Diffusionsschweißen und Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der hoch-molybdänhaltigen Legierungen Hastelloy BC-1 (2.4708) und B3 (2.4600) sowie ihrer Korrosionsbeständigkeit in heißer 70%iger Schwefelsäure

Von Thomas Gietzelt¹¹, Mario Walter², Volker Toth¹, Florian Messerschmidt¹ und Melina Blem²

Schwefelsäure ist eine Grundchemikalie in der chemischen Industrie. Ihr Korrosionsverhalten variiert abhängig von Verunreinigungen, Temperatur und Konzentration in weiten Grenzen. Besonders für mikroverfahrenstechnische Apparate mit sehr geringen Wandstärken ist daher die Verwendung von unter allen Bedingungen beständigen Werkstoffen essentiell, insbesondere für die häufig angewandte Verbindungstechnologie des Diffusionsschweißens. Dies gilt umso mehr, als Diffusionsschweißen die Mikrostruktur von Werkstoffen erheblich verändert. Zwei hoch-molybdänhaltige Werkstoffe, Hastelloy B3 und BC-1, wurden hinsichtlich Diffusionsschweißbarkeit, mechanischer Eigenschaften sowie Korrosion in 100 °C heißer, 70%iger Schwefelsäure nach einer Auslagerungsdauer von 1000 h untersucht.

1 Einleitung

1.1 Korrosion – Einflussfaktoren, Abtragsraten und interkristalliner Angriff

Korrosion ist eine Systemeigenschaft und hängt von vielen Einflussfaktoren ab (*Abb. 1*). Gerade Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration und Temperatur zeigt ein variantenreiches Korrosionsverhalten.

In der chemischen Industrie werden für die Auslegung von Anlagen von den Werkstoffherstellern die für verschiedene Medien angegebenen Abtragraten in Millimetern pro Jahr herangezogen. Umfangreiche Daten für verschiedene Werkstoffe, Medien, Konzentrationen und Temperaturen sind zum Beispiel in [1, 2] zu finden. Dabei kann sich eine Annahme auch als nicht zutreffend erweisen, was erhebliche ökonomische Schäden verursachen kann.

Eine besondere Herausforderung sind Schweißprozesse. Durch Wärmeeinwirkung kann es zu lokalen Werkstoffveränderungen und stärkerer Korrosion kommen. Oft schreiben Hersteller eine nachgelagerte Wärmebehandlung und Abkühlgeschwindigkeiten vor, die nicht unterschritten werden dürfen, um zugesicherte Korrosionseigenschaften sicherzustellen [3].

Bei Angaben zur Korrosionsbeständigkeit sind zudem die zugrundeliegenden Testbe-

- KIT, Institut f
 ür Mikroverfahrenstechnik, PF 3640, D-76021 Karlsruhe; E-Mail: thomas.gietzelt@kit.edu
- 1 Institut für Mikroverfahrenstechnik
- 2 Institut für Angewandte Materialforschung



Abb. 1: Einflussfaktoren auf die Korrosion

dingungen zu berücksichtigen; Im Fall von ASTM G-28, einem Test auf Anfälligkeit für interkristalline Korrosion, beziehen sich die Sensibilisierungskurven verschiedener Werkstoffe für Methode A

- in der Literatur meist auf eine Angriffstiefe von 50 μm
- in einer Korrosionslösung mit 50 % Schwefelsäure und 42 g pro 100 ml Eisensulfat
- kochende Schwefelsäure (ca. 125 °C) sowie
- eine Versuchsdauer, die je nach Legierung nur 24 h oder 120 h beträgt [4].

Aus diesen Werten lässt sich die Eignung eines Werkstoffs zur Herstellung von mikroverfahrenstechnischen Apparaten nicht abschätzen, da diese Apparate nur sehr geringe Wandstärken aufweisen. Zu berücksichtigen ist, dass korrosionsbeständige Werkstoffe diese Eigenschaft einer dünnen, fest haftenden Passivschicht verdanken. Ihre Dicke beträgt normalerweise nur einige Nanometer. Sie besteht aus Oxiden des Grundmaterials und weist je nach Legierungszusammensetzung unterschiedliche Zusammensetzungen und Beständigkeiten auf. Durch thermische Behandlungen wie Rekristallisationsglühen zwischen verschiedenen Stichen beim Kaltwalzen zur Herstellung dünner Bleche kann sie erheblich verstärkt werden, ohne dass dies farblich am Halbzeug kenntlich wird [5].

In einem vorhergehenden AiF-Forschungsprojekt wurden bereits die Korrosionseigenschaften von vier verschiedenen Werkstoffen

Tab. 1: Ergebnis der Korrosionstests aus [6] in 70% iger und 95-97% iger Schwefelsäure bei 100 °C nach
1000 h Versuchsdauer

Material	H ₂ SO ₄ -Konzentration	Zustand	Ausgangsgewicht	Endgewicht	Gewicht	sverlust
2.4602	95-97%		45,464 g	43,867 g	1,597 g	3,5 %
2.4605	95-97%		38,796 g	37,823 g	0,973 g	2,5 %
2.4692	95-97%		47,094 g	46,385 g	0,709 g	1,5 %
2.4700	95-97%	Lieferrustand	38,124 g	37,776 g	0,348 g	0,9 %
2.4602	70 %	Lielerzustand	41,444 g	36,345 g	5,099 g	12,3 %
2.4605	70 %		35,025 g	31,586 g	3,439 g	9,8 %
2.4692	70 %		49,217 g	48,748 g	0,469 g	1%
2.4700	70 %		35,594 g	35,164 g	0,43 g	1,2 %
2.4602	95-97 %		38,672 g	37,115 g	1,557 g	4%
2.4605	95-97%		34,652 g	33,355 g	1,297 g	3,7 %
2.4692	95-97 %		44,701 g	44,095 g	0,606 g	1,4 %
2.4700	95-97 %	Wärmebehan-	37,594 g	36,489 g	1,105 g	2,9 %
2.4602	70 %	delt 1100 °C/4 h	40,332 g	36,03 g	4,302 g	10,7 %
2.4605	70 %		37,42 g	32,636 g	4,784 g	12,8 %
2.4692	70 %		46,404 g	39,763 g	6,641 g	14,3 %
2.4700	70 %		41,436 g	38,56 g	2,876 g	6,9 %

