



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik  
Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften

***Korrosionsverhalten metallischer und  
keramischer Werkstoffe in Prozessgasen  
zur Herstellung von Solarsilizium***

*Christina Kraus, Willem J. Quadackers*





***Korrosionsverhalten metallischer und  
keramischer Werkstoffe in Prozessgasen  
zur Herstellung von Solarsilizium***

*Christina Kraus\*, Willem J. Quadackers*

*\* Dissertation*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4025**

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften Jül-4025

D82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

## Korrosionsverhalten metallischer und keramischer Werkstoffe in Prozeßgasen zur Herstellung von Solarsilizium

Christina Kraus\*, Willem J. Quadackers

### Kurzfassung

Unter dem Gesichtspunkt der notwendigen Verminderung der weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen stellt die Photovoltaik eine Schlüsseltechnologie zur emissionsfreien Stromerzeugung dar. Die Herstellung von Solarsilizium, dem Basismaterial für Solarzellen, ist aufgrund der aufwendigen Reinigung des Rohsiliziums sehr teuer. Eine Optimierung dieses Reinigungsverfahrens kann daher die Gesamtherstellungskosten deutlich senken.

Die Trichlorsilansynthese (SiHCl<sub>3</sub>), der erste Teilschritt der Si-Reinigung, erfordert Temperaturen bis zu 650°C und einen Prozeßdruck von 30 bar. Die dabei auftretende chlorierende und silizierende Atmosphäre stellt besonders hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der Konstruktionswerkstoffe. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Korrosionsuntersuchungen an verschiedenen Werkstoffgruppen durchgeführt. Dabei wurden die Bedingungen der SiHCl<sub>3</sub>-Synthese simuliert, um einen geeigneten Werkstoff für den Wirbelschichtreaktor auszuwählen.

Handelsübliche Fe- und Ni-Basislegierungen zeigten durchweg eine deutliche Zunahme der Korrosionsraten bei einer Temperaturerhöhung von 600°C auf 700°C und einem konstanten Betriebsdruck von 1 bar.

Insbesondere bei den Fe-Basiswerkstoffen war der Anstieg der Korrosionsrate charakterisiert durch ein starkes Silizidwachstum, zunehmende Porosität der Schichten, verstärkte Chloridbildung und reduzierte Schichthaftung durch abdampfende Chloride. Die Druckerhöhung auf 30 bar führte zu einer erhöhten Stabilität der Chloride, d.h., daß flüchtige Chloride die langsam wachsende Silizidschicht zerstörten und die fortwährende Chloreinwirkung hohe Korrosionsraten verursachte.

Eine erhöhte Beständigkeit konnte für Ni-Basiswerkstoffe mit hohen Cr- und Mo-Gehalten wie MITSUBISHI alloy T21 und HASTELLOY alloy C-276 nachgewiesen werden. Eine Mo-Anreicherung an der Phasengrenze Legierung/Korrosionsschicht verminderte die Bildung von schädlichem, flüchtigen Chromchlorid. Das Silizidschichtwachstum wurde durch den Einbau von Cr und Mo in das Ni-Silizidgitter gehemmt. Die Legierungszusammensetzung Ni25Cr20Mo zeigte die besten Resultate. Sie war allen anderen untersuchten ternären Modellegierungen hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit unter SiHCl<sub>3</sub>-Synthesebedingungen überlegen.

Die vorliegende Arbeit soll die Auswahl eines geeigneten Werkstoffes für einen Wirbelschichtreaktor zur Herstellung von SiHCl<sub>3</sub> unterstützen. Die Korrosionskinetik unter silizierenden und chlorierenden Atmosphären wird ausführlich beschrieben.

\*Dissertation



## **Corrosion behaviour of metallic and ceramic materials in process gases to produce solar grade silicon**

Christina Kraus\*, Willem J. Quadakkers

### **Abstract**

The increasing emission of CO<sub>2</sub>, due to the growing power consumption, requires more and more efforts to replace fossil fuels by sophisticated no-emission systems in power generation. Using photovoltaics is one possible option. Producing electricity by solar energy, photovoltaics may contribute to a significant reduction of CO<sub>2</sub> emissions.

The basic material in photovoltaics is solar grade silicon. It is the price of this material, which is one of the major obstacles, when thinking of a commercial use of solar energy. Most efficient cost reduction is expected by improving the refining process of metallurgical grade silicon. The hydrochlorination, i.e. the synthesis of Trichlorsilane (SiHCl<sub>3</sub>), is the first step of the refining process.

Hydrochlorination requires a special material for the high-pressure fluidized bed reactor and other components of the installation, able to resist the corrosive nature of the process gases. Some Fe and Ni base alloys, metals and ceramics as well, have been studied in order to find suitable materials for the reactor and to gather basic knowledge of the corrosion mechanisms.

The obtained results prove that under conditions of the syntheses of Trichlorsilane the reaction of silicon with the base metal initially produces a silicide film. However, with increasing temperatures up to 700°C and pressure up to 30 bar the increased partial pressure of chlorine leads to a formation of volatile metal chlorides. Consequently the porosity of the silicide scale increases and scale spallation occurs especially at the iron base alloys indicating high corrosion rates.

The best resistance in chlorinizing and silicizing atmospheres were found for commercial Ni base alloys and ternary model alloys with a molybdenum and chromium compound such as MITSUBISHI alloy T21 and HASTELLOY alloy C-276, i.e. alloys similar to Ni<sub>25</sub>Cr<sub>20</sub>Mo.

This work presents fundamental corrosion data which might be useful for the design of future hydrochlorination reactors. Corrosion mechanisms, as a function of temperature (600°C - 700°C) and pressure (1 bar and 30 bar resp.), in chlorinizing and silicizing environment will be explained.

\*Ph.D. thesis



## Inhaltsverzeichnis

### Abkürzungsverzeichnis

III

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>SOLARZELLEN UND HERSTELLUNG VON SOLARSILIZIUM .....</b>	<b>3</b>
2.1	Solarzellentypen.....	3
2.2	Aufbau und Wirkungsweise von Solarzellen.....	4
2.3	Herstellung von polykristallinem Solarsilizium.....	5
<b>3</b>	<b>ZIELSETZUNG UND AUFBAU DER ARBEIT .....</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>LITERATURÜBERSICHT .....</b>	<b>8</b>
4.1	Allgemeines .....	8
4.2	Korrosion in chlorhaltigen Atmosphären bei hohen Temperaturen .....	8
4.2.1	Verhalten von Keramiken in chlorhaltiger Atmosphäre .....	9
4.2.2	Mechanismen der Materialschädigung durch Chlor .....	9
4.2.3	Verhalten reiner Metalle in chlorhaltiger Atmosphäre .....	11
4.2.4	Verhalten von Legierungen in chlorhaltiger Atmosphäre.....	11
4.3	Korrosion unter Trichlorsilansynthesebedingungen.....	12
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN.....</b>	<b>15</b>
5.1	Untersuchte Werkstoffe .....	15
5.2	Versuchsprogramm.....	16
5.3	Versuchsanlagen.....	17
5.3.1	Normaldruckanlage .....	17
5.3.2	Hochdruckanlage .....	17
5.4	Einstellung der Gaszusammensetzung .....	19
5.5	Charakterisierungsverfahren .....	22
5.5.1	Röntgenbeugungsanalyse .....	22
5.5.2	Gravimetrie und Metallographie.....	22
5.5.3	Rasterelektronenmikroskopie .....	23
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>24</b>

<b>6.1 Thermodynamische Berechnungen.....</b>	<b>24</b>
6.1.1    Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung als Funktion von Druck und Temperatur .....	24
6.1.2    Stabilität der Chloride und Silizide.....	26
<b>6.2 Einfluß der Temperatur auf das Korrosionsverhalten .....</b>	<b>38</b>
<b>6.3 Einfluß der SiCl<sub>4</sub>- und H<sub>2</sub>- Konzentrationen auf die Korrosionsraten.....</b>	<b>48</b>
<b>6.4 Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf die Korrosionsraten .....</b>	<b>56</b>
<b>6.5 Einfluß der Siliziumaktivität auf das Korrosionsverhalten.....</b>	<b>61</b>
<b>6.6 Einfluß des Testgasdruckes auf das Korrosionsverhalten .....</b>	<b>68</b>
6.6.1    Allgemeines .....	68
6.6.2    Auswirkungen der Druckerhöhung.....	68
6.6.3    Temperatureinfluß bei hohem Gesamtdruck des Testgases.....	73
6.6.4    Zeitabhängigkeit des Korrosionsverhaltens bei hohem Druck .....	77
6.6.5    Einfluß der Siliziumaktivität bei hohem Druck .....	79
<b>6.7 Einfluß einzelner Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten .....</b>	<b>84</b>
6.7.1    Korrosionsverhalten reiner Metalle .....	85
6.7.2    Korrosionsverhalten binärer und ternärer Modellegierungen .....	90
6.7.3    Vergleich von Modellegierungen und kommerziellen Legierungen.....	104
<b>6.8 Korrosionsverhalten von Beschichtungswerkstoffen .....</b>	<b>109</b>
6.8.1    Beständigkeit von keramischen Beschichtungswerkstoffen .....	109
6.8.2    Beständigkeit metallischer Beschichtungswerkstoffe.....	111
<b>6.9 Mechanismen der Deckschichtbildung bei metallischen Werkstoffen.....</b>	<b>114</b>
<b>6.10 Korrosionskinetik bei metallischen Werkstoffen.....</b>	<b>119</b>
6.10.1    Langzeitbetrachtungen.....	119
6.10.2    Auswirkungen der Korrosionskinetik auf die Lebensdauervorhersage der Werkstoffe .....	125
<b>6.11 Werkstoffe für den Hydrochlorierungsreaktor .....</b>	<b>133</b>
<b>7    ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>136</b>
<b>8    LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>142</b>
<b>9    ANHANG .....</b>	<b>147</b>
9.1 Zusammensetzung der Werkstoffe .....	148
9.2 Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse.....	149
9.3 Fließbilder der Korrosionsanlagen .....	155

### III Abkürzungsverzeichnis

<b>Zeichen</b>	<b>Größe</b>	<b>Einheit</b>
T	Temperatur	[°C]
T <sub>m</sub>	Schmelztemperatur	[°C]
T <sub>s</sub>	Siedetemperatur	[°C]
T <sub>c</sub>	Temperatur, bei der der Partialdruck des Chlorides 10 <sup>-4</sup> bar überschreitet	[°C]
m	Masse	[mg]
Δm	Massenänderung	[mg/cm <sup>2</sup> ]
t	Zeit	[h]
p	Druck	[bar]
x	Schichtdicke	[μm]
k <sub>p</sub>	Korrosionsrate	[mg <sup>2</sup> • cm <sup>-4</sup> • h <sup>-1</sup> ]
C	Konstante	-
c	Konzentration	%



## 1 Einleitung und Problemstellung

Nach aktuellen Prognosen wird sich der Weltelektrizitätsverbrauch, der im Jahr 1990 noch etwa 12000 TWh betrug, bis zum Jahr 2020 nahezu verdoppeln (VOLLMER, 1999). Die Zunahme des Verbrauchs fossiler Brennstoffe zur Stromerzeugung führt zu einem verstärkten Ausstoß an CO<sub>2</sub> und damit zu einer stetigen globalen Erwärmung (SPENKE, 1979). Extrapoliert man die aus dem wachsenden Energiebedarf folgende Verbrauchssteigerung für die nächsten 100 Jahre, so ergibt sich ein von IPCC-Wissenschaftlern (Intergovernmental Panel on Climate Change) vorhergesagter Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur von 3°C (Greenpeace Report, 1991). Zu weiteren möglichen Konsequenzen der erhöhten CO<sub>2</sub>-Emission zählen: veränderte Niederschlagsverhältnisse und Ausdehnung von Dürregebieten, erschwerte Trinkwasserversorgung und ein Anstieg des Meeresspiegels.

Eine Verlangsamung oder Beendigung der globalen Erwärmung erfordert eine Reduzierung der Emission von Treibhausgasen durch die Entwicklung umweltfreundlicher, CO<sub>2</sub>-armer Verfahren zur Stromerzeugung. Zu regenerativen und emissionsfreien Energiequellen gehören die Sonnenenergie, die Windkraft, die Wasserkraft, die Gezeitenkraft und die Geothermie. Aber auch die Nutzung von Biomasse und Biogas, sowie Brennstoffzellen stellen Alternativen zur Energieumwandlung dar. Eine deutliche Reduzierung klimarelevanter Emissionen wurde im Klimaprotokoll von Kyoto 1997 beschlossen. Auf nationaler Ebene verfolgt die Bundesregierung das Ziel, den CO<sub>2</sub>-Ausstoß bis zum Jahre 2005 um 25% im Vergleich zu 1990 zu reduzieren (SOHN, 2001). Der Anteil an alternativen Energien in der Bundesrepublik betrug 2001 lediglich 2,3%. Er soll bis zum Jahre 2010 durch geeignete Fördermaßnahmen auf 15% ansteigen (HENKEN-MELLIES, 2001).

Die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in Strom ist die am meisten diskutierte Technologie zur Nutzung erneuerbarer Energien. Sie gilt als die vielversprechendste Möglichkeit zur klima- und umweltfreundlichen Stromerzeugung. Photovoltaikanlagen ermöglichen die direkte Umwandlung der eingestrahnten Sonnenenergie in elektrische Energie, ohne CO<sub>2</sub> zu emittieren. Das wichtigste Halbleitermaterial in der Photovoltaik ist das Silizium, aus dem heute mehr als 90% der Solarzellen bestehen. Rechnet man nach vorsichtigen Schätzungen mit einer jährlichen Wachstumsrate der Photovoltaikindustrie von 15%, so würde dies im Jahre 2005 einen Bedarf von 5850 Tonnen Silizium ergeben, wovon sich voraussichtlich nur 2300 Tonnen durch Abfälle aus der Halbleiterindustrie decken läßt (BERNREUTER, 2001). Diese große Lücke von 3550 Tonnen kann nicht mit Reinst-Silizium zu erschwinglichen Preisen gefüllt werden. Reinst-Silizium für die Mikroelektronik wird zu Preisen von 70 bis 80 US\$/kg auf dem Weltmarkt angeboten. Silizium, das den Qualitätsanforderungen der Photovoltaikindustrie genügt, ist für 15-20 US\$/kg erhältlich (SCHEER, 2000). Da rund ein Zehntel der Kosten eines Solarmoduls auf diesen Rohstoff entfallen, ist eine kostengünstige Herstellung von Silizium im Zuge des stetig steigenden Bedarfs unumgänglich.

Schon seit den 70er Jahren versucht man daher, preiswertere Herstellungsverfahren für Solarsilizium zu entwickeln, wobei das größte Kostensenkungspotential in der Reinigung von metallurgischem Silizium liegt (AULICH et al., 1984). Ein vielversprechendes Verfahren zur Gewinnung von Solarsilizium ist die Reinigung von Rohsilizium, bestehend aus den Teilschritten Hydrochlorierung (Trichlorsilansynthese), Disproportionierung und Si-Abscheidung (BRENNEMAN, 1978). Die dabei erzielte Reinheit des Siliziums ist für die Herstellung von Solarzellen ausreichend, bedeutet aber eine wesentliche Kostenersparnis im Vergleich zu den Herstellungskosten für Halbleitersilizium (Abbildung 1.1).

Gewinnung von Si aus  $\text{SiO}_2 \Rightarrow$  **TRICHLORSILANSYNTHESE**  $\Rightarrow$  Disproportionierung  
 $\Rightarrow$  Feinstreinigung  $\Rightarrow$  Abscheidung von Solarsilizium

Das Ziel dieser Arbeit ist, werkstoffkundliche Grundlagen zum Aufbau eines Wirbelschichtreaktors zur Synthese von Trichlorsilan durch Reaktion von metallurgischem Silizium mit Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Tetrachlorsilan (Abbildung 1.2) bereitzustellen. Zur Auswahl und Qualifizierung der Reaktormaterialien werden zuverlässige Korrosionsdaten verschiedener Werkstoffe unter den zu erwartenden Betriebsbedingungen benötigt. Die erarbeiteten Ergebnisse dieser Dissertation sollen einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Korrosionskinetik potentieller Konstruktions- und Schichtwerkstoffe unter simulierten Betriebsbedingungen in chlor- und siliziumhaltigen Atmosphären liefern und somit die Voraussetzungen zur Auslegung des Chemiereaktors zur Herstellung von Trichlorsilan schaffen.

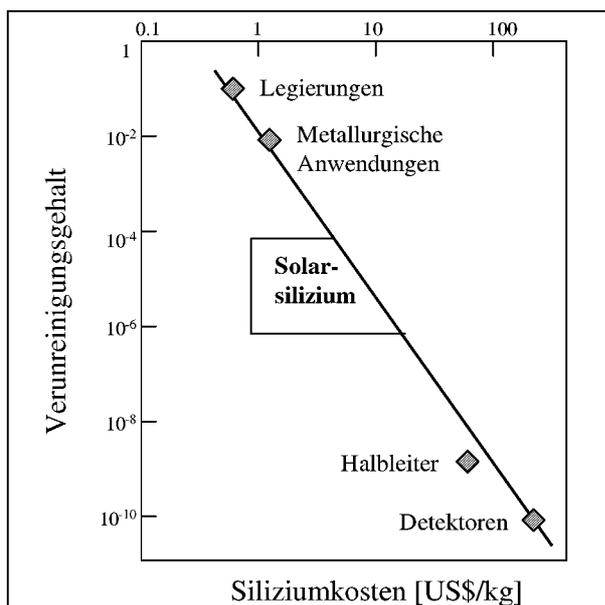


Abbildung 1.1: Verhältnis zwischen Reinheit und Kosten von Silizium (nach WAKEFIELD et al., 1975)

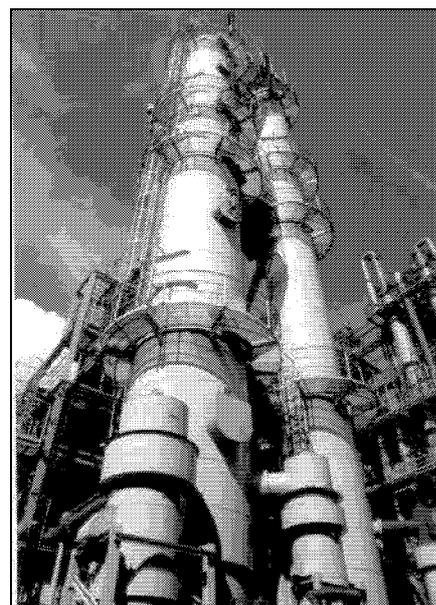


Abbildung 1.2: Chemiereaktor zur Trichlorsilansynthese mit Reinigungskolonnen bei der Wacker-Chemie GmbH / Burghausen (Quelle: BERNREUTER, 2001)

## 2 Solarzellen und Herstellung von Solarsilizium

Da diese Arbeit zur Etablierung eines Verfahrens zur kostengünstigen Herstellung von Solarsilizium beitragen soll, wird im folgenden Abschnitt kurz auf den Aufbau und die Wirkungsweise von Solarzellen sowie den Prozeßablauf zur Solarsiliziumherstellung eingegangen.

### 2.1 Solarzellentypen

Das wichtigste Basismaterial für Solarzellen ist Silizium (DIETL, 1987). Es gehört mit Kohlenstoff, Germanium, Zinn und Blei zur Kohlenstoffgruppe und ist nach Sauerstoff das häufigste Element der Erdkruste. Am Aufbau der Erdkruste ist es zu 28,15 Mass.-% beteiligt (PAWLEK, 1983). Seine wichtigsten natürlichen Erscheinungsformen sind Siliziumdioxid und Silikate (HOLLEMANN et al., 1985).

Der Rohstoff für Solarsilizium steht als Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) in nahezu unbegrenzten Mengen zur Verfügung. Bei der Verwendung von Silizium in der Photovoltaik macht man sich dessen Eigenschaften als Halbleitermaterial zunutze. Neben Silizium werden auch andere Halbleitermaterialien für einen möglichen technischen Einsatz erprobt, so z.B. CdSe, CdS und vor allem GaAs, das mit 27% den höchsten theoretischen Wirkungsgrad aller Halbleiter-Solarzellen besitzt (Tabelle 2.1 SEQARABIC) und bei höherer Temperatur den geringsten Leistungsabfall hat. Zur Produktion von Galliumarsenid wird jedoch die toxische Arsen-Wasserstoff-Verbindung  $\text{AsH}_3$  (Arsin) benötigt. Für Produktionsanlagen, wie sie für Silizium-Halbleiter üblich sind, wären große Mengen (1000 kg/a) an Arsin notwendig. Die notwendigen Sicherheitsmaßnahmen, um diese Mengen von Arsin herzustellen, zu lagern, zu transportieren und damit umzugehen, wären äußerst umfangreich und kostspielig (Marburger Uni-Journal, 1999).

Solarzellen werden nach ihrem kristallinen Aufbau in drei verschiedene Gruppen eingeteilt:

- monokristalline Zellen
- polykristalline Zellen
- amorphe Zellen

Tabelle 2.1: Wirkungsgrad verschiedener Solarzellentypen (SIMON & WAGNER, 2000)

Zellenart	Labor	Praxis
Monokristalline Si-Zellen	22,2%	15,0%
Polykristalline Si-Zellen	15,8%	13,5%
Amorphe Si-Zellen	9,2%	7,4%
GaAs (einkristallin)	27%	17,0%

## 2.2 Aufbau und Wirkungsweise von Solarzellen

Die meisten heute hergestellten Solarzellen werden als p/n-Übergänge in einkristallinem oder polykristallinem Silizium ausgeführt (MEISSNER, 1993). Die polykristalline Solarzelle besteht aus einem Schichtenstapel zweier unterschiedlich dotierter Halbleiterschichten mit einem p/n-Übergang an der Grenzschicht, Metallkontakten und einer Antireflexschicht (Abbildung 2.1).

Dabei wird das entstandene elektrische Feld zur Trennung der optisch generierten Ladungsträger genutzt. Über Metallkontakte kann eine elektrische Spannung abgegriffen werden. Wird der äußere Kreis geschlossen, d.h. ein elektrischer Verbraucher angeschlossen, fließt ein Gleichstrom (WEIK & ENGELHORN, 2000).

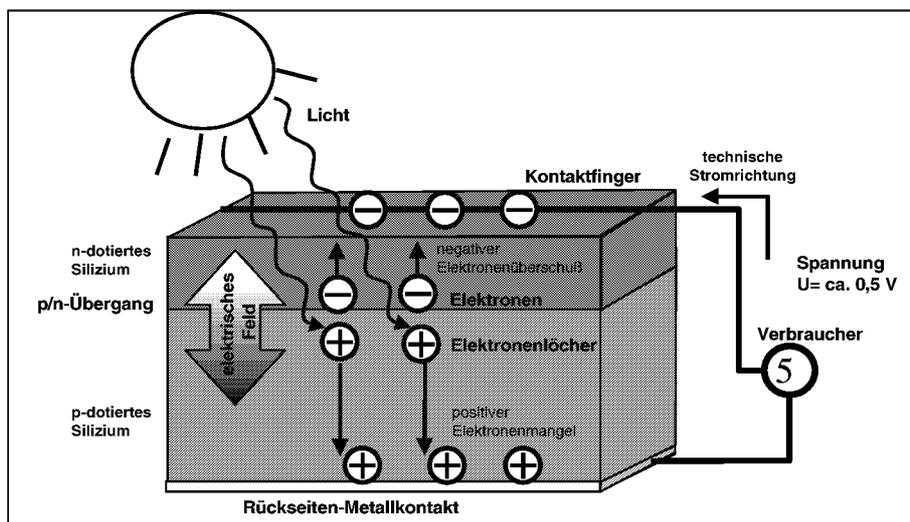


Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsweise einer Solarzelle (nach WEIK & ENGELHORN, 2000)

Silizium ist ein Element mit 4 Valenzelektronen, die bei Energiezuführung unterschiedlicher Art (z.B. Lichtquanten, Wärme) ihre festen Plätze in der äußeren Schale des jeweiligen Atoms verlassen und somit bei äußerer angelegter Spannung einen Stromfluß ermöglichen. Durch gezielte Verunreinigung (Dotierung) des reinen Siliziums mit Fremdatomen wie Phosphor wird eine Erhöhung der Leitfähigkeit herbeigeführt. Phosphor stellt als Element mit fünf Valenzelektronen, von denen nur vier als Bindungselektronen genutzt werden, ein freies Elektron für den ständigen Stromfluß zur Verfügung. Dadurch ist das Material auch bei tieferen Temperaturen durch Anlegen einer äußeren Spannung leitend. Der Anteil an negativen Ladungsträgern überwiegt und man spricht daher vom sogenannten n-Halbleiter (Elektronenleiter) (WEIK & ENGELHORN, 2000).

Durch Dotieren von Silizium mit Aluminium oder Bor (3 Valenzelektronen) können analog p-Halbleiter (Löcherleiter) hergestellt werden. Bringt man n-Leiter und p-Leiter in engen Kontakt, entsteht an der Berührungsstelle eine Sperrschicht, da überschüssige Elektronen des n-Leiters mit den Löchern des p-Leiters rekombinieren, woraus ein elektrisch neutraler Bereich resultiert. Diese Sperrschicht weist eine Diffusionsspannung von 0,7V für Silizium auf.

Sie muß aufgebracht werden, um die Sperrschicht zu überwinden. Wird die neutrale Sperrschicht einer Bestrahlung ausgesetzt (für die solarenergetische Nutzung ist der Wellenlängenbereich von 290 - 800 nm signifikant), so entstehen freibewegliche Ladungsträgerpaare (Elektronen-Lochpaare). Unter dem Einfluß des dadurch entstandenen elektrischen Feldes werden diese Ladungsträgerpaare getrennt und bewegen sich in entgegengesetzter Richtung. Die Folge ist eine Ansammlung von negativen Ladungen im n-Halbleiter und ein Mangel an Elektronen im p-Halbleiter. Es ist ein Photoelement entstanden, das wie eine Spannungsquelle wirkt (Abbildung 2.1).

### 2.3 Herstellung von polykristallinem Solarsilizium

Zuerst wird in einem hochenergetischen Prozeß (Lichtbogen → Schmelze bis 1800°C) feingemahlener Quarzsand unter Zugabe von Kohlenstoff im Graphittiegel zu Rohsilizium mit 98% Reinheit reduziert (KIEFFER et al., 1971).

Das Rohsilizium oder metallurgische Silizium enthält bis zu 1,5% Fremdstoffe wie Eisen, Aluminium, Kalzium, Magnesium, Kohlenstoff, Phosphor und Bor und muß deshalb in mehreren Teilschritten aufbereitet und durch Destillation gereinigt werden (Abbildung 2.2).

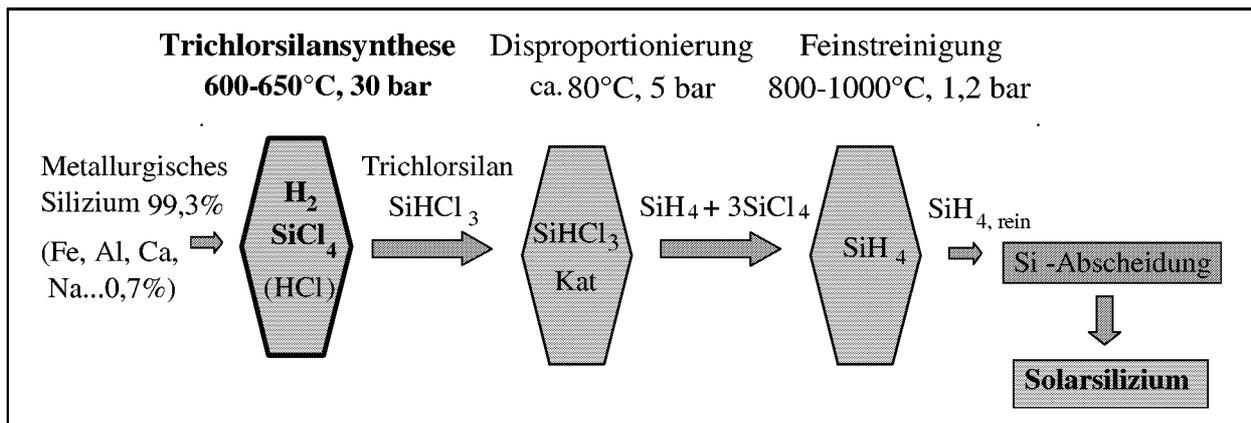
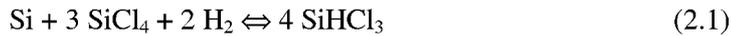


Abbildung 2.2: Schema zur Herstellung von polykristallinem Solarsilizium

Silizium bildet eine Reihe von Halogenverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ , welche sich von den entsprechenden Silanen durch Ersatz aller Wasserstoffatome durch Halogenatome ableiten lassen (HOLLEMANN et al., 1985). Durch direkte Vereinigung von Si und  $2\text{Cl}_2$  erhält man  $\text{SiCl}_4$  (Tetrachlorsilan).

Durch Einbringen von metallurgischem Silizium in einen Wirbelschichtreaktor unter Zugabe von Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Tetrachlorsilan wird Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) synthetisiert (SILBERNAGEL, 1978).

Dabei läuft in einem Wirbelschichtreaktor die folgende exotherme Gleichgewichtsreaktion (Gleichung 2.1) in einem Temperaturbereich von 500°C - 650°C ab (BRENEMAN, 1978).



Die Gleichung 2.1 gibt die allgemeine Stöchiometrie der Gleichgewichtsreaktion der Hydrochlorierung im Wirbelschichtreaktor wieder. Höhere Temperaturen bewirken eine schnellere Reaktion und eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zum SiHCl<sub>3</sub> (Union Carbide Corp., 1978; MUI, SEYFERTH, 1981). Studien von MUI (1983) und DANIEL (1976) zeigen, daß zur Erklärung eines plausiblen Reaktionsmechanismus zwei Hauptreaktionsschritte (Gleichung 2.2, Gleichung 2.3) betrachtet werden müssen:



Tatsächlich ist die Reaktion noch komplexer, da bestimmte Nebenprodukte wie Dichlorsilane (1-2%) und HCl entstehen. (LEVER, 1964; SIRTLE, 1974).

Der nächste Schritt ist die Disproportionierung, bei der das entstandene Trichlorsilan katalytisch in SiH<sub>4</sub> und SiCl<sub>4</sub> gespalten wird und die restlichen Fremdstoffe durch Destillation in großen Edelstahlkolonnen herausgelöst werden (BERNREUTER, 2001). Das SiH<sub>4</sub> wird dann einer Feinstreinigung unterzogen, um daraus schließlich Siliziumgranulat abzuscheiden. Die dabei anfallenden Nebenprodukte bleiben im Kreislauf der chemischen Industrie und können entsprechend wiederverwertet werden.

Die Qualität des auf diese Weise gewonnenen polykristallinen Reinst-Siliziums ist für Anwendungen in der Halbleiterindustrie nicht geeignet. Sie ist jedoch völlig ausreichend zur Herstellung polykristalliner Solarsiliziumzellen mit hohem Wirkungsgrad.

Alternativ kann Reinst-Silizium auch durch andere Verfahren gewonnen werden. Auf die Herstellung von hochreinem Einkristallsilizium wie nach dem Czochralski-Verfahren (ZULEHNER, 1983; GISE & BLANCHARD, 1986) oder dem Zonenfloating-Verfahren (PFANN, 1958; GISE & BLANCHARD, 1986) bzw. die Gewinnung von hochreinem polykristallinem Silizium aus der Gasphase (SiHCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> → Si (+3 HCl)) nach dem CVD-Prozeß (BRENEMAN, 1978; SPENKE, 1979; GISE & BLANCHARD, 1986; MCCORMICK et al., 1980) soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Gerade diese teuren Herstellungsverfahren sollen bei der Gewinnung von Solarsilizium durch preiswertere Prozesse ersetzt werden.

### 3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Die Trichlorsilansynthese ist der erste Teilschritt des Si-Herstellungsprozesses. Um eine hohe Ausbeute an Trichlorsilan zu erhalten, d.h. das chemische Gleichgewicht zugunsten der Reaktionsprodukte zu verschieben, findet dieser Prozeß in der Praxis bevorzugt bei Temperaturen bis zu 650°C und einem Druck bis zu 30 bar statt. Die chlor- und siliziumhaltige Atmosphäre stellt unter diesen Bedingungen besondere Anforderungen an das Konstruktionsmaterial des Wirbelschichtreaktors und der gesamten Produktionsanlage für Trichlorsilan. Zum Korrosionsverhalten der Werkstoffe in diesen Atmosphären liegen kaum Literaturdaten vor. In dieser Arbeit werden folgende Themen behandelt:

- ◆ Untersuchung des Verhaltens potentiell geeigneter kommerzieller metallischer und keramischer Konstruktions- und Schichtwerkstoffe unter simulierten Betriebsbedingungen der Trichlorsilansynthese,
- ◆ Charakterisierung der ausgelagerten Materialien mit optischer Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie mit gekoppelter energiedispersiver Röntgenanalyse und Röntgenbeugungsanalyse,
- ◆ Korrelation zwischen Korrosionsraten, Werkstoffzusammensetzung, Temperatur und Gaszusammensetzung,
- ◆ Aussagen zum Langzeitverhalten verschiedener Werkstoffe und Herleitung der Korrosionskinetik durch Kombination der experimentellen Ergebnisse mit thermodynamischen Berechnungen der Gasgleichgewichte und der zu erwartenden Korrosionsprodukte,
- ◆ Übertragung der experimentellen Ergebnisse in verdünnten Gasen auf die reale Anlage mit Hilfe von Grundlagenversuchen, thermodynamischer Betrachtungen und Untersuchungen zu den Korrosionsmechanismen,
- ◆ Zuverlässige Auswahl und Abschätzung des Langzeitkorrosionsverhaltens von geeigneten Konstruktionswerkstoffen für die verschiedenen Komponenten einer Anlage zur Solar-siliziumherstellung (Teilschritt I – Trichlorsilansynthese)

In den Kapiteln 4 und 5 wird zunächst kurz auf grundlegende Aspekte der Korrosion in chlor- und/oder siliziumhaltigen Atmosphären eingegangen. Anschließend werden die untersuchten Werkstoffe, das Versuchsprogramm und die Charakterisierungsverfahren vorgestellt. In Kapitel 6 werden dann die experimentellen Ergebnisse entsprechend der obigen Auflistung vorgestellt und diskutiert. Abschließend werden aus den Ergebnissen Aussagen zur Eignung und zur Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Materialien unter den simulierten Betriebsbedingungen der Trichlorsilansynthese abgeleitet und eine Auswahl geeigneter Konstruktionswerkstoffe für den Einsatz als Reaktormaterial unter realen Betriebsbedingungen des Hydrochlorierungsprozesses diskutiert.

## 4 Literaturübersicht

### 4.1 Allgemeines

Die Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung seiner Eigenschaften bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion des entsprechenden Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann, nennt man Korrosion (DIN 50 900 Teil I). Nahezu alle Metalle und Legierungen sind in technischen Betriebsatmosphären thermodynamisch nicht stabil. Sie bilden abhängig von der umgebenden Atmosphäre Oxide, Sulfide, Chloride, Silizide, Carbide oder Nitride. Die thermodynamischen Stabilitäten der genannten Phasen im Vergleich zu den Aktivitäten der reaktiven Komponenten in der Gasphase ( $O_2$ , S,  $Cl_2$ ,  $Si(g)$ , C,  $N_2$ ) legen fest, welche Korrosionsprodukte gebildet werden können. Die Korrosionsrate wird von der Korrosionskinetik bestimmt. Eine Verlangsamung des korrosiven Angriffs kann erreicht werden, wenn sich auf dem metallischen Werkstoff eine dichte, gut haftende und langsam wachsende Korrosionsschicht bildet. Im folgenden Kapitel wird der Einfluß chlor- und/oder siliziumhaltiger Atmosphären auf metallische und keramische Werkstoffe bei höheren Temperaturen anhand von Literaturangaben diskutiert.

### 4.2 Korrosion in chlorhaltigen Atmosphären bei hohen Temperaturen

Ein generelles Problem bei der Verwendung von Werkstoffen in chlorhaltigen Atmosphären ist die Bildung niedrig schmelzender Metallchloride, die schon bei geringen Temperaturen bis  $400^\circ C$  einen hohen Dampfdruck aufweisen (TU, 1997). Aufgrund des geringeren Dampfdruckes von Nickelchlorid gegenüber Eisenchlorid werden hochnickelhaltige Legierungen bzw. Ni-Basiswerkstoffe für den Einsatz in Cl-haltigen Atmosphären meistens bevorzugt. Tabelle 4.1 SEQARABIC gibt einen Überblick über die Schmelzpunkte einiger wichtiger Chloride, die Temperatur, bei der der Partialdruck des Chlorides  $10^{-4}$  bar überschreitet und die Siedetemperatur unter Normbedingungen. In der Praxis wird häufig angenommen, daß dann durch Verdampfung eine wesentliche Schädigung auftritt, wenn der Partialdruck der flüchtigen Spezies  $10^{-4}$  bar überschreitet (SCHWALM & SCHÜTZE, 2000).

Tabelle 4.1: Wichtige Metallchloride, ihre Schmelzpunkte ( $T_m$ ) und ihre Siedetemperaturen ( $T_s$ ) sowie die Temperatur  $T_c$ , bei der der Partialdruck des Chlorides  $10^{-4}$  bar überschreitet ( $T_c$ ) (LAI, 1990; DANIEL & RAPP, 1976; KNACKE et al., 1991)

Chlorid	$T_m$ [ $^\circ C$ ]	$T_c$ bei $p=10^{-4}$ bar [ $^\circ C$ ]	$T_s$ [ $^\circ C$ ]
$FeCl_2$	676	536	1026
$FeCl_3$	303	167	319
$NiCl_2$	1030	607	987
$CrCl_2$	820	741	1300
$CrCl_3$	1150	611	945
$MoCl_5$	195	58	268

Chlorid	$T_m$ [°C]	$T_c$ bei $p=10^{-4}$ bar [°C]	$T_s$ [°C]
CoCl <sub>2</sub>	740	587	1025
AlCl <sub>3</sub>	193	76	181
CuCl	430	387	1690
SiCl <sub>4</sub>	-70	(-87)	57

BROWN et al. (1947) untersuchten die Hochtemperaturkorrosion von Metallen und Legierungen in Cl<sub>2</sub>- und HCl-haltiger Atmosphäre. Die größte Resistenz in trockenem Chlor zeigten Nickel, Legierungen vom INCONEL-Typ und HASTELLOYS B. Für diese Werkstoffe werden Korrosionsraten von etwa 1,5 mm/a bei 538°C angegeben. Diese Temperatur wird auch als Grenzwert für einen kontinuierlichen Betrieb vorgeschlagen. In trockenem HCl war Platin am korrosionsbeständigsten, gefolgt von Gold, Nickel, Legierungen vom INCONEL-Typ und Alloy B. Nach Angaben des DECHEMA CORROSION HANDBOOK (1990) eignen sich Nickel und Nickellegierungen wie NiCr-Basislegierungen vom INCONEL-Typ am besten für Langzeitbeanspruchung in trockenem HCl-Gas bei Temperaturen bis 500°C. Platin wird bis zu einer Temperatur von 1000°C als beständig angesehen, d.h. die Korrosionsraten sind nahezu null.

#### 4.2.1 Verhalten von Keramiken in chlorhaltiger Atmosphäre

Die Beständigkeit von Keramiken gegenüber Chlorgas wurde von LAY (1983) untersucht. Die Maximaltemperatur für die Beständigkeit in chlorhaltigen Gasen liegt für SiC, B<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Graphit bei 700°C; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist bis zu 900°C beständig. MARRA et al. (1988) untersuchten verschiedene SiC- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramiken in Ar-2Vol.-%Cl<sub>2</sub>-Atmosphäre. Für SiC mit überschüssigem Silizium stellten sie bei 950°C starke Reaktionen fest, die sie auf die Bildung von SiCl<sub>4</sub> zurückführten. Deutlich geringere Korrosionsraten zeigten gesintertes SiC mit Kohlenstoff- und Borzusätzen sowie einkristallines SiC. Für gesintertes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit den Sinteradditiven Al und Y wurden bei 950°C die geringsten linearen Korrosionsraten (etwa 1 mm/a) gefunden, was auf die Bildung einer Oberflächenoxidschicht durch geringe Sauerstoffverunreinigungen im Gas hindeutet. Ähnliche Beobachtungen wurden von McNALLAN et al. (1990) in einer gemischten Sauerstoff-Chlor-Atmosphäre gemacht.

#### 4.2.2 Mechanismen der Materialschädigung durch Chlor

Zum Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen in chlorhaltiger Atmosphäre liegen umfangreiche Literaturdaten vor, da Chlor sowohl bei der Korrosion in kohlebefeuchten Kraftwerken als auch in Müllverbrennungsanlagen eine wichtige Rolle spielt. Bei der Betrachtung der Massenänderungen müssen sowohl parabolische Massenzunahmen durch die Bildung von Oxiden als auch lineare Massenabnahmen durch das Abdampfen flüchtiger Chloride, die zur mechanischen Zerstörung der Oxidschicht führen, betrachtet werden (BRAMHOFF et al., 1990). Unter zyklischen Bedingungen hat dies letztlich ein Abplatzen der

schützenden Oxidschicht zur Folge, da chlorhaltige Phasen in die Oxidschicht eindringen und sich Oxychloride an der Metall/Oxid-Grenzfläche bilden (PRESCOTT et al., 1989; ELLIOTT et al., 1988). Als beständige Werkstoffe erwiesen sich Al-Oxid- und Cr-Oxidbildner wie Alloy C-276, Alloy 214 und HAYNES 556. Geringere Resistenz zeigte hingegen Alloy 800H, da bei 650°C in verstärktem Maße flüchtiges FeCl<sub>2</sub> gebildet wird (SCHWALM & SCHÜTZE, 2000). Die Chlorierung ist durch zwei Prozesse gekennzeichnet, zum einen durch die Verdampfung der flüchtigen Chloride, zum anderen durch innere Chlorierung mit Ausfällung fester Chloride wie CrCl<sub>2</sub>. Dabei nimmt der Grad der inneren Chlorierung mit steigender Temperatur zu (TU et al., 1997). Erhöhte Temperaturen bewirken somit einen zusätzlichen Legierungsverbrauch infolge verstärkter Abdampfung der Chloride. Bei geringerer Temperatur, d.h. bei geringerer Verdampfung nimmt die innere Ausfällung von Chloriden zu, wobei zusätzliche Legierungselemente das Korrosionsverhalten, die Struktur und die Morphologie der Chloridschicht ändern. Die Chloreinwirkung ist verbunden mit einer inneren Bildung von Leerstellen durch den Transport der Metallionen nach außen und einem interkristallinen Angriff durch schnelle Diffusion von Chlor ins Metall und damit einhergehender Chloridausfällung (ELLIOTT et al., 1985).

