrenstechnischer Bauteile für aggressive chemische Prozessmedien“, Laufzeit: 01.02.2014 - 30.09.2016, siehe unter [http://www.imvt.kit.edu/downloads/AiF\\_Abschlussbericht\\_20170117\\_gie.pdf](http://www.imvt.kit.edu/downloads/AiF_Abschlussbericht_20170117_gie.pdf), letzter Zugriff am 21.04.2021
  - [6] D. C. Agarwal, W. R. Herda: „The “C” family of Ni-Cr-Mo alloys` partnership with the Chemical Process Industry: the last 70 years“, *Mater. Corros.*, Bd. 48, **1997**, S. 542-548
  - [7] H. Alves, R. Behrens, L. Paul: „Evolution of Nickel Base Alloys – Modification to Traditional Alloys for Specific Application“, *Corrosion 2014*, **9.-13.03.2014**, paper No. 4317, San Antonio, Texas, USA, NACE International
  - [8] T. Gietzelt, V. Toth, T. Weingärtner: „Impacts of Layout, Surface Condition and Alloying Elements on Diffusion Welding of Micro Process Devices“, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, Bd. 9, **2019**, S. 1070-1084, doi: 10.1002/mawe.201800197
  - [9] T. Gietzelt, M. Walter, V. Toth, F. Messerschmidt, M. Blem: „Comprehensive Study of the Influence of the Bonding Temperature and Contact Pressure Regimes during Diffusion Bonding on the Deformation and Mechanical Properties of AISI 304“, *Adv. Eng. Mater.*, **2021**, angenommen, DOI:10.1002/adem.202100188