in 70% iger Schwefelsäure bei 100 °C nach einer Auslagerungszeit von sechs Wochen untersucht (*Tab. 1*). Die Befunde waren uneinheitlich, was auch daran lag, dass teilweise interkristalline Korrosion auftrat, weshalb ein prozentualer Masseverlust nicht aussagekräftig ist. Insgesamt erfüllte kein Werkstoff die Beständigkeitsanforderungen in 70% iger Schwefelsäure, die für mikroverfahrenstechnische Apparate gestellt werden müssen. Der Abschlussbericht ist unter [6] einsehbar.

1.2 Werkstofftechnische Betrachtungen - Besonderheiten des Diffusionsschweißens

Diffusionsschweißen ist ein Sonderfügeverfahren: Einerseits ist es das einzige Verfahren, mit dem innenliegende Querschnitte verbunden werden können und ein monolithischer Apparat homogener Zusammensetzung entsteht [7]. Bei Lötverbindungen hingegen liegt immer ein zweiphasiger Aufbau vor, was im Hinblick auf Korrosions- und Temperaturbeständigkeit problematisch sein kann. Daher wird das Diffusionsschweißen häufig zur Herstellung von mikroverfahrenstechnischen Apparaten verwendet. Aufgrund sehr kleiner Kanalquerschnitte entstehen Bauteile, die höchsten Drücken standhalten und

flammlöschend wirken. Es können sehr große Wärmemengen in kleinen Bauteilvolumina übertragen werden. Dies führt zu großer inhärenter Anlagensicherheit. Starke Wärmetönungen exothermer Prozesse, die typischerweise im Batch gefahren werden müs-

sen, können kontinuierlich betrieben werden. Auch Selektivität und Umsatz können mit mikroverfahrenstechnischen Apparaten gesteigert und Abfallströme reduziert werden [8]. Andererseits wird beim Diffusionsschweißen das komplette Bauteil meist für mehrere Stunden hohen Temperaturen von etwa 80 % der Schmelztemperatur ausgesetzt. Der Fügeprozess läuft durch Diffusion von Atomen über die Fügeebenen mehrerer Lagen dünner Bleche unter Hochvakuum ab. Selbst bei der Einleitung von Inertgas sind nur geringe Abkühlgeschwindigkeiten erzielbar, die von der thermischen Masse von Bauteil und Ofen abhängen (*Abb. 2*). Dies ist insbesondere hinsichtlich unterschiedlich stark ausgeprägter Neigung zur Sensibilisierung von Nickelbasiswerkstoffen problematisch, was zu interkristalliner Korrosion führt [9–12]. Zur Ökonomie des Diffusionsschweißprozesses ist anzumerken, dass er batchweise erfolgt, die Zykluszeiten lang und die Investitionskosten in die Anlagentechnik hoch sind. Die Kosten je Teil lassen sich nur durch gleichzeitiges Prozessieren mehrerer Bauteile

geringer Größe reduzieren. Hinderlich für den Diffusionsschweißprozess bei der Herstellung von mikroverfahrenstechnischen Apparaten ist die oxydische Passivschicht auf der Oberfläche der verwendeten Materialien, da sie die Diffusion von Atomen über die Fügeebenen sehr erschwert. Zusammensetzung, Dicke und Beständigkeit der Passivschichten unterscheiden sich für verschiedene Werkstoffe und Halbzeugchargen sehr stark.

Rostfreie austenitische Edelstähle und Nickelbasiswerkstoffe weisen ein kubisch-flächenzentriertes (kfz) Gitter auf. Der Diffusionskoeffizient ist durch die höhere atomare Packungsdichte in der kristallografischen Elementarzelle etwa zwei Größenordnungen geringer als im kubisch-raumzentrierten (krz) Gitter. Im Gegensatz zu normalen Stählen tritt keine temperaturabhängige Gitterumwandlung (Polymorphie) auf. Auch dies erschwert das Diffusionsschweißen und führt zu erheblichem Kornwachstum während des Prozesses. Die Triebkraft hierfür ist die Minimierung der Korngrenzfläche je Volumen (Analogie Badeschaum).

Metallurgische Verunreinigungen von kleinen Atomsorten wie Kohlenstoff, Schwefel und



Abb. 2: Abkühlverläufe von 20-kN-, 200-kN- und 2-MN-Diffusionsschweißöfen ohne Bauteile

Phosphor reichern sich aufgrund ihres erheblich höheren Diffusionskoeffizienten und der geringeren Atompackungsdichte an den Korngrenzen an. Bedingt durch die langsame Abkühlung und die Affinität von Kohlenstoff zum Beispiel zu Chrom, Molybdän, Vanadium und Wolfram bilden sich intermetallische Ausscheidungen. Die Breite der Korngrenzsäume nimmt zu. Dünne Passivschichten können diese Bereiche nicht mehr überspannen beziehungsweise weisen lokal eine andere Zusammensetzung auf. Potentialunterschiede in flüssigen Medien führen in diesem Fall zu interkristalliner Korrosion.

Im Ergebnis muss der Diffusionsschweißprozess für jeden Werkstoff optimiert werden, um einen optimalen monolithischen Verbund zu erreichen. Dabei sind Fügetemperatur, Flächenpressung und Haltedauer so auszutarieren, dass Oberflächenrauheiten eingeebnet und Blechlagen porenfrei verbunden werden, um Hochvakuumdichtigkeit zu garantieren. Zugleich dürfen interne mechanische Mikrostrukturen nicht unzulässig stark deformiert werden. Andernfalls kommt es zu zwischen verschiedenen Bauteilen variierenden Druckverlusten und Durchsätzen.