Von McNALLAN et al. (1984) wurde ein Modell für die Oxidation von Kobalt in Ar-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgestellt, welches das Eindringen von Cl<sub>2</sub> aus der Gasphase über Poren in der Oxidschicht zum Metall und die Bildung gasförmiger oder kondensierter, flüchtiger Chloride an der Metall/Oxid-Grenzfläche annimmt. Die flüchtigen Chloride werden dann innerhalb der Oxidschicht zum Oxid umgewandelt oder aber auch teilweise in die Gasatmosphäre abgegeben. Da sich diese Oxide aus der Gasphase bilden, ist kein guter Kontakt zum Metall vorhanden, woraus eine schlechte Schichthftung resultiert. Diese beschleunigte Oxidation (auch *aktive Oxidation*) wurde ebenfalls bei Untersuchungen an 2¼Cr-1Mo-Stahl in He-133mbar-O<sub>2</sub>-HCl-Gasgemischen bei 500°C mit HCl-Gehalten bis zu 1000 vppm beobachtet (BRAMHOFF, 1988). Das bei der Reaktion des flüchtigen Chlorids mit Sauerstoff entstandene Cl<sub>2</sub> dringt erneut bis zur Phasengrenze Metall/Oxid vor, bildet flüchtige Metallchloride und setzt den Prozeß der *aktiven Oxidation* erneut in Gang, d.h. das Chlor wirkt als Katalysator (REESE & GRABKE, 1992; SPIEGEL & GRABKE, 1995). Diese Beobachtungen wurden vor allem an Werkstoffen aus Müllverbrennungsanlagen, Kohlevergasungsanlagen, Gasturbinen und Industrieanlagen gemacht (STRINGER, 1980; Mayer et al., 1983; REESE & GRABKE, 1993; GRABKE, 1995). Dabei muß dem negativen Einfluß von NaCl-Ablagerungen auf die Korrosionsbeständigkeit eine besondere Aufmerksamkeit zukommen. Deren Anwesenheit bewirkt durch den Einbau von Cl<sup>-</sup>-Ionen in das Ionengitter des Metalloxids die Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration (MANSFELD et al., 1973). Die Einwärtsdiffusion von Leerstellen führt zur Bildung von Leerstellenagglomeraten an der Phasengrenze Metall/Oxid. Daraus resultiert eine Beeinträchtigung der Schichthftung und schließlich ein Abplatzen der Oxidschichten, was eine beschleunigte Oxidation zur Folge hat.

### 4.2.3 Verhalten reiner Metalle in chlorhaltiger Atmosphäre

Nach Untersuchungen der Reaktion von Nickel mit reinem Chlorgas bei 350-600°C postulierten DOWNEY et al. (1969) zunächst diffusionskontrolliertes parabolisches Schichtwachstum von NiCl<sub>2</sub> bis zu einer gleichbleibenden Dicke der Chloridschicht. Oberhalb einer Temperatur von 525°C nehmen die Autoren eine lineare Massenabnahme durch verstärkte Verdampfung von Ni-Chlorid an (HAANAPPEL et al., 1992; IHARA et al., 1982; LEE, & MCNALLAN, 1987).

Die Reaktion von Chrom mit HCl führt zur Bildung divalenter Cr-Chloride (IHARA et al., 1983), die bei Vorhandensein von O<sub>2</sub> von einer schützenden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht überwachsen werden. Bei Temperaturen über 600°C tritt ein konstanter Gewichtsverlust von Chrom in der Chloratmosphäre auf (REINHOLD & HAUFFE, 1977). SHINATA et al. (1986) beobachteten eine beschleunigte Oxidation von Chrom unter dem Einfluß von NaCl-Ablagerungen. Es wird vermutet, daß NaCl eine katalytische Wirkung auf den Korrosionsprozeß hat.

Bei Eisen und Kobalt findet in chlorhaltiger Atmosphäre ebenfalls ein *aktiver Oxidationsprozeß* mit Bildung poröser, nicht schützender Oxidschichten (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) statt. Er wird begleitet von der Bildung fester Chloride (FeCl<sub>2</sub>) bis 450°C und hochflüchtiger Chloride (FeCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub> usw.) bei Temperaturen über 600°C, die durch die laminare Grenzschicht diffundieren (IHARA et al., 1983; LEE & MCNALLAN, 1990; MCNALLAN & LIANG, 1981; JACOBSON & MCNALLAN 1986; FRÜHAN & MARTONIK, 1973). Die Chlorierungsrate ist dadurch neben der Werkstoffzusammensetzung auch von der Gasgeschwindigkeit abhängig (FRÜHAN, 1972).

### 4.2.4 Verhalten von Legierungen in chlorhaltiger Atmosphäre

Bei hochlegierten Stählen nimmt mit Erhöhung des Ni- und Cr-Gehaltes die Korrosionsbeständigkeit der Legierung in sauerstoffreichen, chlorhaltigen Atmosphären zu, da sich bildende Spinell- und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Deckschichten möglicherweise korrosionsresistenter sind als die Fe-Cr-Mischoxide der niedrig legierten Stähle (STRAFFORD et al., 1989; SPIEGEL & GRABKE, 1996; IHARA et al., 1984; REESE & GRABKE, 1993). Hohe Eisengehalte führen hingegen zur Degradation des Materials (ABELS & STREBLOW, 1997). Nach Angaben von TU et al. (1997) verbessert die Voroxidation von Ni-Cr-Ce-Legierungen nur kurzzeitig die Korrosionseigenschaften. Die Kinetik der inneren Chlorierung folgt bei niedrigen Temperaturen annähernd dem parabolischen Wachstumsgesetz, wobei der Grad der Chlorierung mit steigender Temperatur zunimmt. Im höheren Temperaturbereich oberhalb 400°C wird der innere Angriff von erhöhtem Legierungsverbrauch infolge steigender Verdampfung begleitet. DEB et al. (1996) beschreiben die Korngrenzenkorrosion an Ni-Basis-Superlegierungen durch eindringende flüssige Chloride bei hohen Temperaturen (900-975°C). ZAHNS et al. (1999) untersuchten den Einfluß verschiedener Legierungselemente auf die chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion von Fe-Cr-Legierungen in oxidierender Atmosphäre bei 600°C. Der wesentliche Korrosionsmechanismus ist wieder die *aktive Oxidation*, bei der sich

flüchtige, divalente Metallchloride an der Metall/Oxid-Grenzfläche bilden, nachfolgend verdampfen und zu trivalenten Metalloxiden reagieren, was zu porösen, schlecht haftenden Oxidschichten führt. Die Morphologie der Oxidschichten hängt stark von den jeweiligen Legierungselementen ab. Si- und Al-Zusätze bewirken eine Verbesserung des Korrosionswiderstandes, in dem sie schützende  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung und der Strömungsgeschwindigkeit bilden. Einen positiven Einfluß auf das Korrosionsverhalten hat das Molybdän. Es findet eine bevorzugte Reaktion der reaktiveren Elemente Fe, Cr und Ni zu Chloriden bzw. Siliziden statt. Mo-Chlorid ist weniger stabil als Fe- und Cr-Chlorid. Deshalb reichert sich Mo an der Grenzfläche Legierung/Silizid an. Die Untersuchungen von ZAHS et al. (1999) und STOTT et al. (1988) bei  $900^\circ\text{C}$  ergaben jedoch, daß die Entstehung flüchtiger Korrosionsprodukte wie  $\text{MoO}_3$  einen raschen Verbrauch des Werkstoffs bewirkt.

Erhöhte HCl-Konzentration im Gas geht bei Fe-Cr-(Ni)-Legierungen nicht mit einer signifikanten Erhöhung der Korrosionsrate einher. Bei Fe-Cr-Legierungen werden mehrlagige poröse Oxidschichten mit einer äußeren Fe-Oxidschicht und einer inneren Cr-Oxid-reichen Schicht gebildet (ZAHS et al., 2000). CHANG & WIE (1991) betonen die Bildung flüchtiger (Oxy-) Chloride bei Fe-Cr-Legierungen, da diese zu einer beschleunigten Oxidation durch Sublimation von Fe- und Cr-Chlorid führen. Im allgemeinen gilt also, daß Ni-Basislegierungen in chlorhaltigen, oxidierenden Atmosphären beständiger sind als Fe-Basislegierungen (SCHWALM & SCHÜTZE, 2000). Die Untersuchung von handelsüblichen Ni-Mo-Legierungen wie Alloy B ergab geringere Korrosionsraten als für binäre Ni-Mo- und ternäre Ni-Mo-Fe-Legierungen (RUEDL et al., 1981).

### 4.3 Korrosion unter Trichlorsilansynthesebedingungen

Nahezu alle technischen chlorhaltigen Atmosphären enthalten Sauerstoff, so daß sowohl Oxidation und als auch Chlorierung stattfinden kann. Da unter Trichlorsilansynthesebedingungen kein Sauerstoff im Prozeßgas vorhanden ist, kann auch keine schützende Oxidschicht entstehen. In der Praxis finden Betriebsatmosphären, die keinen Sauerstoff enthalten, nur wenig Anwendungsmöglichkeiten. Daher ist die Thematik der Chlorierung in sauerstofffreien Atmosphären nur wenig untersucht und es gibt nur eine begrenzte Anzahl an Literatur, die die Korrosion in sauerstofffreien chlor- und siliziumhaltigen Gasen betrachten.

MUI (1983, 1985) untersuchte verschiedene Materialien für den Hydrochlorierungsreaktor bei  $500^\circ\text{C}$  und 20 bar. Es wurden C-Stahl, Alloy 400, 304L, Alloy 800H und Alloy B2 und die Metalle Kupfer und Nickel untersucht. Dazu wurde ein  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -Gemisch in ein Versuchsreaktorrohr aus rostfreiem Stahl 304 über die Proben geleitet. Ein wichtiges Ergebnis war, daß Werkstoffe, die eine schützende Silizidschicht bilden, beständiger gegenüber Chlorangriff sind als niedrig legierte Stähle, bei denen durch die Verdampfung flüchtiger Chloride die Silizidschicht zerstört wird. Durch die anfängliche Reaktion von Silizium mit dem Metall an der Phasengrenze Gas/Metall bildeten sich bei Ni-Basislegierungen stabile Silizidphasen. Ein

kontinuierlicher Wachstumsprozeß setzte die Bildung einer dicken Silizidschicht in Gang. Die Wachstumsrate der Silizide variiert zwischen den verschiedenen Metallen und Legierungen. Reines Nickel war durch hohe Wachstumsraten von Ni-Siliziden ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , NiSi) bei gleichmäßiger Verteilung von Si und Ni gekennzeichnet. Auf Alloy 800H bildete sich ein komplexer Silizidfilm aus verschiedenen Metallsiliziden. Die zum Teil abgeplatzte Schicht wies an mehreren Stellen unterschiedliche Verteilungen von Fe, Cr, Ni und Si auf, ein Indiz für das Vorhandensein unterschiedlicher Silizide (MUI, 1985).

Trotz gleichmäßiger Verteilung von Cu und Ni im Grundwerkstoff bildete sich bei der MONEL-Legierung eine inhomogene Korrosionsschicht aus Ni- und Kupfersilizid. Bei den reinen Metallen wie Cu und Ni sowie bei C-Stahl wurden höhere Silizidwachstumsraten als bei den Legierungen Alloy 800H, Alloy B2 und Alloy 400 festgestellt. MUI (1985) begründet diese Beobachtung damit, daß die chemischen Aktivitäten der Elemente in den Legierungen geringer sind als die der jeweiligen reinen Metalle.

Ein weiterer Grund, weshalb auf den Legierungen die Silizide langsamer wachsen als auf den reinen Metallen, sind die hohen Schmelztemperaturen von Mo und Cr. MUI (1985) nimmt an, daß Elemente mit hohen Schmelzpunkten langsamer im Silizid diffundieren und damit die Silizidwachstumsraten bei Legierungen geringer sind als bei reinen Metallen. In hochschmelzenden Siliziden wie Cr- und Mo-Silizid ( $T_s \text{CrSi}_2 = 1550^\circ\text{C}$ ,  $T_s \text{Cr}_3\text{Si} = 1770^\circ\text{C}$ ,  $T_s \text{Mo}_3\text{Si}_2 = 2190^\circ\text{C}$ ,  $T_s \text{MoSi}_2 = 1980^\circ\text{C}$ ) ist die Diffusion von Metall bzw. Silizium langsamer als in niedrigschmelzenden Siliziden wie Fe- und Ni-Silizid ( $T_s \text{FeSi} = 1410^\circ\text{C}$ ,  $T_s \text{FeSi}_2 = 1212^\circ\text{C}$ ,  $T_s \text{Ni}_2\text{Si} = 1318^\circ\text{C}$ ,  $T_s \text{NiSi} = 992^\circ\text{C}$ ) (MURAKA, 1983). Deshalb wachsen Mo- und Cr-Silizid langsamer als Fe- oder Ni-Silizid. Daraus folgt, daß sich Legierungen mit hohen Cr- und Mo-Gehalten besser als Konstruktionsmaterialien in silizium-/chlorhaltigen Gasen eignen als niedrig legierte Stähle.

Die Ausscheidung von Cr-Carbiden ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) reduziert die Resistenz von Legierungen gegen chemischen Angriff durch Chlor (WAHL & SCHMADERER, 1981). Bei Feuchtigkeit in der Atmosphäre ist der transkristalline Angriff von Chloriden bei austenitischen Stählen besonders gravierend (chloride stress cracking). Zyklischer Betrieb des Reaktors oder Anwesenheit von Luft und Feuchtigkeit können die schützende Silizidschicht zerstören.

Wasserstoff führt zur Versprödung von C-Stahl. Dieses Material eignet sich also nicht als Reaktorwerkstoff für die Trichlorsilansynthese. Zur Reduktion der Korrosion der Reaktorwand bei höheren Temperaturen wurde daher eine Beschichtung mit SiC vorgeschlagen (IUN & KIRII, 1987). BRENEMAN (1993) empfahl ebenfalls den Einsatz von Alloy 800H und Alloy C-276 als Reaktormaterial. Die Reaktionskinetik, d.h. die Zusammenhänge zwischen Chloridbildung, Verdampfung und Silizidzerstörung werden in den genannten Arbeiten nicht beschrieben.

Andere Autoren berichten von der Verwendung von Chrom-Nickel-Stahl (AISI 316) für den Wirbelschichtreaktor (HSU et al., 1984). Dessen Schutzschicht aus  $\text{SiO}_2$ , gebildet aufgrund von Sauerstoffverunreinigungen in der Atmosphäre, reduzierte die metallischen Verun-

reinigungen im Reaktionsgas deutlich (HSU et al., 1987). Auch Union Carbide (1981) berichtet von einer Quarzschicht (quartz liner) auf einer INCOLOY 800 - Legierung als Schutz der Reaktorwandung (LAY & IYA, 1991; IYA et al., 1982). BADE & HOFFMANN (1996) verwendeten als Reaktorwerkstoff zur Umsetzung von metallurgischem Silizium unter Hydrochlorierungsbedingungen bei 450°C und 20 bar ebenfalls Cr-reichen austenitischen Stahl mit einer Beschichtung aus Kohlenstoff, um die Beständigkeit des Materials zu erhöhen.

## 5 Experimentelle Untersuchungen

### 5.1 Untersuchte Werkstoffe

Da unter den gegebenen Bedingungen nur wenig zuverlässige Erfahrungen zum Werkstoffverhalten in bezug auf die Korrosion in chlorierenden und silizierenden Atmosphären vorliegen, wurde ein breites Werkstoffspektrum in zwei Übersichtsversuchen im Testgas bei einer Temperatur von 600°C und 700°C und einem Gesamtdruck von 1 bar untersucht. Es wurden verschiedene Fe-Basis- und Ni-Basis-Legierungen, sowie reine Metalle und Keramiken ausgewählt (Anhang 9.1). Die Werkstoffauswahl orientierte sich an den von MUI (1985) und BRENEMAN (1993) untersuchten Legierungsgruppen und Werkstoffen, die sich in chlorhaltigen Betriebsatmosphären wie z.B. in Müllverbrennungsanlagen bewährt haben. Die Übersichtsversuche lieferten erste Hinweise auf geeignete Werkstoffe. Die Ergebnisse wurden mit denen von MUI (1985) und BRENEMAN (1993) verglichen und die Werkstoffauswahl für die folgenden Versuche (Langzeittests, Versuche mit variierten Versuchsparametern hinsichtlich Strömungsrate, Temperatur, Druck und Konzentration der korrosiven Komponenten im Testgas) eingeschränkt (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Aufgelistet sind Werkstoffe, die bei den Versuchen mit variierten Versuchsparametern wie Temperatur (Übersichtsversuchen), Konzentration der korrosiven Komponenten im Testgas (Si-Pulver), Strömungsrate und Druck, sowie in Versuchen zu Mechanismen der Deckschichtbildung und zum Langzeitverhalten untersucht worden sind.

Versuchsbezeichnung	Übersichtsversuche		Einfluß der Konzentration der korrosiven Komponenten und der Strömungsrate			Hochdruckversuche	Kinetik		
	Einfluß der Temperatur bei 1 bar		Zugabe von Si-Pulver	Variation von $c_{SiCl_4}$ , $c_{H_2}$ , Gasdurchsatz			bei 600°C / 650°C	Deckschichtbildung	Langzeitverhalten bei
<b>Werkstoffgruppe</b>	600°C	700°C	1 bar	30 bar	1 bar	30 bar	1 bar	1 bar und 30 bar	
<b>Fe-Basis</b>	Werkstoffe siehe Anhang 9.1	304L	304L	304L	304L	304L	316LN	304L	
		Alloy 800H	Alloy 800H	Alloy 800H	Alloy 800H	Alloy 800H	Alloy 825	Alloy 800H	
<b>Ni-Basis</b>		Alloy 625	Alloy 625	Alloy 625	Alloy 625	Alloy 625	Alloy C-22	Alloy 625	
		Alloy 617	Alloy 617			Alloy 617		Alloy 617	
		Alloy 59	Alloy 59			Alloy 59		Alloy 59	
		MA T21				MA T21		MA T21	
		C-276	C-276			C-276		C-276	
<b>Keramiken</b>		Weitere Werkstoffe im Anhang 9.1	SiC				SiC		SiC
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			SiSiC						
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>								

## 5.2 Versuchsprogramm

In einem Vorversuch mit 65h Auslagerungszeit bei 600°C und 1 bar zeigte sich, daß die Normaldruckanlage richtig konzipiert war. Es wurden erste Erfahrungen sowohl im anlagentechnischen Bereich als auch zum Korrosionsverhalten der Werkstoffe gesammelt. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurden erste Screeningversuche bis 400h bei Temperaturen von 600°C und 700°C durchgeführt. Es wurden anschließend Langzeitversuche bis zu 1000h durchgeführt, um erste Abschätzungen korrosionsbedingter Lebensdauergrenzen der untersuchten Werkstoffe machen zu können und Korrosionsmechanismen aufzuklären. Dazu wurden die Versuchsparameter wie Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und Strömungsrate variiert (Tabelle 5.2). Aus sicherheitstechnischen Gründen und zur besseren Verfolgung der Korrosionsschichtbildung wurden ausschließlich verdünnte Gase eingesetzt. Zur Anpassung an die realen Bedingungen wurden Versuche unter Zusatz einer Si-Pulverschüttung durchgeführt.

Tabelle 5.2: Versuchsbedingungen bei den einzelnen Auslagerungsversuchen

Versuchs- nr.	Kap.	Versuchs- bezeichnung	Druck [bar]	Temp. [°C]	Strömungs- rate [l/h]	c(SiCl <sub>4</sub> ) [Vol.-%]	c(H <sub>2</sub> ) [Vol.-%]	Versuchs- dauer [h]
I	6.2	Screening 1	1	600	4	3	2	400
II	6.2	Screening 2	1	700	4	3	2	400
III	6.3	Variation c(H <sub>2</sub> )	1	600	5,47	5,2	0	100
IV	6.3	Variation c(SiCl <sub>4</sub> )	1	600	5,47	5,2 7,4 17	3,5 3,2 3	100
V	6.4	Variation der Strömungs- rate	1	600	2,875 5,75 11	7,4	3,2	100
VI	6.5	Einfluß der Si-Aktivität	1 30	600	5,75 6	7,4 6	3,2 4	100
VII	6.6	Druckeinfluß	30	650	6	6	4	214 1000
				600	6	6	4	100 220 1000
VIII	6.7	Einfluß der Legierungs- elemente	1 30	600	5,47 6	5,2 6	3,5 4	100
IX	6.8 bis 6.10	Wachstums- kinetk	1	600	5,47	5,2	3,5	5-100
					5,47	5,2	3,5	1000
					5,75	7,4	3,2	400
					5,75	7,4	3,2	1000

## 5.3 Versuchsanlagen

### 5.3.1 Normaldruckanlage

Zunächst wurde eine Normaldruckanlage aufgebaut, um das Werkstoffverhalten unter Bedingungen der Trichlorsilansynthese zu untersuchen (Abbildung 5.1). Diese Anlage bestand aus einem Rohrofen mit einem Quarzglasrezipienten, in den die Proben in einem Schiffchen eingebaut wurden. Die Tetrachlorsilanzufuhr erfolgte anfangs über eine  $\text{SiCl}_4$ -fördernde Pumpe mit Argon als Trägergas (Versuche I+II, Tabelle 5.2). Die verwendeten Kunststoffspritzen mußten wegen ihrer geringen Beständigkeit gegenüber  $\text{SiCl}_4$  zweimal täglich ausgetauscht werden. Dies störte die Kontinuität der Langzeitversuche erheblich. Aus diesem Grunde wurde das Tetrachlorsilan später mit einem neuen Verfahren, einem Sättigersystem zugeführt. Dabei wurde Argon als Trägergas durch den Sättiger geleitet und der Dampfdruck  $p_{\text{SiCl}_4}$  über die Temperatur im Sättiger geregelt.

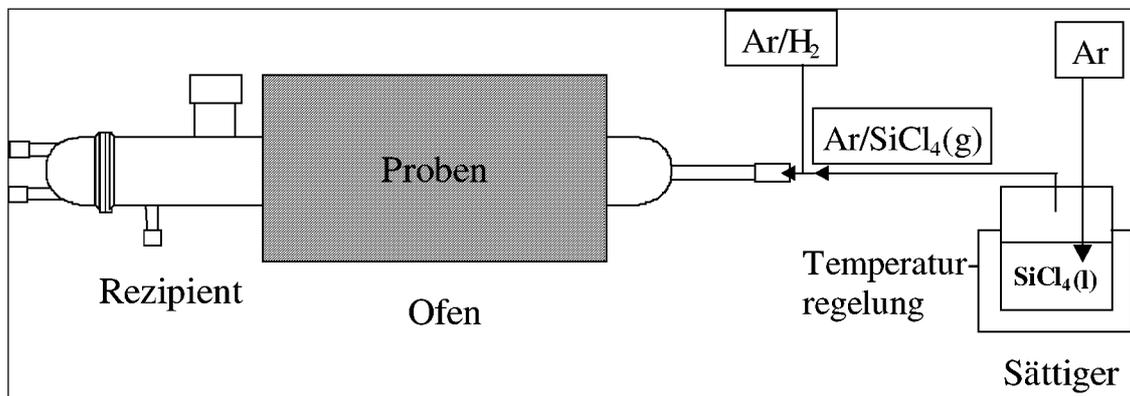


Abbildung 5.1: Aufbau der Normaldruckkorrosionsanlage zur Simulation der Trichlorsilansynthese (Prinzipskizze im Anhang 9.17)

### 5.3.2 Hochdruckanlage

Eine Druckerhöhung verbessert die Ausbeute an Trichlorsilan im Produktionsprozeß (MUI, 1985) (Kap. 6.1). Deshalb wurde eine Versuchsanlage aufgebaut, die bei einem Betriebsdruck von 30 bar und einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  bis  $650^\circ\text{C}$  betrieben werden konnte (Abbildung 5.2). Das Kernstück dieser Hochdruckanlage war ein horizontaler Rohrofen mit einem Druckbehälter aus Alloy 800H und einem inneren Quarzglasrohr, in dem die Reaktionsgase an den zu untersuchenden Proben entlang geleitet wurden. Die Proben waren in einem Probenschiffchen untergebracht, welches durch eine Stange bewegt werden konnte, so daß die Proben im kalten Anlagenteil durch eine Öffnung entnommen werden konnten. Es handelte sich um eine kontinuierlich arbeitende Anlage, bei der die Reaktionsgase im Durchfluß an den zu untersuchenden Proben vorbeigeführt wurden.  $\text{SiCl}_4$  liegt bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vor. Die Dosierung von  $\text{SiCl}_4$  erfolgte über ein Sättigersystem mit Argon als Trägergas. Durch Regelung der Temperatur ließ sich der Dampfdruck von  $\text{SiCl}_4$  im Verdampfer genau einstellen (Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4). Das Gasgemisch aus Ar und  $\text{SiCl}_4$  gelangte dann über beheizte Gasleitungen in den Ofen. Die Gase Ar und  $\text{Ar}/\text{H}_2$

wurden Gasflaschen entnommen und der Druck von 30 bar über Flaschendruckminderer eingestellt.

Eine Prinzipskizze der programmgesteuerten Hochdruckanlage ist im Anhang 9.18 dargestellt. Es wurden Auslagerungsversuche bis zu 1000h durchgeführt und der Druckeinfluß auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe untersucht. Die geschliffenen Proben (1200 grit SiC-Papier) hatten, wie auch bei den Normaldruckversuchen, Abmessungen von 10\*20\*2 mm.

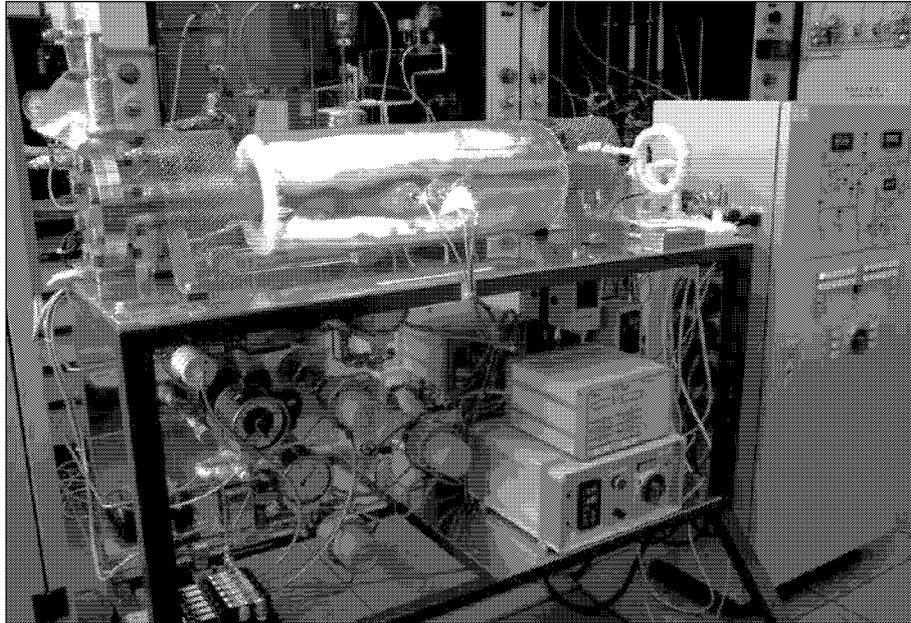


Abbildung 5.2: Hochdruckkorrosionsanlage (30 bar) zur Simulation der Trichlorsilansynthese (Prinzipskizze im Anhang 9.18)

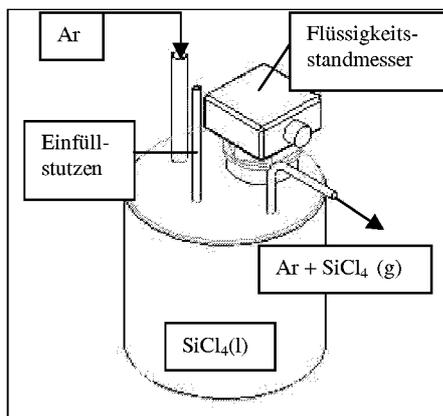


Abbildung 5.3: Skizze des Sättigers zur  $\text{SiCl}_4$ -Zufuhr

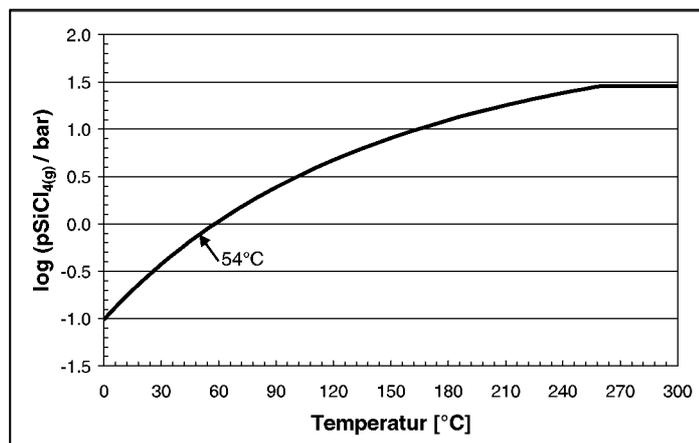


Abbildung 5.4: Dampfdruckkurve von  $\text{SiCl}_4$ . Bei einem Gesamtdruck von 30 bar ergibt sich bei einer Temperatur von 54°C eine  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration von 3 % im Trägergas im Gleichgewicht mit  $\text{SiCl}_4(\text{l})$  bei strömendem Trägergas.

## 5.4 Einstellung der Gaszusammensetzung

Nach Inbetriebnahme des Sättigersystems zur Dosierung von  $\text{SiCl}_4$ , mußten Überlegungen angestellt werden, wie man durch die Variation der Gasströme das gewünschte  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis einstellt und welche Konzentrationen an  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2$  im Gasgemisch vorherrscht. Die nachfolgenden Berechnungen beziehen sich auf einen Gesamtdruck von 1 bar.

In Abbildung 5.5 ist die Abhängigkeit des  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnisses in der Gasphase vom Verhältnis der Gasströme ( $y/x$ ) für drei verschiedene  $\text{SiCl}_4$  – Partialdrücke im Verdampfer dargestellt (Tabelle 5.3). Die Partialdrücke lassen sich über die Temperatur im Sättiger mit einem Thermostaten regeln ( $p_{\text{SiCl}_4} = 0,39$  bar bei  $30^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{SiCl}_4} = 0,6$  bar bei  $42^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{SiCl}_4} = 0,7$  bar bei  $47^\circ\text{C}$ ).

Die Verhältnisse von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{H}_2$  als Funktion der Gasströme und des  $\text{SiCl}_4$ -Partialdruckes ergeben sich aus:

$$\frac{\text{SiCl}_4}{\text{H}_2} = \left( \frac{p}{1-p} \right) \cdot y \quad (5.1)$$

p.... Partialdruck  $\text{SiCl}_4(\text{g})$  im Verdampfer  
 x.... Ar-4% $\text{H}_2$  [l/h]  
 y.... Ar [l/h]

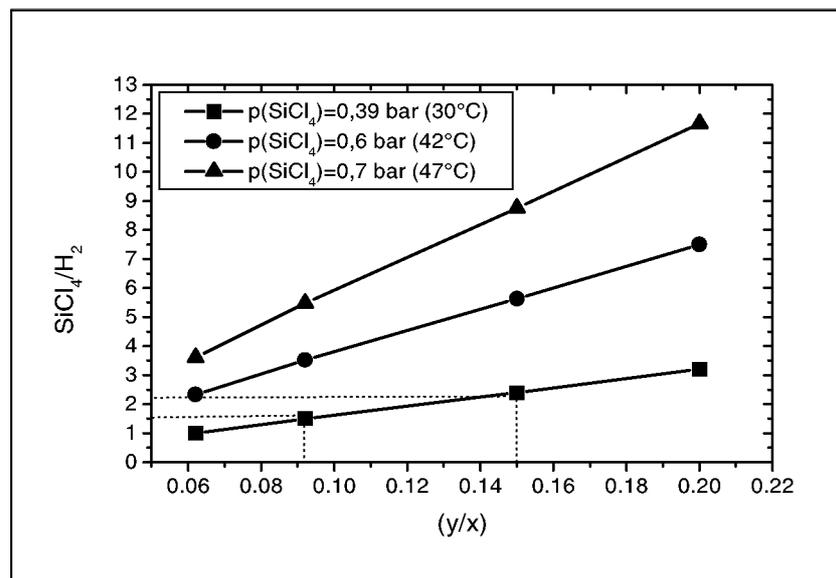


Abbildung 5.5: Abhängigkeit des  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnisses in der Gasphase vom Verhältnis der Gasströme  $y/x$  für drei verschiedene Temperaturen bzw.  $\text{SiCl}_4(\text{g})$ -Partialdrücke im Verdampfer (Gleichung 5.1). Die Versuchsbedingungen sind markiert.

Tabelle 5.3: Abhängigkeit des SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-Verhältnisses in der Gasphase vom Verhältnis der Gasströme y/x für drei verschiedene SiCl<sub>4</sub>(g)-Partialdrücke im Verdampfer (p = 0,39; 0,6; 0,7 bar). Die markierten Bereiche entsprechen den durchgeführten Versuchen (Gleichung 5.1).

x [l/h]	y [l/h]	y/x	p [bar]	SiCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	p [bar]	SiCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	p [bar]	SiCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>
5	0,31	0,062	0,39	1	0,6	2,33	0,7	3,61
<b>5</b>	<b>0,47</b>	<b>0,094</b>	<b>0,39</b>	<b>1,5</b>	0,6	3,52	0,7	5,48
<b>5</b>	<b>0,75</b>	<b>0,15</b>	<b>0,39</b>	<b>2,4</b>	0,6	5,63	0,7	8,75
5	1	0,2	0,39	3.195	0,6	7,50	0,7	11,67

In Abbildung 5.6 ist der Anteil SiCl<sub>4</sub> im Gas als Funktion der Gasströme (y/x) und der SiCl<sub>4</sub>(g)-Partialdrücke aufgetragen.

Die Konzentration von SiCl<sub>4</sub> im Gas ergibt sich aus:

$$c_{SiCl_4} = \frac{\left(\frac{p}{1-p}\right) \cdot \left(\frac{y}{x}\right)}{\left(\frac{y}{x}\right) + \left(\frac{p}{1-p}\right) \cdot \left(\frac{y}{x}\right) + 1} \quad (5.2)$$

p.... Partialdruck SiCl<sub>4</sub>(g) im Verdampfer  
 x.... Ar-4%H<sub>2</sub> [l/h]  
 y.... Ar [l/h]

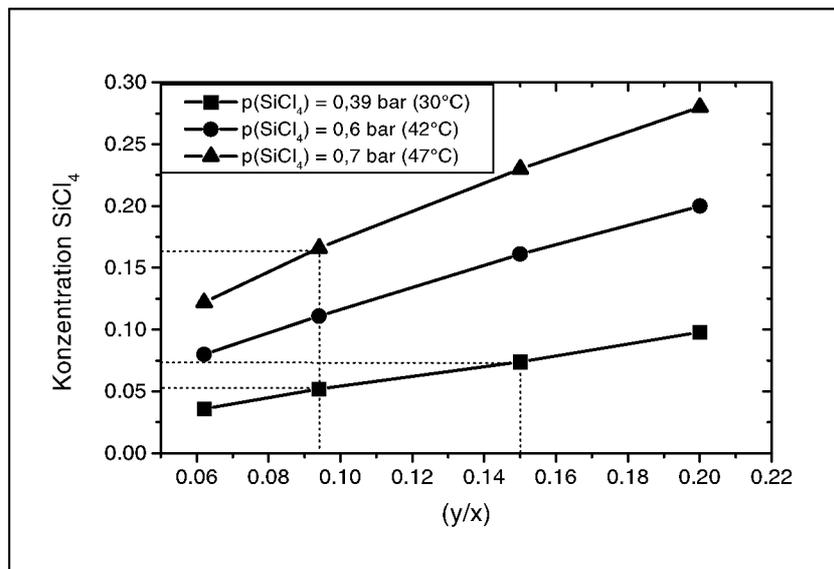


Abbildung 5.6: Abhängigkeit der SiCl<sub>4</sub>-Konzentration in der Gasphase vom Verhältnis der Gasströme y/x für drei verschiedene Temperaturen bzw. SiCl<sub>4</sub>(g)-Partialdrücke im Verdampfer (Gleichung 5.2). Die Versuchsbedingungen sind markiert.

Tabelle 5.4: Abhängigkeit der SiCl<sub>4</sub>-Konzentration in der Gasphase vom Verhältnis der Gasströme y/x für drei verschiedene SiCl<sub>4</sub>(g)-Partialdrücke im Verdampfer (p = 0,39; 0,6; 0,7 bar). Die markierten Bereiche entsprechen den durchgeführten Versuchen (Gleichung 5.2).

x [l/h]	y [l/h]	y/x	p [bar]	c(SiCl <sub>4</sub> )	p [bar]	c(SiCl <sub>4</sub> )	p [bar]	c(SiCl <sub>4</sub> )
5	0,31	0,062	0,39	0,036	0,6	0,08	0,7	0,122
<b>5</b>	<b>0,47</b>	<b>0,094</b>	<b>0,39</b>	<b>0,052</b>	0,6	0,111	<b>0,7</b>	<b>0,167</b>
<b>5</b>	<b>0,75</b>	<b>0,15</b>	<b>0,39</b>	<b>0,074</b>	0,6	0,161	0,7	0,23
5	1	0,2	0,39	0,098	0,6	0,2	0,7	0,28

Der Anteil an H<sub>2</sub> im Gas als Funktion der Verhältnisse der Gasströme (y/x) und des SiCl<sub>4</sub> – Partialdruckes ist in Abbildung 5.7 dargestellt (Tabelle 5.5).

Die H<sub>2</sub>- Konzentration ergibt sich aus:

$$cH_2 = \frac{0,04}{\left(\frac{y}{x}\right) + \left(\frac{p}{1-p}\right) \cdot \left(\frac{y}{x}\right) + 1} \quad (5.3)$$

p.... Partialdruck SiCl<sub>4</sub>(g) im Verdampfer  
 x.... Ar-4%<sub>H<sub>2</sub></sub> [l/h]  
 y.... Ar [l/h]

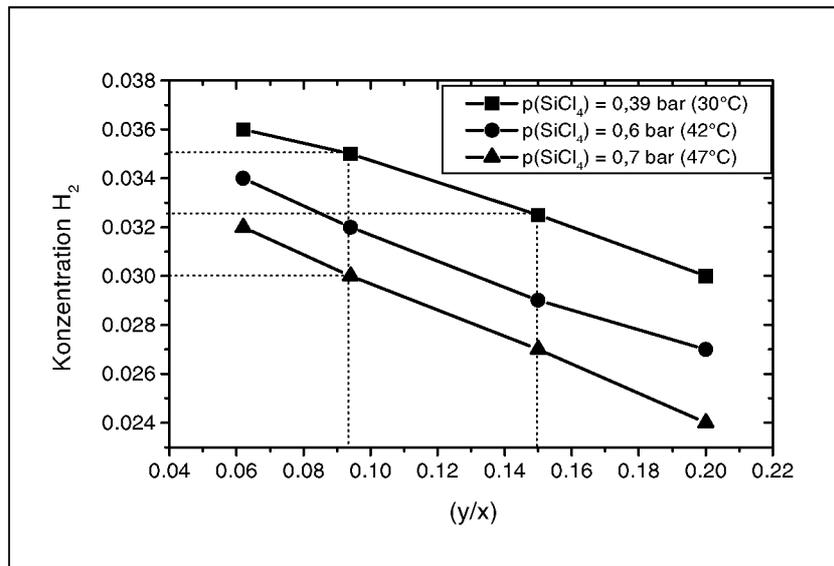


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase vom Verhältnis der Gasströme y/x für drei verschiedene Temperaturen bzw. SiCl<sub>4</sub>(g)–Partialdrücke im Verdampfer (Gleichung 5.3). Die Versuchsbedingungen sind markiert.

Tabelle 5.5: Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase vom Verhältnis der Gasströme y/x für drei verschiedene SiCl<sub>4</sub>(g)-Partialdrücke im Verdampfer (p = 0,39; 0,6; 0,7 bar). Die markierten Bereiche entsprechen den durchgeführten Versuchen (Gleichung 5.3).

x	y	y/x	p [bar]	c(H <sub>2</sub> )	p [bar]	c(H <sub>2</sub> )	p [bar]	c(H <sub>2</sub> )
5	0,31	0,062	0,39	0,036	0,6	0,034	0,7	0,032
<b>5</b>	<b>0,47</b>	<b>0,094</b>	<b>0,39</b>	<b>0,035</b>	0,6	0,032	<b>0,7</b>	<b>0,03</b>
<b>5</b>	<b>0,75</b>	<b>0,15</b>	<b>0,39</b>	<b>0,032</b>	0,6	0,029	0,7	0,027
5	1	0,2	0,39	0,03	0,6	0,027	0,7	0,024

## 5.5 Charakterisierungsverfahren

### 5.5.1 Röntgenbeugungsanalyse

Die phasenanalytische Charakterisierung der Korrosionsschichten erfolgte zunächst durch Röntgenbeugung (Siemens D500/2). Bei diesem Verfahren wird monochromatische Röntgenstrahlung an den Netzebenen der Kristalle gebeugt (ALLMANN, 1994). Dabei kommt es bei bestimmten Einfallswinkeln zu Interferenzen zwischen den an den verschiedenen Netzebenen reflektierten Röntgenstrahlen. Es gilt die Bragg'sche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (5.4)$$

n...Ordnung der Interferenz

$\lambda$ ... Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d...Netzebenenabstand

$\theta$ ... Einfallswinkel

Sind Wellenlänge und Einfallswinkel der Röntgenstrahlung bekannt, können die Netzebenenabstände im Kristall errechnet werden. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich zwischen  $10 - 70^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,01^\circ$  und Meßzeiten von 1-3 sec im Step-Scan-Verfahren. Die Anodenspannung (Cu-Anode) betrug 30kV und der Anodenstrom 40 mA. Die Identifizierung der Phasen erfolgte entsprechend der Richtlinien des JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Die Auslagerung der Proben unter den simulierten Bedingungen der Trichlorsilansynthese führte aufgrund vieler verschiedener Legierungsbestandteile in verstärktem Maße zur Bildung von Mischkristallen, was eine Verschiebung der  $2(\theta)$ -Winkel bzw. Reflexe zur Folge hatte. Nicht alle Mischkristalle sind in den Datenbanken enthalten, wodurch eine eindeutige Zuordnung der Beugungslinien nicht immer möglich war. Außerdem erhöhte das Auftreten von Texturen die Intensität einzelner Röntgenreflexe einer Phase. Deshalb konnte die Intensität der Reflexe nicht zwangsläufig als quantitatives Maß für die einzelnen Phasen angesehen werden.

### 5.5.2 Gravimetrie und Metallographie

Zur Charakterisierung der Korrosionsprodukte wurden die üblichen Standardanalysemethoden angewandt. Zur Ermittlung der Korrosionskinetik wurden die Proben nach der Auslagerung gewogen. Bei den Langzeitversuchen wurden in bestimmten Zeitabständen während des Versuches die Massenänderungen der Proben bestimmt. Dadurch konnte die Massenänderung über den Auslagerungszeitraum verfolgt werden. Nach Versuchsende wurden durch Röntgenbeugungsanalyse die Phasen bestimmt.

Nach Anfertigung von metallographischen Schliffen wurden im Lichtmikroskop (LM) bzw. Rasterelektronenmikroskop (REM/EDX) die Dicke der Korrosionsschichten und die Phasen- bzw. Elementverteilung untersucht.

Wegen der leicht löslichen Chloride mußten die Proben bei der metallographischen Präparation wasserfrei bearbeitet werden. Dazu wurden die Proben zuerst mit Ni-Folie ( $d=0,15\ \mu\text{m}$ ) umwickelt, anschließend in leitfähiges Einbettmittel eingebettet und trocken mit Schleifpapier bis zu einer Körnung von  $4000\ \mu\text{m}$  geschliffen. Anschließend wurde mit perforiertem Poliertuch bzw. Nylontuch mit aufgebrachtener Diamantpaste (sukzessive  $6, 3, 1$  und  $0,25\ \mu\text{m}$ ) unter Zusatz einiger Tropfen Petrolbenzin poliert. Die einzelnen Schleif- und Polierschritte durften 1-2 Minuten nicht überschreiten, um Kantenabrundungen im Grenzbereich Korrosionsschicht/Ni-Folie/Einbettmittel zu vermeiden.

Der Korrosionsangriff wurde lichtmikroskopisch, wie in Abbildung 5.8 dargestellt, ausgewertet. Dabei wurden die Dicke der Korrosionsschicht, die Tiefe der inneren Schädigung sowie der Metallabtrag ermittelt.