Je nach Anzahl der zu verbindenden Blechlagen, ihrer lateralen Größe, die Auswirkungen auf die Höhe der Dickenunterschiede je Lage aus der Blechherstellung hat, sowie der einzuebnenden Rauheiten und dem Aspektverhältnis der Bauteile (Verhältnis Breite zu Höhe), kommt es zu unterschiedlicher Verformung beim Diffusionsschweißen.

In der vorliegenden Arbeit werden die mechanischen Eigenschaften von diffusionsgeschweißten Proben aus Hastelloy B3 (2.4600) und BC-1 (2.4708) sowie die Korrosionseigenschaften untersucht. Dabei fällt auf, dass Hastelloy BC-1, welches dem im AiF-Projekt bereits untersuchten Werkstoff 2.4700 stark ähnelt, deutlich besser abschneidet.

2 Werkstoffe und Versuche 2.1 Werkstoffeigenschaften

Hastelloy B3 und BC-1 sind hoch-molybdänhaltige Werkstoffe. Die Zusammensetzung sowie einige physikalischen Eigenschaften sind zusammen mit Alloy 2120MoN (2.4700) zu Vergleichszwecken in *Tabelle 2* angegeben.

2.2 Korrosionsversuche

Für Korrosionsversuche wurden Coupons beider Werkstoffe von Haynes International mit einer WIG-Schweißnaht benutzt. Das Material war 3 mm dick und wurde quer zur Schweißnaht mit einer Trennmaschine von ATM, Modell Brillant 250, noch einmal zerteilt. Die Proben hatten dann Abmessungen von etwa 20 x 80 mm² und ein Gewicht von etwa 40 g. Jeweils eine Probe wurde im Lieferzustand untersucht. Eine zweite wurde im 200-kN-Diffusionsschweißofen einer Wärmebehandlung von T = 1100 °C, t = 4 h, ausgesetzt und langsam abgekühlt. Da dabei Sensibilisierung durch Bildung von Korngrenzenausscheidungen stattfinden kann, wurden die Korrosionstests mit wesentlich längerer Auslagerungsdauer als in ASTM G 28 angewandt.

Die Auslagerung erfolgte für t = 1000 h und aus Gründen der Vergleichbarkeit mit einer praktischen Anwendung in 70%iger Schwefelsäure bei T = 100 °C. In Bechergläser mit 800 ml Fassungsvermögen wurden etwa 500 ml 70%ige Schwefelsäure eingefüllt. Außen wurden die Bechergläser mit Steinwolle isoliert. Ein aus PTFE gedrehter Stopfen mit Durchführung für das glasummantelte Regelthermoelement schloss die Bechergläser nach oben ab. Zur Beheizung diente eine Heizplatte von IKA. Unter einer U-förmigen Brücke aus PTFE sorgte ein Rührfisch mit 250 min⁻¹ für die Umwälzung der Säure im Becherglas. Die Korrosionsproben wurden in Einschnitte auf den PTFE-Brücken gesteckt, damit möglichst die gesamte Oberfläche der Säure zugänglich war. In wöchentlichem Abstand wurde die Säure auf Verfärbung kontrolliert.

2.3 Versuche zum Diffusionsschweißen

Für orientierende Versuche über das Diffusionsschweißen wurden Bleche von Hastelloy BC-1 und Hastelloy B3, welche von Haynes International bezogen worden waren, benutzt. Da es sich um Werkstoffe handelt, die nur in geringen Jahrestonnagen erschmolzen werden und in der Mikroverfahrenstechnik als Bleche verwendet werden, deren Dicke deutlich unter den für die chemische Industrie relevanten Abmessungen liegt, ist die Halbzeugverfügbarkeit von Sonderwerkstoffen für die Mikroverfahrenstechnik stark eingeschränkt. Dies ist eine weitere Schwierigkeit bei der Herstellung von mikroverfahrenstechnischenr Apparaten: Meist werden nur einige Quadratmeter Blech, das heißt Mindermengen, benötigt, was die Beschaffung erschwert. So betrug die Blechdicke von

Tab. 2: Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von Hastelloy B3, Hastelloy BC-1 und Alloy 2120 MoN. [13-15]

Werkstoff	Hastelloy B3	Hastelloy BC-1	Alloy 2120 MoN
EN	24600	2.4708	2.4700
UNS	N10675	N10362	N06058
Schmelztemperatur Ts	1370–1418 °C	1343-1443 °C	1330-1370 °C
Wärmeleitfähigkeit $lpha$	11,2 W/m•K	9,3 W/m•K	9,8 W/m•K
Thermischer Ausdehnungs- koeffizient λ (25-100 °C)	10,6·10 ⁻⁶ K ⁻¹	11,5·10 ⁻⁶ K ⁻¹	11,44·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Nickel (Ni)	Rest	Rest	Rest
Molybdän (Mo)	28,5 %	22 %	18,5-21%
Chrom (Cr)	1,5 %	15 %	20-23 %
Eisen (Fe)	1,5 %	<2 %	<1,5 %
Wolfram (W)	<3 %		<0,3 %
Mangan (Mn)	<3 %	0,25 %	<0,5 %
Kobalt (Co)	<3 %	<1%	<0,3 %
Aluminium (Al)	<0,5 %	<0,5 %	<0,4 %
Titan (Ti)	<0,2 %		
Silizium (Si)	<0,1 %	<0,08 %	<0,1%
Kohlenstoff (C)	<0,01 %	<0,01 %	<0,01 %
Niob (Nb)	<0,2 %		
Vanadium (V)	<0,2 %		
Kupfer (Cu)	<0,2 %		<0,5 %
Tantal (Ta)	<0,2 %		
Zirkonium (Zr)	<0,01 %		
Stickstoff (N)			0,02-0,15 %

Hastelloy BC-11 mm, die von Hastelloy B3 jedoch 1,6 mm.

Aus diesen Blechen wurden mit einer Laserschneidmaschine TruLaser Cell 3010 von der Trumpf GmbH & Co. KG, welche mit einem Scheibenlaser TruDisk 3001 mit 3 kW Leistung gekoppelt war, unter Verwendung eines Lichtleitkabels mit 100 μ m Durchmesser und einer Schneidoptik mit einer Brennweite von f = 150 mm, Quadrate mit einer Kantenlänge von 20 mm herausgeschnitten.

Jeweils zehn dieser Quadrate wurden für erste Diffusionsschweißversuche und zur metallografischen Untersuchung der Verbindungsqualität gestapelt. Diese Diffusionsschweißproben hatten daher ein geringes Aspektverhältnis von 0,8 beziehungsweise 0,5. Um Zugproben fertigen zu können, wurde Rundmaterial von beiden Werkstoffen in unterschiedlichen lieferbaren Durchmessern beschafft. Daraus wurde mittels Drahterodieren Rundmaterial von 30 mm Durchmesser hergestellt. Entsprechend wurden aus beiden Blechdicken Scheiben mit einem Durchmesser von d = 30 mm lasergeschnitten. Um die unterschiedlichen Blechdicken auszugleichen und für beide Werkstoffe Proben für das Diffusionsschweißen ähnlicher Höhe zu

> Ø=30 d=1/1.6 H=17/15

Abb. 3: Diffusionsschweißproben zur Fertigung von Zugproben

erhalten, betrug die Höhe der 30-mm-Rundproben für Hastelloy BC-1 17 mm, für Hastelloy B3 jedoch nur 15 mm. Zwischen je zwei Rundmaterialstücken wurden jeweils zehn Scheiben des Blechmaterials d = 30 mm gestapelt (*Abb. 3*). Dies ergibt ein Aspektverhältnis von 1.5.

3 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

3.1 Diffusionsschweißen von Hastelloy B3 und BC-1

3.1.1 Vorversuche an Blechstapeln

Aufgrund von Erfahrungswerten wurden erste Versuche zum Diffusionsschweißen an Stapeln aus je zehn Blechen von 20 x 20 mm² mit den in *Tabelle 3* aufgeführten Parametern durchgeführt [16]. Als Haltedauer wurden t = 4 h gewählt. Bei den erhaltenen Verformungswerten ist zu berücksichtigen, dass sich das Aspektverhältnis für die Stapel für je zehn Lagen aufgrund der unterschiedlichen Blechdicke leicht unterscheidet. Es betrug 0,8 für die 1,6 mm dicken Bleche von Hastelloy B3, jedoch nur 0,5 für Hastelloy BC-1.

Für höhere Temperaturen wurden aufgrund der reduzierten Festigkeit die Flächenpressungen reduziert. Die Ergebnisse der Deformation zeigen jedoch, dass die Reduktion stärker als die Abnahme der Festigkeit mit der Temperatur war, weshalb bei höheren Fügetemperaturen die Verformung im Trend leicht abnahm. Insgesamt sind die Verformungen für beide Materialien recht ähnlich. Der Unterschied im Aspektverhältnis hat keine signifikanten Auswirkungen.

Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, dass bei Hastelloy B3 die Korngröße stetig mit der Temperatur erheblich zunimmt und bei T = 1200 °C Korngrößen von 500 μ m und mehr erreicht werden. Erst bei 1200 °C ist ansatzweise ein Kornwachstum über die Blechebenen erkennbar (Pfeile in *Abb. 4, rechts*). Die einzelnen Blechlagen sind trotzdem noch klar kenntlich. Bei der niedrigsten Temperatur von T = 1100 °C sind trotz der größten Verformung von 1,43 % noch einige Poren sichtbar. Offenbar ist die Verformung nicht ausreichend.

Bei Hastelloy BC-1 ist im Gegensatz dazu bereits bei T = 1100 °C Kornwachstum über die Fügeebenen erkennbar (*Abb. 5*). Es liegt eine bimodale Korngrößenverteilung vor, wahrscheinlich durch diskontinuierliches Kornwachstum. Die Korngröße nimmt mit höheren Fügetemperaturen erheblich zu und erreicht bei T = 1200 °C ebenfalls über 500 μ m. Allerdings wird die Größenverteilung homogener. Insgesamt wird die Schweißqualität bei Hastelloy BC-1 als besser beurteilt. Aller-

Tab. 3: Parameter für orientierende Diffusionsschweißversuche an Hastelloy BC-1 und B3 aus je zehn Blechlagen 20 x 20 mm² sowie erhaltene Deformationen

Temperatur	Flächenpressung Ausgangshöhe		Endhöhe	Deformation	Deformation				
Hastelloy B3									
1100 °C	14 MPa	16,134 mm	15,904 mm	0,23 mm	1,43 %				
1150 °C	10 MPa	16,152 mm	15,998 mm	0,154 mm	0,95 %				
1200 °C	6 MPa	16,146 mm	16,036 mm	0,11 mm	0,68 %				
Hastalloy BC-1									
1100 °C	14 MPa	10,316 mm	10,176 mm	0,14 mm	1,36 %				
1150 °C	10 MPa	10,312 mm	10,218 mm	0,094 mm	0,91 %				
1200 °C	6 MPa	10,314 mm	10,232 mm	0,082 mm	0.80 %				



Abb. 4: Gefüge von Hastelloy B3 nach dem Diffusionsschweißen für t = 4 h und die Temperaturen von T = 1100 °C (links), T = 1150 °C (Mitte) und T = 1200 °C (rechts)



Abb. 5: Gefüge von Hastelloy BC-1 nach dem Diffusionsschweißen für t = 4 h und die Temperaturen T = 1100 °C (links), T = 1150 °C (Mitte) und T = 1200 °C (rechts)

dings dürfte das eher durch Unterschiede in der Dicke der Passivschicht als in der chemischen Zusammensetzung der Legierung begründet sein.