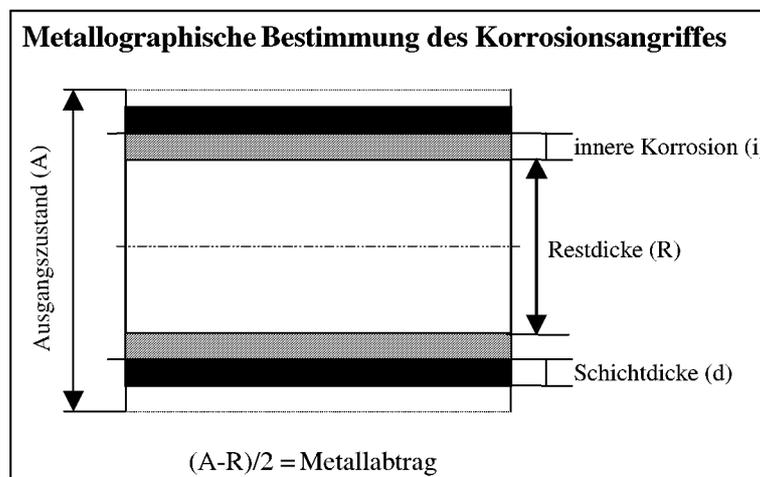


Abbildung 5.8: Metallographische Bestimmung des Korrosionsangriffes durch Lichtmikroskopie

### 5.5.3 Rasterelektronenmikroskopie

Als Ergänzung zu den röntgenographischen und metallographischen Verfahren wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen mit gekoppelter, energiedispersiver Röntgenanalyse angewandt (REM - LEO 440, EDX – ISIS 300). Durch die Detektierung von Rückstreuerelektronen ist eine detaillierte Phasendifferenzierung in der Korrosionsschicht möglich. Mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) konnten Elementverteilungsbilder, Punktanalysen und Linienprofile erstellt werden.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden thermodynamische Berechnungen vorgestellt, die die Gaszusammensetzungen im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur und Druck sowie die Bildung verschiedener Chloride und Silizide unter den gegebenen Bedingungen modellhaft berechnen. Mit Hilfe von Phasenstabilitätsdiagrammen wird die Entwicklung der Phasen in den untersuchten Legierungen bei Änderung der Gaszusammensetzung gedeutet.

Anschließend werden die Versuchsergebnisse besprochen, die unter Variation der Parameter Temperatur,  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration, Strömungsrate, Siliziumaktivität und Gesamtdruck erhalten wurden. Untersuchungen an binären und ternären Modellegierungen beschreiben den Einfluß der Hauptlegierungselemente auf das Korrosionsverhalten. Desweiteren wird auf die Mechanismen der Deckschichtbildung eingegangen, um Hinweise zur Korrosionskinetik zu erlangen. Zuletzt werden die Ergebnisse im Hinblick auf das zu erwartende Langzeitverhalten diskutiert und geeignete Konstruktionswerkstoffe vorgeschlagen.

### 6.1 Thermodynamische Berechnungen

#### 6.1.1 Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung als Funktion von Druck und Temperatur

Die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasatmosphäre, d.h. die Partialdrücke der Spezies im thermodynamischen Gleichgewicht, wurden mit dem Programm Chemsage (ERIKSSON & HACK, 1990) für verschiedene Versuchsbedingungen berechnet.

Von Bedeutung für die Interpretation der Korrosionsmechanismen sind insbesondere die Partialdrücke von  $\text{Cl}_{(g)}$  und  $\text{Si}_{(g)}$ . Diese sind in Abbildung 6.1 als Funktion der Temperatur unter Standardbedingungen bei einem Gesamtdruck von 1 bar und einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis von 3:2 aufgetragen. Bei allen nachfolgenden Gleichgewichtsberechnungen wird für die Gasphase ein Druck von 1 bar als Standardzustand definiert. Somit entspricht eine chemische Aktivität von  $a=1$  für eine Gasspezies einem Partialdruck von 1 bar. Für feste Stoffe entspricht  $a=1$  der reinen festen Phase. Eine Temperaturerhöhung bewirkt, neben einem Anstieg der Chlor- und Siliziumaktivität im Gas, auch eine größere Trichlor-silanausbeute (Abbildung 6.2). Aus diesem Grund wurde der Temperatureinfluß auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe experimentell untersucht.

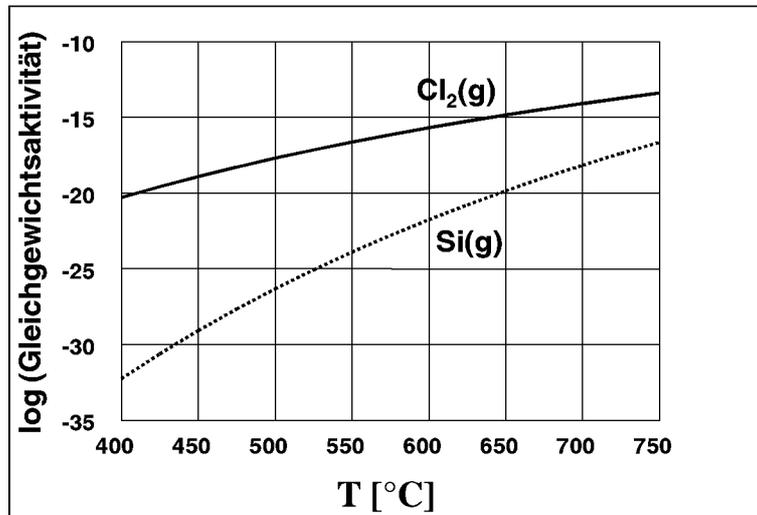


Abbildung 6.1: Gleichgewichtszusammensetzung im Reaktor ( $Cl_2$ - und  $Si$ -Aktivitäten) als Funktion der Temperatur bei einem Gesamtdruck von 1 bar,  $c_{SiCl_4(g)} = 5,2$  Vol.-%,  $c_{H_2} = 3,5$  Vol.-%, Strömungsrate = 5,47l/h; Tabelle 5.2

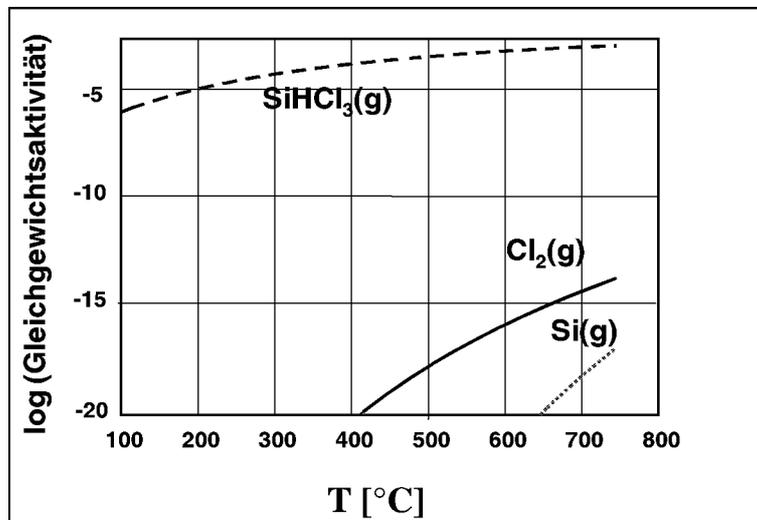


Abbildung 6.2: Gleichgewichtszusammensetzung im Reaktor ( $Cl_2$ - und  $Si$ -Aktivitäten, sowie  $p_{SiHCl_3}$ ) als Funktion der Temperatur bei einem Gesamtdruck von 1 bar,  $c_{SiCl_4(g)} = 5,2$  Vol.-%,  $c_{H_2} = 3,5$  Vol.-%, Strömungsrate = 5,47l/h; Tabelle 5.2

In Abbildung 6.3 werden Chlor- und Siliziumaktivitäten bei verschiedenen Temperaturen und Drücken im Testgas gezeigt. Die angegebenen Werte entsprechen den Bedingungen, die experimentell untersucht wurden. Mit steigender Temperatur (600°C auf 700°C bei 1 bar bzw. 600°C auf 650°C bei 30 bar) werden sowohl der Chlorpartialdruck als auch die Si-Aktivität erhöht. Bei hohem Druck und hohen Temperaturen (650°C, 30 bar) herrschen die höchsten Chlorpartialdrücke, jedoch eine geringere Si-Aktivität. Druckerhöhung führt zu einer deutlichen Zunahme des Chlorpartialdrucks im Gas, wobei die Siliziumaktivität erniedrigt wird (Abbildung 6.69). Die Ausbeute an Trichlorsilan nimmt mit steigendem Druck ebenfalls zu (Abbildung 6.140).

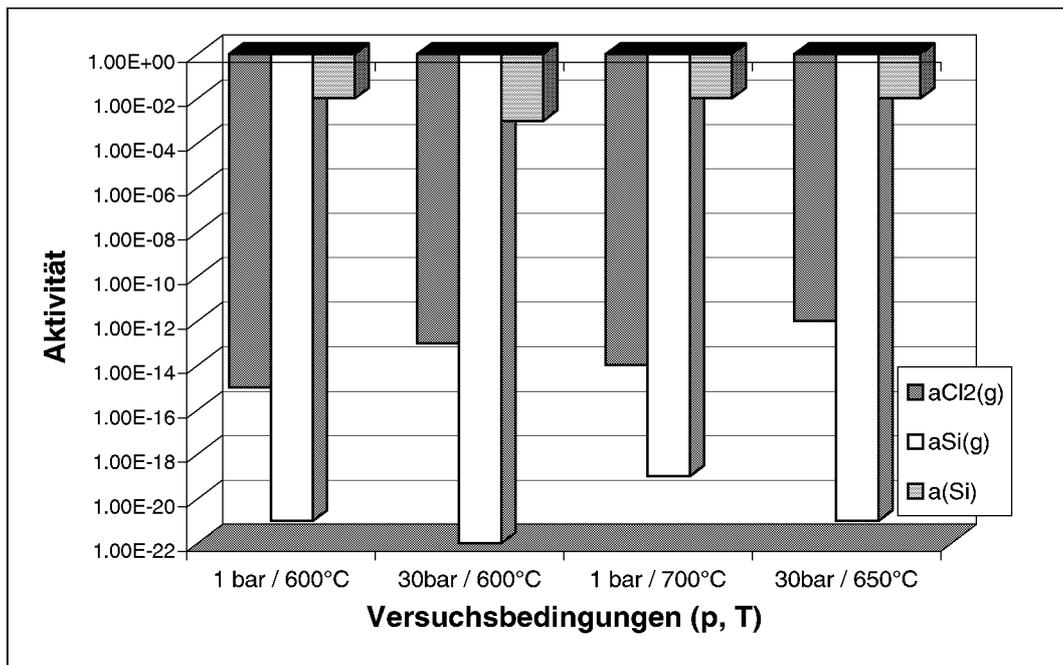


Abbildung 6.3: Aktivitäten von  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ ,  $\text{Si}_{(\text{g})}$  und Si bei verschiedenen Versuchsbedingungen (Versuche I, II, VII–IX, Tabelle 5.2)

### 6.1.2 Stabilität der Chloride und Silizide

Mit thermodynamischen Berechnungen zum Bildungsdruck fester Chloride (Programme Chemsage und HSC - ERIKSSON & HACK, 1990; ROINE, 1994) wurde bestimmt, welche Metallchloride unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit als feste Phase vorliegen können.

Abbildung 6.4 zeigt den Zersetzungsdruck der festen Chloride der Hauptlegierungselemente (Fe, Cr, Mo, Ni) als Funktion der reziproken Temperatur. Mit steigender Temperatur nehmen die Zersetzungsdrücke der Spezies zu. Chromchlorid ( $\text{CrCl}_2$ ) bildet sich bei den geringsten Chlorpartialdrücken und hat damit die größte Bildungswahrscheinlichkeit als feste Phase, gefolgt von Fe-Chlorid ( $\text{FeCl}_2$ ). Zur Bildung von festen Chloriden des Molybdäns und des Nickels sind die Chlorpartialdrücke in den Versuchsgasen, die den Korrosionsuntersuchungen in dieser Arbeit zu Grunde lagen, zu gering (Abbildung 6.17 und Abbildung 6.18).

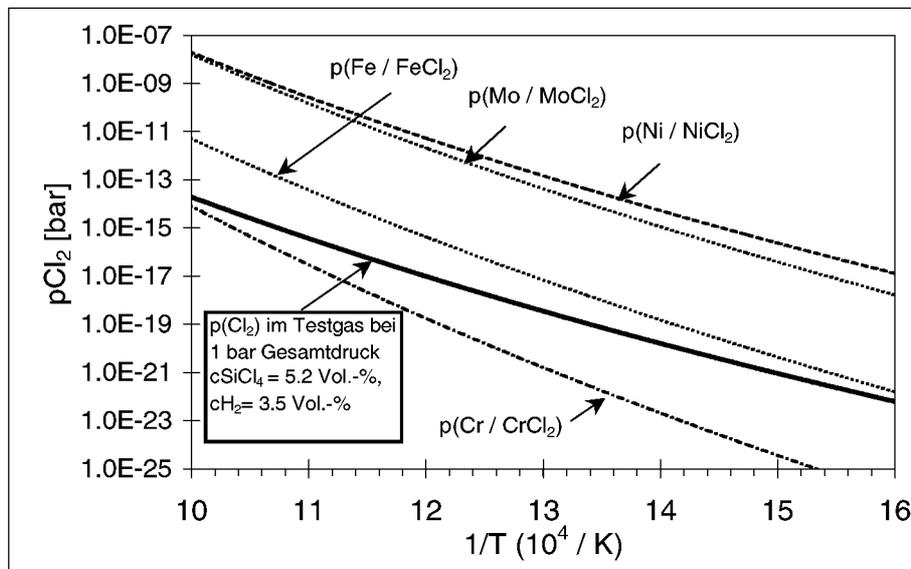


Abbildung 6.4: Zersetzungsdrücke von Chloriden verschiedener Metalle als Funktion der reziproken Temperatur im Vergleich zum Chlorpartialdruck im Testgas bei einem Gesamtdruck von 1 bar,  $c_{\text{SiCl}_4} = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 3,5 \text{ Vol.-%}$  (Berechnungen auf der Basis von Daten aus ROINE, 1994)

Abbildung 6.5 bis Abbildung 6.8 zeigen die Dampfdrücke verschiedener Spezies als Funktion der Temperatur im Gleichgewicht mit den festen Chloriden von Fe, Cr, Ni und Mo. Die Dampfdrücke geben Hinweise über die jeweiligen relativen Flüchtigkeiten der betreffenden Chloride. Für die Abschätzung des Korrosionsverhaltens ist es nicht nur wichtig, zu wissen, welche Chloride sich bei einem vorgegebenen  $\text{Cl}_2$ -Partialdruck in der Atmosphäre bilden können, sondern auch welche Partialdrücke die flüchtigen Spezies bei diesem  $\text{Cl}_2$ -Partialdruck aufweisen.

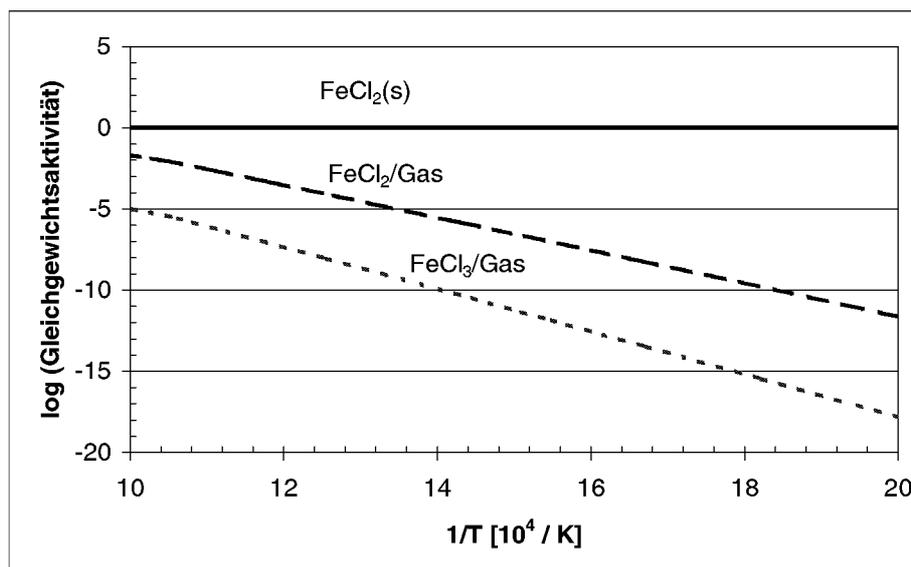


Abbildung 6.5:  $\text{FeCl}_x$  - Partialdrücke im Gleichgewicht mit festem  $\text{FeCl}_2$  als Funktion der reziproken Temperatur

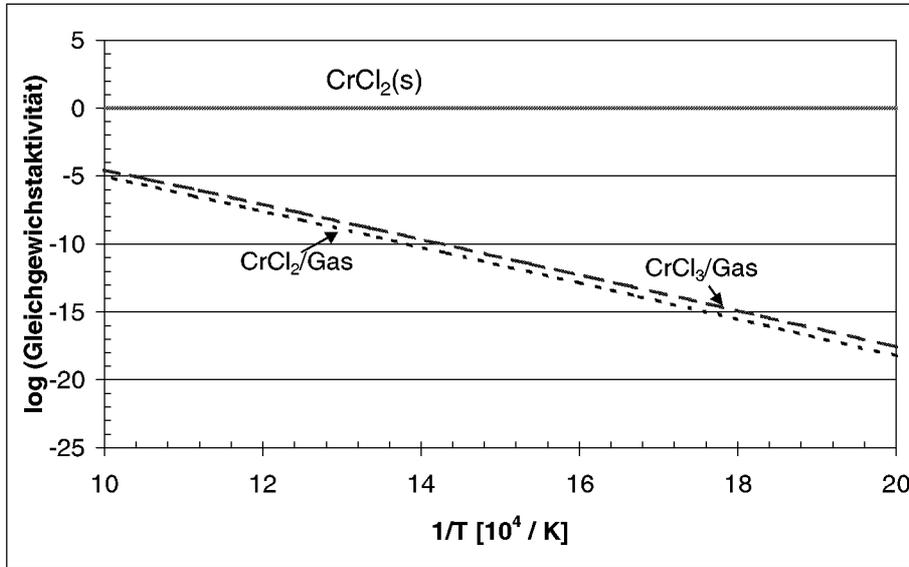


Abbildung 6.6: CrCl<sub>x</sub> - Partialdrücke im Gleichgewicht mit festem CrCl<sub>2</sub> als Funktion der reziproken Temperatur

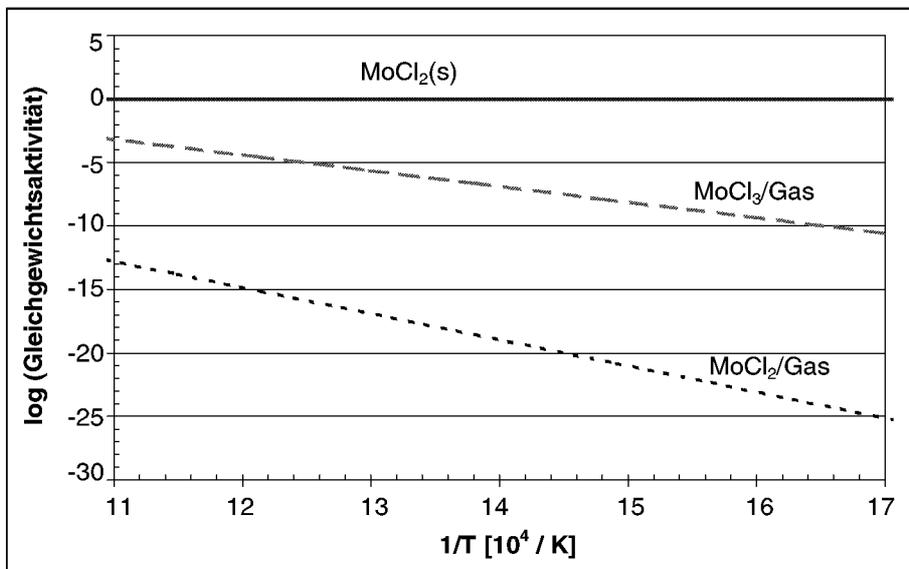


Abbildung 6.7: MoCl<sub>x</sub> - Partialdrücke im Gleichgewicht mit festem MoCl<sub>2</sub> als Funktion der reziproken Temperatur

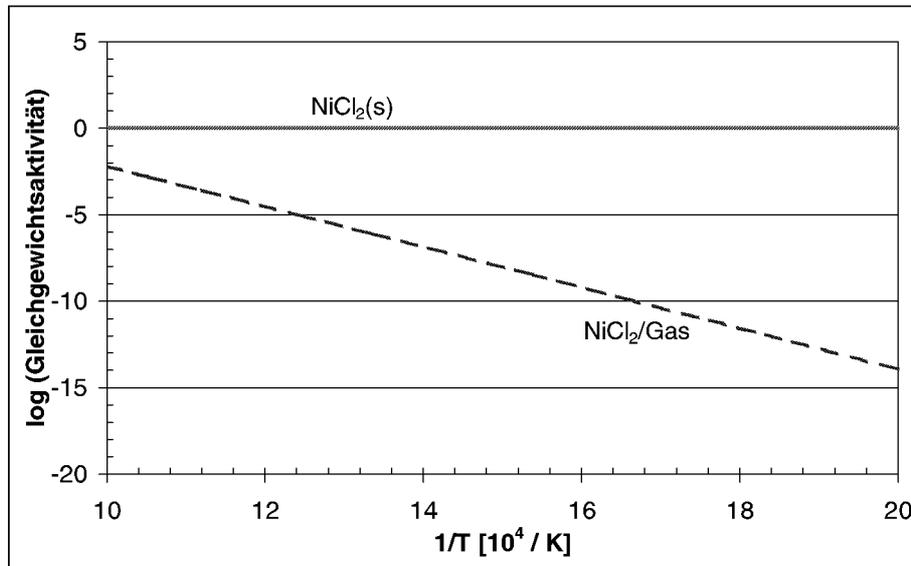


Abbildung 6.8:  $\text{NiCl}_2$  - Partialdrücke im Gleichgewicht mit festem  $\text{NiCl}_2$  als Funktion der reziproken Temperatur

Festes  $\text{FeCl}_2$  ist im Standardtestgas bei  $600^\circ\text{C}$ , 1 bar und Konzentrationen von  $c_{\text{SiCl}_4(\text{g})} = 5,2$  Vol.-% und  $c_{\text{H}_2} = 3,5$  Vol.-%, was einem  $p_{\text{Cl}_2}$  von  $10^{-16}$  bar entspricht, nicht stabil. Dabei ist es jedoch wichtig zu bemerken, daß flüchtige Spezies einer bestimmten Komponente in der Gasphase vorhanden sein können, auch wenn die jeweilige feste Phase noch nicht thermodynamisch stabil ist. Im Standardtestgas sind  $\text{FeCl}_{2(\text{g})}$  ( $10^{-5}$  bar) und  $\text{CrCl}_{3(\text{g})}$  ( $10^{-6}$  bar) flüchtige Chloride mit hohen Partialdrücken (Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10).

Abbildung 6.10 zeigt, daß sich bei  $600^\circ\text{C}$  oberhalb eines  $p_{\text{Cl}_2}$  von  $10^{-17}$  bar festes  $\text{CrCl}_2$  bilden kann. Da unter allen vorliegenden Versuchsbedingungen der Chlorpartialdruck immer  $\geq 10^{-17}$  bar ist, folgt daraus, daß sich Chromchloride als feste bzw. flüssige Phase sowohl bei 1 bar als auch bei 30 bar in der Prozeßgasatmosphäre bilden können. Die gasförmige Spezies  $\text{CrCl}_{3(\text{g})}$  weist im Standardtestgas (s.o.) einen Dampfdruck von etwa  $10^{-6}$  bar auf.

Feste Ni- und Mo-Chloride können sich bei den vorliegenden Chlorpartialdrücken ( $p_{\text{Cl}_2} = 10^{-14}$  bei 30 bar /  $600^\circ\text{C}$  bis  $10^{-16}$  bar bei 1 bar /  $600^\circ\text{C}$ ) nicht bilden. Die flüchtigen Mo- und Ni-Chlorid - Spezies haben bei 1 bar und  $600^\circ\text{C}$  geringe Dampfdrücke (für  $\text{MoCl}_{3(\text{g})}$  etwa  $10^{-13}$  bar, für  $\text{NiCl}_{2(\text{g})}$  etwa  $10^{-9}$  bar) (Abbildung 6.11 und Abbildung 6.12).

Für alle Berechnungen (Abbildung 6.9 bis Abbildung 6.12) wurde für die Metalle eine Aktivität von 1 festgesetzt ( $a_{\text{Me}} = 1$ ), d.h. man geht von thermodynamischem Gleichgewicht zwischen der Gasphase und dem festen Metall in der Atmosphäre aus.

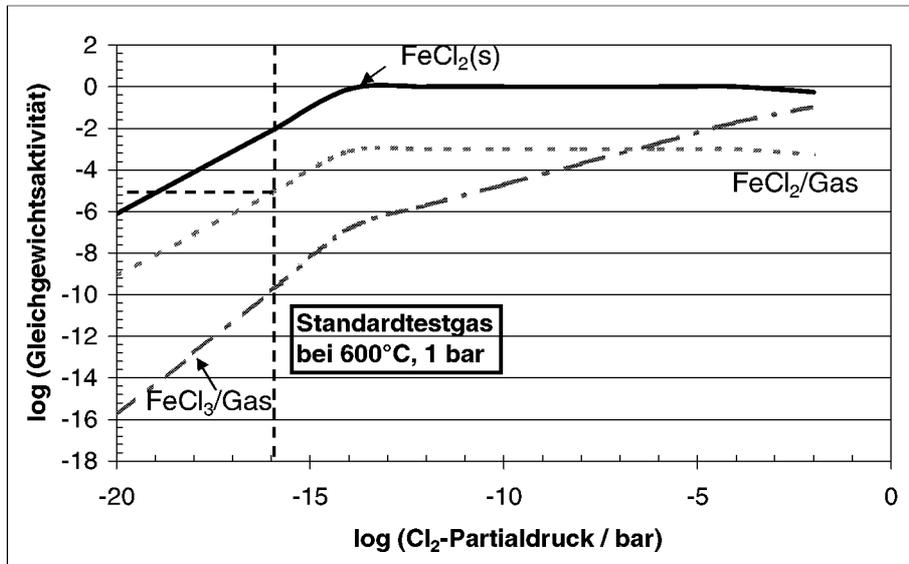


Abbildung 6.9: Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Spezies im System Fe-Cl als Funktion des  $\text{Cl}_2$ -Partialdruckes bei  $600^\circ\text{C}$  (Standardtestgas bedeutet  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar,  $c_{\text{SiCl}_4(\text{g})} = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 3,5 \text{ Vol.-%}$ ,  $a_{\text{Me}} = 1$ )

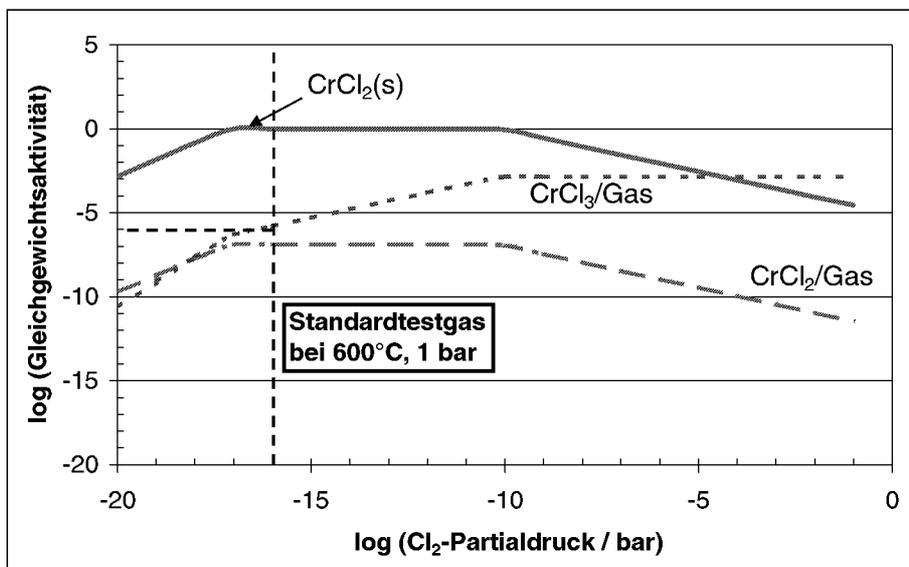


Abbildung 6.10: Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Spezies im System Cr-Cl als Funktion des  $\text{Cl}_2$ -Partialdruckes bei  $600^\circ\text{C}$  (Standardtestgas bedeutet  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar,  $c_{\text{SiCl}_4(\text{g})} = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 3,5 \text{ Vol.-%}$ ,  $a_{\text{Me}} = 1$ )

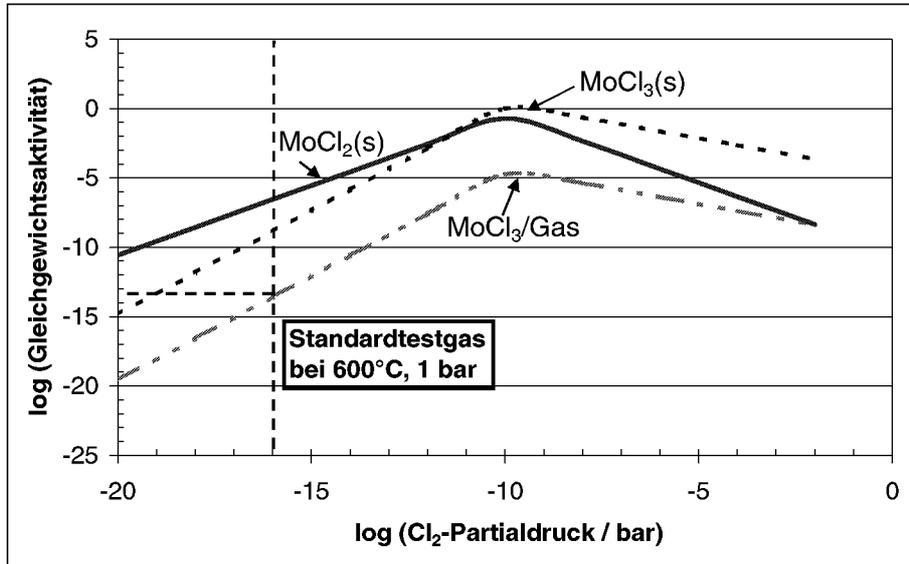


Abbildung 6.11: Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Spezies im System Mo-Cl als Funktion des  $\text{Cl}_2$ -Partialdruckes bei  $600^\circ\text{C}$  (Standardtestgas bedeutet  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar,  $c_{\text{SiCl}_4(\text{g})} = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 3,5 \text{ Vol.-%}$ ,  $a_{\text{Me}} = 1$ )

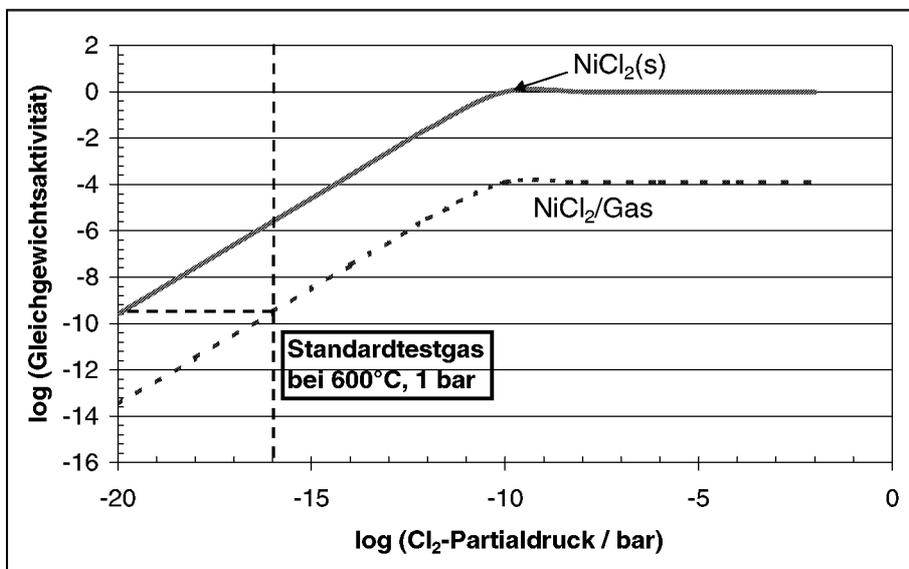


Abbildung 6.12: Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Spezies im System Ni-Cl als Funktion des  $\text{Cl}_2$ -Partialdruckes bei  $600^\circ\text{C}$  (Standardtestgas bedeutet  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar,  $c_{\text{SiCl}_4(\text{g})} = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 3,5 \text{ Vol.-%}$ ,  $a_{\text{Me}} = 1$ )

Neben der Chloridbildung ist in der Prozeßgasatmosphäre auch Silizidbildung möglich. Diese wurde ebenfalls mit Chemsage modelliert. Abbildung 6.13 zeigt die Zersetzungsdrücke verschiedener Metallsilizide als Funktion der reziproken Temperatur. Ebenso ist der  $\text{Si}(\text{g})$ -Partialdruck im Standardgas (s.o.) aufgetragen. Bei allen Versuchsbedingungen reichte der Partialdruck von  $p_{\text{Si}(\text{g})}$  aus, um die Silizide der Elemente Fe, Cr, Mo und Ni zu bilden. Den niedrigsten Bildungsdruck  $p_{\text{Si}(\text{g})}$  hat  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , gefolgt von  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{NiSi}$ . Mit steigender Temperatur nehmen die Bildungsdrücke der Silizide zu.

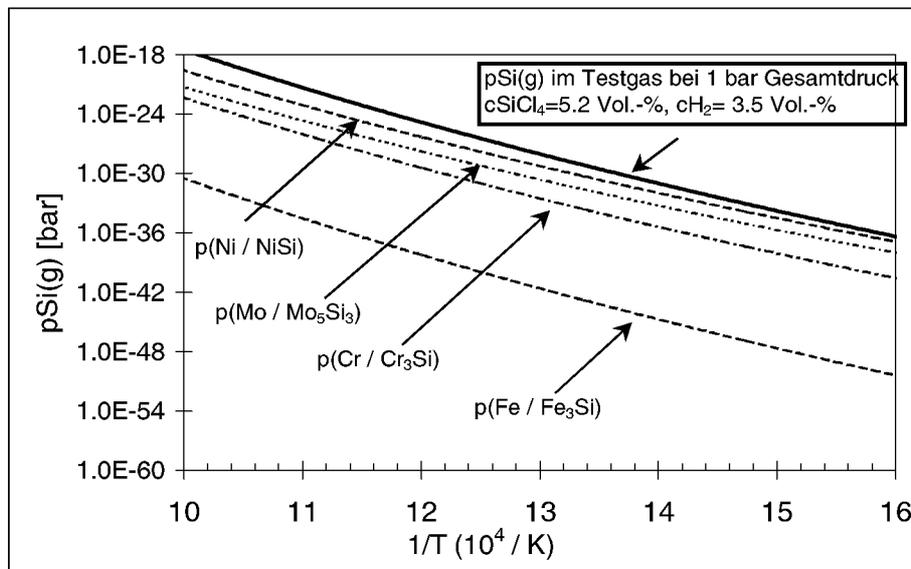


Abbildung 6.13: Zersetzungsdrücke der Metallsilizide verschiedener Elemente als Funktion der reziproken Temperatur im Vergleich zum  $p_{\text{Si(g)}}$  im Testgas bei einem Gesamtdruck von 1 bar,  $c_{\text{SiCl}_4(\text{g})} = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 3,5 \text{ Vol.-%}$  (Berechnungen auf der Basis von Daten aus ROINE, 1994)

Dies bedeutet, daß Silizidbildung für metallische Werkstoffe auf Eisen- oder Nickelbasis erwartet werden kann.

Abbildung 6.14 zeigt die Gleichgewichtspartialdrücke von  $\text{Si(g)}$  bei verschiedenen Siliziumaktivitäten als Funktion der reziproken Temperatur. Im Gleichgewicht mit reinem Si beträgt  $a_{\text{Si}} = 1$ , was den Bedingungen in der realen Anlage bei  $600^\circ\text{C}$  und einem  $p_{\text{Si(g)}}$  von  $10^{-19} \text{ bar}$  gleichkommt. Ohne Si-Zugabe im Testgas mit  $c_{\text{SiCl}_4(\text{g})} = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 3,5 \text{ Vol.-%}$  bei  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar Gesamtdruck beträgt  $p_{\text{Si(g)}}$  etwa  $10^{-23} \text{ bar}$ , was einer Si-Aktivität von etwa  $10^{-3}$  entspricht.

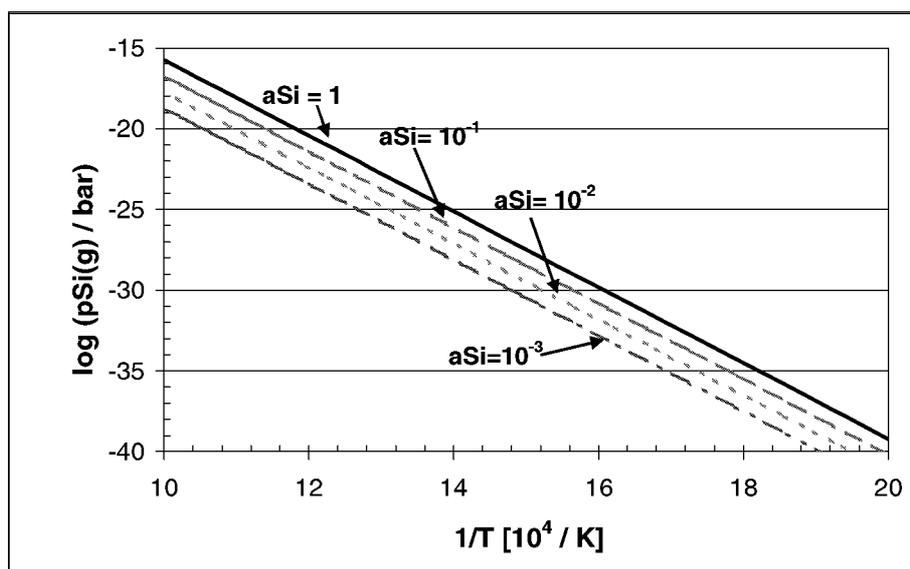


Abbildung 6.14: Gleichgewichtspartialdrücke von  $\text{Si(g)}$  bei verschiedenen Siliziumaktivitäten als Funktion der reziproken Temperatur bei 1 bar

Die bisherigen Ausführungen zeigen die relativen Stabilitäten der Chloride und Silizide unter Bedingungen, in denen nur  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{Si}(\text{g})$  als korrodierendes Medium vorhanden ist. Bei den vorliegenden Versuchsbedingungen handelt es sich jedoch um ein  $\text{Cl}_2$ - und  $\text{Si}(\text{g})$ -haltiges Gasgemisch. Die in Abbildung 6.15 bis Abbildung 6.18 dargestellten Stabilitätsdiagramme zeigen Stabilitätsberechnungen verschiedener fester Phasen als Funktion der Partialdrücke von  $\text{Cl}_2(\text{g})$  und  $\text{Si}(\text{g})$ . Ebenfalls in die Stabilitätsdiagramme eingetragen sind die Gleichgewichtspartialdrücke von  $\text{Cl}_2(\text{g})$  und  $\text{Si}(\text{g})$  der Versuchsatmosphären  $c\text{SiCl}_4 = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c\text{H}_2 = 3,5 \text{ Vol.-%}$  bei 1 bar und  $c\text{SiCl}_4 = 6 \text{ Vol.-%}$ ,  $c\text{H}_2 = 4 \text{ Vol.-%}$  bei 30 bar und  $600^\circ\text{C}$ . Die Berechnungen zeigen, daß man sich unter diesen Bedingungen demnach fast immer im Stabilitätsfeld der Metallsilizide befindet. Ein Ausnahmefall entsteht, wenn durch Erhöhung des Druckes von 1 bar auf 30 bar in o.g. Testgas eine Verschiebung vom Stabilitätsfeld des Cr-Silizids zu dem des Cr-Chlorids stattfindet (Abbildung 6.16).

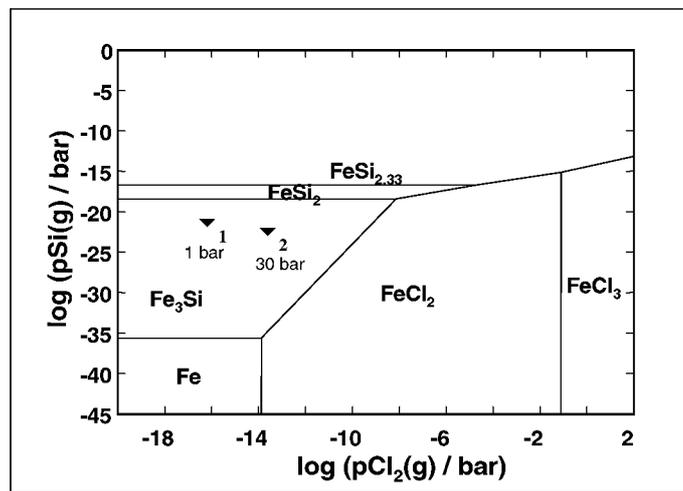


Abbildung 6.15: Stabilitätsdiagramm Fe-Cl-Si bei  $600^\circ\text{C}$  (Gleichgewichtswerte für das Testgas mit  $c\text{SiCl}_4 = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c\text{H}_2 = 3,5 \text{ Vol.-%}$  bzw.  $c\text{SiCl}_4 = 6 \text{ Vol.-%}$ ,  $c\text{H}_2 = 4 \text{ Vol.-%}$  bei:  $x_1 - 1 \text{ bar}$ ,  $x_2 - 30 \text{ bar}$ ) (Versuche I, IV, V, VII-IX, Tabelle 5.2)

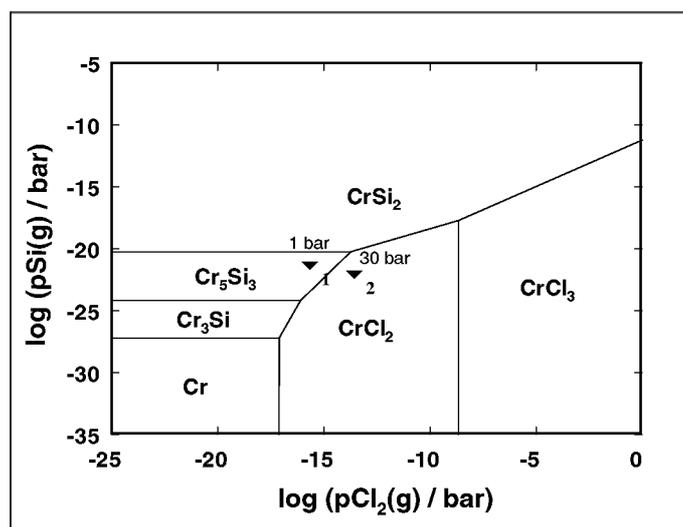


Abbildung 6.16: Stabilitätsdiagramm Cr-Cl-Si bei  $600^\circ\text{C}$  (Gleichgewichtswerte für das Testgas mit  $c\text{SiCl}_4 = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c\text{H}_2 = 3,5 \text{ Vol.-%}$  bzw.  $c\text{SiCl}_4 = 6 \text{ Vol.-%}$ ,  $c\text{H}_2 = 4 \text{ Vol.-%}$  bei:  $x_1 - 1 \text{ bar}$ ,  $x_2 - 30 \text{ bar}$ ) (Versuche I, IV, V, VII-IX, Tabelle 5.2)

Die Phasenstabilitätsdiagramme Mo-Cl-Si und Ni-Cl-Si zeigen, daß im Gleichgewicht mit der Atmosphäre bei 1 bar und 30 bar Betriebsdruck die Metallsilizide stabil sind (Abbildung 6.17 und Abbildung 6.18).

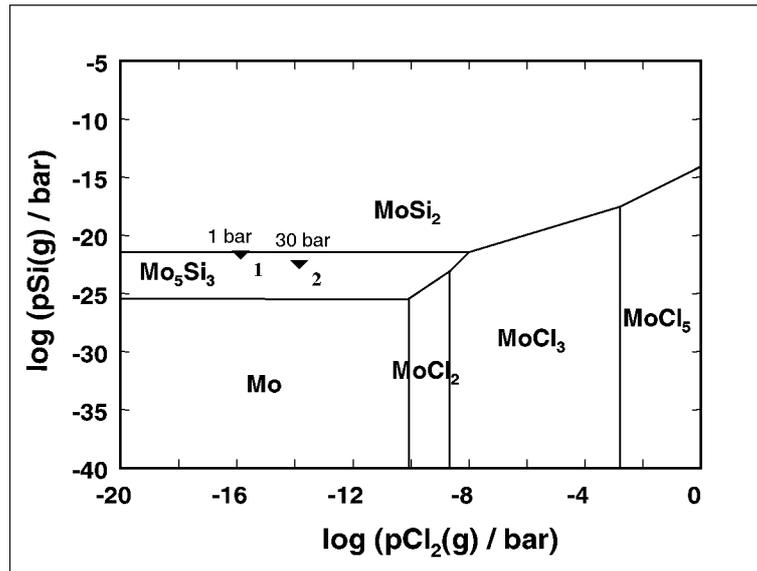


Abbildung 6.17: Stabilitätsdiagramm Mo-Cl-Si bei 600°C (Gleichgewichtswerte für das Testgas mit  $c_{\text{SiCl}_4} = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 3,5 \text{ Vol.-%}$  bzw.  $c_{\text{SiCl}_4} = 6 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 4 \text{ Vol.-%}$  bei:  $x_1 - 1 \text{ bar}$ ,  $x_2 - 30 \text{ bar}$ ) (Versuche I, IV, V, VII-IX, Tabelle 5.2)

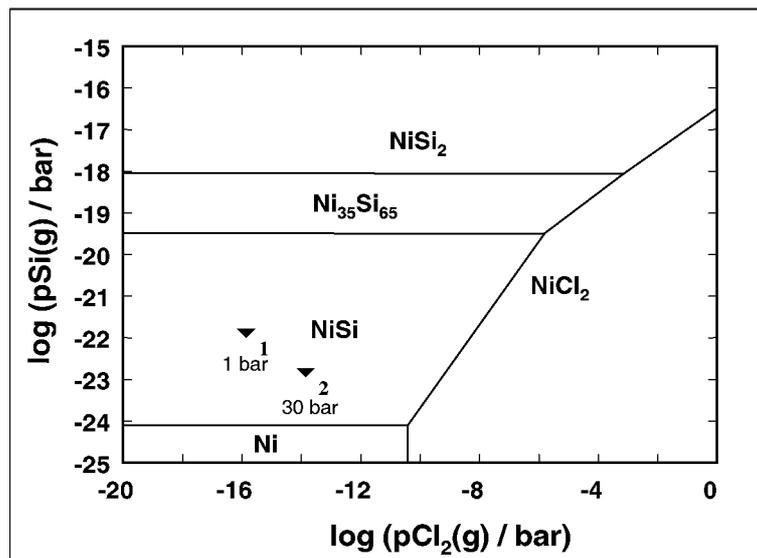


Abbildung 6.18: Stabilitätsdiagramm Ni-Cl-Si bei 600°C (Gleichgewichtswerte für das Testgas mit  $c_{\text{SiCl}_4} = 5,2 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 3,5 \text{ Vol.-%}$  bzw.  $c_{\text{SiCl}_4} = 6 \text{ Vol.-%}$ ,  $c_{\text{H}_2} = 4 \text{ Vol.-%}$  bei:  $x_1 - 1 \text{ bar}$ ,  $x_2 - 30 \text{ bar}$ ) (Versuche I, IV, V, VII-IX, Tabelle 5.2)

Zur Beurteilung welche Phasen tatsächlich gebildet werden können, muß vom Vorhandensein eines Gradienten der  $\text{Cl}_2$ - und Si-Aktivität innerhalb der Korrosionsschicht ausgegangen werden. Thermodynamische Berechnungen im Gasgleichgewicht ergeben bei 1 bar Gesamtdruck einen  $\log p_{\text{Cl}_2}$  von  $-15,8$  (Tabelle 6.1). Falls das Gas molekular durch

Mikrorisse durch die Silizidschicht gelangt und sich beim Erreichen der Metalloberfläche ins Gleichgewicht mit dieser Oberfläche setzt, wird sich an dieser Stelle ein Partialdruck von Si(g) einstellen, der dem Zersetzungsdruck des Metallsilizids (in diesem Fall von Ni-Silizid) entspricht. Nach Abbildung 6.18 liegt dieser Wert von  $\log p_{\text{Si(g)}}$  bei etwa  $-24$  bar. Rechnet man das Gleichgewicht des oben genannten Gases erneut aus, jedoch unter der Annahme, daß  $\log p_{\text{Si(g)}}$  auf den Zersetzungsdruck von Ni-Silizid fixiert ist, ergibt sich für  $\log p_{\text{Cl}_2}$  ein Wert von  $-14,5$  bar. Der Partialdruck von  $\text{Cl}_2$  ist also um mehr als eine Zehnerpotenz höher als der Wert im normalen Gleichgewicht (ohne Fixierung der Si-Aktivität). Es ist interessant zu bemerken, daß wenn die gleiche Berechnung für 30 bar durchgeführt wird, diese Änderung geringer ausfällt. Der Grund dafür ist, daß der Si(g)-Partialdruck im Gas kleiner (und der  $\text{Cl}_2$ -Partialdruck größer) ist als bei 1 bar. Der Wert liegt also näher am Zersetzungsdruck von Ni-Silizid als im Gas bei 1 bar Gesamtdruck. Folglich ist die Absenkung des Si(g)-Partialdruckes bei Transport durch die Schicht geringer und damit auch die Erhöhung des  $\text{Cl}_2$ -Partialdruckes als im Fall des Testgases mit 1 bar Gesamtdruck. Durch diese Aktivitätsgradienten in der Korrosionsschicht können in der Schicht bzw. an der Unterseite der Schicht andere Phasen stabil werden als an der Phasengrenze Silizid/Gas (Abbildung 6.19). Mo- bzw. Ni-Chloride können auch bei einem Gradienten der Chloraktivität, wie in Abbildung 6.19 beschrieben, nicht gebildet werden, da auf diese Weise keine Verschiebung in das Stabilitätsfeld des Chlorids bewirkt wird.

Tabelle 6.1:  $\text{Cl}_2$ - und Si(g) – Partialdrücke im Testgas mit und ohne Fixierung des Si(g)-Partialdruckes bei 1 bar und 30 bar Gesamtdruck des Testgases

Spezies	1 bar Gesamtdruck		30 bar Gesamtdruck	
	im Gas [bar]	Si(g) fixiert (Grenzfläche Metall/Gas) [bar]	im Gas [bar]	Si(g) fixiert (Grenzfläche Metall/Gas) [bar]
$\log p_{\text{Cl}_2}$	-15,8	-14,5	-14,2	-13,8
$\log p_{\text{Si(g)}}$	-21,9	-24	-23,3	-24

In Abbildung 6.19 sind zwei Gaszusammensetzungen (Gas a,b) und vier mögliche Fälle zur Phasenstabilität aufgetragen. Fall 1 (Abbildung 6.19a) beschreibt eine Atmosphäre, bei der das Metallsilizid stabil ist (Gas a). Falls thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, entspricht der Wert von  $p_{\text{Si(g)}}$  in Punkt „Gas a“ (Abbildung 6.19b) dem der Gasphase. In Punkt P stehen Metall und Silizid im Gleichgewicht. Der Zustand hinsichtlich  $p_{\text{Si(g)}}$  wird durch einen Punkt auf der Linie AB beschrieben. Der Wert für  $p_{\text{Cl}_2}$  in Punkt P an der Grenzfläche Metall/Silizid ergibt sich unter der Annahme von molekularem Transport durch Mikrorisse in der Schicht aus dem thermodynamischen Gleichgewicht des Gases, jedoch mit vorgegebenem Si(g)-Partialdruck entsprechend dem Wert für die Linie AB (Punkt P). Damit ist keine Bildung von Chlorid unterhalb der Silizidschicht möglich.

Fall 2 geht von der gleichen Gaszusammensetzung aus, jedoch ändern sich sowohl die Si(g)- als auch die  $\text{Cl}_2$ -Aktivität in der Deckschicht, d.h. in den experimentell vorliegenden Bedingungen gibt es eine leichte Erhöhung der Chloraktivität innerhalb der Silizidschicht (Tabelle 6.1). Das führt dazu, daß an der Grenzfläche Metall/Silizid bei molekularem

Transport von  $\text{SiCl}_4$  durch die Schicht das Chlorid stabil sein kann (Punkt auf der Verlängerung der Linie AB in Abbildung 6.19a).

In den Fällen 3 und 4 wird von einer Gaszusammensetzung (Abbildung 6.19a, Gas b) mit höherem  $\text{Cl}_2$ -Partialdruck als bei Gas a ausgegangen. Ein Gradient der Si-Aktivität in den Deckschichten kann nun ebenfalls die Bildung von Chloriden unterhalb der Silizidschicht bewirken. Falls diese Chloridschicht entsteht, sind die eingezeichneten Reaktionswege nicht exakt definiert, aber einige Punkte liegen absolut fest (Abbildung 6.19c). Punkt E (Abbildung 6.19d) entspricht den Gleichgewichtswerten der Gasphase E (Abbildung 6.19c). Die Aktivitäten in Punkt F (Abbildung 6.19d) entsprechen einem Wert auf der Linie BC (Punkt F), da sich Chlorid und Silizid im Gleichgewicht befinden. Punkt D (Abbildung 6.19d) ist einem Punkt auf der Linie BG zuzuordnen, da zwischen Metall und Chlorid Gleichgewicht besteht, z.B. Punkt D (Abbildung 6.19c).

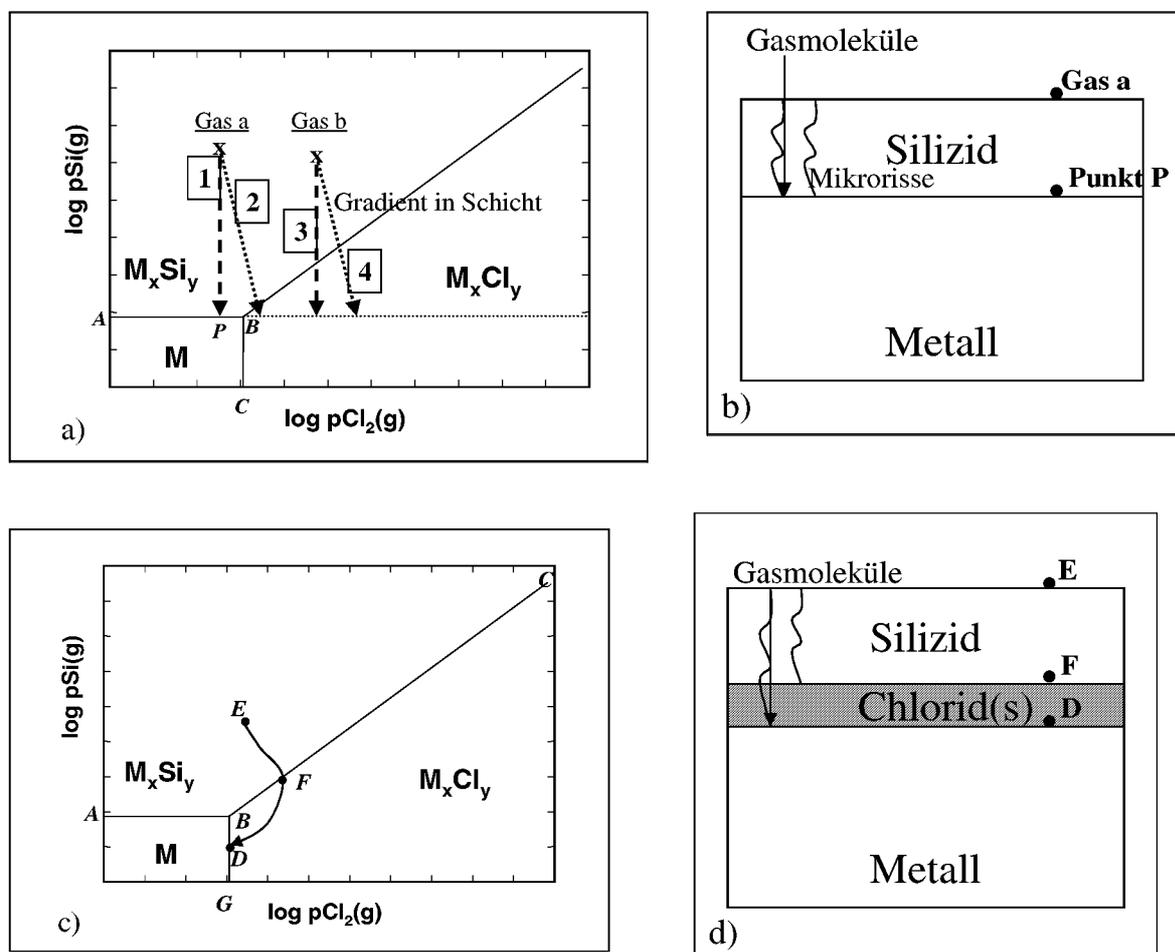


Abbildung 6.19: (a,c) Verschiebung der relativen lokalen Aktivitäten von Silizid und Chlorid bei Annahme von molekularem Transport des Gases durch die Silizidschicht; Fall 1) keine Bildung fester Chloride unterhalb der Silizidschicht möglich, Fall 2) Bildung fester Chloride unterhalb der Silizidschicht möglich; Fall 3 und 4) immer Bildung von Metallchlorid unterhalb der Silizidschicht; (b) schematische Darstellung der Bildung der Silizidschicht, (d) schematische Darstellung der Bildung fester Chloride an der Grenzfläche Metall / Silizidschicht

Die Berechnungen zur Phasenstabilität der Silizide (nach thermodynamischen Daten von ERIKSSON & HACK, 1990; ROINE, 1994) unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit zeigen, daß eisenreiche Legierungen verstärkt Fe-Silizide mit der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{Si}$  bilden sollten. Bei Ni-reichen Fe-Basislegierungen sollten NiSi und FeSi entstehen. Bei Ni-Basislegierungen ist hauptsächlich von der Entstehung von Ni-Silizid auszugehen, da Ni schneller mit Si reagiert als Cr und Mo. Man muß jedoch vorwegnehmen, daß die thermodynamischen Daten für Silizide wahrscheinlich nicht vollständig sind oder eine falsche Stöchiometrie bestimmt wurde, da die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen der eigenen Untersuchungen nicht exakt mit den nach thermodynamischen Berechnungen zu erwartenden Phasen übereinstimmen. Große Bedeutung hat die Bildung von festen Chromchloriden. Hohe Dampfdrücke von  $\text{FeCl}_2(\text{g})$  und  $\text{CrCl}_3(\text{g})$  bei allen vorliegenden Versuchsbedingungen (600°C bis 700°C, 1 bar bzw. 30 bar) könnten zur Materialschädigung durch Verdampfung führen.

## 6.2 Einfluß der Temperatur auf das Korrosionsverhalten

Der Temperatureinfluß auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe wurde experimentell untersucht, da sich hohe Prozeßtemperaturen positiv auf die Trichlorsilanausbeute auswirken (Abbildung 6.2). In Übersichtsversuchen wurde ein breites Werkstoffspektrum für 400h bei Temperaturen von 600°C und 700°C und einem Druck von 1 bar und einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  – Verhältnis von 3:2 ausgelagert (Versuch I+II, Tabelle 5.2). Bei einer Strömungsrate von 4 l/h betrug die Gaszusammensetzung 95 Vol.-% Argon, 3 Vol.-% Tetrachlorsilan und 2 Vol.-% Wasserstoff. Die nach thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen zu erwartenden Gleichgewichtsaktivitäten von Chlor und Silizium in der Gasatmosphäre bei den Korrosionsversuchen zeigt Abbildung 6.3. Es wurden neben einer Reihe verschiedener Fe- und Ni-Basis-Legierungen ebenso Modellegierungen, Keramiken und (reine) Metalle untersucht (Anhang 9.1).

Die Auswertung der gravimetrischen Untersuchungen ergab, daß Fe-Basiswerkstoffe und reine Metalle, insbesondere Nickel, sowie Alloy 400 und Alloy B3 deutlich höhere Massenzunahmen als die anderen Ni-Basiswerkstoffe aufwiesen (vgl. Abbildung 6.20 und Abbildung 6.21). Bei der Bewertung der Massenänderung muß insbesondere bei Fe-Basiswerkstoffen der Abdampfung flüchtiger Chloride wie Eisenchlorid Aufmerksamkeit gelten. Diese Chloride wurden im kalten Bereich des Quarzglasrezipienten wieder abgeschieden. Ursache dafür ist der sehr hohe Dampfdruck von  $\text{FeCl}_2(\text{g})$  von etwa  $10^{-5}$  bar bei 600°C (Abbildung 6.9). Die geringe Massenänderung bei FeSi15 erklärt sich aus der Verdampfung von Fe-Chlorid und durch die Reaktion von Silizium in der Legierung mit dem Chlor in der Atmosphäre. Reines Nickel, Chrom, 316LN, Fe20Cr, Alloy 400 und die Ni-Mo-Legierung Alloy B3 zeigen die größten Massenzunahmen (Abbildung 6.20 und Abbildung 6.21). Die austenitischen Werkstoffe 304L und Alloy 800H haben geringere Massenzunahmen als die übrigen Fe-Basiswerkstoffe wie Fe20Cr, Fe20Cr5Al und 316LN.

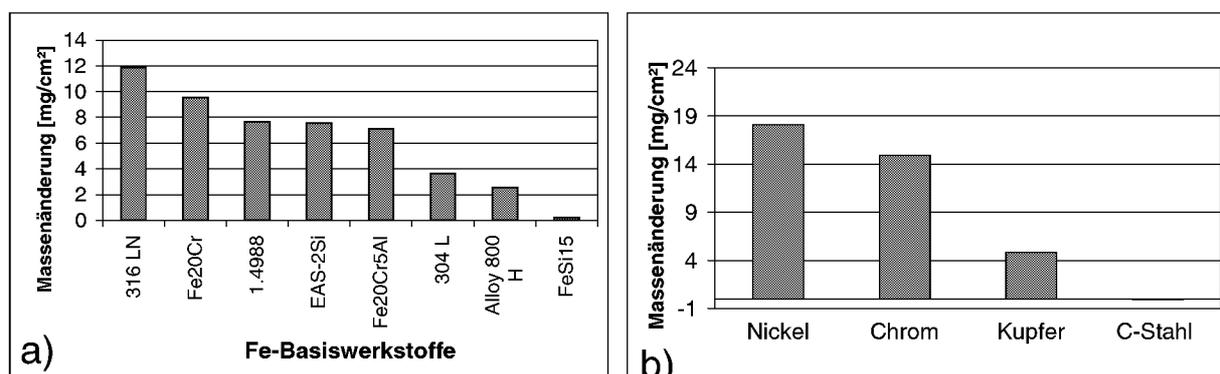


Abbildung 6.20: Massenänderung (a) der Fe-Basiswerkstoffe und (b) der reinen Metalle und C-Stahl nach 400h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuch I, Tabelle 5.2)

Die Ni-Basiswerkstoffe Alloy 617, Alloy 59, C-22, Alloy 625, Alloy 825, HAYNES 556 und Alloy S wiesen die geringsten Massenänderungen auf. Wie bereits erwähnt, grenzen sich die Ni-Cu-Legierung Alloy 400 und die Ni-Mo-Legierung Alloy B3 durch ihre sehr hohen Massenzunahmen deutlich von den übrigen Ni-Basislegierungen ab (Abbildung 6.21).

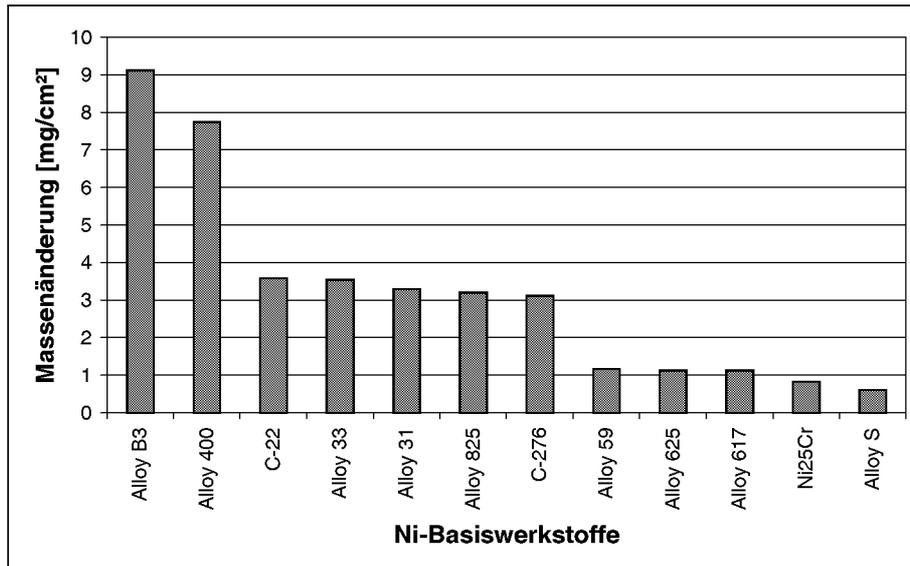


Abbildung 6.21: Massenänderung der Ni-Basiswerkstoffe nach 400h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuch I, Tabelle 5.2)

Bei einer Temperaturerhöhung auf 700°C nimmt die Korrosionsrate bei fast allen Werkstoffen deutlich zu. Dies zeigt Abbildung 6.22 exemplarisch für die wichtigsten Vertreter der drei untersuchten Werkstoffgruppen. Wegen der schlechten Schichthaftung der Korrosionsschichten auf Fe20Cr5Al und dem daraus folgenden Schichtabplatzen bei 700°C, ergaben sich für die Massenänderung negative Werte.

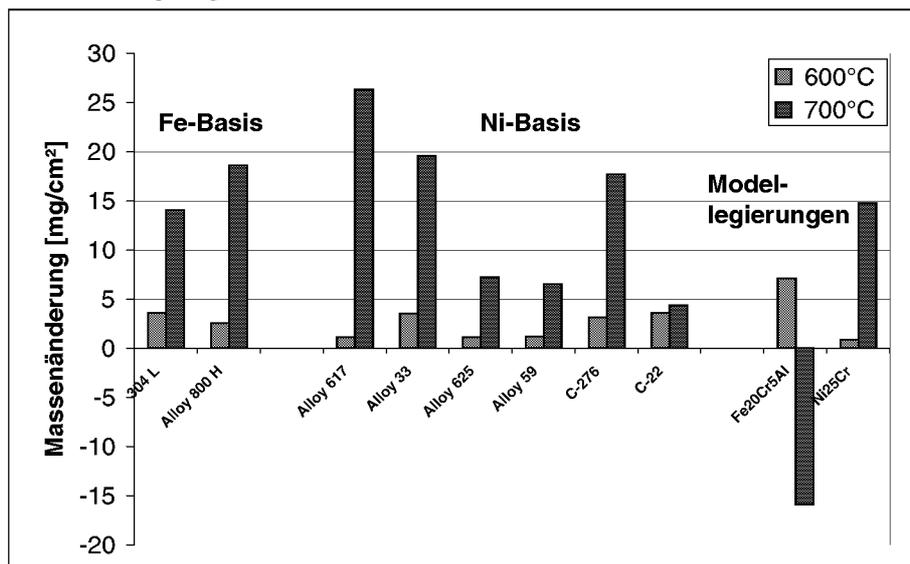


Abbildung 6.22: Vergleich der Massenänderung verschiedener Werkstoffe nach 400h Auslagerung bei 600°C bzw. 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

Es tritt bei allen Werkstoffen eine deutliche Zunahme des Schichtwachstums bzw. der inneren Schädigung bei Temperaturerhöhung auf (Abbildung 6.23 und Abbildung 6.24). Schicht-

dicken und innere Schädigung vergrößern sich bei Temperaturerhöhung von 600°C auf 700°C um das zwei- bis dreifache. Die größte innere Schädigung von 1200 µm war beim C-Stahl zu beobachten. Sehr dicke Schichten wurden bei Nickel (500 µm), Alloy 400 und Alloy B3 (175 µm) festgestellt. Zu den Werkstoffen mit den geringsten Schichtdicken gehören Alloy 625, Alloy 59, Kupfer und Chrom (Abbildung 6.23 und Abbildung 6.24).

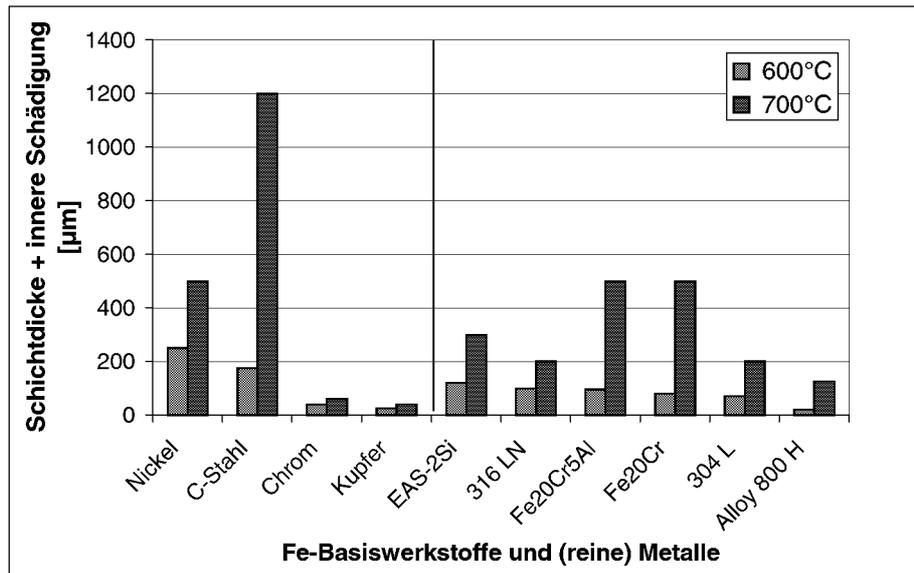


Abbildung 6.23: Schichtdicke und innere Schädigung der Fe-Basiswerkstoffe und der Metalle nach 400h Auslagerung bei 600°C bzw. 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

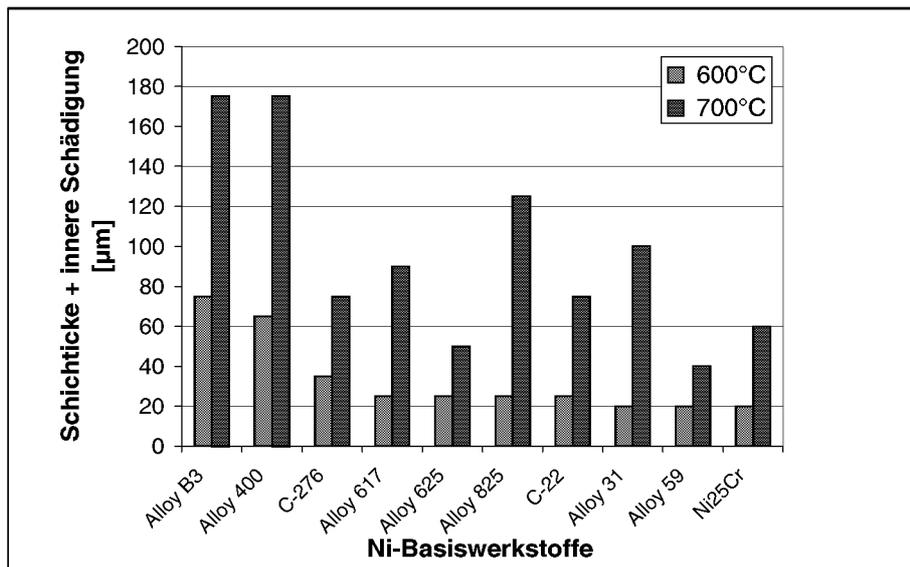


Abbildung 6.24: Schichtdicke und innere Schädigung der Ni-Basiswerkstoffe nach 400h Auslagerung bei 600 bzw. 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

Sehr große Schichtdicken von 100 bis zu 500 µm bei 700°C entstanden bei austenitischen Fe-Basislegierungen mit Chromanteilen von weniger als 20 Mass.-%, wie 304L (Abbildung 6.25) oder die Modellegierung Fe20Cr5Al (Abbildung 6.26). Ein wichtiges Ergebnis ist, daß der

klassische oxidationsbeständige Werkstoff Fe20Cr5Al, nicht notwendigerweise günstiges Verhalten unter den vorliegenden Korrosionsbedingungen zeigt, da keine schützende Oxidschicht gebildet werden kann. Das Aluminium im Werkstoff reagiert zum Al-Chlorid, das aufgrund seiner niedrigen Sublimationstemperatur verdampft und dabei die Fe-Silizidschicht zerstört (Abbildung 6.26). Dies wurde bestätigt durch gelbe Beläge, bestehend aus kondensiertem Al-Chlorid, die nach der Auslagerung im kalten Bereich des Quarzglasrezipienten nachgewiesen werden konnten.

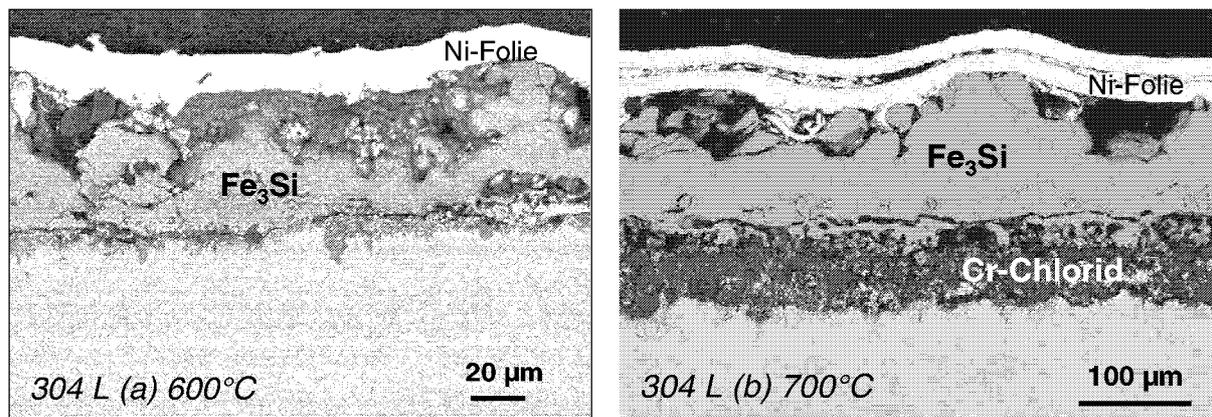


Abbildung 6.25: Metallographische Querschliffe von 304L nach 400h Auslagerung bei (a) 600°C, (b) 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

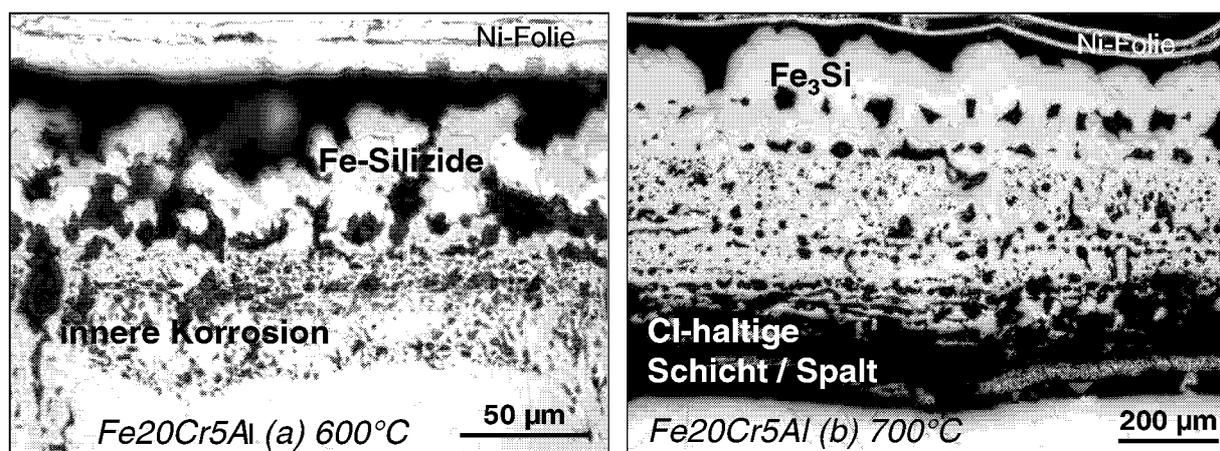


Abbildung 6.26: Metallographische Querschliffe von Fe20Cr5Al nach 400h Auslagerung bei (a) 600°C, (b) 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

Der hochlegierte Stahl Alloy 800H mit Nickelanteilen von etwa 32 Mass.-%, zeigt nach Auslagerung bei 600°C eine nur etwa 15 µm dicke, relativ dichte Silizidschicht (Abbildung 6.27a). Jedoch ist die Silizidschicht bei 700°C etwa fünffach dicker und sehr schlecht haftend (Abbildung 6.27b). Diese wesentlich dickeren und porösen Schichten tendieren dazu, wegen der chlorhaltigen Schicht zwischen Werkstoff und Silizid leicht abzulösen.

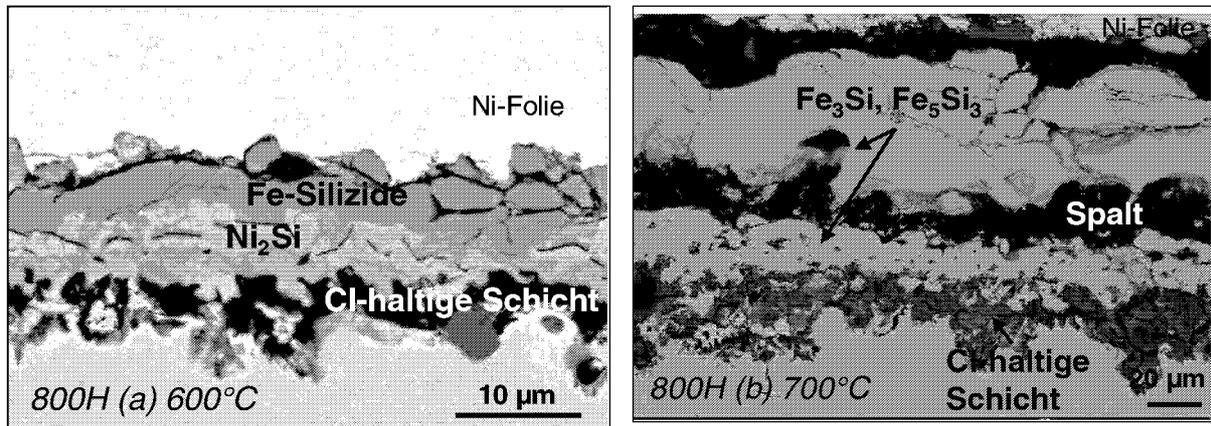


Abbildung 6.27: Metallographische Querschliffe von *Alloy 800H* nach 400h Auslagerung bei (a) 600°C, (b) 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

Die Korrosionsschichten der Ni-Basiswerkstoffe sind deutlich dünner und fester haftend als die der Fe-Basislegierungen (vgl. Abbildung 6.25 bis Abbildung 6.30). Wird die Auslagerungstemperatur von 600°C auf 700°C erhöht, so nehmen die Schichtdicken bei allen Ni-Basiswerkstoffen um meist mehr als das doppelte zu (Abbildung 6.24). Die Dicke der Korrosionsschicht einschließlich innerer Korrosion beträgt bei 700°C z.B. für *Alloy B3* etwa 175 µm (Abbildung 6.28b). Ein Charakteristikum des *Alloy B3*, der einen hohen Molybdänanteil von 30 Mass.-% enthält, ist eine innere Schicht aus Molybdänsilizid (Abbildung 6.28). Diese molybdänreiche Schicht entsteht durch Verarmung der Legierung an Nickel an der Phasengrenze Legierung/Korrosionsschicht durch Bildung der äußeren Nickelsilizidschicht. Die Aktivität von Nickel an der Grenzfläche Legierung/Korrosionsschicht sinkt und somit tritt dort eine relative Anreicherung von Molybdän auf. Aus der Akkumulation von Poren in dieser inneren Schicht resultiert schließlich die Entstehung von Rissen parallel zur Metalloberfläche, die die Schichthaftung beeinträchtigen.

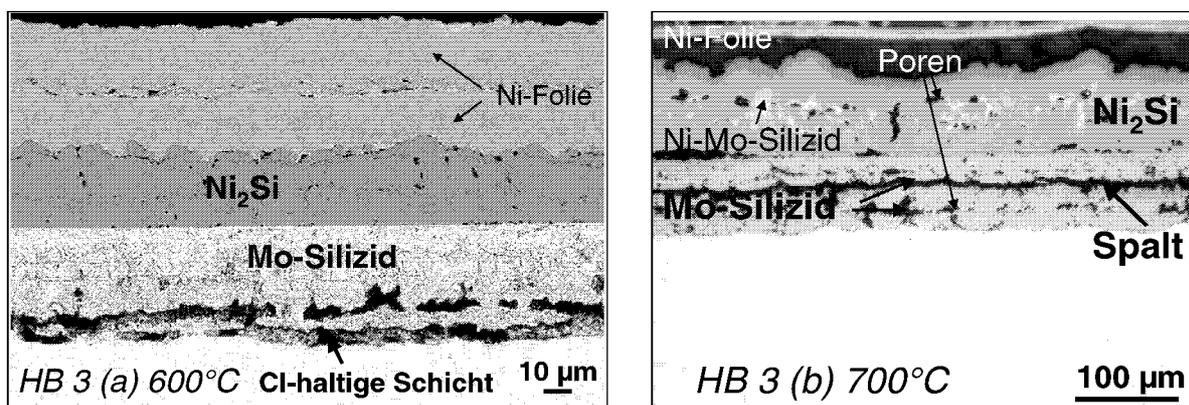


Abbildung 6.28: Metallographische Querschliffe von *Alloy B3* nach 400h Auslagerung bei (a) 600°C, (b) 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

Besonders hervorzuheben ist *Alloy 625*. Die Schichten auf diesem Werkstoff sind mit einer Dicke von 10 µm bei 600°C bzw. 50 µm bei 700°C im Vergleich zu denen auf beispielsweise

Alloy 800H, Alloy B3 und Alloy 617 ausgesprochen dünn und relativ gut haftend (Abbildung 6.29). Die Ni-Basislegierung Alloy 617 mit hohem Kobaltgehalt zeigt im Vergleich zu dieser Legierung wesentlich schlechtere Beständigkeit (Abbildung 6.24). Die äußere Silizidschicht weist große Inhomogenitäten auf und insbesondere bei höheren Temperaturen verschlechtert eine dicke innere Chloridschicht die Schichthaftung.

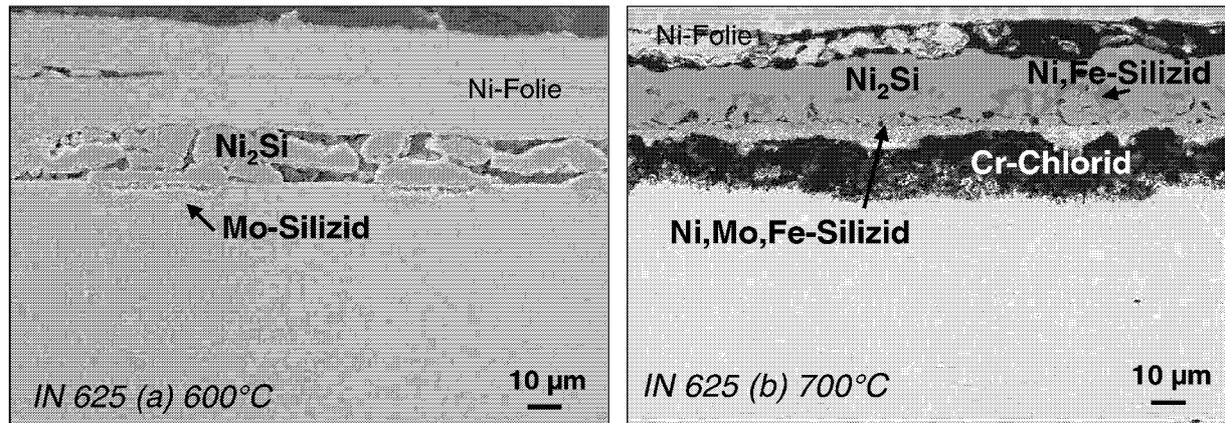


Abbildung 6.29: Metallographische Querschliffe von Alloy 625 nach 400h Auslagerung bei (a) 600°C, (b) 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

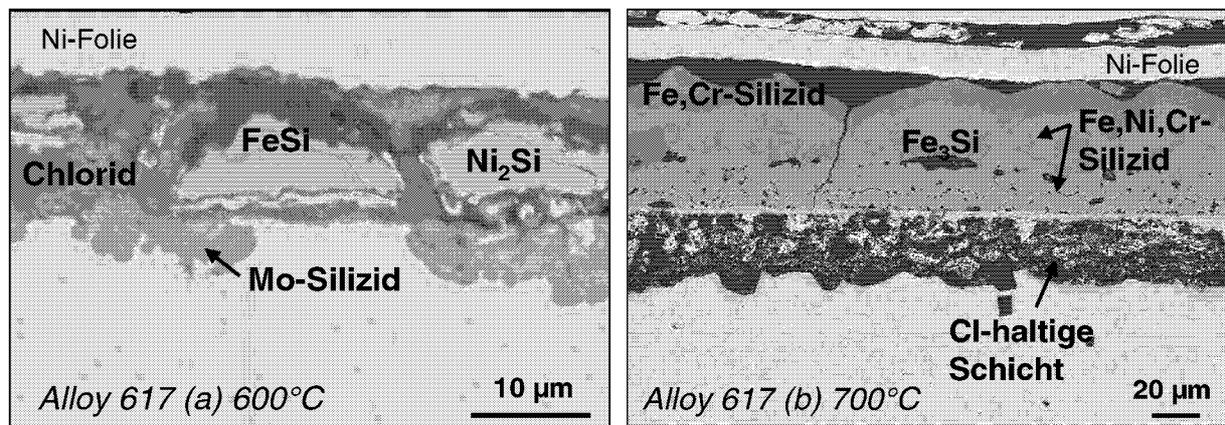


Abbildung 6.30: Metallographische Querschliffe von Alloy 617 nach 400h Auslagerung bei (a) 600°C, (b) 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

Um die Korrosionsmechanismen unter den experimentellen Bedingungen besser verstehen zu können, wurden neben Legierungen auch reine Metalle und Modellegierungen untersucht. Besonders ausgeprägt ist die korrosive Schädigung des C-Stahls (Abbildung 6.31), der wegen seines hohen Fe-Gehaltes von 99,53 Mass.-% in der Gruppe der Metalle aufgeführt wird. Neben der Bildung einer Fe-Silizidschicht tritt eine tiefgreifende innere Chlorkorrosion auf, die bei 700°C noch verstärkt wird (Abbildung 6.31b). Bei reinem Nickel sind die gravimetrischen Messungen gut korrelierbar mit dem Silizidschichtwachstum. Nach 400h Auslagerung bildete sich bei 600°C eine 270 µm dicke Ni-Silizidschicht (Abbildung 6.32a). Bei 700°C entstand eine etwa 500 µm dicke Schicht (Abbildung 6.32b). Wie bei Alloy B3 führte die verstärkte Porenbildung in der inneren Silizidschicht bei 700°C zur Bildung von Rissen und schließlich zum Schichtabplatzen.