3.1.2 Diffusionsschweißung der Proben für die Zugprüfung

Ausgehend von den Vorversuchen und der geringen Deformation sowie unter Berücksichtigung des höheren Aspektverhältnisses von 1,5 wurden die Proben für die Zugprüfung durch Diffusionsschweißen mit T = 1200 °C, t = 4 h, p = 10 MPa hergestellt. Allerdings führte die Anhebung der Flächenpressung von 6 MPa auf 10 MPa, was einer Zunahme um 66 % entspricht, trotz des größeren Aspektverhältnisses nur zu einer geringfügig höheren Deformation. Für Hastelloy B3 betrug sie 2,03 % und für Hastelloy BC-1 2,06 %. Dies unterstreicht den Einfluss der Geometrie auf die Deformation.

3.2 Korrosionsuntersuchungen in Schwefelsäure bei 100 °C

Der Versuchsaufbau wurde bereits beschrieben. Im Vergleich zu früheren Tests an anderen Werkstoffen war auffällig, dass innerhalb von sechs Wochen keine Grünfärbung der Schwefelsäure zu beobachten war. Dies deutete bereits auf einen sehr geringen Korrosionsangriff hin. Tatsächlich zeigt *Abbildung 6* die Übersicht beider Werkstoffe im Lieferzustand sowie wärmebehandelt in 70 % und 95 % Schwefelsäure nach 1000 h bei 100 °C. Erkennbar ist, dass Hastelloy B3 (*Abb. 6, untere Reihe aus vier Proben*) etwas stärker angegriffen wird.

3.2.1 Korrosionstests in 70%iger Schwefelsäure

70 % verdünnte Schwefelsäure ist wesentlich korrosiver als konzentrierte Schwefelsäure. Aus *Tabelle 4* ist ersichtlich, dass Hastelloy B3 und Hastelloy BC-1 im Lieferzustand hervorragend beständig sind. Im wärmebehandelten Zustand trifft das nur auf Hastelloy BC-1 zu. Dass der prozentuale Gewichtsverlust in 70%iger Schwefelsäure sogar geringer ausfällt als in 95%iger Schwefelsäure sollte im Bereich der Messungenauigkeit liegen.

3.2.2 Korrosionstests in 95-97%iger Schwefelsäure

Wie erwartet und für den praktischen Anwendungsfall von untergeordneter Bedeutung, war die Korrosion beider Werkstoffe in 95%iger Schwefelsäure etwas geringer (*Tab. 5*). Es waren keine signifikanten Unter-

Tab. 4: Masseverluste der Werkstoffe durch Korrosion in 70%iger Schwefelsäure

Material	UNS	Zustand	Ausgangsgewicht	Endgewicht	Gewichtsverlust	
B3 / 2.4600	N06022	Lieferzuetand	39,673 g	39,327 g	0,346 g	0,87 %
BC-1/2.4708	N08034	Lieferzustanu	37,278 g	36,922 g	0,356 g	0,95 %
B3 / 2.4600	N06022	Wärmebehan-	34,713 g	33,773 g	0,94 g	2,71%
BC-1/2.4708	N08034	delt 1100 °C/4 h	40,845 g	40,524 g	0,321 g	0,79 %

Tab. 5: Masseverluste der Werkstoffe durch Korrosion in 95-97% iger Schwefelsäure

Material	UNS	Zustand	Ausgangsgewicht	Endgewicht	Gewichtsverlust	
B3 / 2.4600	N06059	l :- f- un un t- un d	40,403 g	40,209 g	0,194 g	0,48%
BC-1/2.4708	N06058	Lielerzustand	41,139 g	40,734 g	0,405 g	0,98 %
B3 / 2.4600	N06059	Wärmebehan-	37,692 g	37,55 g	0,142 g	0,38 %
BC-1/2.4708	N06058	delt 1100 °C/4 h	37,274 g	37,062 g	0,212 g	0,57 %



Abb. 6: Proben nach dem Korrosionstest im Lieferzustand (links) und nach Wärmebehandlung (rechts) bei T = 1100 °C, t = 4 h, der Werkstoffe Hastelloy BC-1 (oben) und Hastelloy B3 (unten)

schiede zwischen Liefer- und wärmebehandeltem Zustand erkennbar.

3.2.3 Korrosionstests an Zugproben in 70%iger Schwefelsäure

Beiden betrachteten Werkstoffen kann eine hervorragende Beständigkeit in 70%iger Schwefelsäure bei T = 100 °C attestiert werden. Lediglich bei Hastelloy B3 im wärmebehandelten Zustand ist eine geringe Zunahme der Korrosion zu schlussfolgern. Die Unterschiede sind so gering, dass die Festlegung einer Rangfolge beider Werkstoffe sehr schwer ist. Daher wurden nicht nur Zugversuche an diffusionsgeschweißtem Material durchgeführt, sondern auch an fertig bearbeiteten Zugproben, die vor dem Zugversuch für t = 1000 h bei T = 100 °C in 70%iger Schwefelsäure ausgelagert worden waren. REM-Bilder der Umfangsflächen der Zugproben zeigen ebenfalls keine gravierenden Unterschiede im Korrosionsangriff (Abb. 7). Lediglich an den ehemaligen Blechebenen ist ein stärkerer Angriff erkennbar. Wo Körner über die Fügeebene gewachsen sind, zeigt sich dies in einem geringeren Korrosions-

3.3 Zugversuche an Hastelloy B3 und BC-1

angriff.