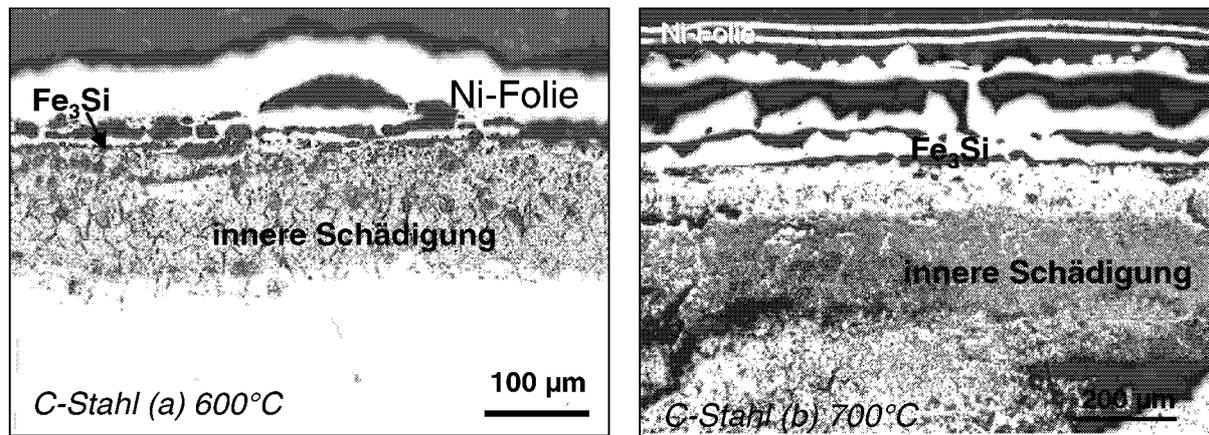


Abbildung 6.31: Metallographische Querschliffe von *C-Stahl* nach 400h Auslagerung bei (a) 600°C, (b) 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

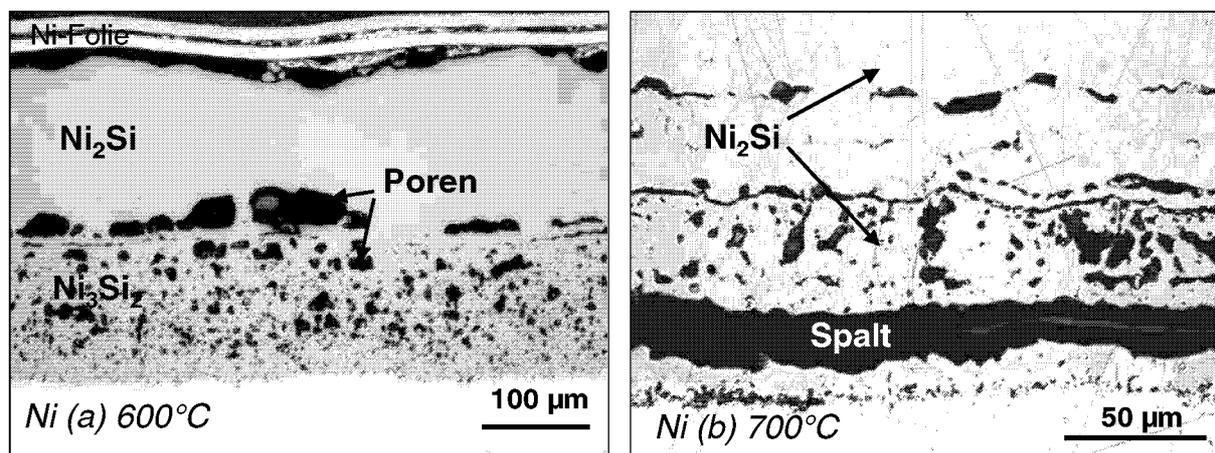


Abbildung 6.32: Metallographische Querschliffe von *Nickel* nach 400h Auslagerung bei (a) 600°C, (b) 700°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

Tu et al. (1997) untersuchten Ni-Cr-Ce-Legierungen in Chlorgas bei Temperaturen zwischen 400°C und 700°C. Mit steigender Temperatur stellten sie eine Zunahme der inneren Chlorierung und einen verstärkten Legierungsverbrauch durch abdampfende Chloride fest. Dieses Ergebnis kann für alle untersuchten Fe-Basiswerkstoffe bestätigt werden. Die starke Materialschädigung hat, insbesondere bei 700°C, zwei Hauptursachen. Zum einen führt u.a. der Chlorangriff zu innerer Porenbildung, da das Metall mit Chlor reagiert und flüchtige Metallchloride nach außen transportiert werden. Zum anderen findet durch die schnelle Diffusion von Chlor durch die Silizidschicht ins Metall interkristalline Chloridausfällung statt. Bei allen Werkstoffen ändert sich die Morphologie der Korrosionsschichten bei Erhöhung der Temperatur von 600°C auf 700°C. Die aufgeführten Beispiele (Abbildung 6.25 bis Abbildung 6.31) belegen, daß mit Temperaturerhöhung die Porosität der Silizidschichten zunimmt und sich die Schichthaftung durch verstärkte Bildung flüchtiger Fe- und Cr-Chloride verschlechtert. Abbildung 6.33a zeigt die äußere Silizidschicht auf Alloy B3 bestehend aus idiomorph ausgebildeten Fe-Silizidkristallen nach 400h Auslagerung bei 600°C. Diese

Silizidschicht wird von einer rissigen chlorhaltigen Schicht unterlagert (Abbildung 6.33b). Die Korrosionsmechanismen von Nickel werden in Kap. 6.7.1 genauer erläutert.

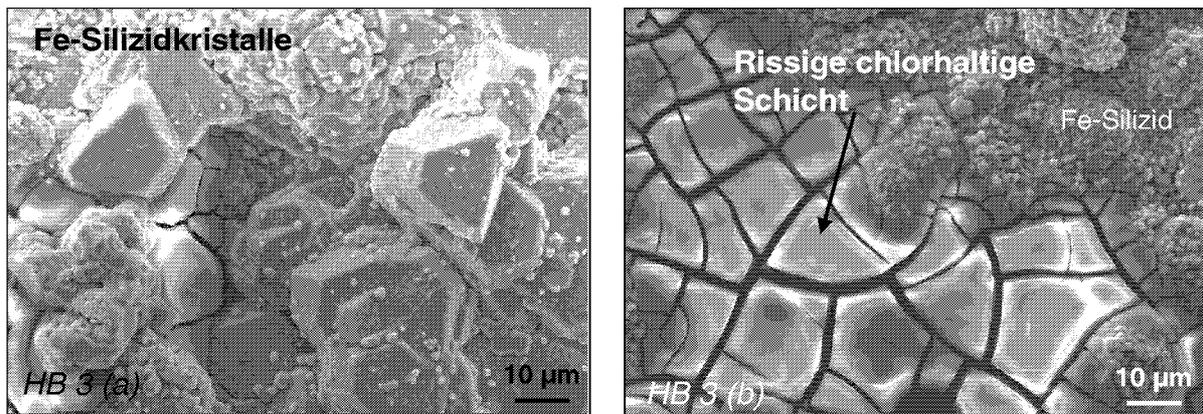


Abbildung 6.33: (a) Fe-Silizidkristalle und (b) rissige, chlorhaltige Schicht auf der Oberfläche von Alloy B3 nach 400h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I-II, Tabelle 5.2)

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen stimmen qualitativ mit den Berechnungen der zu erwartenden Korrosionsprodukte (Abbildung 6.16 bis Abbildung 6.19) überein. Es wurden abhängig von der Legierungszusammensetzung hauptsächlich die Silizide der Elemente Fe, Ni, Mo, Cr detektiert. Bei den Fe-Basiswerkstoffen und den Fe-Modellegierungen traten überwiegend die Eisensilizide  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$  und  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  auf, außerdem ein Ni-Silizid der Zusammensetzung „ $\text{M}_2\text{Si}$ “ (entspricht den Reflexen von  $\text{Ni}_2\text{Si}$  und  $\text{Co}_2\text{Si}$ ) beim hochlegierten Stahl Alloy 800H mit 32 Mass.-% Ni (Abbildung 6.34).

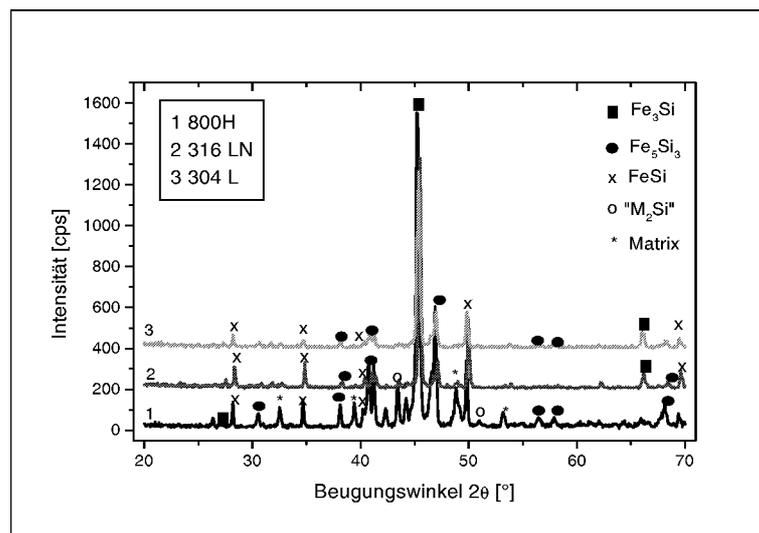


Abbildung 6.34: Röntgenbeugungsdiagramme der Fe-Basiswerkstoffe Alloy 800H, 316LN, 304L nach 400h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche I, Tabelle 5.2)

Beim Fe-Basiswerkstoff EAS-2Si und bei Fe20Cr wurde ein wasserhaltiges Cr-Chlorid nachgewiesen (Abbildung 6.35a). Dessen hygroskopische Eigenschaft wurde bereits

makroskopisch in Form minutenschneller Grünfärbung an Luft durch Bildung von Oxychloridtröpfchen auf der Probenoberfläche sichtbar (Abbildung 6.35b).

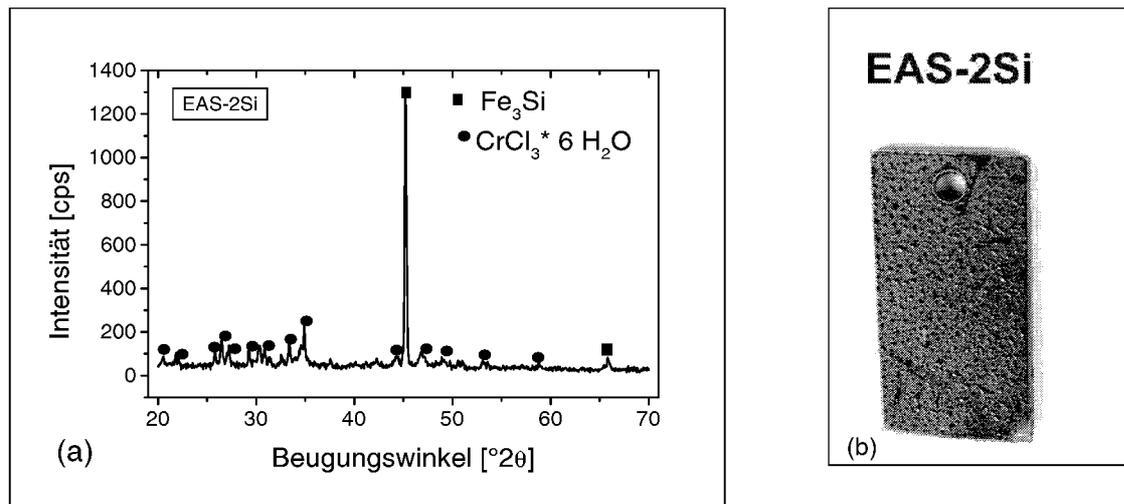


Abbildung 6.35: (a) Röntgenbeugungsdiagramm (wasserhaltiges Cr-Chlorid neben  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ) und (b) makroskopische Aufnahme des Fe-Basiswerkstoffes *EAS-2Si* mit wasserhaltigem Chlorid auf der Oberfläche nach 400h Auslagerung bei  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuch I, Tabelle 5.2)

Auch bei  $700^\circ\text{C}$  und 1 bar kann nach thermodynamischen Berechnungen festes Chromchlorid gebildet werden (Abbildung 6.36 und Tabelle 6.2). Zur Bildung von festem Fe-, Ni- und Mo-Chlorid reicht ein Chlorpartialdruck von  $10^{-14}$  bar im Testgas nicht aus (Tabelle 6.2). Verantwortlich für die hohe Porosität der Korrosionsschichten bei  $700^\circ\text{C}$  ist neben dem schnelleren Wachstum der Silizide im Vergleich zu  $600^\circ\text{C}$  ebenso der hohe Dampfdruck von  $\text{CrCl}_3(\text{g})$  von  $10^{-4}$  bar (Abbildung 6.36).

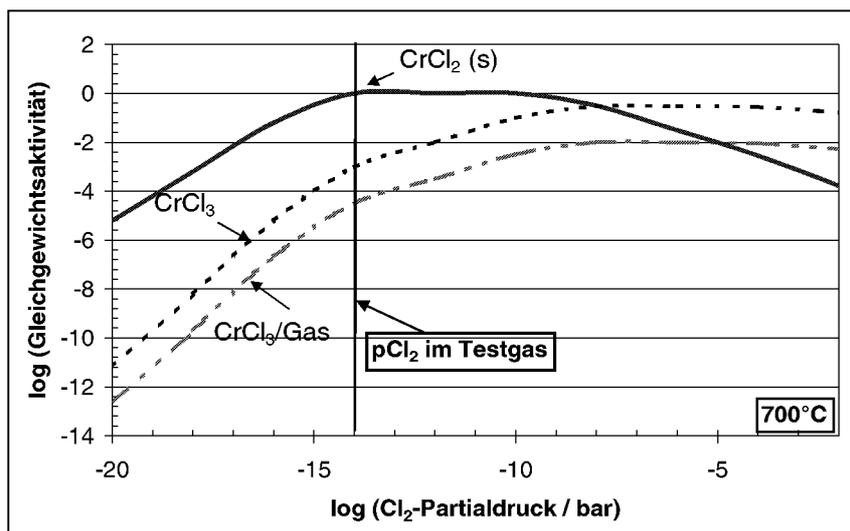


Abbildung 6.36: Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Spezies im System Cr-Cl als Funktion des  $\text{Cl}_2$ -Partialdruckes bei  $700^\circ\text{C}$  (Versuch II, Tabelle 5.2)

Tabelle 6.2: Zersetzungsdruck verschiedener Chloride bei 700°C und 1 bar (Versuch II, Tabelle 5.2)

Spezies	Zersetzungsdruck [bar]
FeCl <sub>2</sub>	~10 <sup>-12</sup>
CrCl <sub>2</sub>	~10 <sup>-14</sup>
NiCl <sub>2</sub>	~10 <sup>-8</sup>
MoCl <sub>3</sub>	~10 <sup>-8</sup>

Charakteristisch für die Korrosionsschicht auf den Ni-Basiswerkstoffen ist ein Ni-Silizid der Struktur „M<sub>2</sub>Si“, das der Phase Ni<sub>2</sub>Si entspricht (Abbildung 6.37). Ein Chrom(III)-Silizid konnte nach Auslagerung bei 600°C und 700°C bei den Werkstoffen Chrom, Alloy 625 und Alloy 59 nachgewiesen werden. Die Reflexe der Metallmatrix zeigen wegen der teilweise dünnen Silizidschicht, die bei 600°C entstanden war, relativ hohe Intensitäten. Zudem traten bei Alloy B3 FeSi und bei Werkstoffen wie Alloy 31 auch Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> auf.

Bei den Proben, die bei 700°C ausgelagert wurden, konnten aufgrund sehr dicker Silizidschichten keine Reflexe der Metallmatrix beobachtet werden. Der Phasenbestand der Korrosionsschichten auf den Ni-Basiswerkstoffen unterscheidet sich innerhalb der Werkstoffgruppe kaum. Die Reflexe der Ni-Silizide sind aufgrund des Einbaus von Cr, Fe und Mo im Vergleich zu denen des reinen Ni-Silizids verschoben. Deshalb lassen sich einige Peaks nicht eindeutig zuordnen. Durch Temperaturerhöhung von 600°C auf 700°C ändert sich der Phasenbestand nicht wesentlich. Der mittels Röntgenbeugung bestimmte Phasenbestand der Deckschichten auf allen untersuchten Werkstoffen ist im Anhang 9.2 aufgeführt.

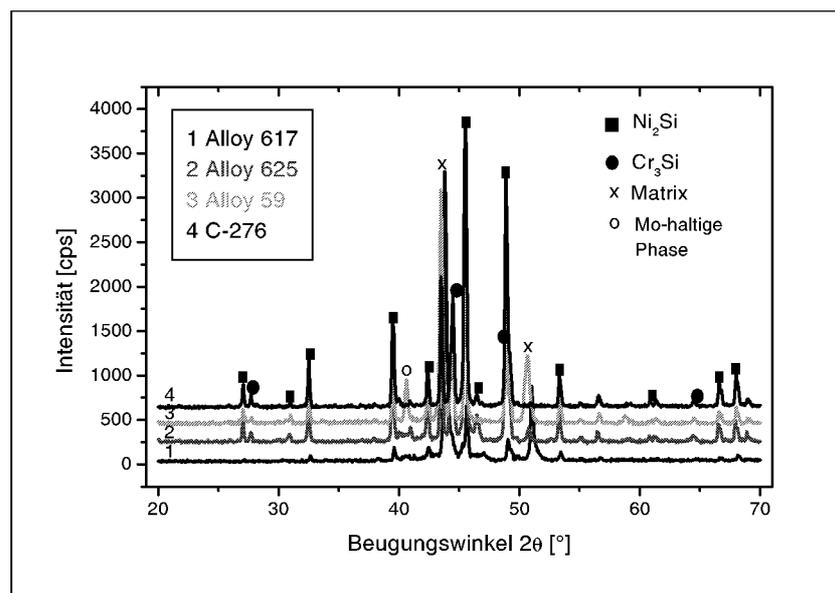


Abbildung 6.37: Röntgenbeugungsdiagramme der Ni-Basiswerkstoffe Alloy 617, Alloy 625, Alloy 59 und C-276 nach 400h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuch I, Tabelle 5.2)

Mit Erhöhung der Temperatur von 600°C auf 700°C ist ein deutlicher Anstieg der Korrosionsrate bei allen Werkstoffen festzustellen (Abbildung 6.22). Der hohe Dampfdruck der verschiedenen Metallchloride bei 700°C vermindert die Schichthaftung.

### 6.3 Einfluß der $\text{SiCl}_4$ - und $\text{H}_2$ - Konzentrationen auf die Korrosionsraten

Da die Korrosionsuntersuchungen in verdünnten Gasen mit Argon als Trägergas durchgeführt wurden, war es wichtig zu klären, welchen Einfluß Konzentrationsänderungen der im Testgas befindlichen Spezies auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe haben. Dies ist notwendig, um die bei den Laborversuchen beobachteten Korrosionsraten auf die Bedingungen realer Anlagen übertragen zu können. Dazu wurde die Absolutkonzentration des Siliziumtetrachlorids im Gas zwischen 5,2 und 16,7 Vol.-% variiert. Dies wurde sowohl durch Änderung der Gasdurchflußrate im Reaktionsrohr (Veränderung des  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnisses von 3:2 auf 2:1) als auch durch Änderung des Partialdruckes von  $\text{SiCl}_4$  im Sättiger mittels Temperaturvariation realisiert. Darüber hinaus wurde der Einfluß der  $\text{H}_2$ -Konzentration auf das Korrosionsverhalten untersucht, indem der Wasserstoffanteil im Gasstrom durch Argon ersetzt wurde.

Die Ergebnisse der Übersichtsversuche (Kap. 6.2) haben gezeigt, daß sich die Korrosionsmechanismen bei Ni- und Fe-Basiswerkstoffen gravierend unterscheiden. Für die nachfolgenden Versuche wurden daher typische Vertreter der einzelnen Werkstoffgruppen ausgewählt. Als Vertreter der Fe-Basislegierung wurde der austenitischen Stahl 304L untersucht, da dieser wesentlich geringere Korrosionsraten als beispielsweise C-Stahl aufweist. Aus der Palette der Ni-Basislegierungen wurde Alloy 625 als beispielhafte Legierung ausgewählt. Als dritte Legierung wurde Alloy 800H untersucht. Dieser hochlegierte Stahl liegt im Hinblick auf Zusammensetzung und Korrosionsverhalten zwischen 304L und Alloy 625. Die Werkstoffe wurden für 100h bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar Gesamtdruck unter Variation von  $c_{\text{SiCl}_4}$  und  $c_{\text{H}_2}$  ausgelagert (Versuche III und IV, Tabelle 5.2).

Ein Vergleich der gemessenen Massenänderungen und der Dicken der Korrosionsschichten ergab lediglich einen geringen Einfluß der Konzentrationen von  $\text{SiCl}_4$  auf das Korrosionsverhalten (Abbildung 6.38). Bei der hohen  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration von 16,7 Vol.-% sind bei Alloy 625 und Alloy 800H geringere Massenzunahmen als bei niedriger  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration zu beobachten. Die Ursache dafür ist die stärkere Verdampfung flüchtiger Cr-Chloride bedingt durch den höheren Chlorpartialdruck. Die Fe-Basislegierung 304L zeigt mit steigender  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration eine Verringerung der Massenzunahme. Die starke Fe-Chloridverdampfung bei diesem Werkstoff wird durch gleichzeitig hohe Wachstumsraten von Fe-Silizid „kompensiert“.

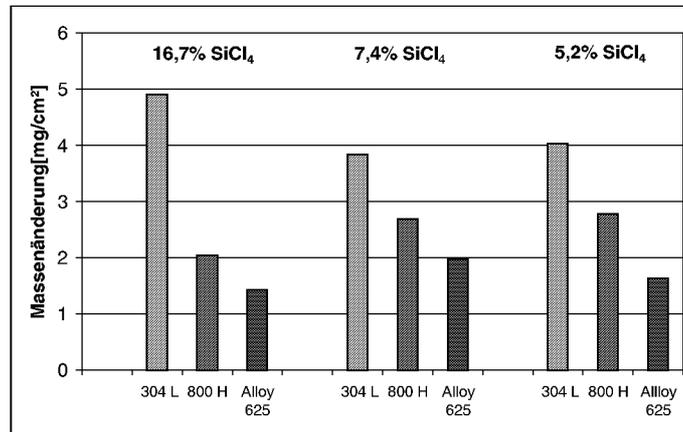


Abbildung 6.38: Massenänderung der verschiedenen Legierungen nach 100h Auslagerung bei 600°C im Testgas mit unterschiedlichen SiCl<sub>4</sub>-Konzentrationen von 5,2 bis 16,7 Vol.-% bei einem Gesamtdruck von 1 bar (Versuche IV, Tabelle 5.2)

Die Schichtdicke nimmt mit abnehmendem Ni-Gehalt im Werkstoff zu (Abbildung 6.39), d.h. der austenitische Stahl 304L hat im Vergleich zu Alloy 800H und Alloy 625 bei allen SiCl<sub>4</sub>-Konzentrationen im Gas die größten Schichtdicken. Eine Erhöhung der SiCl<sub>4</sub>-Konzentration bewirkt bei den untersuchten Werkstoffen eine geringe Zunahme der Schichtdicke (Abbildung 6.39).

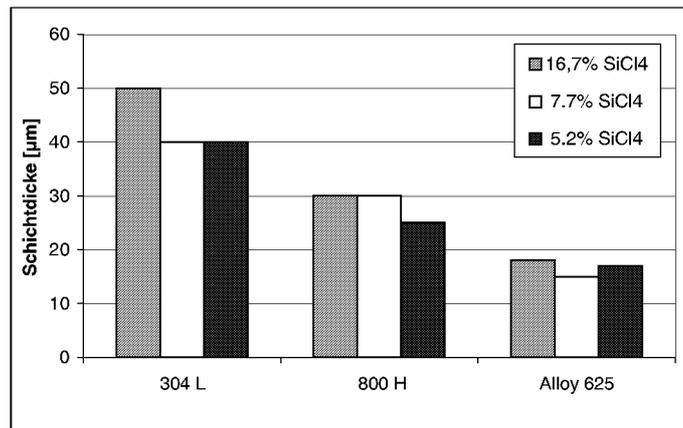


Abbildung 6.39: Schichtdicken der verschiedenen Legierungen nach 100h Auslagerung bei 600°C im Testgas mit unterschiedlichen SiCl<sub>4</sub>-Konzentrationen von 5,2 bis 16,7 Vol.-% bei einem Gesamtdruck von 1 bar (Versuche IV, Tabelle 5.2)

Obwohl eine Erhöhung des SiCl<sub>4</sub>-Gehaltes im Gas von 5,2 auf 16,7 Vol.-% die Cl<sub>2</sub>- und Si-Aktivitäten nur geringfügig ändert (Abbildung 6.40) und damit keine Verschiebung der relativen Phasenstabilität zu erwarten wäre, konnten bei 16,7 Vol.-% SiCl<sub>4</sub> im Testgas andere Phasen in den Korrosionsschichten von Alloy 800H und Alloy 625 gefunden werden als bei 5,2 Vol.-% SiCl<sub>4</sub>. Auf 304L und Alloy 800H bildeten sich bei allen untersuchten SiCl<sub>4</sub>-Konzentrationen die Fe-Silizide FeSi und Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Bei Alloy 800H verursachte die Erhöhung der SiCl<sub>4</sub>-Konzentration auf 16,7 Vol.-% die zusätzliche Bildung von Cr-Silizid, neben Fe<sub>3</sub>Si und einem Ni-Mischsilizid. Auf Alloy 625 entstanden bei hoher SiCl<sub>4</sub>-Konzentration Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>Si und ein Mo-Ni-Mischsilizid im Gegensatz zu Ni<sub>2</sub>Si bei 7,7 Vol.-% SiCl<sub>4</sub> im Gas (Phasen der Korrosionsschichten im Anhang 9.3).

Abbildung 6.40 zeigt die Gleichgewichtspartialdrücke von Chlor(g) und Silizium(g) für 5,2 und 16,7 Vol.-%  $\text{SiCl}_4$  im Testgas als Funktion der Temperatur. Die Konzentrationsänderung von  $\text{SiCl}_4$  beeinflusst die Partialdrücke von  $\text{pCl}_2(\text{g})$  und  $\text{pSi}(\text{g})$  kaum.

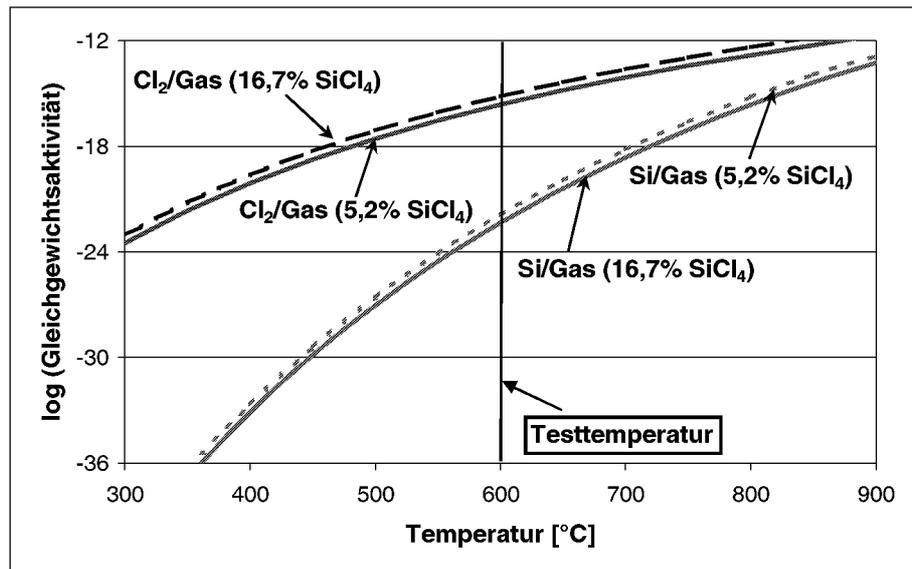


Abbildung 6.40: Gleichgewichtspartialdrücke von  $\text{Cl}_2(\text{g})$ - und  $\text{pSi}(\text{g})$  im Testgas als Funktion der Temperatur bei einem Gesamtdruck von 1 bar und verschiedenen  $\text{SiCl}_4$ -Konzentrationen (Versuche IV, Tabelle 5.2)

Ein hoher  $\text{SiCl}_4$ -Anteil im Gas von 16,7 Vol.-% hat bezüglich des Schichtaufbaus und der Schichtdicke nur geringe Änderungen im Vergleich zu den Versuchen mit 5,2 und 7,7 Vol.-%  $\text{SiCl}_4$  zur Folge. Betrachtet man die Korrosionsschichten von 304L, Alloy 800H und Alloy 625 nach einer Auslagerung von 100h, so ist bei allen  $\text{SiCl}_4$ -Gehalten ein lagiger Schichtaufbau, bestehend aus einer inneren Chromchloridschicht (besonders ausgeprägt bei 304L) und einer porösen, äußeren Silizidschicht erkennbar. Während es sich bei 304L ausschließlich um Fe-Silizide handelt, liegt bei Alloy 800H bei hoher  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration im Gas eine inhomogene Schicht verschiedener Fe- und Ni-(Misch-)Silizide sowie feinverteiltes Chromsilizid vor.

Die Ni-Basislegierung Alloy 625 zeigt unabhängig von der  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration eine relativ homogen aufgebaute äußere Ni-Silizidschicht, ein dünnes Ni-Cr-Mischsilizidband und die für molybdänhaltige Werkstoffe typische Mo-Cr-Cl-Anreicherung an der Grenzfläche Legierung/Korrosionsschicht (Abbildung 6.41a-c). Es ist festzustellen, daß ein Anstieg der  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration im Gas auf 16,7 Vol.-% eine geringe Zunahme von  $\text{pCl}_2(\text{g})$  bewirkt (Abbildung 6.40), worauf alle Werkstoffe mit zunehmender Chloridverdampfung reagieren. Daraus resultiert bei hoher  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration eine erhöhte Porosität der Silizidschicht und Verschlechterung der Schichthftung, wie am Beispiel von Alloy 625 erkennbar ist (Abbildung 6.41c).

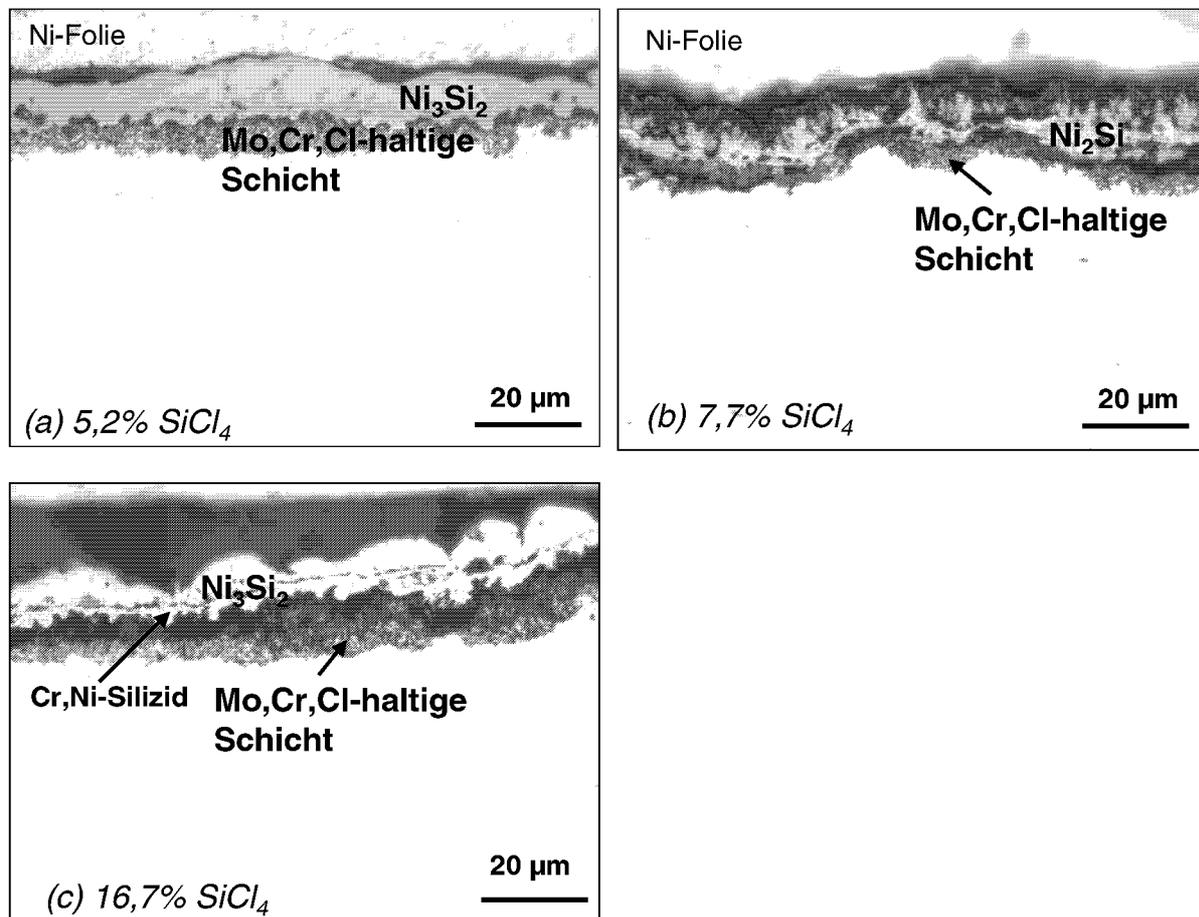


Abbildung 6.41: Metallographische Querschliffe von *Alloy 625* nach 100h Auslagerung bei 600°C im Testgas mit unterschiedlichen  $\text{SiCl}_4$ -Konzentrationen von (a) 5,2 Vol.-%, (b) 7,7 Vol.-%, (c) 16,7 Vol.-%) und einem Gesamtdruck von 1 bar (Versuche IV, Tabelle 5.2)

Die Variation der  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration zwischen 5,2 und 16,7 Vol.-% hat nur einen geringen Einfluß auf  $p\text{Cl}_2(\text{g})$  und  $p\text{Si}(\text{g})$  (Abbildung 6.40) und somit treten kaum Änderungen im Korrosionsverhalten auf. Ist kein Wasserstoff im Testgas vorhanden, hat dies jedoch einen großen Effekt auf die Aktivitäten von Chlor und Silizium (Abbildung 6.42). Es tritt bei 600°C ein Anstieg des Chlorpartialdruckes von  $10^{-16}$  auf  $10^{-11}$  bar im Gas ohne Wasserstoff und gleichzeitig eine Verringerung des  $\text{Si}(\text{g})$ -Partialdruckes von  $10^{-22}$  auf  $10^{-30}$  bar auf. Zur Klärung, ob diese Änderungen der Versuchsparameter das Korrosionsverhalten der Werkstoffe beeinflussen, wurde ein Versuch mit einem  $\text{SiCl}_4$ -Anteil von 5,2 Vol.-% jedoch ohne Wasserstoff im Gas durchgeführt. Auf diese Weise kann also geprüft werden, ob das Korrosionsverhalten maßgeblich vom Partialdruck der Si/Cl-haltigen Spezies im Testgas ( $\text{SiCl}_4$ ) bestimmt wird oder von den Partialdrücken von  $\text{Cl}_2$  und/oder  $\text{Si}(\text{g})$ .

Die Massenänderungen nach Auslagerung in der  $\text{H}_2$ -freien Atmosphäre waren für alle drei Werkstoffe signifikant geringer als die Werte in den  $\text{H}_2$ -haltigen Gasen (Abbildung 6.43).

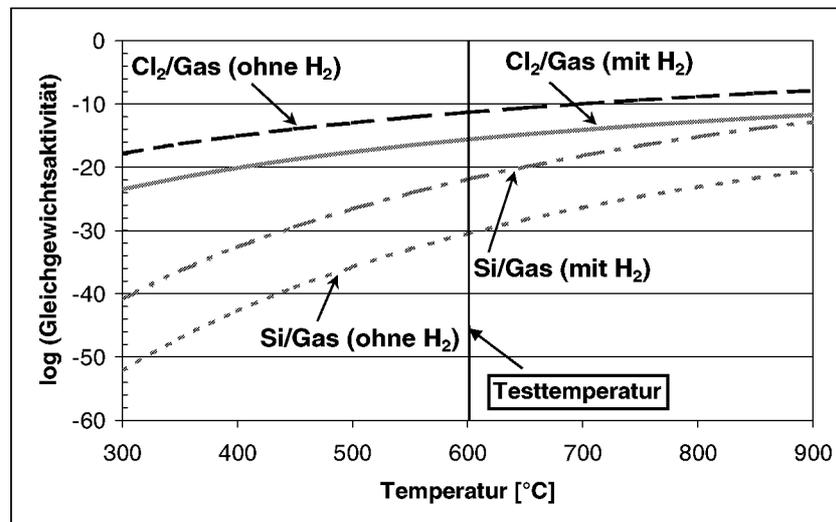


Abbildung 6.42: Gleichgewichtszusammensetzung ( $\text{Cl}_2(\text{g})$ - und  $\text{Si}(\text{g})$ -Partialdrücke) in Abhängigkeit von der Temperatur im Testgas mit  $\text{H}_2$  und ohne  $\text{H}_2$  bei einem Gesamtdruck von 1 bar (Versuche III, IV, Tabelle 5.2)

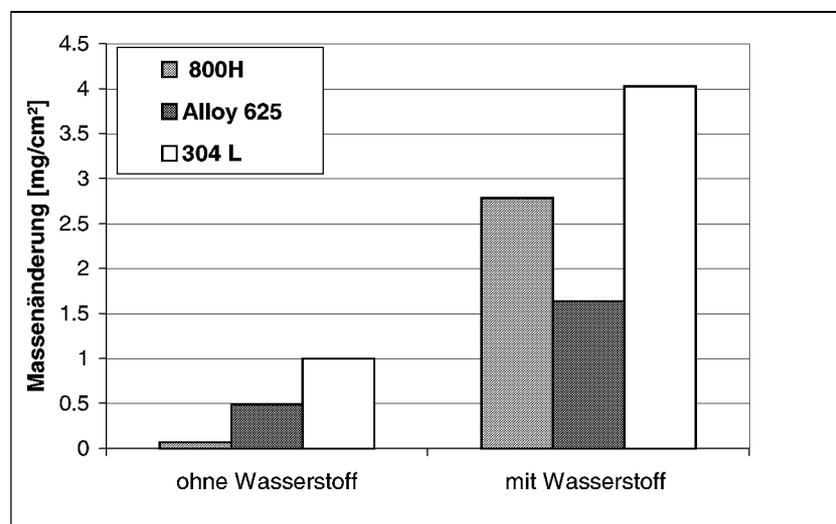


Abbildung 6.43: Massenänderung nach 100h Auslagerung im Testgas mit und ohne  $\text{H}_2$ -Zusatz bei einer  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration von 5,2 % im Gas bei  $600^\circ\text{C}$  und einem Gesamtdruck von 1 bar (Versuche III-IV, Tabelle 5.2)

Festes Cr-Chlorid an der Grenzfläche Legierung/Silizid trat bei allen Proben auf, die im Testgas mit Wasserstoff ausgelagert wurden. Die Hauptphase in den Korrosionsschichten auf 304L ist  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Bei Alloy 625 und Alloy 800H sind im Gas ohne  $\text{H}_2$  aufgrund einer dünnen Korrosionsschicht noch Matrixreflexe und sehr schwach Ni-Silizid bzw. Ni-Mischsilizid detektierbar. Bei Alloy 625 wurde zusätzlich Mo-Silizid nachgewiesen. Im Anhang sind die Phasenbestände der Deckschichten für alle untersuchten  $\text{SiCl}_4$ -Konzentrationen sowie die Phasen in den Korrosionsschichten nach Auslagerung im Gas ohne Wasserstoff aufgelistet (Anhang 9.3).

Die treibende Kraft für die Bildung stabiler Metallsilizide ist im Gas ohne Wasserstoff wegen der geringen Siliziumaktivität von  $p_{\text{Si}}(\text{g}) = 10^{-30}$  bar geringer als im Gas mit  $\text{H}_2$ -Zusatz mit  $p_{\text{Si}}(\text{g}) = 10^{-22}$  bar. Ohne Wasserstoff im Testgas verringert sich die Schichtdicke von Fe-

Silizid bei 304L im Vergleich zur Auslagerung im Testgas mit  $H_2$  (Abbildung 6.44). Im Gas ohne  $H_2$  bildete sich eine dicke, innere Chromchloridschicht und die Porosität der Silizidschicht nimmt zu (vgl. Abbildung 6.44 a+b).

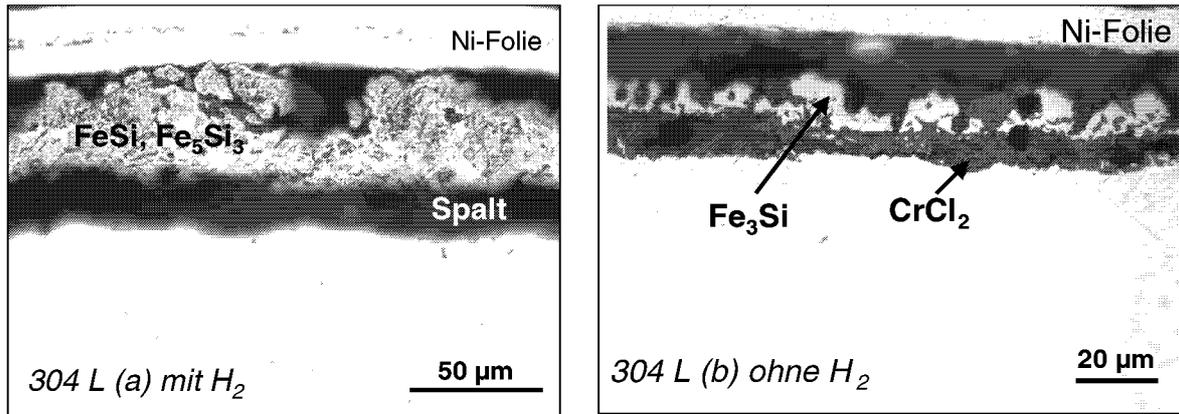


Abbildung 6.44: Metallographische Querschliffe von 304L nach 100h Auslagerung bei 600°C im Testgas mit  $c(SiCl_4) = 5,2$  Vol.-%, (a) mit  $H_2$ , (b) ohne  $H_2$  und einem Gesamtdruck von 1 bar (Versuche III, IV, Tabelle 5.2)

Abbildung 6.45 zeigt die Korrosionsschichten auf Alloy 800H nach 100h Auslagerung im Testgas mit und ohne Wasserstoff. Während sich unter Zugabe von Wasserstoff eine dicke Silizidschicht aus Fe-Siliziden unterlagert von Chromchlorid gebildet hatte (Abbildung 6.44a), entstand auf der Probe, die im Gas ohne Wasserstoff ausgelagert wurde, eine dünne poröse Ni-Mischsilizidschicht und eine innere Cr-Chloridschicht (Abbildung 6.44b).

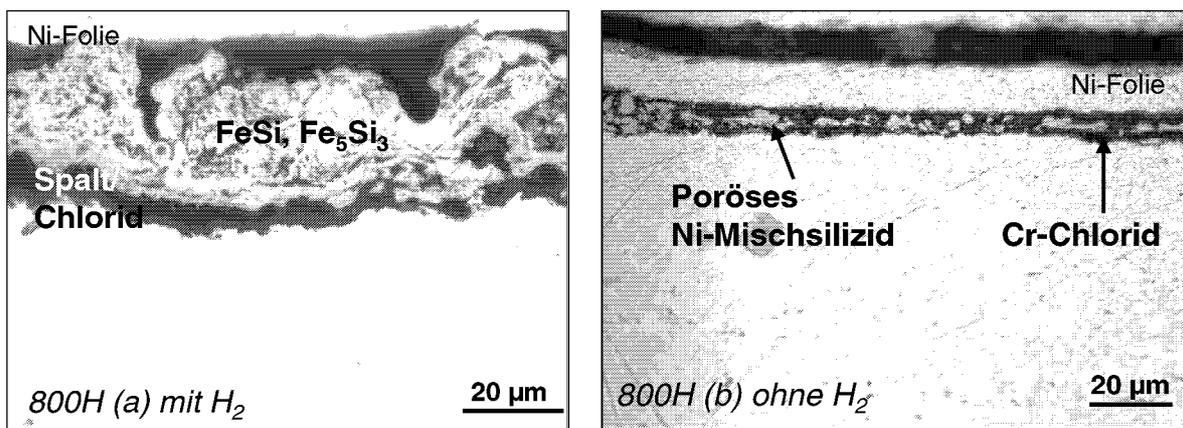


Abbildung 6.45: Metallographische Querschliffe von Alloy 800H nach 100h Auslagerung bei 600°C im Testgas mit  $c(SiCl_4) = 5,2$  Vol.-%, (a) mit  $H_2$ , (b) ohne  $H_2$  und einem Gesamtdruck von 1 bar (Versuche III, IV, Tabelle 5.2)

Noch deutlicher wird der Einfluß von Wasserstoff in der Atmosphäre beim Ni-Basiswerkstoff Alloy 625 (Abbildung 6.46). Nach Auslagerung dieses Werkstoffes in wasserstoffhaltiger Atmosphäre hatte sich eine dünne, homogene, festhaftende äußere  $Ni_2Si$ -Schicht auf einer an Mo-angereicherten Zone an der Phasengrenze Legierung/Silizid gebildet (Abbildung 6.45a).

NiSi bildet sich bei 600°C bei  $p_{\text{Si}}(\text{g})=10^{-24}$  bar (Abbildung 6.45). Im Testgas ohne Wasserstoff beträgt  $p_{\text{Si}}(\text{g})=10^{-30}$  bar. Das bedeutet, daß Ni-Silizid im Testgas ohne Wasserstoff nicht stabil ist und man sich unter Annahme des thermodynamischen Gleichgewichtes im Stabilitätsfeld von Nickel befindet (Tabelle 6.3). Wie in Abbildung 6.48 ersichtlich ist, hat Ni-Chlorid im Gas ohne  $\text{H}_2$  jedoch einen relativ hohen Dampfdruck von  $10^{-5}$  bar. Daher konnte unter diesen Bedingungen nur eine sehr dünne äußerst poröse und schlecht haftende Mischsilizidschicht entstehen (Abbildung 6.46b). Abbildung 6.47 zeigt, daß die Bildung von festem Chromchlorid im Testgas ohne Wasserstoff möglich ist.

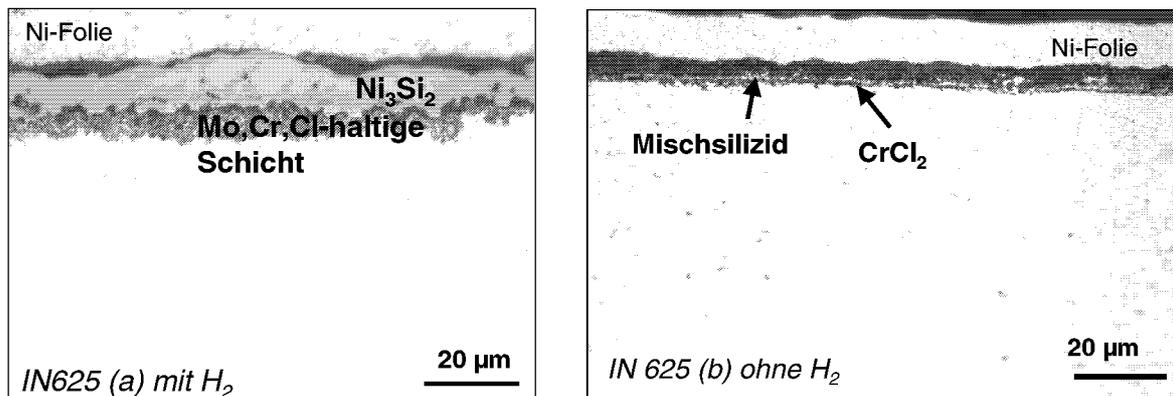


Abbildung 6.46: Metallographische Querschliffe von Alloy 625 nach 100h Auslagerung bei 600°C und  $c(\text{SiCl}_4) = 5,2$  Vol.-% im Testgas, (a) mit  $\text{H}_2$ -Zusatz, (b) ohne  $\text{H}_2$  (Versuche III, IV, Tabelle 5.2)

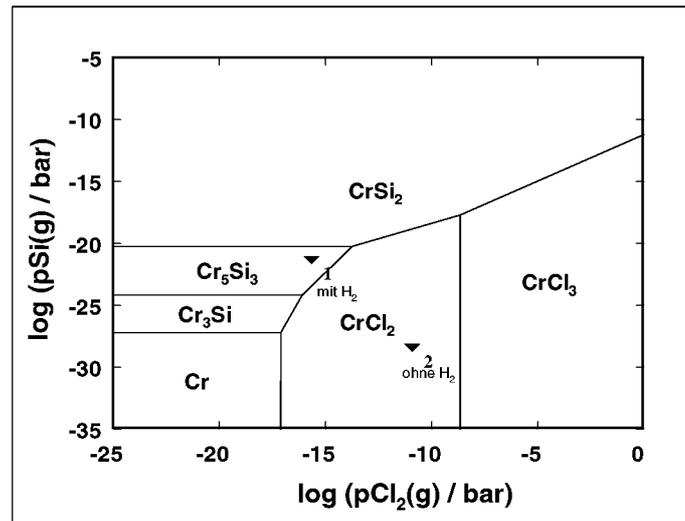


Abbildung 6.47: Stabilitätsdiagramm Cr-Cl-Si bei 600°C (Gleichgewichtswerte für das Testgas bei:  $x_1$  – mit  $\text{H}_2$ ,  $x_2$  – ohne  $\text{H}_2$ ) und 1 bar Gesamtdruck (Versuche I, IV, V, VII-IX, Tabelle 5.2)

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das Korrosionsverhalten der drei untersuchten Werkstoffe maßgeblich von der Anwesenheit von Wasserstoff in der Testgasatmosphäre abhängt. Die Ursache dafür ist eine signifikante Änderung der Aktivitäten von Chlor und Silizium im Testgas. Ein Anstieg des Chlorpartialdrucks von  $p_{\text{Cl}_2}(\text{g}) = 10^{-16}$  bar im Gas mit  $\text{H}_2$  auf  $p_{\text{Cl}_2}(\text{g}) = 10^{-11}$  bar im Gas ohne Wasserstoff und gleichzeitig auftretende geringere  $\text{Si}(\text{g})$ -Partialdrücke von  $p_{\text{Si}}(\text{g}) = 10^{-30}$  bar im Vergleich zu  $p_{\text{Si}}(\text{g}) = 10^{-22}$  bar haben im System

Fe-Cl-Si bzw. Cr-Cl-Si eine Verschiebung vom Stabilitätsfeld der Silizide in Richtung des Stabilitätsfeldes von festem Cr- und Fe-Chlorid zur Folge (Abbildung 6.47).

In Tabelle 6.3 sind die stabilen Phasen der Elemente Fe, Cr, Mo und Ni im Testgas mit und ohne Wasserstoff aufgelistet. Bei Vorhandensein von Wasserstoff sind immer die Metallsilizide stabil. Von besonderer Bedeutung für das Korrosionsverhalten der Ni-Cr-Basiswerkstoffe im Testgas ohne Wasserstoff ist die Tatsache, daß in dieser Atmosphäre Nickel und Molybdän stabil sind. Somit kann keine schützende Silizidschicht gebildet werden, da hauptsächlich festes bzw. flüssiges Chromchlorid entsteht und starke Abdampfung flüchtiger Chloride stattfindet.

Tabelle 6.3: Stabile Phasen der Elemente Fe, Cr, Mo, Ni im Testgas bei 600°C und  $c(\text{SiCl}_4) = 5,2$  Vol.-% mit und ohne  $\text{H}_2$ -Zusatz (Berechnungen siehe Kap. 6.1, Abbildung 6.15 bis Abbildung 6.18 analog zu den Gaszusammensetzungen  $x_1$  und  $x_2$  in Abbildung 6.47)

Element	Stabile Phase im Testgas	
	ohne $\text{H}_2$	mit $\text{H}_2$
Fe	$\text{FeCl}_2$	$\text{Fe}_3\text{Si}$
Cr	$\text{CrCl}_2$	$\text{Cr}_5\text{Si}_3$
Mo	Mo	$\text{Mo}_5\text{Si}_3$
Ni	Ni	$\text{NiSi}$

Abbildung 6.48 zeigt, daß im Vergleich zum Gas mit Wasserstoff die Partialdrücke der gasförmigen Chloride mit den höchsten Dampfdrücken im Testgas ohne Wasserstoff deutlich ansteigen. Die Dampfdrücke von  $\text{CrCl}_3(\text{g})$  und  $\text{FeCl}_2(\text{g})$  steigen von  $10^{-6}$  bar bzw.  $10^{-5}$  bar (mit  $\text{H}_2$ -Zusatz im Testgas) auf  $10^{-3}$  bar (ohne  $\text{H}_2$ -Zusatz im Testgas) an. Diese hohen Dampfdrücke von  $\text{FeCl}_2(\text{g})$ ,  $\text{CrCl}_3(\text{g})$  und  $\text{NiCl}_2(\text{g})$  können zusätzlich eine Zerstörung der Silizidschicht bewirken.

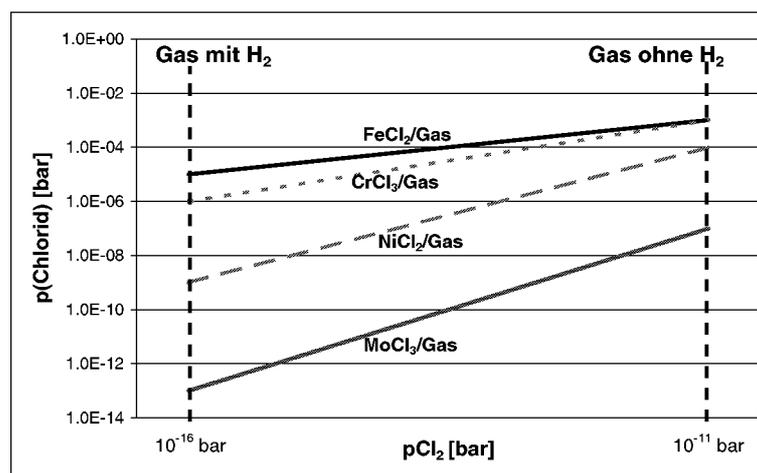


Abbildung 6.48: Partialdrücke der Chloride mit den höchsten Dampfdrücken im Testgas mit  $c(\text{SiCl}_4) = 5,2$  Vol.-% mit und ohne Wasserstoff bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche III, IV, Tabelle 5.2)

## 6.4 Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf die Korrosionsraten

Durch die Variation der Gasdurchflußraten im Rezipienten sollte untersucht werden, inwieweit die Strömungsrate Auswirkungen auf das Wachstum der Silizidschichten hat. Dabei galt es zu klären, ob die Kinetik der Abdampfung flüchtiger Chloride durch die Erhöhung des Gasdurchflusses beeinflusst wird. Für diese Untersuchungen wurden, aus Gründen wie in Kap. 6.3 beschrieben, die Werkstoffe 304L, Alloy 800H und Alloy 625 ausgewählt. Proben dieser Werkstoffe wurden für 100h bei einem Gesamtdruck von 1 bar und einer Temperatur von 600°C im Testgas mit 5,2 Vol.-%  $\text{SiCl}_4$  und 3,5 Vol.-%  $\text{H}_2$  ausgelagert. Es wurden jeweils Gasdurchflüsse von 2,8 l/h, 5,7 l/h und 11,5 l/h eingestellt (Versuche V, Tabelle 5.2).

Die gravimetrischen Untersuchungen zeigen, daß eine Änderung der Durchflußrate im genannten Bereich keinen wesentlichen Einfluß auf die Massenänderung hat (Abbildung 6.49). Vergleicht man die Schichtdicken der Proben nach Auslagerung, so ist bei Alloy 625 und Alloy 800H ebenfalls keine signifikante Beeinflussung der Schichtmorphologie durch die Gasströmungsrate erkennbar (Abbildung 6.50). Im Gas mit der höchsten Durchflußrate von 11,5 l/h ist jedoch bei 304L im Gegensatz zu den Versuchen mit 2,8 l/h und 5,7 l/h eine tiefe innere Chlorkorrosion zu beobachten (Abbildung 6.52).

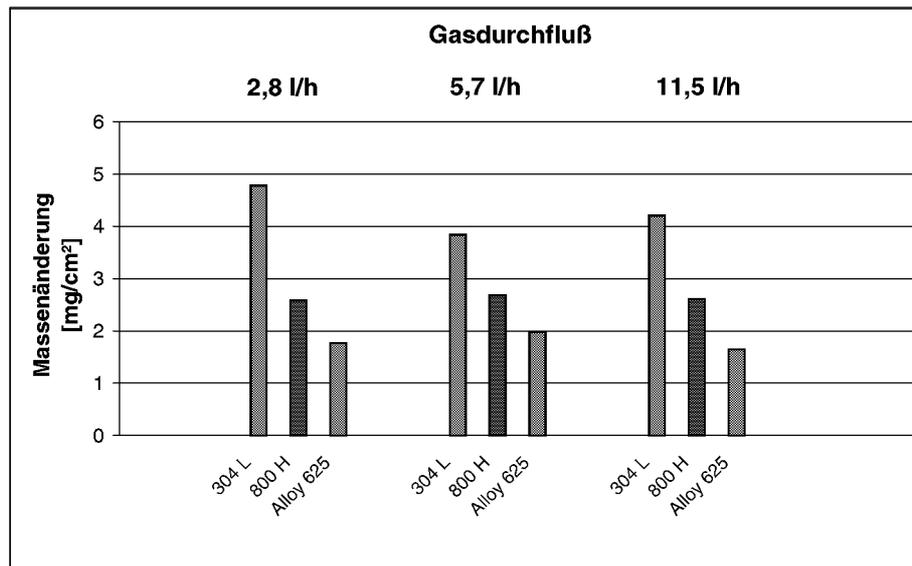


Abbildung 6.49: Massenänderung verschiedener Werkstoffe nach 100h Auslagerung im Testgas mit unterschiedlichen Gasdurchflüssen bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche V, Tabelle 5.2)

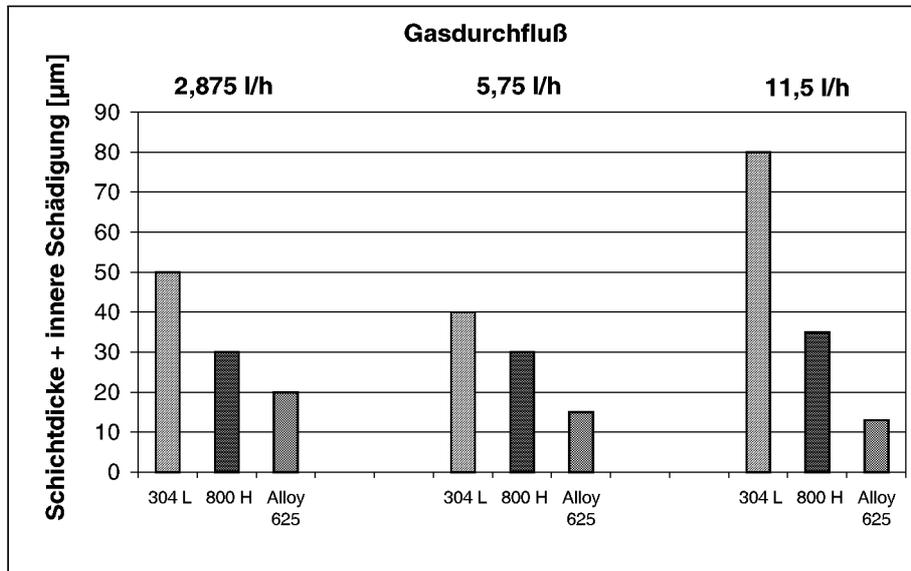


Abbildung 6.50: Dicke der Korrosionsschichten und Tiefe der inneren Schädigung verschiedener Werkstoffe nach 100h Auslagerung im Testgas mit unterschiedlichen Gasdurchflüssen bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche V, Tabelle 5.2)

Der Phasenbestand der Korrosionsschichten wird nur geringfügig von den Gasdurchflußraten beeinflusst. Die röntgenographische Untersuchung von 304L ergab, daß bei einem Gasdurchsatz von 11,5 l/h Chromsilizid schwach detektiert werden konnte. Ansonsten konnten bei allen Gasdurchsätzen immer die beiden Fe-Silizide FeSi und Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> nachgewiesen werden (Abbildung 6.51) (Phasen der Korrosionsschichten aller Werkstoffe sind im Anhang 9.4 aufgeführt).

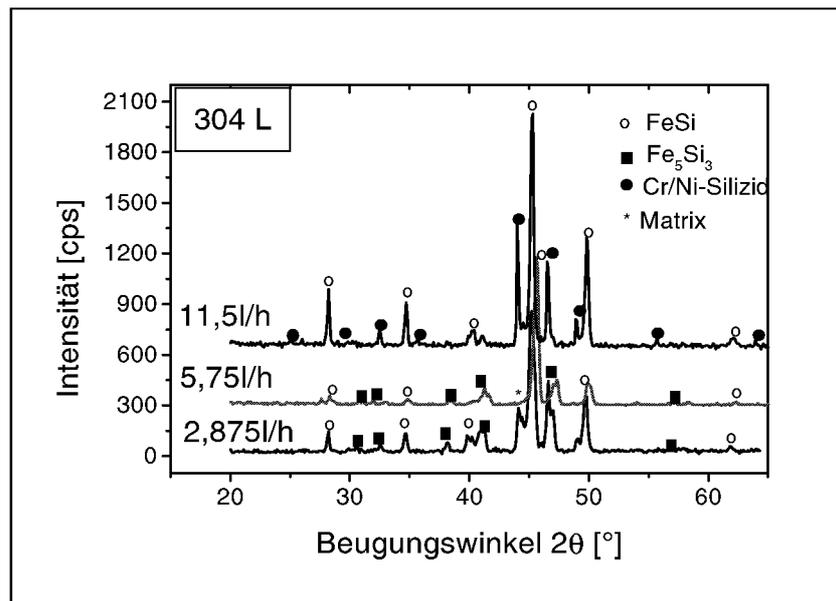


Abbildung 6.51: Röntgenbeugungsdiagramme von 304L nach 100h Auslagerung im Testgas mit verschiedenen Gasdurchflüssen bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche V, Tabelle 5.2)

In Abbildung 6.52 sind die Korrosionsschichten des austenitischen Stahls 304L bestehend aus verschiedenen Fe-Siliziden bei 2,8 l/h und 5,7 l/h und zusätzlich Cr-Silizid bei 11,5 l/h sowie einer inneren chlorhaltigen Schicht zu sehen. Nach Erhöhung des Gasdurchflusses auf 11,5 l/h nahm zwar die Dicke der Korrosionsschicht nicht deutlich zu, jedoch fand eine tiefgreifende (bis 40  $\mu\text{m}$ ) innere Schädigung des Werkstoffes durch fortschreitende Chlorkorrosion statt (Abbildung 6.52c,d). FRUEHAN (1972) untersuchte die Wechselwirkung zwischen  $\text{Cl}_2$  und Fe in  $\text{Cl}_2$ -He-Gas bei Temperaturen zwischen 612°C und 720°C und verschiedenen Gasströmen. Er stellte mit zunehmender Gasgeschwindigkeit für Eisen höhere Chlorierungsraten fest. Da bei niedriglegierten Stählen die Bildung von Fe-Chloriden und der Abtransport der flüchtigen Spezies eine große Rolle spielt, bedeutet dies für 304L, daß der hohe Gasstrom die Bildung von Fe-Chloriden beschleunigt und somit im Vergleich zu niedrigen Gasströmen zu höheren Korrosionsraten mit tiefer innerer Schädigung führt.

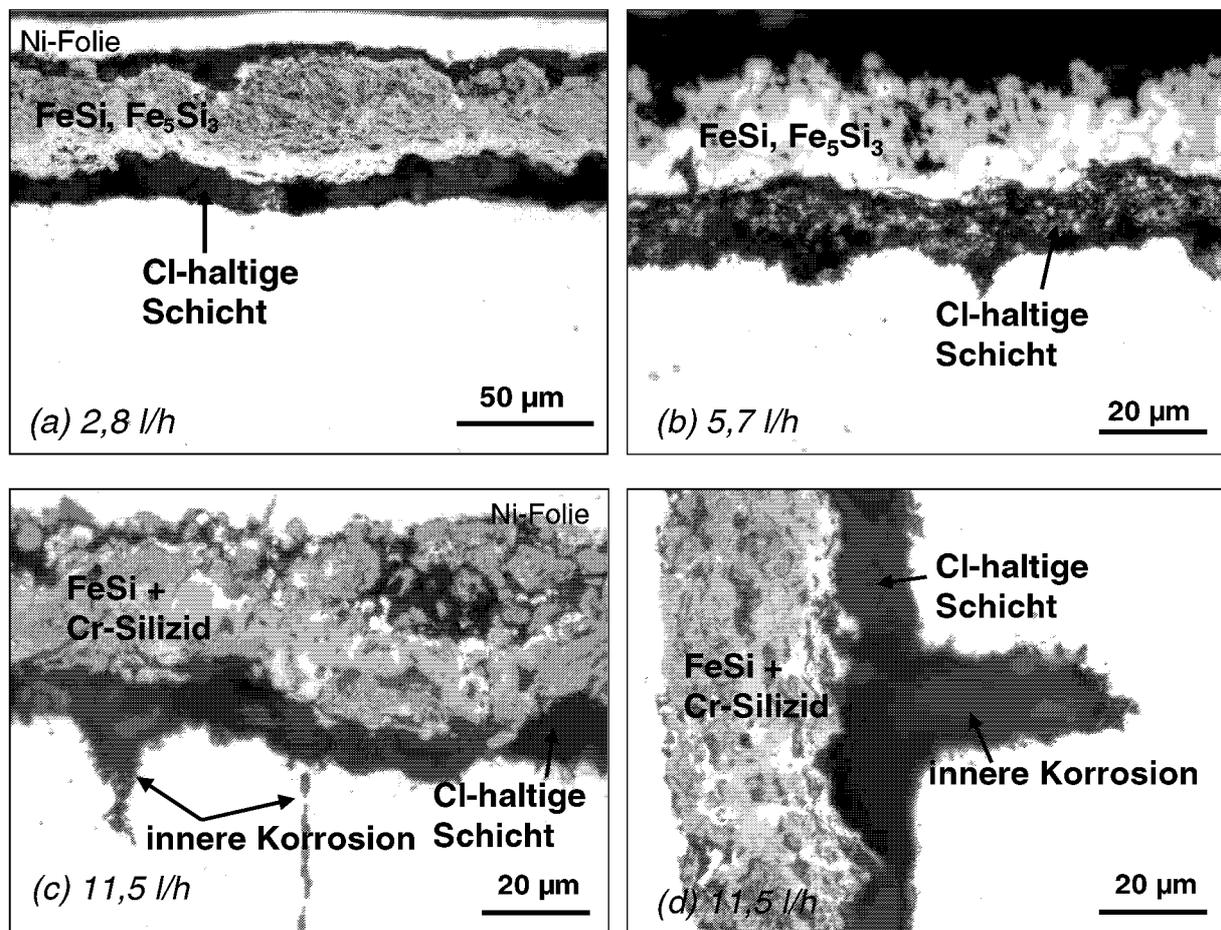


Abbildung 6.52: Metallographische Querschliffe von 304L nach 100h Auslagerung im Testgas mit verschiedenen Gasdurchflüssen von (a) 2,8 l/h, (b) 5,7l/h, (c und d) 11,5 l/h bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche V, Tabelle 5.2)

Die Morphologie der Korrosionsschichten von Alloy 800H ist bei allen drei Gasdurchsätzen sehr ähnlich. Charakteristisch ist die inhomogene, etwa 30  $\mu\text{m}$  dicke Fe-Silizidschicht und die im Vergleich zu 304L dünne, chlorhaltige Schicht zwischen Werkstoff und Silizid.

Der Ni-Basiswerkstoff Alloy 625 bildete bei 2,8 l/h und 5,7 l/h das Ni-Silizid der Struktur „ $M_2Si$ “. Dies entspricht der Phase  $Ni_2Si$ . Es zeigten sich außerdem schwache Reflexe von  $Mo_3Si$ . Bei 11,5 l/h Durchfluß trat zusätzlich Cr-Silizid auf und das Ni-Silizid wurde Si-reicher. Die Stöchiometrie von Ni-Silizid änderte sich von  $Ni_2Si$  bei 2,8 l/h und 5,7 l/h zu  $Ni_3Si_2$  bei 11,5 l/h (Abbildung 6.53). An der Phasengrenze Silizid/Gas ist Ni also nicht ausreichend verfügbar, um mit Si aus der Gasphase zu reagieren. Somit entstanden Si-reichere Silizide als bei geringeren Gasdurchflüssen. Das bedeutet, daß höhere Strömungsraten Einfluß auf die Phasenbildung haben und das Schichtwachstum davon abhängt, wie die Gasspezies ( $SiCl_4$ ,  $Si_{(g)}$ ) an der Phasengrenze Gas/Schicht verfügbar ist. Offenbar wird aber die Schichtwachstumsrate nur unwesentlich durch die Gasströmungsratenrate beeinflusst.

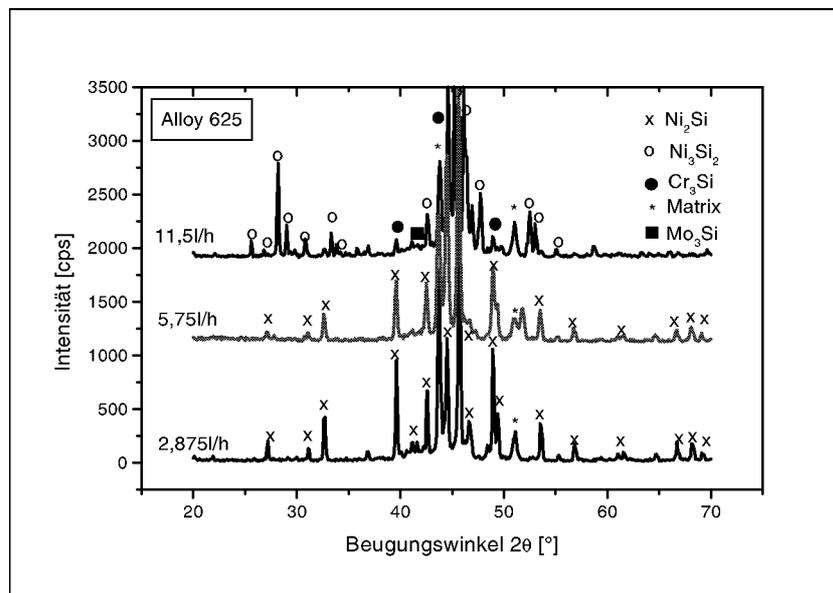


Abbildung 6.53: Röntgenbeugungsdiagramme von Alloy 625 nach 100h Auslagerung im Testgas mit verschiedenen Gasdurchflüssen bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche V, Tabelle 5.2)

Die Morphologie der Korrosionsschicht auf Alloy 625 wird weniger vom Gasdurchsatz beeinflusst als die auf 304L. Bei allen Versuchen der Testreihe zeigte sich auf Alloy 625 nach 100h Auslagerung bei 600°C eine dichte, gut haftende, etwa 15  $\mu m$  dicke Korrosionsschicht, die aus einem äußeren Ni-Mischsilizid und einer dünnen inneren Cl-haltigen Schicht besteht (Abbildung 6.54 a-c). Mit EDX-Analysen wurden in der inneren Korrosionsschicht Chlor, Chrom und Molybdän nachgewiesen. Da Molybdänchlorid im Testgas dieser Untersuchungen nicht stabil ist, handelt es sich vermutlich um Chromchlorid und um Molybdän in der Legierung, das an der Phasengrenze Legierung/Korrosionsschicht aufgrund der Reaktion von Cr und Ni mit dem Testgas angereichert ist.

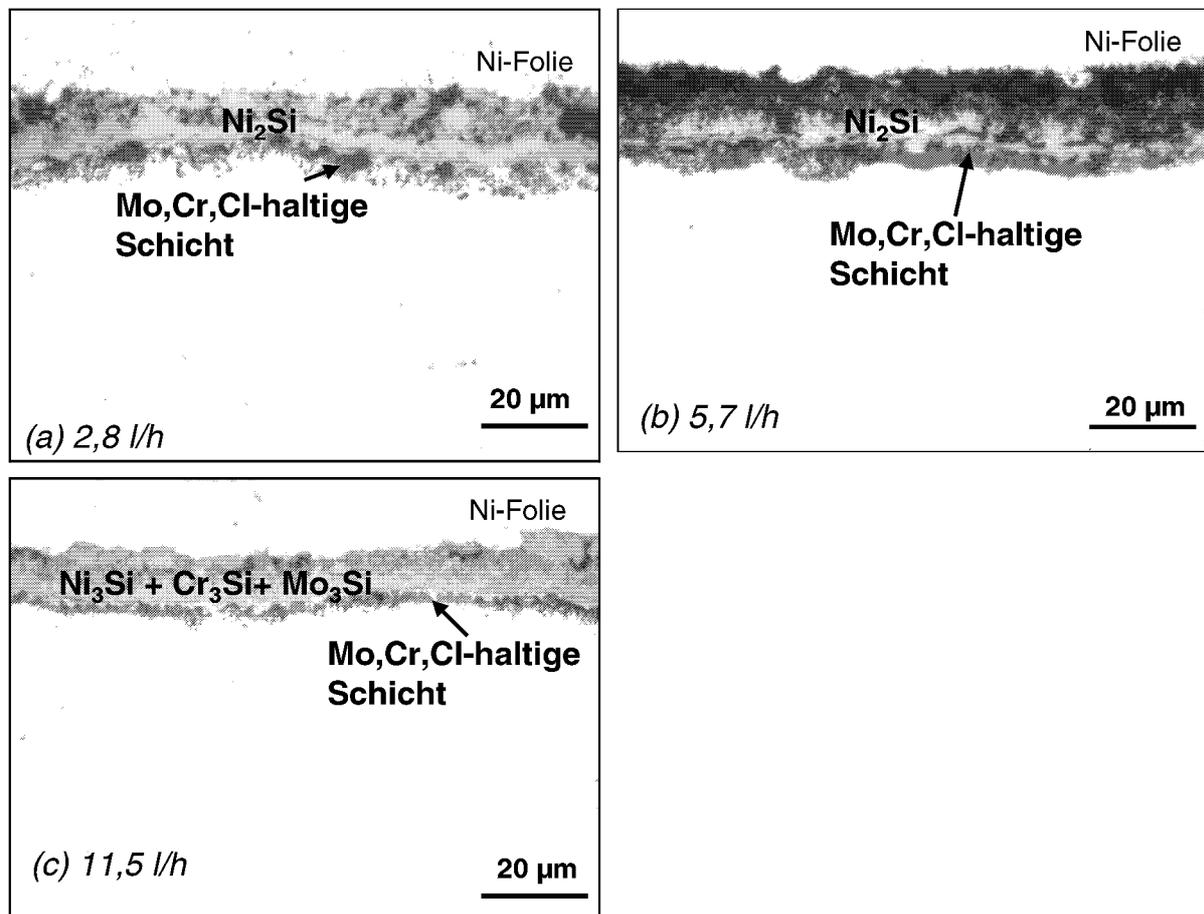


Abbildung 6.54: Metallographische Querschliffe von *Alloy 625* nach 100h Auslagerung im Testgas mit verschiedenen Gasdurchflüssen von (a) 2,8 l/h, (b) 5,7 l/h, (c) 11,5 l/h bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche V, Tabelle 5.2)

Wie bereits erläutert wurde, hat die Gasgeschwindigkeit nur beim austenitischen Stahl 304L einen signifikanten Einfluß auf das Korrosionsverhalten. Er macht sich bei großen Gasdurchsätzen durch tiefgreifende innere Chlorkorrosion bemerkbar, d.h. mit erhöhter Gasgeschwindigkeit nimmt die Korrosionsrate bei Fe-Basiswerkstoffen wie 304L zu.  $\text{FeCl}_2(\text{g})$  ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen bei 600°C und 1 bar das Chlorid mit dem höchsten Dampfdruck (Abbildung 6.48, Kap. 6.3). Transportprozesse an der Phasengrenze Gas/Korrosionsschicht sind für die Chlorierungsreaktionen von großer Bedeutung. Ein schnellerer Gasstrom führt dazu, daß der Abtransport der flüchtigen Fe-Chloride an der Grenzfläche Gas/Schicht erhöht und somit eine beschleunigte Verdampfung der flüchtigen Chloride hervorgerufen wird. Bei den Ni-Basiswerkstoffen wie Alloy 625 ist dieser Einfluß weniger gravierend, da hierbei die Bildung flüchtiger Komponenten stark unterdrückt wird und deshalb die Strömungsrate für den Korrosionsprozeß eine untergeordnete Rolle spielt.

## 6.5 Einfluß der Siliziumaktivität auf das Korrosionsverhalten

In den bisher beschriebenen Versuchen ergab sich die Si-Aktivität (bzw.  $p_{\text{Si(g)}}$ ) im Testgas aus der Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches bei den jeweils gewählten Versuchsbedingungen. Wie in Kap. 6.1 erläutert, steht die Gasphase im Realfall im Gleichgewicht mit einem Überschuß an festem Silizium. Es ist daher davon auszugehen, daß sich unter realen Betriebsbedingungen unabhängig vom Gesamtdruck und der genauen Zusammensetzung des Betriebsgases eine Si-Aktivität gleich 1 einstellt, was bei  $600^\circ\text{C}$  einem Wert für  $p_{\text{Si(g)}}$  von  $10^{-19}$  bar entspricht. Zur Prüfung, welchen Einfluß eine Fixierung der Si-Aktivität auf die Korrosionsmechanismen haben kann, wurden Versuche bei 1 bar Gesamtdruck mit 7,4 Vol.-%  $\text{SiCl}_4$  und 3,2 Vol.-%  $\text{H}_2$  ( $\text{SiCl}_4/\text{H}_2 = 2:1$ , d.h. Versuchsbedingungen wie in Kap. 6.4) jedoch unter Zugabe einer Si-Pulverschüttung im Testgas durchgeführt.

Abbildung 6.55 verdeutlicht, wie sich die Chlor- und Siliziumaktivitäten im Testgas durch die Zugabe von Si-Pulver ändern. Bei Zugabe von festem Silizium in den Gasstrom bei 1 bar Gesamtdruck und einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  nimmt die Siliziumaktivität um drei Größenordnungen zu, während der Chlorpartialdruck um etwa anderthalb Größenordnungen verringert wird.

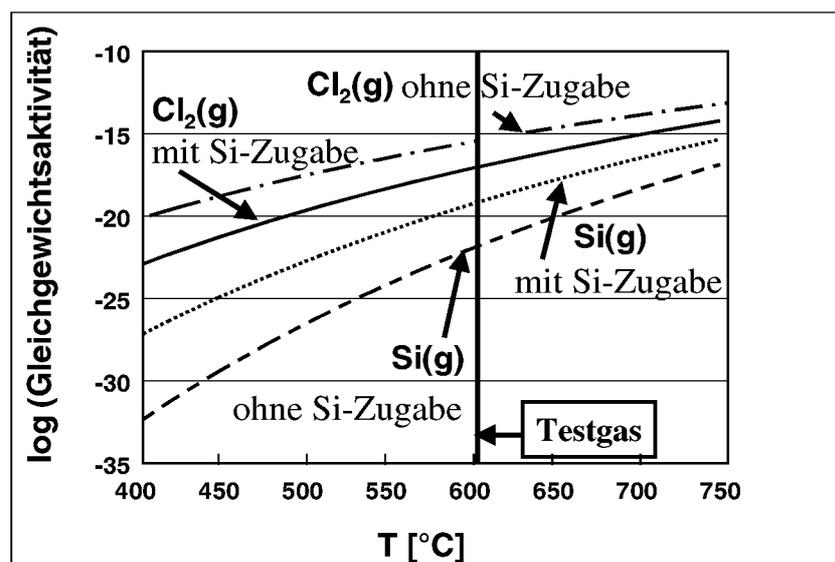


Abbildung 6.55: Partialdrücke von  $\text{Cl}_2(\text{g})$ - und  $\text{Si}(\text{g})$  als Funktion der Temperatur im Testgas mit und ohne Zugabe von Si-Pulver bei einem Gesamtdruck von 1 bar und einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis von 2:1 (Versuche VI, Tabelle 5.2)

In Tabelle 6.4 sind die Partialdrücke der im Versuchsreaktor vorkommenden Spezies im Testgas mit und ohne Si-Pulver bei einem Gesamtdruck von 1 bar und einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  wiedergegeben.

Tabelle 6.4: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung der Gasatmosphären bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck mit und ohne Zugabe von Si-Pulver in den Versuchsreaktor (SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=2:1) (Versuche VI, Tabelle 5.2)

Spezies	Partialdruck in bar bei 600°C (ohne Si-Pulver)	Anteil in Vol.-%	Partialdruck in bar bei 600°C (mit Si-Pulver)	Anteil in Vol.-%
Ar	$9 \cdot 10^{-1}$	90	$9 \cdot 10^{-1}$	90
H <sub>2</sub>	$3,0 \cdot 10^{-2}$	3	$2,7 \cdot 10^{-2}$	2,7
SiCl <sub>4</sub> (g)	$7,4 \cdot 10^{-2}$	7,4	$6,8 \cdot 10^{-2}$	6,8
SiHCl <sub>3</sub> (g)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,25	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,1
HCl (g)	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,43	$4,9 \cdot 10^{-4}$	0,049
<b>Cl<sub>2</sub> (g)</b>	<b><math>2,1 \cdot 10^{-16}</math></b>		<b><math>8,6 \cdot 10^{-17}</math></b>	
<b>Si (g)</b>	<b><math>8,6 \cdot 10^{-22}</math></b>		<b><math>4,9 \cdot 10^{-19}</math></b>	

Die in diesen Versuchen untersuchten Werkstoffe (Tabelle 6.5) wurden für 100h im Testgas mit Si-Pulver bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck ausgelagert. Neben den drei Legierungen, die in den vorangegangenen Versuchen untersucht worden waren, wurden weitere Ni-Basiswerkstoffe, die in den Übersichtsversuchen (Kap. 6.2) geringe Korrosionsraten zeigten, getestet. Der Versuchsaufbau entsprach dem in Kap. 5.3 beschriebenen mit dem Unterschied, daß sich im Gasstrom vor den Proben eine Si-Pulverschüttung befand.

Tabelle 6.5: Eingesetzte Werkstoffe zur Auslagerung im Testgas mit Zugabe von Si-Pulver

Fe-Basis	Ni-Basis
Alloy 800H	Alloy 617
304L	Alloy 625
	Alloy 59
	MA T21
	C-276

Die Ergebnisse der gravimetrischen und metallographischen Untersuchungen sind in Abbildung 6.56 und Abbildung 6.57 dargestellt. Für alle untersuchten Werkstoffe gilt, daß eine Siliziumzugabe die Massenzunahme und das Schichtwachstum beschleunigen. Sowohl mit als auch ohne Si-Pulverzugabe zeigen die austenitischen Werkstoffe 304L und Alloy 800H sowie der Ni-Basiswerkstoff Alloy 617 größere Massenzunahmen und Schichtdicken als die Ni-Basiswerkstoffe Alloy 625, MA T21, Alloy 59 und C-276 (Abbildung 6.57).

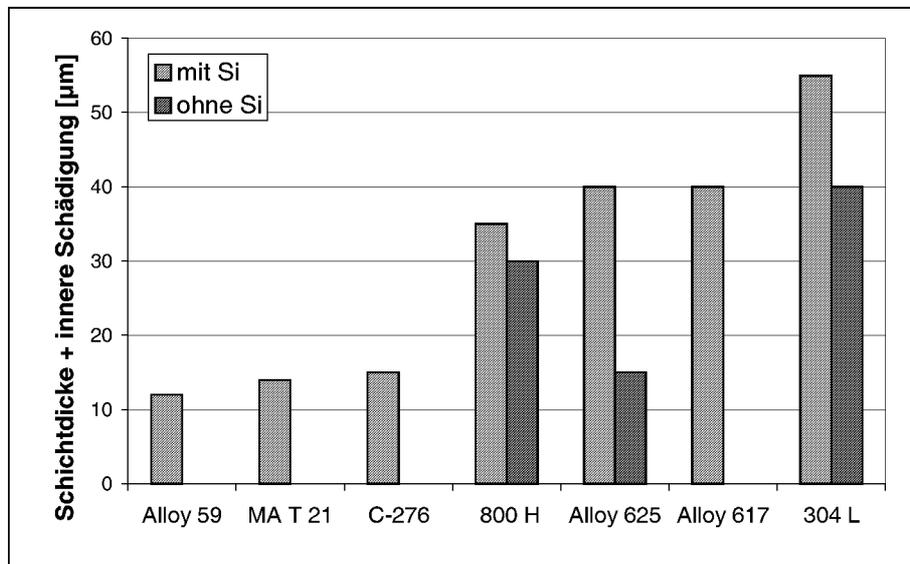


Abbildung 6.56: Massenänderung verschiedener Werkstoffe nach 100h Auslagerung im Testgas mit und ohne Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VI, Tabelle 5.2)

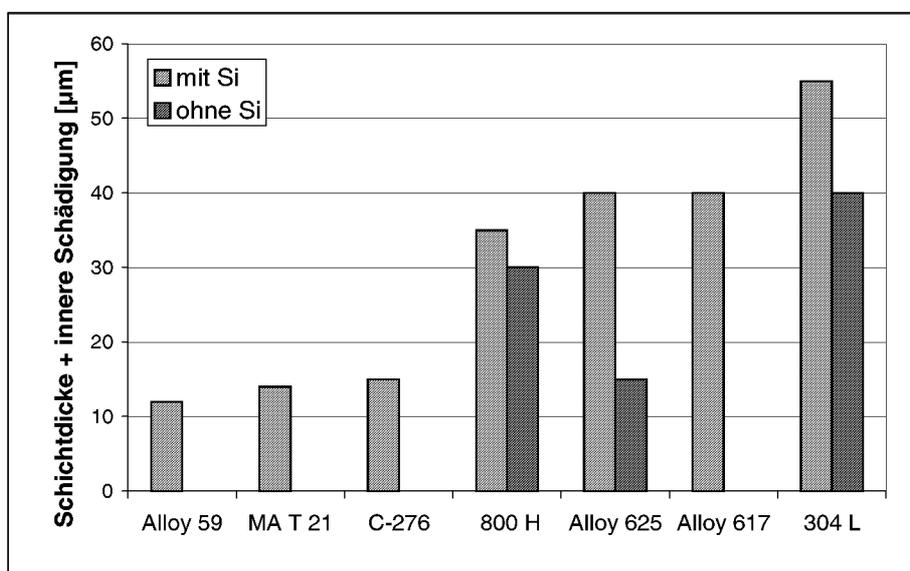


Abbildung 6.57: Dicke der Korrosionsschicht und Tiefe der inneren Schädigung verschiedener Werkstoffe nach 100h Auslagerung im Testgas mit und ohne Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VI, Tabelle 5.2)

Durch die Zugabe des Si-Pulvers in den Rezipienten wurde die Siliziumaktivität von etwa  $10^{-3}$  auf 1 erhöht. Der dadurch gestiegene Partialdruck von  $\text{Si}_{(g)}$  im Testgas verursacht nach thermodynamischen Berechnungen (Kap. 6.1) eine Verschiebung der Phasen hin zu Si-reicheren Metallsiliziden, wie am Beispiel des Stabilitätsdiagrammes Ni-Cl-Si bei 600°C in Abbildung 6.58 gezeigt wird. Bereits die makroskopische Betrachtung der untersuchten metallischen Werkstoffe verdeutlicht, daß die Korrosionsschichten wesentlich schlechter haften als bei den Versuchen ohne Si-Zugabe, wie am Beispiel von Alloy 800H, in Abbildung 6.59 dargestellt, erkennbar ist.