3.3.1 Geometrie der Zugproben und Versuchsdurchführung

Abmessungen und Geometrie der Zugproben sind in *Abbildung 8* dargestellt. Die Zugversuche wurden weggesteuert mit einer Dehnrate von 2 mm/min bei Raumtemperatur durchgeführt. Verwendet wurde eine Zugprüfmaschine von Instron (Typ 4505), die mit einem Wegmesssystem von der Doli Elektronik GmbH ausgestattet war. Zur Mittelwertbildung wurden je Werkstoffzustand fünf Zugproben getestet.

3.3.2 Untersuchte Materialzustände

Zugversuche wurden an drei verschiedenen Werkstoffzuständen durchgeführt:

- im Lieferzustand
- bei T = 1200 °C, t = 4 h, p = 10 MPa, diffusionsgeschweißte Proben mit zehn Blechlagen
- bei T = 1200 °C, t = 4 h, p = 10 MPa, diffusionsgeschweißte Zugproben, welche vor dem Zugversuch 1000 h in 70%iger Schwefelsäure bei 100 °C ausgelagert worden waren

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in *Tabelle 6* zusammengestellt.



Abb. 7: REM-Bilder der Umfangsfläche von Zugproben aus Hastelloy B3 (links) und Hastelloy BC-1 (rechts) nach 1000 h Auslagerung in 70%iger Schwefelsäure bei 100 °C







Abb. 9: Spannungs-Dehnungskurven von je fünf Zugproben Hastelloy B3 im Lieferzustand, diffusionsgeschweißt sowie an Zugproben, die nach dem Diffusionsschweißen 1000 h bei 100 °C in 70%iger Schwefelsäure ausgelagert worden waren

3.3.3 Ergebnisse der Zugversuche für Hastelloy B3

In Abbildung 9 sind die Spannungs-Dehnungskurven für Hastelloy B3 im Lieferzustand, diffusionsgeschweißt sowie nach Auslagerung der fertig bearbeiteten Zugproben für t = 1000 h in 70%iger Schwefelsäure bei T = 100 °C dargestellt. Da beim Diffusionsschweißen die Kaltverfestigung durch die hohen Temperaturen verloren geht und überdies erhebliches Kornwachstum auftritt, liegen die Spannungswerte von diffusionsgeschweißten Proben erheblich unter denen, die im Lieferzustand erreicht werden. Abbildung 10 lässt noch einzelne Kratzer der Oberflächenrauheit in der Bruchfläche erkennen, mithin liegt keine vollflächig homogene Verschweißung vor. Vermutlich muss zur Erzielung von Hochvakuumdichtigkeit die Verbindungsqualität noch verbessert werden. In den nicht diffusionsverschweißten Bereichen sind Gleitbänder sichtbar. Die diese Flächen umrandenden Bereiche sind plastisch verformt und erhaben. Am stark verformten Umfang der Zugproben sind Anrisse an den ehemaligen Blechebenen erkennbar (Pfeile in Abb. 10 d). Vermutlich sind diese versagensauslösend. Insgesamt werden jedoch

Tab. 6: Mechanische Eigenschaften von Hastelloy B3 im Lieferzustand,	diffusionsgeschweißt sowie für diffusionsgeschweißte und für in 70%iger
Schwefelsäure 1000 h bei 100 °C ausgelagerten Zugproben	

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

sehr hohe Werte für die Bruchdehnung erreicht. Sie liegen weit über den konstruktiv erforderlichen Werten und würden ein katastrophales Bauteilversagen zuverlässig verhindern.

Klar erkennbar in Abbildung 9 sind die stark reduzierten mechanischen Festigkeitskennwerte für Zugproben, die vor den Versuchen 1000 h in 70%iger Schwefelsäure bei 100 °C ausgelagert worden waren. In Abbildung 11a wird der Grund für diesen Effekt ersichtlich: Deutlich erkennbar ist eine Querschnittsschwächung von etwa 200 μ m Tiefe aufgrund des Korrosionsangriffs bezüglich des Nenndurchmessers der Zugprobe von d = 3 mm, welche nicht zu vernachlässigen ist. Da die Prüfkraft auf den nominellen Ausgangsdurchmesser bezogen wird, ist die Spannung im Werkstoff scheinbar erheblich geringer. Ferner wirkt der Korrosionskerb rissauslösend, so dass auch die Bruchdehnung gegenüber dem rein diffusionsgeschweißten Zustand deutlich niedriger ist. In Abbildung 11c tritt der an den ehemaligen Blechlagen bevorzugte Korrosionsangriff



Abb. 10: REM-Bilder einer gebrochenen diffusionsgeschweißten Zugprobe aus Hastelloy B3, mit einem Überblick der Bruchflächen zweier Proben (a und b), einem duktilen Bruch, welcher einen nicht verschweißten Bereich umgibt (c), sowie einem Anriss an der Umfangsfläche im Bereich der Fügeebene zwischen zwei Blechen (d)



Abb. 11: Bilder einer diffusionsgeschweißten und für 1000 h bei 100 °C in 70% iger Schwefelsäure ausgelagerten Hastelloy B3-Zugprobe; Bruchfläche mit sichtbarer Reduktion des Probendurchmessers aufgrund von Korrosion (a), Detaildarstellung (b) sowie Querschliff der Zugprobe (c) mit deutlich betontem Korrosionsangriff an den ehemaligen Blechebenen sowie interkristalliner Korrosion

klar zutage. Dies schwächt den krafttragenden Querschnitt. Während der Kern der Zugprobe plastisch verformt wird, verbleibt der äußere Bereich bis zur Korrosionstiefe unverändert, mit der Folge, dass die Außenkontur sektorweise konkav verformt erscheint. Auch innerhalb der Blechdicken ist interkristalliner Korrosionsangriff deutlich sichtbar. Dies bedeutet, dass ein etwaiger Korrosionsangriff bei der Beurteilung der Bauteilsicherheit mikroverfahrenstechnischer Apparate von erheblicher Bedeutung ist.