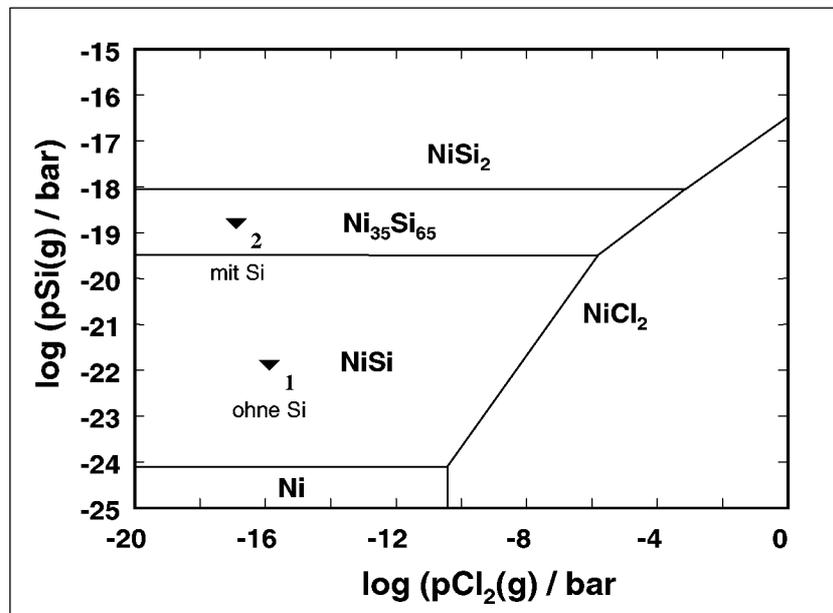


Abbildung 6.58: Stabilitätsdiagramm Ni-Cl-Si bei 600°C ( $x_1$  - Lage der Gaszusammensetzung im Testgas ohne Si;  $x_2$  - Lage der Gaszusammensetzung im Testgas mit Si-Zugabe) (Versuche I, IV-VI, VIII, IX, Tabelle 5.2)

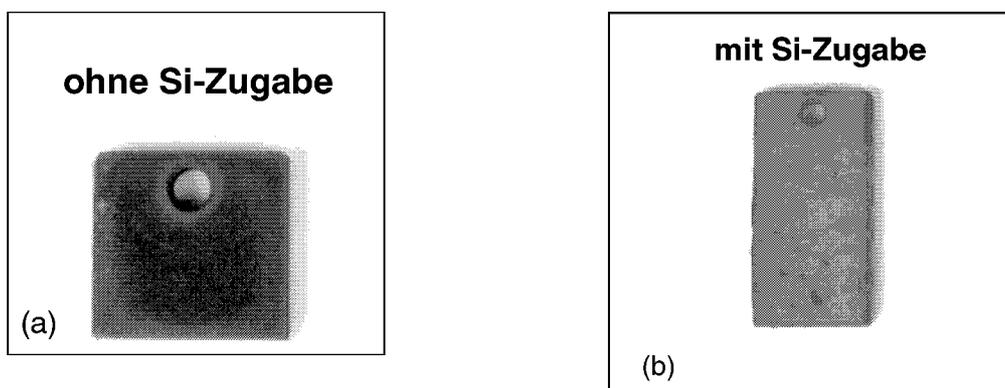


Abbildung 6.59: Makroskopische Aufnahmen von Alloy 800H nach (a) 1000h Auslagerung im Testgas ohne Si-Zugabe und (b) 100h Auslagerung im Testgas mit Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VI, IX, Tabelle 5.2)

Nach Auslagerung im Testgas mit Si-Pulverzugabe sind bei Betrachtung der Korrosionsschichten der Legierungen im Querschliff bei fast allen Werkstoffen poröse Silizidschichten zu beobachten. Besonders bei den Fe-Basiswerkstoffen 304L und Alloy 800H sind porenreiche Fe-Silizidschichten (Ni-haltiges FeSi und  $Fe_5Si_3$ ) und beginnende innere Chlorkorrosion erkennbar. In Abbildung 6.59 sind die metallographischen Querschliffe von Alloy 800H nach Auslagerung im Testgas mit und ohne Si-Pulver dargestellt. Ohne Si-Zugabe hatte sich nach 100h Auslagerung eine dichte mehrphasige Schicht verschiedener Silizidphasen gebildet (Abbildung 6.60a). Eine Erhöhung der Si-Aktivität durch Si-Zugabe bewirkte bei Alloy 800H die Bildung einer porösen, schlecht haftenden Korrosionsschicht aus Fe-Siliziden sowie Cr- und Ni-haltigem Fe-Mischsilizid (Abbildung 6.60b).

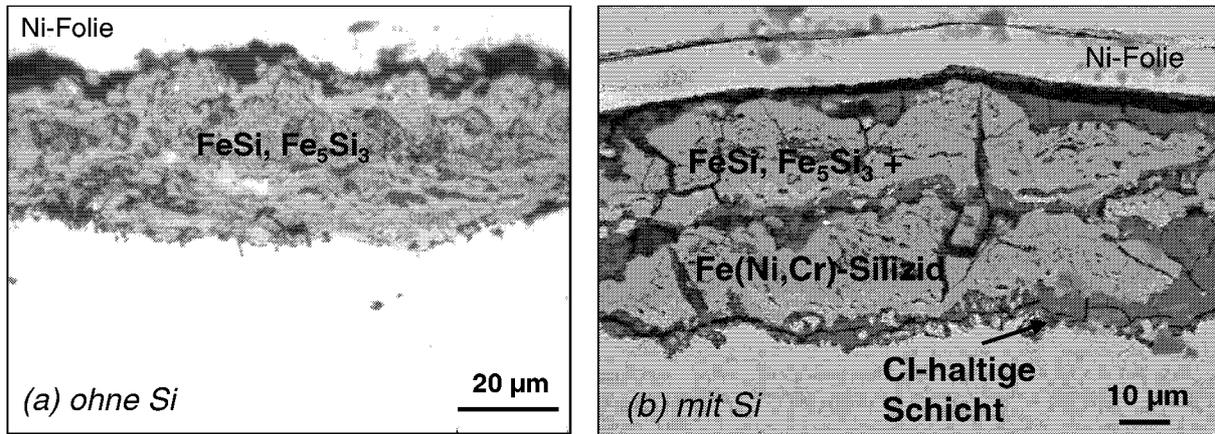


Abbildung 6.60: Metallographische Querschliffe von *Alloy 800H* nach 100h Auslagerung im Testgas (a) ohne Si-Pulver (b) mit Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VI, Tabelle 5.2)

Die Ni-Basiswerkstoffe *Alloy 625*, C-276, *Alloy 59* und MA T21 bildeten bei Si-Zugabe im Gas ebenso poröse, schlecht haftende Korrosionsschichten. Röntgenographische Untersuchungen an *Alloy 625* bestätigten die thermodynamischen Berechnungen zur Phasenstabilität im Testgas. Das Ni-Silizid wurde durch Si-Zugabe zum Testgas Si-reicher (Abbildung 6.61). Das Ni-Si-Verhältnis im Ni-Silizid änderte sich von Ni:Si = 2:1 ohne Si im Testgas auf Ni:Si = 3:2 mit Si im Testgas. Die Reflexe von Mo-Silizid nehmen bei Si-Zugabe an Intensität zu, d.h. der erhöhte Wert für pSi(g) beschleunigt die Bildung des im Vergleich zu Ni-Silizid weniger stabilen Mo-Silizids (Phasen der Korrosionsschicht aller übrigen Werkstoffe im Anhang 9.5).

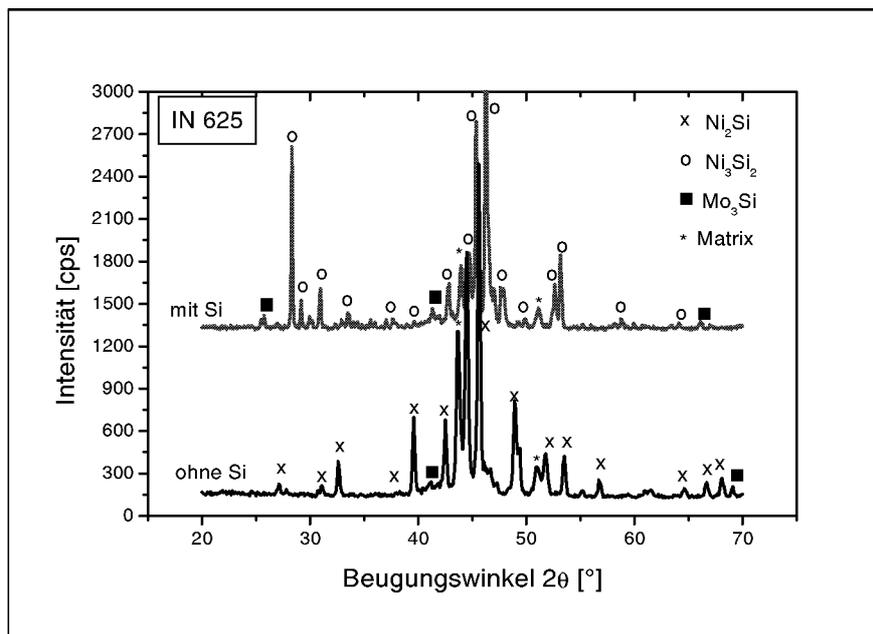


Abbildung 6.61: Röntgenbeugungsdiagramme des Werkstoffes *Alloy 625* nach 100h Auslagerung im Testgas mit und ohne Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche V, VI, Tabelle 5.2)

Abbildung 6.62 zeigt die metallographischen Querschliffe der Korrosionsschichten auf Alloy 625 nach 100h Auslagerung im Testgas mit und ohne Si-Zugabe bei 600°C. Im Gas ohne zusätzliche Si-Pulverschüttung bildete sich eine etwa 15 µm dicke Korrosionsschicht aus Ni<sub>2</sub>Si und eine innere chlorhaltige Schicht (Abbildung 6.62a). Im Vergleich dazu entstanden im Gas mit Si-Zugabe etwa 40 µm dicke, sehr poröse Schichten aus Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> und eine innere chlorhaltige Schicht (Abbildung 6.62b). Der erhöhte Si-Partialdruck beschleunigt das Wachstum der Ni-Silizide, das von der Diffusion von Ni in Ni<sub>2</sub>Si bestimmt wird (MURAKA, 1983). Dies bewirkt bei Ni-Basiswerkstoffen wie Alloy 625 höhere Wachstumsraten von Ni-Silizid, was schnellere Porenbildung und Wachstumsspannungen zur Folge hat. Letztlich führt dies zu beschleunigtem Abplatzen der Schichten und damit zu erhöhten Korrosionsraten.

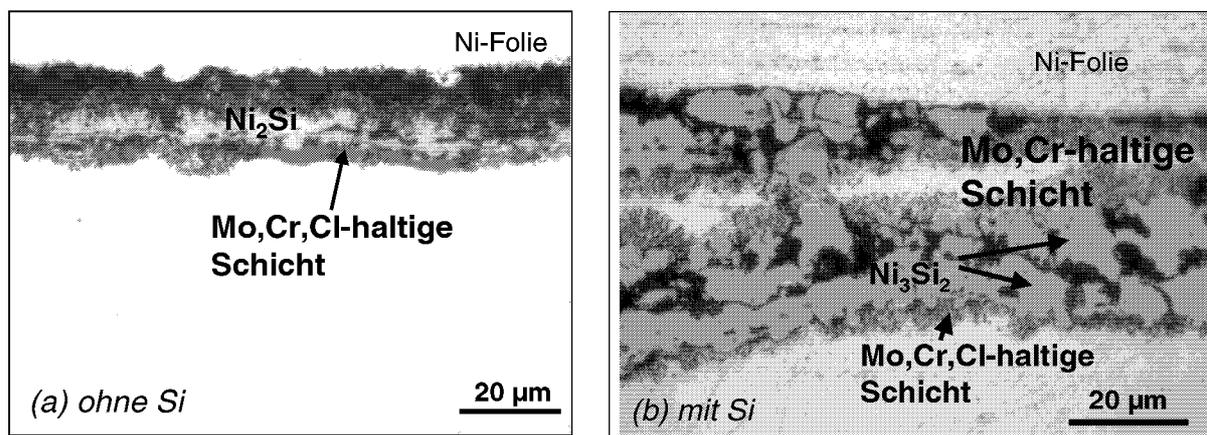


Abbildung 6.62: Querschliffe der Korrosionsschichten auf Alloy 625 nach 100h Auslagerung im Testgas (a) ohne Si-Zugabe, (b) mit Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche V, VI, Tabelle 5.2)

Die Korrosionsschichten auf den molybdänreichen Werkstoffen MA T21 und Alloy 59 (Abbildung 6.63) sind durch ihren mehrlagigen Aufbau und ihre im Vergleich zu den übrigen Fe- und Ni-Basiswerkstoffen wesentlich dünneren Schichten von etwa 10 µm gekennzeichnet. Die äußere Lage besteht aus Ni-Silizid (Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>). Ein Cr,Ni,Mo-Mischsilizid und eine dünne Cl,Mo,Cr-haltige Schicht bilden die inneren Korrosionsschichten. Röntgenographisch konnten Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> und Mo<sub>3</sub>Si analysiert werden. Letztere Phase ist besonders bei MA T21 röntgenographisch erkennbar (vgl. Abbildung 6.61 mit Abbildung 6.64). Chloride lassen sich durch Röntgenbeugung nicht detektieren, da bei den Versuchen mit Si-Zugabe durch den geringeren Chlorpartialdruck und der gestiegenen Siliziumaktivität die Silizidschichten sehr dick sind. Jedoch ist von Bedeutung, daß bei einem Gradienten von pCl<sub>2</sub> innerhalb der Silizidschicht (wie in Kap. 6.2, Abbildung 6.19 beschrieben) die Bildung von Chlorid unterhalb der Silizidschicht durchaus möglich ist. Deshalb konnte, wie in den metallographischen Querschliffen (Abbildung 6.63) zu sehen ist, mit EDX in den inneren Korrosionsschichten aller Werkstoffe Chlor nachgewiesen werden. Da festes Mo-Chlorid unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht stabil ist, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um Chromchlorid.

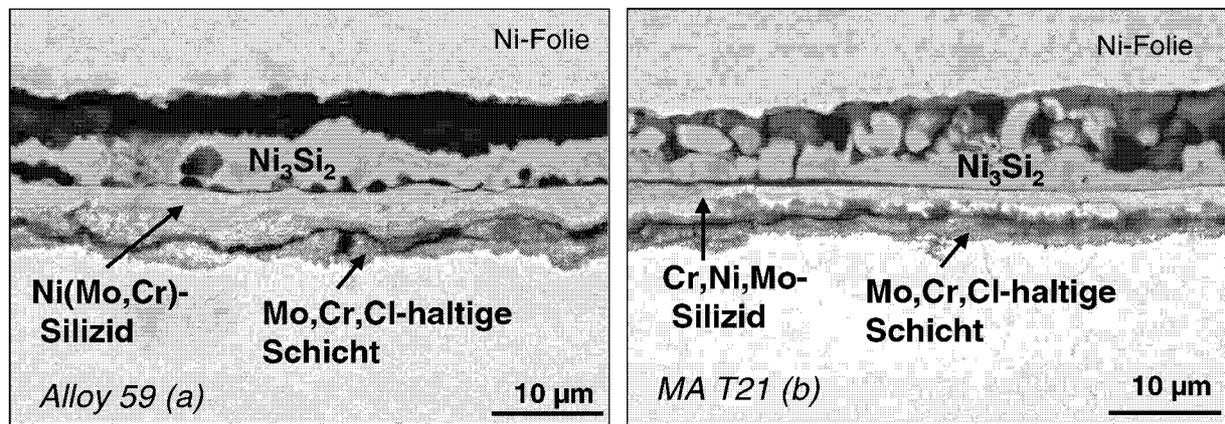


Abbildung 6.63: Querschliffe der Korrosionsschichten auf (a) *Alloy 59* und (b) *MA T21* nach 100h Auslagerung im Testgas mit Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VI, Tabelle 5.2)

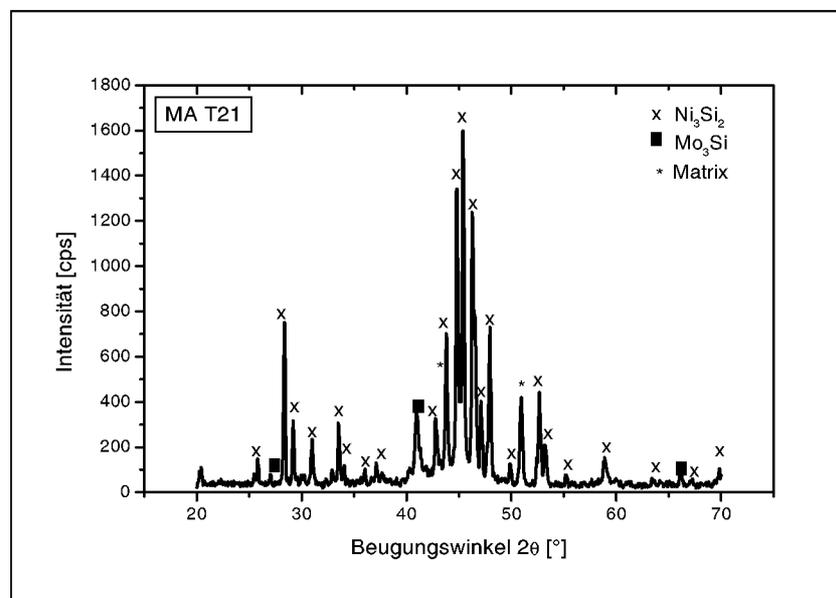


Abbildung 6.64: Röntgenbeugungsdiagramm des Werkstoffes *MA T21* nach 100h Auslagerung im Testgas mit Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VI, Tabelle 5.2)

Da die Zugabe von Si-Pulver die Si-Aktivität erhöht und gleichzeitig den Chlorpartialdruck im Gas verringert (Tabelle 6.4), findet eine stärkere Silizierung der Werkstoffe statt als im Gas ohne Si-Pulver, d.h. die Silizidwachstumsraten nehmen im Vergleich zu den Proben, die ohne eine Si-Pulverschüttung im Testgas ausgelagert wurden, zu. Die entstandenen Silizidschichten zeigen aufgrund erhöhter Wachstumsraten der Silizide eine größere Porosität und infolge daraus resultierender Wachstumsspannungen eine schlechtere Haftung als nach Auslagerung im Gas ohne Si-Pulver. Bei hochmolybdänhaltigen Ni-Basiswerkstoffen wie *MA T21* wird durch den hohen Molybdängehalt ( $\geq 15$  Mass.-%) das Wachstum von Ni-Silizid gegenüber Werkstoffen mit geringeren Mo-Gehalten gehemmt. Die Schichthftung nimmt jedoch auch bei diesen Legierungen durch Si-Zugabe im Testgas ab.

## 6.6 Einfluß des Testgasdruckes auf das Korrosionsverhalten

### 6.6.1 Allgemeines

Nach thermodynamischen Berechnungen (Kap. 6.1) nimmt die Ausbeute an Trichlorsilan mit steigender Temperatur und steigendem Druck zu. Daher wird der Hydrochlorierungsprozeß in der Praxis voraussichtlich nicht bei Normaldruck (1 bar), sondern bei einem Betriebsdruck von 30 bar stattfinden. Deshalb wurde untersucht, ob ein erhöhter Druck einen wesentlichen Einfluß auf das Korrosionsverhalten hat. Die Hochdruckuntersuchungen wurden bei Temperaturen von 600°C und 650°C und einer Auslagerungszeit bis zu 1000h durchgeführt. Versuchsaufbau und Versuchsbedingungen sind in Kap. 5.3.2 und in Tabelle 5.2 genauer beschrieben. Aus den Erkenntnissen der Übersichtsversuche (Kap. 6.2) zum Korrosionsverhalten verschiedener Werkstoffgruppen ging eine eingegrenzte Auswahl an Werkstoffen für die nachfolgenden Versuche hervor (Tabelle 6.5). Es wurden die austenitischen Stähle 304L (als Referenzmaterial) und Alloy 800H untersucht. Aus der Palette der Ni-Basiswerkstoffe wurden Alloy 617, Alloy 625, Alloy 59, C-276 und MA T21 gewählt.

### 6.6.2 Auswirkungen der Druckerhöhung

Zur Bestimmung des Druckeinflusses auf das Korrosionsverhalten wurden vergleichend zwei Versuche bei 1 bar bzw. 30 bar Gesamtdruck, einer Temperatur von 600°C und einer Auslagerungszeit von 100h durchgeführt.

Abbildung 6.65 und Abbildung 6.66 zeigen die Massenänderungen und Schichtdicken mit innerer Schädigung nach 100h Auslagerung bei 1 bar und 30 bar Gesamtdruck. Bei den Fe-Basiswerkstoffen 304L und Alloy 800H sind die Massenzunahmen nach Auslagerung bei 30 bar niedriger als nach Auslagerung bei 1 bar. Die Ni-Basislegierung Alloy 625 zeigt bei hohem Testgasdruck jedoch eine höhere Massenzunahme als bei 1 bar Gesamtdruck (Abbildung 6.65). Die Schichtdicken nehmen mit zunehmendem Ni-Anteil in der Legierung ab und ändern sich bei Druckerhöhung nicht wesentlich. Nur beim austenitischen Stahl 304L hängt die Schichtdicke (40 µm nach Auslagerung bei 1 bar bzw. 28 µm bei 30 bar) deutlich vom Druck ab (Abbildung 6.66).

In Kap. 6.1 wurden thermodynamische Modellrechnungen vorgestellt, die die Auswirkungen einer Druckänderung des Testgases auf die Partialdrücke von  $\text{Cl}_2(\text{g})$  und  $\text{Si}(\text{g})$  beschreiben. Aus diesen Berechnungen geht hervor, daß eine Druckerhöhung von 1 bar auf 30 bar bei 600°C eine signifikante Erhöhung des Chlorpartialdruckes um zwei Größenordnungen zur Folge hat, während der  $\text{Si}(\text{g})$ -Partialdruck um etwa eine Größenordnung verringert wird (Abbildung 6.3). Die Gleichgewichtsaktivitäten von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Si}(\text{g})$  und Si bei verschiedenen Drücken und Temperaturen sind in Tabelle 6.6 dargestellt. Somit reichen die Daten der gravimetrischen Untersuchungen für die Beurteilung der tatsächlichen Schädigung nicht aus,

da die bei hohem Druck verstärkt gebildeten flüchtigen Fe-Chloride das Korrosionsverhalten maßgeblich beeinflussen (Abbildung 6.68).

Tabelle 6.6: Gleichgewichtsaktivitäten von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Si(g)}$  und  $\text{Si}$  der Gasatmosphären bei verschiedenen Gesamtdrücken und Temperaturen

Spezies	Partialdrücke [bar] / Aktivitäten			
	1 bar (600°C)	30 bar (600°C)	1 bar (700°C)	30 bar (650°C)
$p\text{Cl}_2(\text{g})$	$10^{-16}$	$10^{-14}$	$10^{-14}$	$10^{-13}$
$p\text{Si}(\text{g})$	$10^{-22}$	$10^{-23}$	$10^{-19}$	$10^{-22}$
$a(\text{Si})$	$10^{-03}$	$10^{-04}$	$10^{-02}$	$10^{-03}$

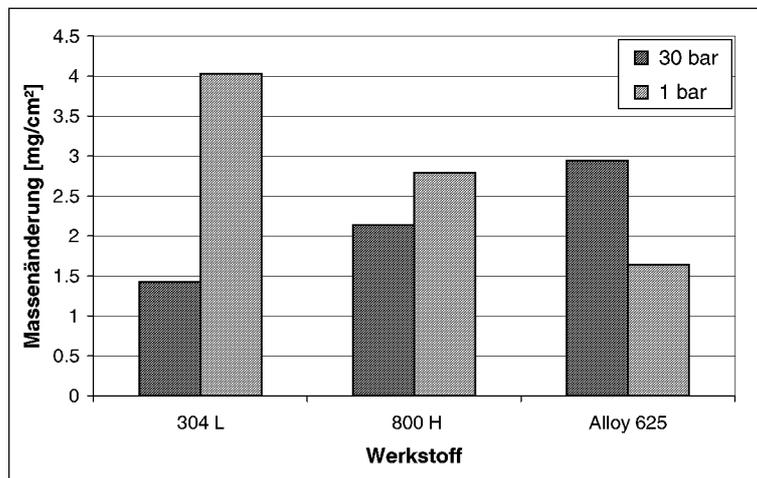


Abbildung 6.65: Einfluß des Gesamtdrucks (1 bar bzw. 30 bar) auf die Massenänderungen verschiedener Werkstoffe nach 100h Auslagerung bei 600°C (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

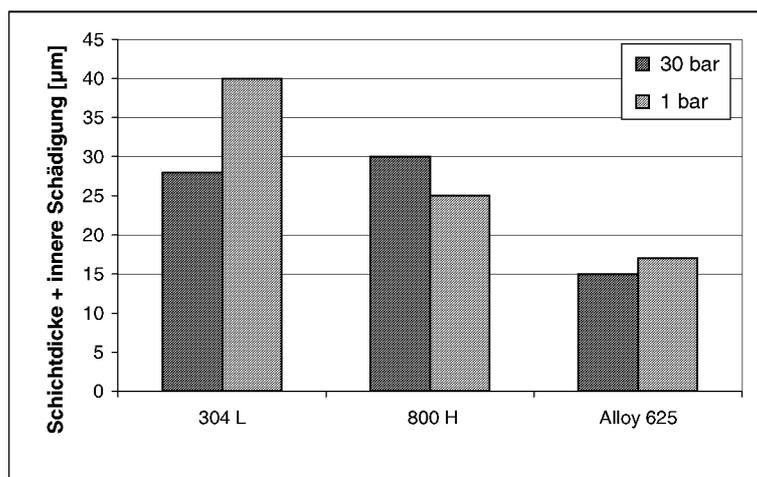


Abbildung 6.66: Einfluß des Gesamtdrucks (1 bar bzw. 30 bar) auf die Schichtdicke und die innere Schädigung verschiedener Werkstoffe nach 100h Auslagerung bei 600°C (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

Auf den Fe-Basiswerkstoffen wie beispielsweise auf 304L bildete sich bei 1 bar eine schlecht haftende, aber relativ homogene Silizidschicht aus  $\text{FeSi}$  und  $\text{Fe}_3\text{Si}_5$  (Abbildung 6.67a).

Bei 30 bar steigt die Porosität der Schichten und die Schichthftung wird vermindert (Abbildung 6.67b). Aufgrund der verstärkten Bildung und Verdampfung von Fe- und Chromchloriden (siehe auch Abbildung 6.10), den Chloriden mit den höchsten Dampfdrücken im System, wird das Silizidschichtwachstum offenbar erheblich gestört.

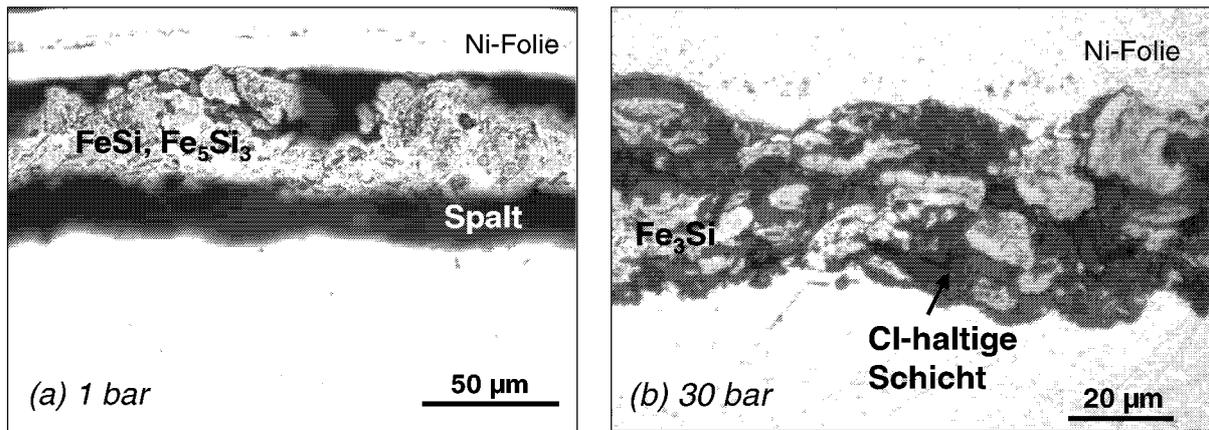


Abbildung 6.67: Metallographische Querschliffe von 304L nach 100h Auslagerung bei 600°C, (a) 1 bar, (b) 30 bar (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

Abbildung 6.68 zeigt die Gleichgewichtspartialdrücke der wichtigsten Spezies im System Fe-Cl bei 600°C als Funktion von  $p_{Cl_2}$ . Der Chlorpartialdruck steigt von  $10^{-16}$  bar bei einem Gesamtdruck von 1 bar auf  $10^{-14}$  bar bei einem Gesamtdruck von 30 bar. Der höhere  $Cl_2$ -Partialdruck bei 30 bar reicht aus, um festes Fe-Chlorid ( $FeCl_2(s)$ ) zu bilden. Der Partialdruck von  $FeCl_2(g)$  steigt ebenfalls von etwa  $10^{-5}$  auf  $10^{-3}$  bar an. Fe-Basiswerkstoffe haben deshalb einen erhöhten Materialverbrauch durch Bildung fester und flüchtiger Fe-Chloride. Außerdem wird das Wachstum einer kompakten Silizidschicht gestört. Daher sind nach Auslagerung bei 30 bar Gesamtdruck die Fe-Silizidschichten viel dünner als bei 1 bar und somit die Massenzunahmen auch geringer als bei den Ni-Basiswerkstoffen.

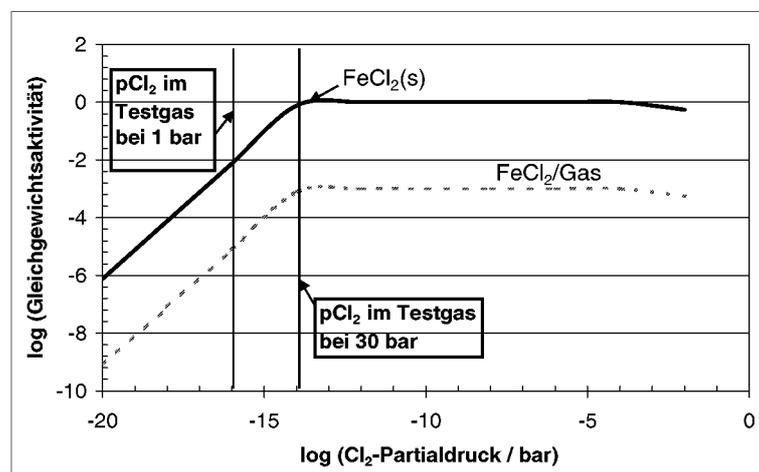


Abbildung 6.68: Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Spezies im System Fe-Cl als Funktion des  $Cl_2$ -Partialdruckes bei 600°C; Vergleich der  $Cl_2$ -Partialdrücke im Testgas mit Gesamtdrücken von 1 bar und 30 bar (Versuche I, IV, V, VII-IX, Tabelle 5.2)

Analytische Untersuchungen der Sublimationsprodukte, die sich beim Abkühlen im Innenbereich des Druckbehälters aus Alloy 800H abgeschieden hatten, ergaben, daß es sich bei den verdampften Chloriden bei 30 bar auch zu einem Großteil um Fe-Chloride handelte.

Die Zunahme des  $\text{Cl}_2$ -Partialdruckes und die gleichzeitige Abnahme des  $\text{Si(g)}$ -Partialdruckes bei Erhöhung des Gesamtdruckes im Testgas (Abbildung 6.69) verstärkt die Bildung fester und flüchtiger Cr-Chloride durch Verschiebung der Phasenstabilität vom Cr-Silizid in Richtung Cr-Chlorid (Abbildung 6.70). Daraus resultiert, daß unter der Voraussetzung von thermodynamischem Gleichgewicht zwischen Gas und Metall kein Chromsilizid gebildet werden kann. Die entstandenen Ni-Silizide sind aufgrund des geringeren  $\text{Si(g)}$ -Partialdruckes bei 30 bar Gesamtdruck Si-ärmer als nach Auslagerung bei 1 bar (Angaben zu den gebildeten Phasen im Anhang 9.8).

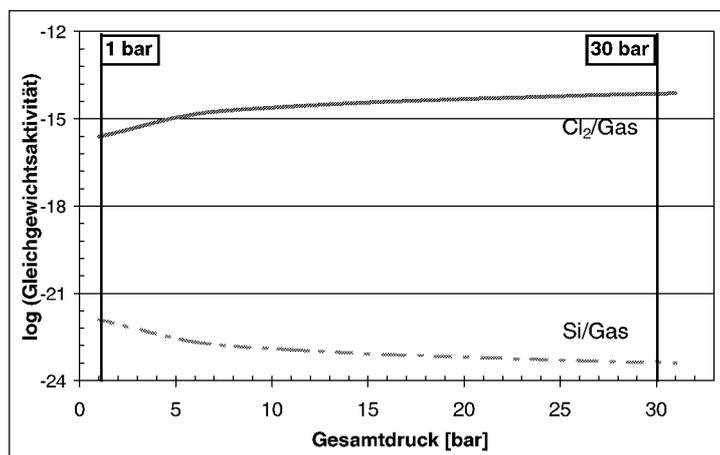


Abbildung 6.69: Partialdrücke von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Si(g)}$  im Testgas unter Annahme von thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  als Funktion des Gesamtdruckes des Testgases bei einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis von 3:2 (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

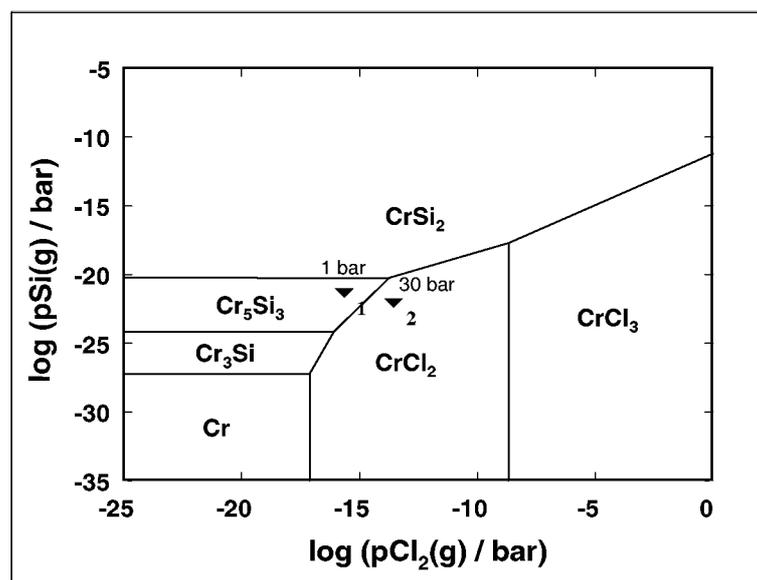


Abbildung 6.70 Stabilitätsdiagramm Cr-Cl-Si bei  $600^\circ\text{C}$  ( $x_1$  - Lage der Gaszusammensetzung aus Abbildung 6.69 bei 1 bar Gesamtdruck,  $x_2$  - bei 30 bar Gesamtdruck) (Versuche I, IV, V, VII-IX, Tabelle 5.2)

Die schlechtere Schichthaftung nach Auslagerung bei höherem Druck im Vergleich zu 1 bar Gesamtdruck beim Ni-Basiswerkstoff Alloy 625 ist bereits makroskopisch erkennbar (Abbildung 6.71). Im metallographischen Querschliff ist nach Auslagerung im Testgas mit 1 bar eine 15  $\mu\text{m}$  dünne, gut haftende Ni-Silizidschicht und eine an Molybdän angereicherte, innere Korrosionsschicht aus  $\text{Mo}_3\text{Si}$  zu beobachten (Abbildung 6.72a). Die Schichthaftung nimmt durch Druckerhöhung im Testgas auf 30 bar deutlich ab und die Porosität der Schicht nimmt zu (Abbildung 6.72b). Dadurch wird das Wachstum dichter Silizidschichten erschwert und anhaltender Chlorangriff schädigt das Material.



Abbildung 6.71: Makroskopische Aufnahmen von *Alloy 625* nach 1000h Auslagerung im Testgas mit (a) 1 bar Gesamtdruck, (b) 30 bar Gesamtdruck (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

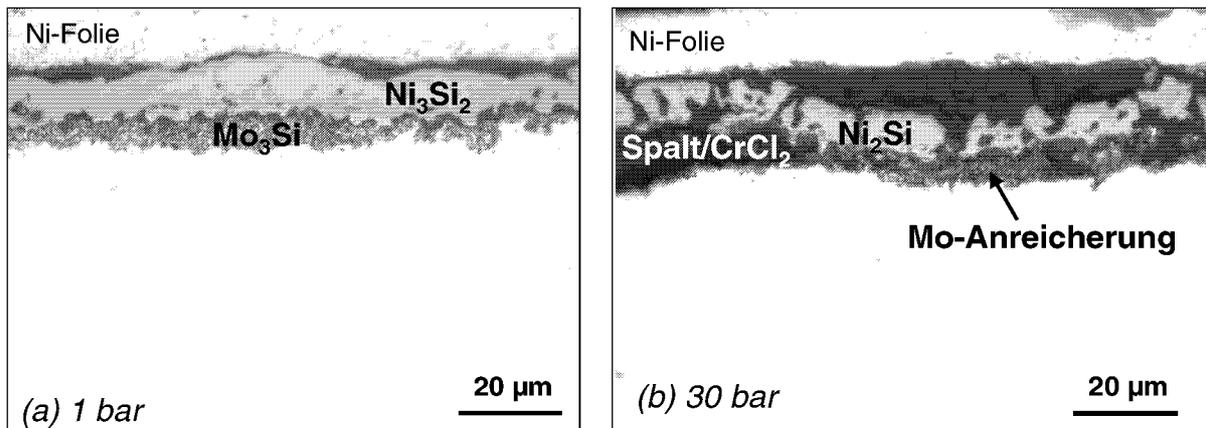


Abbildung 6.72: Metallographische Querschliffe von *Alloy 625* nach 100h Auslagerung im Testgas mit (a) 1 bar Gesamtdruck, (b) 30 bar Gesamtdruck und 600°C (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

Vergleicht man den Einfluß einer Druckerhöhung auf das Korrosionsverhalten der Fe- und Ni-Basiswerkstoffe, so zeigen die Werkstoffe mit hohen Fe-Gehalten aufgrund der Bildung flüchtiger Fe-Chloride schlechtere Beständigkeit als die Ni-Basiswerkstoffe mit hohen Chrom- und Molybdängehalten wie Alloy 625 und MA T21. Das läßt sich damit erklären, daß die langsam wachsende Ni-Silizidschicht auf den Ni-Basiswerkstoffen nicht von flüchtigen Fe-Chloriden zerstört wird. Generell wird jedoch auch bei den Ni-Basislegierungen die Schichthaftung bei hohem Druck durch die Bildung von flüchtigen Cr-Chloriden vermindert, was eine geringere Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe unter diesen Bedingungen zur Folge hat.

### 6.6.3 Temperatureinfluß bei hohem Gesamtdruck des Testgases

Der Einfluß der Temperatur auf das Korrosionsverhalten bei 30 bar wurde untersucht, da hohe Prozeßtemperaturen die Ausbeute an Trichlorsilan verbessern (Kap. 6.1, Abbildung 6.2). Dabei wurde ähnlich wie bei 1 bar Gesamtdruck (Kap. 6.2) bei allen untersuchten Werkstoffen eine Zunahme der Korrosionsraten bei einer Temperaturerhöhung (600°C auf 650°C) festgestellt. Sowohl die Massenänderungen (Abbildung 6.73) als auch die Korrosionsschichtdicken (Abbildung 6.74) nahmen bei allen Legierungen zu. Für die Fe- und Ni-Basislegierungen muß jedoch bei Betrachtung der gravimetrischen und metallographischen Ergebnisse die verstärkte Bildung flüchtiger Fe- bzw. Cr-Chloride berücksichtigt werden. Alloy 617 nimmt aufgrund seiner Zusammensetzung eine besondere Stellung ein. Es bildeten sich Ni-Co-Silizide mit höheren Wachstumsraten als reines Ni-Silizid. Damit ist ein stärkerer Materialverbrauch als bei den übrigen Ni-Basislegierungen gegeben.