3.3.4 Ergebnisse der Zugversuche für Hastelloy BC-1

Generell ist festzustellen, dass die mechanischen Kennwerte von Hastellov BC-1 denen von Hastelloy B 3 vergleichbar sind. In Abbildung 12 sind die Kennwerte für den Lieferzustand, diffusionsgeschweißt sowie diffusionsgeschweißt und nach 1000 h Auslagerung in 70%iger Schwefelsäure bei 100 °C dargestellt. Auffällig ist, dass die scheinbare Spannung für die in 70%iger Schwefelsäure bei 100 °C für 1000 h ausgelagerten Proben höhere Werte als bei Hastelloy B3 aufweisen. Abbildung 13 zeigt, dass die Tiefe der Korrosionsangriffe an den ehemaligen Blechebenen deutlich geringer ist als bei Hastelloy B3. Dies war beim Vergleich der REM-Bilder der Umfangsflächen von in heißer Schwefelsäure ausgelagerten Zugproben beider Werkstoffe in Abbildung 7 nicht erkennbar.

Auch für Hastelloy BC-1 ist die Bruchdehnung mit Werten um 30 % erheblich reduziert. Wiederum scheint die lokale Korrosion an den ehemaligen Blechebenen rissauslösend zu sein. Jedoch ist die Bruchdehnung etwa 10 % höher als bei Hastelloy B3. Die Bruchflächen deuten auf einen Duktilbruch hin, wobei die Grübchen in der Bruchfläche im Vergleich zu Hastelloy B3 feiner erscheinen. *Tabelle 7* zeigt die Zusammenfassung der erhaltenen mechanischen Kennwerte.

4 Schlussfolgerungen

Im Vergleich zu austenitischen rostfreien 18/10-Chrom-Nickel-Stählen, die mit sehr gutem Ergebnis bei 1075 °C diffusionsgeschweißt werden können, ist für hoch molybdänhaltige Nickelbasiswerkstoffe eine deutlich höhere Fügetemperatur erforderlich. Grund ist die andere Zusammensetzung der Passivschicht beziehungsweise deren Dicke und Beständigkeit.

Bleche unter 3 mm Dicke werden kaltgewalzt. Dabei wird der Werkstoff stark kaltverfestigt. Um die Umformkräfte zu reduzieren, ist vor dem nächsten Walzstich eine Wärmebehandlung zur Rekristallisation erforderlich [17]. Dies führt bei korrosionsbeständigen Werkstoffen zu einer Verstärkung der Passivschicht. Nach Möglichkeit sollten daher vom Hersteller mit flussäurehaltigen Mitteln gebeizte Bleche bezogen werden, um eine geringe und reproduzierbare Dicke der Passivschicht sicherzustellen und um reproduzierbare Ergebnisse beim Diffusionsschweißen zu garantieren. Durch die mehrfache Wiederholung von Kaltwalzen und Rekristallisationsglühung weisen dünne kaltgewalzte Bleche ein sehr feinkörniges Gefüge auf.

Die erzielten Ergebnisse beim Diffusionsschweißen hinsichtlich Kornwachstum über die Fügeflächen sowie Vollflächigkeit der Verbindung sind ausreichend, aber noch nicht optimal. Um Hochvakuumdichtigkeit garantieren zu können, ist eine weitere Optimierung erforderlich.

Die Werte für die Bruchdehnung von diffusionsgeschweißten und in heißer Schwefel-



Abb. 12: Spannungs-Dehnungskurven von je fünf Zugproben Hastelloy BC-1 im Lieferzustand, diffusionsgeschweißt sowie an Zugproben, die nach dem Diffusionsschweißen 1000 h bei 100 °C in 70%iger Schwefelsäure ausgelagert worden waren



Abb. 13: Bilder einer diffusionsgeschweißten und für 1000 h bei 100 °C in 70% iger Schwefelsäure ausgelagerten Hastelloy BC-1-Zugprobe; Bruchfläche mit sichtbar geringerer Reduktion des Probendurchmessers durch Korrosion (a), Detail eines nicht diffusionsverschweißten Bereichs (b) sowie Querschliff der Zugprobe (c); klar erkennbar ist der Korrosionsangriff an den ehemaligen Blechebenen, während die sonstige interkristalline Korrosion gegenüber Hastelloy B3 deutlich geringer erscheint

Tab. 7 Mechanische Eigenschaf	ten von Hastelloy BC-1 im Lieferzustand,	diffusionsgeschweißt sowie für	diffusionsgeschweißte und für in 70	0%iger
Schwefelsäure 1000 h bei 100 °	°C ausgelagerte Zugproben	-	-	

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

säure ausgelagerten Zugproben sind unter konstruktiven Gesichtspunkten zwar ausreichend, im Vergleich zum Lieferzustand beziehungsweise diffusionsgeschweißt ohne Korrosionsangriff jedoch deutlich reduziert.

Hinsichtlich des Korrosionsverhaltens diffusionsgeschweißter Zugproben weisen beide Werkstoffe nach 1000 h Auslagerung in 70%iger Schwefelsäure bei 100 °C deutliche Unterschiede auf. Der Werkstoff Hastelloy BC-1 ist eindeutig der beständigere. Möglicherweise ist dies dem erheblich höheren Chromgehalt zu verdanken. Warum der vergleichbare Werkstoff Alloy 2120 MoN (2.4700) in dem AiF-Projekt nicht vergleichbar gut abschnitt, konnte nicht geklärt werden.

Da Korrosionsbeständigkeit eine Systemeigenschaft und die Eigenschaften von Werkstoffen eine Kombination aus Legierungszusammensetzung und Wärmebehandlungshistorie sind, können kleine Unterschiede bei einer Versuchsdauer von 1000 h zu scheinbar beträchtlichen Unterschieden führen. Es zeigt sich ferner, dass in der Praxis übliche Tests wie ASTM G28 nicht geeignet sind, um Werkstoffe sicher hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung von mikroverfahrenstechnischen Apparaten zu beurteilen.

Für praktische Anwendungen interessant ist, dass beide hoch molybdänhaltigen Legierungen einen niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als normale austenitische rostfreie Stähle besitzen. Vielmehr entspricht er dem von ferritischen Stählen.

Grund ist der hohe Molybdängehalt. So führt dieses hochschmelzende Metall (Ts = 2623 °C) entsprechend der Grüneisenschen Regel, die besagt, dass ein Metall bis zu seinem Schmelzpunkt eine Längenausdehnung von etwa 2 % aufweist, zu einer Reduktion des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dies bietet die Möglichkeit der Kombination beider Werkstoffe mit Zirkonoxidschichten, zum Beispiel als Diffusionsbarriereschichten oder für Sauerstoffionenleitung. Jedoch wurden die Werkstoffe vor allem für Nasskorrosionsanwendungen entwickelt.

Literatur

- Datenbank WIAM Metallinfo, WIAM GmbH, Dresden; https://wiam.de/produkte/wiam-metallinfo/, letzter Zugriff: 20.12.2020
- [2] DECHEMA-Werkstofftabellen; https://dechema.de/ DWT_Online.html, letzter Zugriff 20.12.2020
- [3] Datenblatt von Alloy 22 (2.4602) von VDM Metals, S. 6; https://vdm-metals.com/fileadmin/user_ upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_ VDM_Alloy_22_Rev01pdf, letzter Zugriff: 20.12.2020
- [4] Korrosionstest auf interkristalline Korrosion ASTM G28-A, 2015; https://www.astm.org/Standards/G28.htm, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA
- [5] 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
- [6] AiF-IGF-Projekt 18034 N: Untersuchungen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit mikroverfahrenstechnischer Bauteile für aggressive chemische Prozessmedien; 2016, DECHEMA-Forschungsinstitut und KIT-IMVT; https://dechema-dfi. de/kwi_media/Downloads/korrosion/Abschlussbericht_18034N_Mikroreaktoren.pdf, letzter Zugriff: 20.12.2020
- [7] M. W. Mahoney, C. C. Bampton (Herausgeber): Fundamentals of Diffusion Bonding, Welding, Brazing and Soldering, ASM Handbook. Bd. 6., 1995, ASM, Materials Park, Ohio, USA, S. 156–159

- [8] M. Vorbach, L. Bohn, L., M. Kotthaus, M. Kraut, P. Pöchlauer, A. Wenka, K. Schubert: First large-scale application of microreaction technology within commercial chemical production of DSM; Achema 2006, 28. Internat. Ausstellungskongress für Chemische Technik, Umweltschutz und Biotechnologie, Frankfurt a. M., 15.–19. Mai 2006, Book of Abstracts
- [9] V. Kain, R.C. Prasad, P.K. De: High Temp. Mater. Processes, 1997, Bd. 16, Nr. 3, S. 183–199
- [10] Vergleich der Sensibilisierungsneigung verschiedener Ni-Basis-Werkstoffe, Werkstoffdatenblatt VDM Alloy 59, Nicrofer 5923 hMo, Werkstoffdatenblatt Nr. 4130, Version Februar 2006, S. 4, Abb. 2; https:// doczz.net/doc/5949008/nicrofer%C2%AE-5923hmo---alloy-59, letzter Zugriff: 20.12.2020
- [11] M. Koehler, Mater Corros., 1997, Bd. 48, S. 528–534
- [12] J. Heinemann, C. Richli, Mater Corros., 2001, Bd. 52, S. 106-111
- [13] Data sheet of Hastelloy B3; https://www.haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/new-alloy-brochures/corrosion-resistant-alloys/brochures/pdf-alloy-b-3.pdf?sfvrsn=14 , letzter Zugriff: 20.12.2020
- [14] Data sheet of Hastelloy BC-1; https://www. haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/ new-alloy-brochures/corrosion-resistant-alloys/ brochures/hybrid-bc1.pdf?sfvrsn=14, letzter Zugriff: 20.12.2020
- [15] Data sheet of Nicrofer 5821 hMoN; https://www. vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Datenblatt_VDM_Alloy_2120. pdf, last access: 2020-02-14
- [16] T. Gietzelt, V. Toth, A. Huell, R. Dittmeyer, Adv. Eng. Mater., Bd. 19, Nr. 2, 2016, doi: 10.1002/adem. 201600344
- [17] Prozessbeschreibung und Randbedingungen Kaltwalten; https://www.vdeh.de/stahltechnologie/ umformtechnik/, letzter Zugriff: 08.01.2021





Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Gietzelt, T.; Walter, T.; Toth, V.; Messerschmidt, F.; Blem, M. <u>Diffusionsschweißen und Bestimmung der mechanischen Eigenschaften an den hoch-</u> <u>molydänhaltigen Legierungen Hastelloy BC-1 (2.4708) und B3 (2.4600) und ihrer</u> <u>Korrosionsbeständigkeit in heißer 70% Schwefelsäure</u>. 2021. WOMag, 2021 <u>doi: 10.554/IR/1000130029</u>

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Gietzelt, T.; Walter, T.; Toth, V.; Messerschmidt, F.; Blem, M. <u>Diffusionsschweißen und Bestimmung der mechanischen Eigenschaften an den hoch-</u> <u>molydänhaltigen Legierungen Hastelloy BC-1 (2.4708) und B3 (2.4600) und ihrer</u> <u>Korrosionsbeständigkeit in heißer 70% Schwefelsäure</u>. 2021. WOMag, 2021 (1-2), 1–9

Lizenzinformationen: KITopen-Lizenz