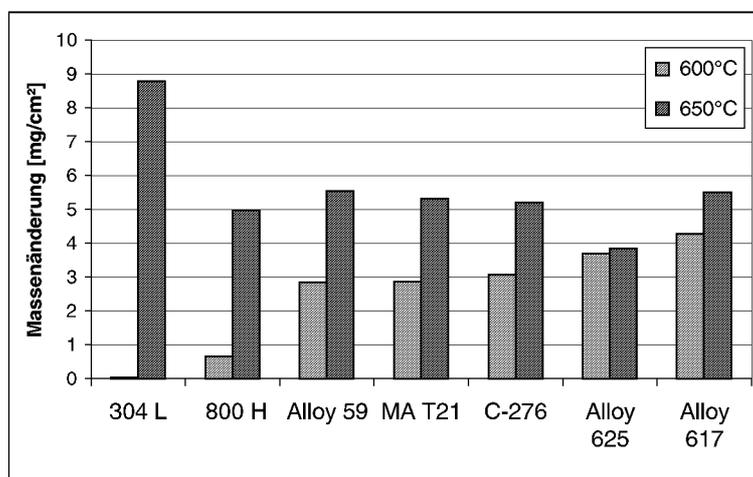


Abbildung 6.73: Vergleich der Massenänderung ausgewählter Werkstoffe nach 200h Auslagerung bei 600°C bzw. 650°C und 30 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuch VII, Tabelle 5.2)

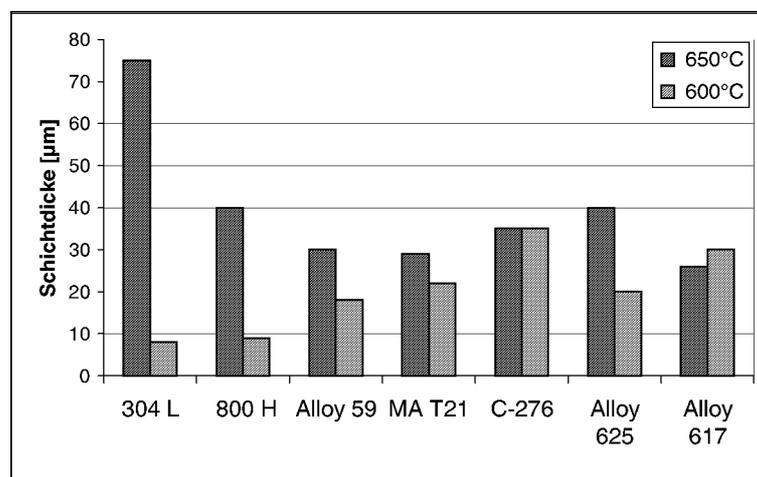


Abbildung 6.74: Vergleich der Schichtdicken ausgewählter Werkstoffe nach 200h Auslagerung bei 600°C bzw. 650°C und 30 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuch VII, Tabelle 5.2)

Wird bei 30 bar die Temperatur von 600 auf 650°C erhöht, steigen sowohl der Chlorpartialdruck als auch die Siliziumaktivität an (Abbildung 6.75, Tabelle 6.4).

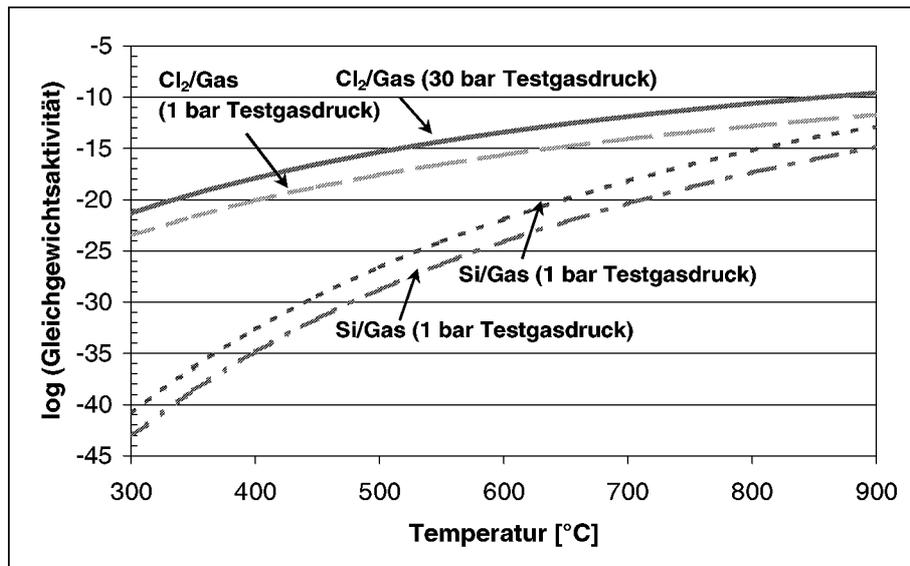


Abbildung 6.75: Gleichgewichtsaktivitäten der Spezies Cl<sub>2</sub>(g) und Si(g) im Testgas bei einem Gesamtdruck von 1 bar bzw. 30 bar in Abhängigkeit von der Temperatur (Versuche I, VII-IX, Tabelle 5.2)

Gleichzeitig ändern sich jedoch auch die Zersetzungsdrücke der Chloride und Silizide. Damit werden die Stabilitätsbereiche der Chloride und Silizide gegenüber den Stabilitätsbereichen bei 600°C verschoben. In Abbildung 6.68 wurde gezeigt, daß festes FeCl<sub>2</sub> bei 600°C und 30 bar Gesamtdruck stabil ist. In Abbildung 6.76 ist ersichtlich, daß bei 650°C der Zersetzungsdruck für festes FeCl<sub>2</sub> etwa 10<sup>-12</sup> bar ist. Eingetragen ist ebenso der Chlorpartialdruck im Testgas bei dieser Temperatur, der etwa 10<sup>-13</sup> bar beträgt (Tabelle 6.6). Festes FeCl<sub>2</sub> kann demzufolge bei 650°C nicht unterhalb der Silizidschicht gebildet werden und es entstehen deshalb auf Fe-Basiswerkstoffen bei 650°C und 30 bar bevorzugt Eisensilizide (Abbildung 6.77a). Der Dampfdruck von gasförmigem FeCl<sub>2</sub>(g) bleibt mit etwa 10<sup>-3</sup> bar im Vergleich zu 600°C unverändert.

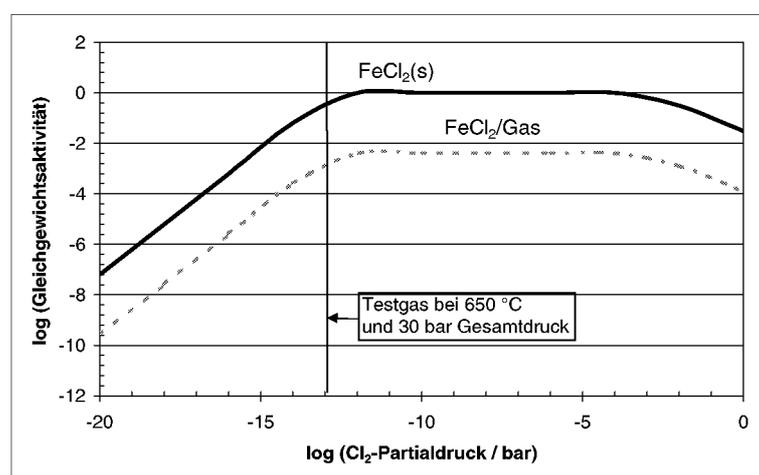


Abbildung 6.76: Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Spezies im System Fe-Cl als Funktion des Cl<sub>2</sub>-Partialdruckes bei 650°C (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Betrachtet man das Legierungselement Chrom unter den gleichen experimentellen Bedingungen, so befindet man sich bei 650°C wie bei 600°C eindeutig im Stabilitätsfeld von

CrCl<sub>2</sub> (Abbildung 6.77b). Bei den Elementen Ni und Mo sollten bei 650°C und 30 bar Gesamtdruck Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> bzw. NiSi stabil sein. Feste Mo- oder Ni-Chloride können unterhalb der Silizidschicht nicht gebildet werden (Abbildung 6.78). Die thermodynamischen Berechnungen zur Phasenstabilität verdeutlichen, daß Veränderungen in der Phasenbildung nach Temperaturerhöhung von 600°C auf 650°C insbesondere bei den Fe-Basiswerkstoffen zu erwarten sind (vgl. Abbildung 6.9 und Abbildung 6.76).

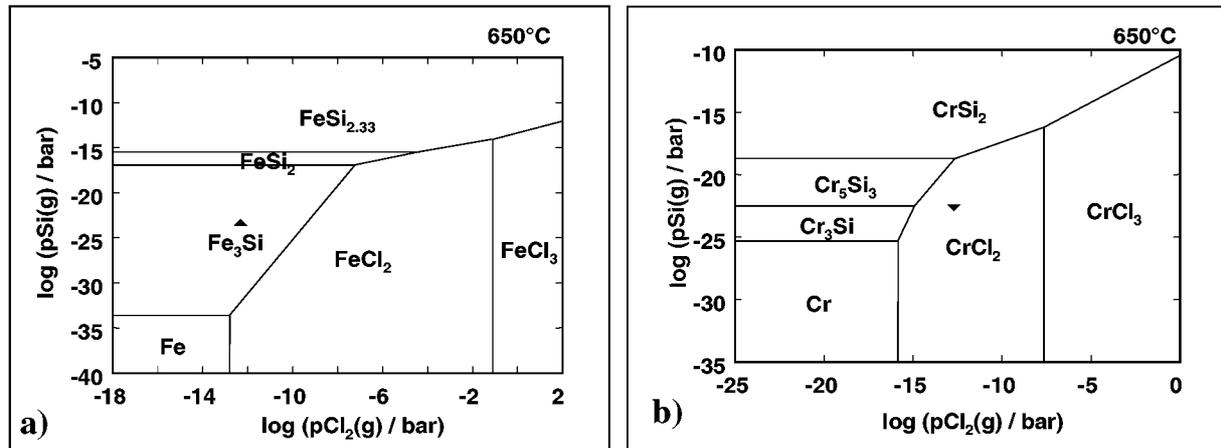


Abbildung 6.77: Stabilitätsdiagramme von (a) Fe-Cl-Si und (b) Cr-Cl-Si bei 650°C und einem Gesamtdruck von 30 bar; x Lage der Gaszusammensetzung (Versuche VII, Tabelle 5.2)

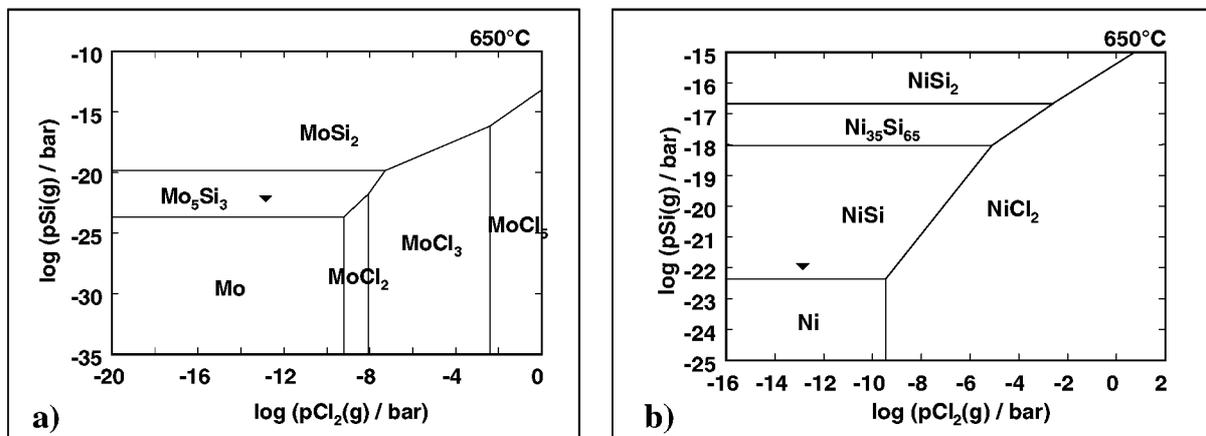


Abbildung 6.78: Stabilitätsdiagramme von (a) Mo-Cl-Si und (b) Ni-Cl-Si bei 650°C und einem Gesamtdruck von 30 bar; x Lage der Gaszusammensetzung (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Bei 600°C ist der Si(g)-Partialdruck mit  $10^{-23}$  bar scheinbar zu gering, um auf den Fe-Basislegierungen stabile Fe-Silizidschichten zu bilden. Der relativ hohe Chlorpartialdruck von  $10^{-14}$  bar ermöglicht die Bildung stabiler fester und flüchtiger Fe-Chloride (Abbildung 6.68). Durch das Abdampfen flüchtiger Fe- und Cr-Chloride werden die Silizidschichten zerstört und platzen nach 220h Auslagerungszeit ab, wie am Beispiel von Alloy 800H in Abbildung 6.79a dargestellt ist. Deshalb sind die Schichtdicken der Fe-Basiswerkstoffe nach Auslagerung bei der niedrigeren Temperatur von 600°C geringer als nach Auslagerung bei 650°C (Abbildung 6.74).

Nach Temperaturerhöhung auf 650°C bei einem Gesamtdruck von 30 bar im Testgas entstanden hingegen bei Alloy 800H schlecht haftende, dickere Silizidschichten aus Fe- und Ni-Mischsiliziden und eine innere Cr-Chloridschicht (Abbildung 6.79b). Die Ursache dafür

ist die abnehmende Stabilität von  $\text{FeCl}_2(\text{s})$  bei 30 bar und  $650^\circ\text{C}$  im Vergleich zu  $600^\circ\text{C}$ , da der Zersetzungsdruck für  $\text{FeCl}_2(\text{s})$  etwa  $10^{-12}$  bar beträgt und im Gas bei einer Temperatur von  $650^\circ\text{C}$  ein  $\text{pCl}_2(\text{g})$  von nur  $10^{-13}$  bar vorherrscht (Abbildung 6.76). Somit werden bei den Fe-Basiswerkstoffen bevorzugt Fe-Silizide gebildet. Das stärkere Wachstum der Silizidschichten bei  $650^\circ\text{C}$  auf den Fe-Basiswerkstoffen erklärt auch die größeren Massenzunahmen verglichen mit den Proben, die bei  $600^\circ\text{C}$  ausgelagert wurden.

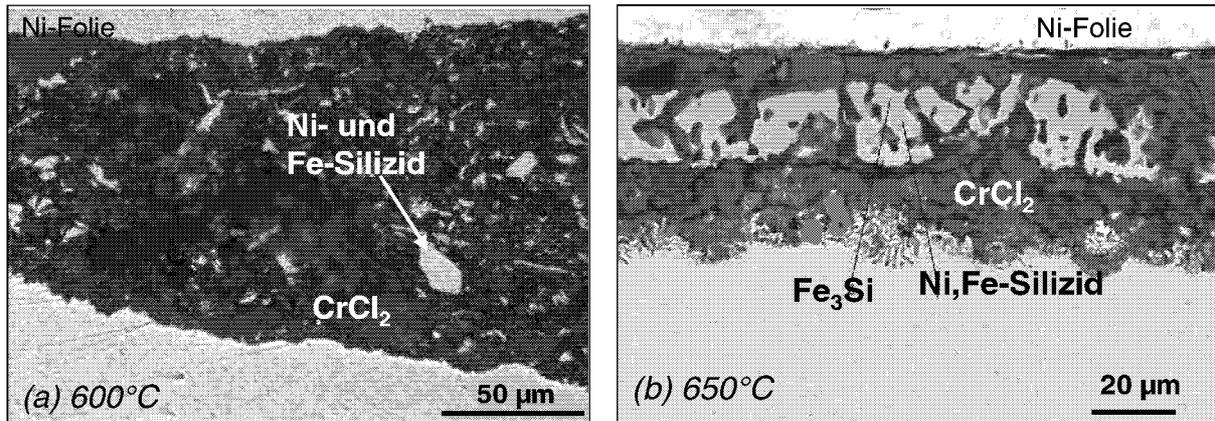


Abbildung 6.79: Metallographische Querschnitte von Alloy 800H nach 220h Auslagerung bei einem Gesamtdruck des Testgases von 30 bar und Temperaturen von (a)  $600^\circ\text{C}$  und (b)  $650^\circ\text{C}$ , (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Bei den Ni-Basislegierungen kann kein flüchtiges Fe-Chlorid entstehen und die Korrosionsrate wird vorwiegend von der Bildung der Ni-Silizide sowie von Cr-Chlorid bestimmt. Der Dampfdruck von  $\text{pCrCl}_3(\text{g})$  ist mit  $10^{-5}$  bar bei  $600$  und  $650^\circ\text{C}$  gleich. Daher hat eine Temperaturerhöhung von  $600^\circ\text{C}$  auf  $650^\circ\text{C}$  einen geringeren Einfluß auf die Morphologie der Korrosionsschichten als bei den Fe-Basiswerkstoffen Alloy 800H und 304L. Abbildung 6.80 zeigt exemplarisch Querschnitte des Ni-Basiswerkstoffes Alloy 625. Nach Auslagerung bei  $600^\circ\text{C}$  lag eine homogene  $\text{Ni}_2\text{Si}$ -Schicht vor, die von einer chlorhaltigen inneren Schicht unterlagert wurde (Abbildung 6.80a). Die Dicke der Silizidschicht nahm mit steigender Temperatur zu. Auf den Phasenbestand der Korrosionsschicht hat die Temperaturerhöhung keinen signifikanten Einfluß, da durch Temperaturerhöhung von  $600^\circ\text{C}$  auf  $650^\circ\text{C}$  keine Verschiebung in Stabilitätsfelder anderer Phasen stattfindet. Bei allen Ni-Basiswerkstoffen konnten  $\text{Ni}_2\text{Si}$  und  $\text{CrCl}_3$  sowohl nach Auslagerung bei  $600^\circ\text{C}$  als auch bei  $650^\circ\text{C}$  mit Röntgenbeugungsanalysen detektiert werden. Alle Mo-haltigen Legierungen, wie z.B. Alloy 625, sind durch eine Mo-angereicherte Schicht an der Grenzfläche Metall/Korrosionsschicht gekennzeichnet (Abbildung 6.80b). Ebenso lassen sich Cr-Chloride röntgenographisch nachweisen (Phasen der Korrosionsschichten im Anhang 9.8, Anhang 9.12).

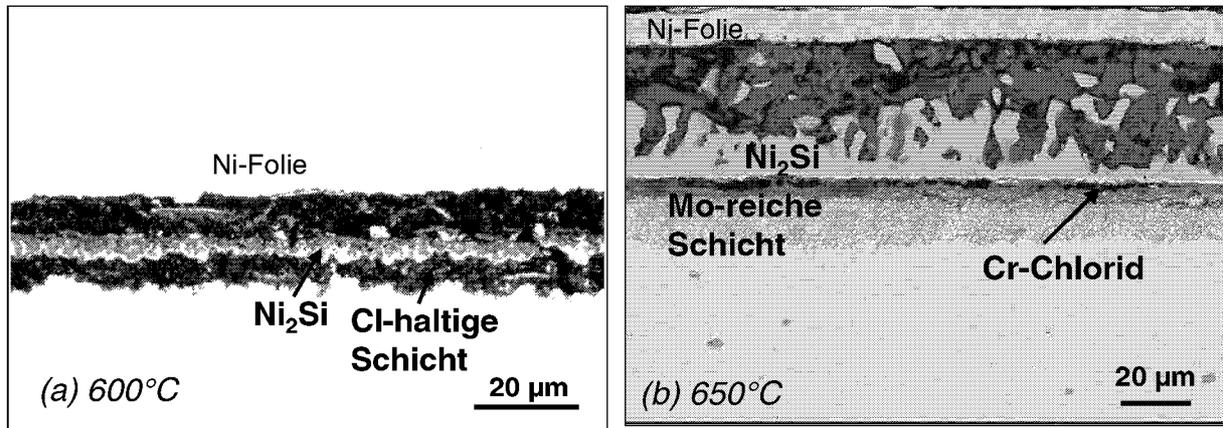


Abbildung 6.80: Metallographische Querschliffe von *Alloy 625* nach 220h Auslagerung bei einem Gesamtdruck des Testgases von 30 bar und Temperaturen von (a) 600°C, (b) 650°C, (Versuche VII, Tabelle 5.2)

#### 6.6.4 Zeitabhängigkeit des Korrosionsverhaltens bei hohem Druck

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Korrosionsverhaltens bei hohem Druck wurden weitere Versuche mit Auslagerungszeiten bis zu 1000h und Temperaturen von 600°C und 650°C im gleichen Testgas wie in Kapitel 6.6.3 (Versuche VII, Tabelle 5.2) durchgeführt. Beobachtungen der Korrosionsschichtbildung über einen längeren Zeitraum sind die Grundlage für die Prognose des Langzeitverhaltens der Werkstoffe im Modellgas bzw. im realen Betriebsgas. Um zu prüfen, wie sich bei Temperaturerhöhung die Korrosionsraten bzw. die Korrosionsmechanismen über einen längeren Zeitraum bis zu 1000h ändern, wurden die in Kapitel 6.5 aufgeführten Werkstoffe (Tabelle 6.5) bei 600°C und bei 650°C im Testgas mit einem Gesamtdruck von 30 bar untersucht.

Die Bestimmung der Massenänderungen ergab für die Ni-Basiswerkstoffe höhere Massenzunahmen als für die Fe-Basiswerkstoffe (Abbildung 6.80). Dies ist, wie in den vorhergehenden Abschnitten (Kap. 6.6.3) erwähnt, auf das starke Abdampfen der flüchtigen Fe-Chloride bei Werkstoffen mit hohen Fe-Gehalten bei höheren Testgasdrücken zurückzuführen. Abbildung 6.81 soll verdeutlichen, daß gravimetrische Untersuchungen allein, auch über einen langen Zeitraum, keine klaren Rückschlüsse auf die Korrosionskinetik und die tatsächliche Schädigung zulassen. Werkstoffe wie *Alloy 625* oder *MA T21*, die sich in den bisherigen Untersuchungen als korrosionsbeständigere Werkstoffe erwiesen haben, zeigten bei 650°C höhere Massenzunahmen als beispielsweise der austenitische Stahl *Alloy 800H*. Die Betrachtung der Massenänderungen können unter diesen Bedingungen nicht zur Beurteilung der tatsächlichen Schädigung herangezogen werden, da bei hohen Drücken aufgrund der hohen Abdampfungsraten von Fe-Chloriden bei Fe-Basiswerkstoffen der tatsächliche Materialverbrauch nur im Querschliff analysierbar ist.

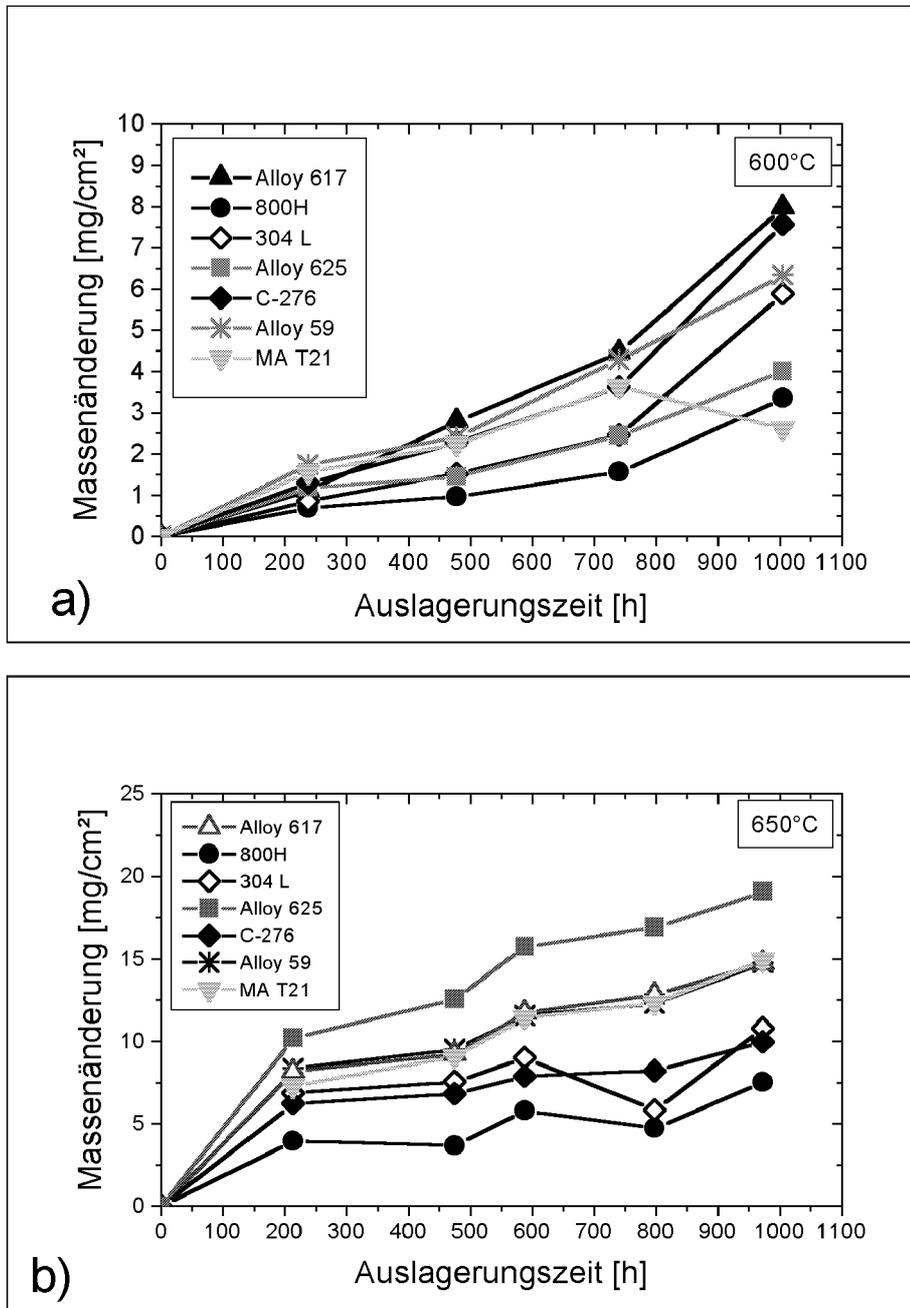


Abbildung 6.81: Massenänderung verschiedener Werkstoffe während der Auslagerung bis 1000h bei 30 bar Gesamtdruck des Testgases und Temperaturen von: a) 600°C und b) 650°C (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Um den tatsächlichen Materialverbrauch herleiten zu können, wurde nach der Anfertigung metallographischer Querschliffe der Metallabtrag bestimmt. Abbildung 6.82 zeigt den zeitlichen Verlauf des Metallabtrages der verschiedenen Werkstoffe nach 200 und 1000h Auslagerung im Testgas bei 650°C und einem Gesamtdruck von 30 bar. Die Schädigung ist definiert als  $(\text{Ausgangsdicke} - \text{Restdicke})/2$ . Unter der pessimistischen Annahme, daß die Korrosionsschichten nach 1000h abplatzen und der Korrosionsprozeß erneut beginnt, ergeben sich aus dieser Auswertung folgende extrapolierte lineare jährliche Schädigungsraten:

- Alloy 625: 0,45 mm/a
- Alloy 617: 0,59 mm/a
- 304L: 0,76 mm/a.

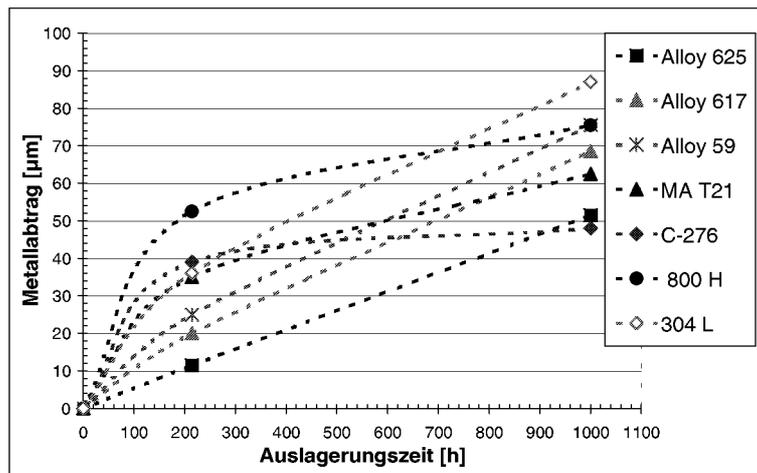


Abbildung 6.82: Zeitlicher Verlauf des Metallabtrages der verschiedenen Werkstoffe nach Auslagerung bei 650°C und 30 bar Gesamtdruck (gemessen wie in Abbildung 5.8 angegeben), (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Unter Voraussetzung einer parabolischen Wachstumskinetik, wie sich beispielsweise für die hochmolybdänhaltigen Ni-Cr-Legierungen MA T21 oder C-276 andeutet (Abbildung 6.82), ist die prognostizierte jährliche Schädigung deutlich geringer. In Abbildung 6.83 werden die Korrosionsschichten auf Alloy 625 und C-276 verglichen. C-276 (Abbildung 6.83b) hat eine dichtere und dünnere Silizidschicht als Alloy 625 (Abbildung 6.83a).

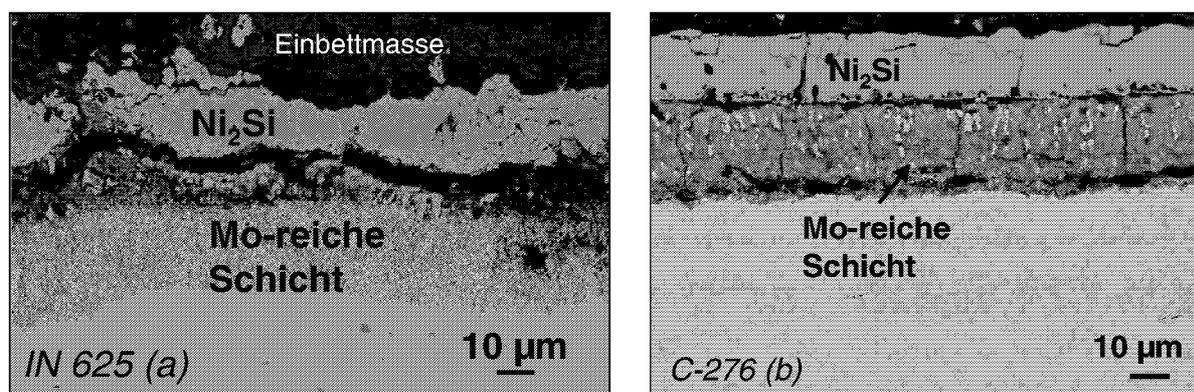


Abbildung 6.83: Metallographische Querschliffe von (a) Alloy 625 und (b) C-276 nach 1000h Auslagerung bei 650°C und einem Gesamtdruck von 30 bar (Versuche VII, Tabelle 5.2)

### 6.6.5 Einfluß der Siliziumaktivität bei hohem Druck

Das Ausgangsmaterial für die Trichlorsilansynthese ist in erster Linie feingemahlenes Rohsilizium, das in den Wirbelschichtreaktor eingebracht und mit Wasserstoff,

Tetrachlorsilan und Chlorwasserstoff zur Reaktion gebracht wird (Kap. 2.3). Wie bereits in Kap. 6.5 erläutert wurde, wird das Korrosionsverhalten der Werkstoffe von der Temperatur, vom Druck, aber auch von der Siliziumaktivität beeinflusst, die durch das Vorhandensein von reinem Silizium deutlich erhöht wird. Deshalb wurden Berechnungen der thermodynamischen Gasgleichgewichte mit und ohne Zugabe von Si-Pulver bei 30 bar Gesamtdruck durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Präsenz von reinem Silizium bei den Berechnungen des Gasgleichgewichtes wird der Partialdruck von Si(g) von  $10^{-23}$  bar im Gas ohne Si-Pulver auf  $10^{-19}$  bar erhöht. Im Testgas mit einem Gesamtdruck von 30 bar wird der Chlorpartialdruck gleichzeitig von etwa  $10^{-14}$  bar im Gas ohne Si-Zugabe auf weniger als  $10^{-16}$  bar im Gas mit Si-Zugabe abgesenkt (vgl. Abbildung 6.69 mit Abbildung 6.84).

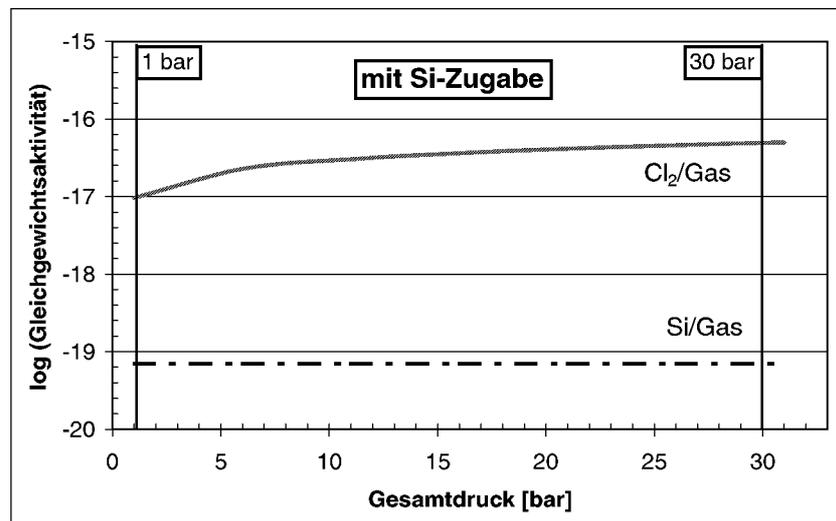


Abbildung 6.84: Cl<sub>2</sub>(g)- und Si(g)-Partialdrücke im Testgas unter Annahme thermodynamischer Gleichgewichtsbedingungen bei 600°C als Funktion des Druckes unter Zugabe von Si-Pulver (Versuche VI, Tabelle 5.2)

Die Untersuchungen bei 1 bar Betriebsdruck (Kap. 6.5) zeigten bereits, daß infolge erhöhter Si-Aktivitäten die Zugabe von Si-Pulver in den Reaktionsraum eine Beeinflussung des Korrosionsverhaltens aller untersuchten Werkstoffe bewirkt wird. Aufgrund dieser Beobachtungen und zur besseren Simulation realer Betriebsbedingungen, wurden Versuche bei einem Gesamtdruck von 30 bar und einer Temperatur von 600°C unter Einbringung einer Si-Pulverschüttung in den Rezipienten mit einer Auslagerungszeit von 100h durchgeführt (Versuche VI, Tabelle 5.2). Für diese Untersuchungen wurden wieder die drei Vertreter der verschiedenen Werkstoffgruppen, der austenitische Stahl 304 L, der hochlegierte Stahl Alloy 800H und die Ni-Basislegierung Alloy 625, ausgewählt.

Bei einem Gesamtdruck von 30 bar und einer Si-Zugabe zum Testgas zeigte der austenitische Stahl 304L höhere Massenzunahmen und Schichtdicken als bei den Versuchen ohne Si-Zugabe. Wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten erläutert wurde, beschleunigt der hohe Chlorpartialdruck von  $10^{-14}$  bar bei 30 bar Gesamtdruck im Testgas ohne Si-Zusatz die Bildung von festen Fe-Chloriden auf den austenitischen Stählen und erhöht die Dampfdrücke

flüchtiger Fe-Chloride. Deshalb sind im Vergleich zu den Versuchen mit Si-Zugabe, bei denen ein höherer Si-Partialdruck im Testgas vorherrscht, die Massenzunahmen im Gas ohne Si geringer. Festes Fe-Chlorid ist bei dem niedrigen Chlorpartialdruck von etwa  $10^{-16}$  bar nicht mehr stabil (Abbildung 6.84). Der Dampfdruck von flüchtigem  $\text{FeCl}_2(\text{g})$  fällt im Gas mit Si-Zugabe unter den für die Schädigung weniger kritischen Wert von  $10^{-4}$  bar auf  $10^{-5}$  bar. Fe-Silizide entstehen bei 304L schneller als Ni-Silizide bei Ni-Basiswerkstoffen, da deren Bildungsdrücke kleiner als die der Ni-Silizide sind (Abbildung 6.13).

Die Massenzunahmen von Alloy 800H und Alloy 625 sind nach Auslagerung im Testgas mit Si-Zugabe niedriger als im Gas ohne Si (Abbildung 6.85). Genau umgekehrt verhalten sich die Schichtdicken, die nach Auslagerung im Gas mit Si-Zugabe höher sind als im Gas ohne Si. Der  $\text{Cl}_2(\text{g})$ -Partialdruck nimmt durch die Si-Zugabe um mehr als zwei Größenordnungen ab. Außerdem verringert sich die Stabilität von festem  $\text{CrCl}_2$  und die stabilere Phase im System Cr-Cl-Si ist dann Cr-Silizid. Dies hat zur Folge, daß die Schichthaftung der Silizide verbessert wird.

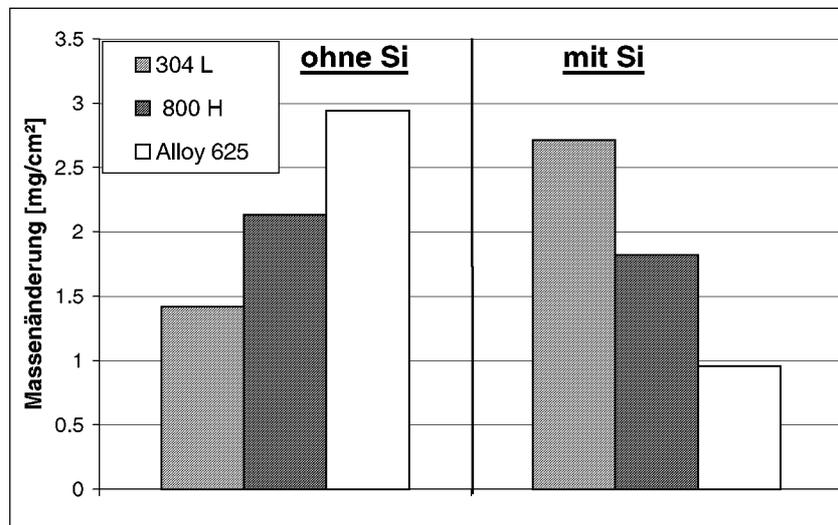


Abbildung 6.85: Massenänderung verschiedener Werkstoffe nach 100h Auslagerung im Testgas mit und ohne Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und einem Gesamtdruck von 30 bar, (Versuche VI, VII, Tabelle 5.2)

Die metallographischen Querschliffe von Alloy 800H und Alloy 625 nach 100h Auslagerung im Testgas mit einem Gesamtdruck von 30 bar mit und ohne Si-Zugabe sind in Abbildung 6.86 und Abbildung 6.87 dargestellt. Das Fe-Ni-Silizidgemisch auf Alloy 800H haftet auch bei Si-Zugabe sehr schlecht, bedingt durch den hohen Dampfdruck von  $\text{FeCl}_2(\text{g})$  von etwa  $10^{-5}$  bar (Kap. 6.6.2, Abbildung 6.68) und daraus resultierender Schädigung durch abdampfendes Fe-Chlorid (Abbildung 6.86b).

In Abbildung 6.87b ist deutlich zu erkennen, daß sich bei Alloy 625 im Gas mit Si-Zugabe eine dünne, festhaftende Korrosionsschicht aus Ni-, Cr- und Mo-Silizid gebildet hat. Aufgrund der geringen Stabilität von festem Cr-Chlorid ist anzunehmen, daß die verstärkte Bildung von Cr-Siliziden und Cr-Ni-Mischsiliziden das Schichtwachstum der Silizidschicht

im Vergleich zu dem einer reinen Ni-Silizidschicht vermindert und deshalb die Schichtdicke bei 30 bar Gesamtdruck mit Si-Zugabe geringer ist als ohne Zugabe von Si.

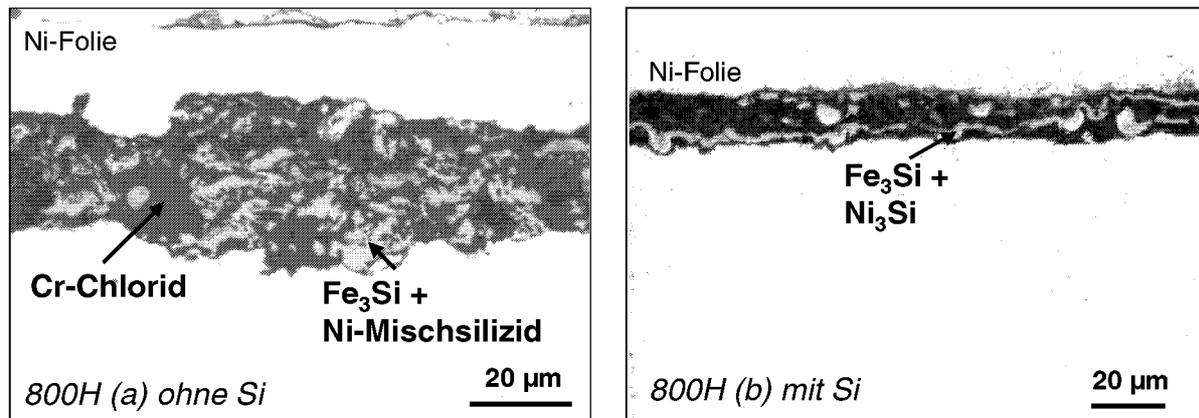


Abbildung 6.86: Metallographische Querschliffe von *Alloy 800H* nach 100h Auslagerung im Testgas (a) ohne Zugabe von Si-Pulver, (b) mit Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 30 bar Gesamtdruck (Versuche VI, VII, Tabelle 5.2)

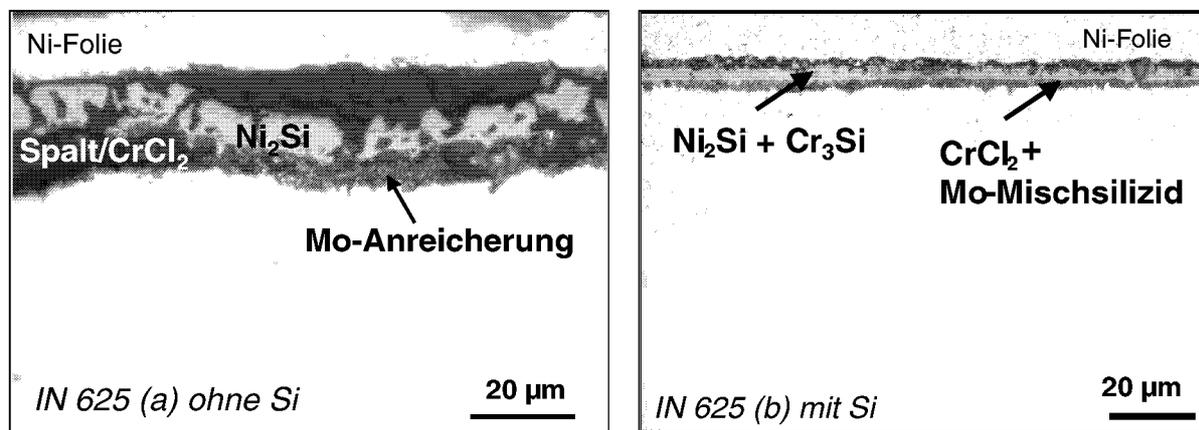


Abbildung 6.87: Metallographische Querschliffe von *Alloy 625* nach 100h Auslagerung im Testgas (a) ohne Zugabe von Si-Pulver, (b) mit Zugabe von Si-Pulver bei 600°C und 30 bar Gesamtdruck (Versuche VI, VII, Tabelle 5.2)

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß Ni-Cr-Basiswerkstoffe wie Alloy 625 bei hohen Drücken unter Zugabe von Si-Pulver dünne, festhaftende Korrosionsschichten bestehend aus Ni-, Cr- und Mo-(Misch-)Silizid bilden. Ihre Silizidschicht wird nicht wie auf den eisenreichen Legierungen 304L und Alloy 800H durch das Verdampfen flüchtiger Fe- und Cr-Chloride zerstört, da die erhöhte Si-Aktivität im Gas einerseits eine Verschiebung ins Stabilitätsfeld von Chromchlorid ins Chromsilizid bewirkt und andererseits keine Fe-Chloride gebildet werden können.

In Abbildung 6.88 sind die Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Chromchloride als Funktion des Chlorpartialdruckes dargestellt. Aus der Verringerung von  $p_{Cl_2(g)}$  im Testgas mit Si-Zugabe resultiert, daß sich der Partialdruck von  $CrCl_2(s)$  im Grenzbereich gasförmig/fest (flüssig) befindet und somit festes  $CrCl_2$  nicht mehr so stabil ist wie im Gas

ohne Si-Zugabe. Die Stabilität von Chromsilizid, das die Wachstumsrate von Ni-Silizid hemmt, im Gas mit Si-Zugabe erklärt die Entstehung sehr dünner Korrosionsschichten bei Ni-Basiswerkstoffen. Der Dampfdruck von  $\text{CrCl}_3(\text{g})$  ändert sich durch die Si-Zugabe im Testgas von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  bar auf einen für die Materialschädigung weniger kritischen Wert von  $10^{-6}$  bar.

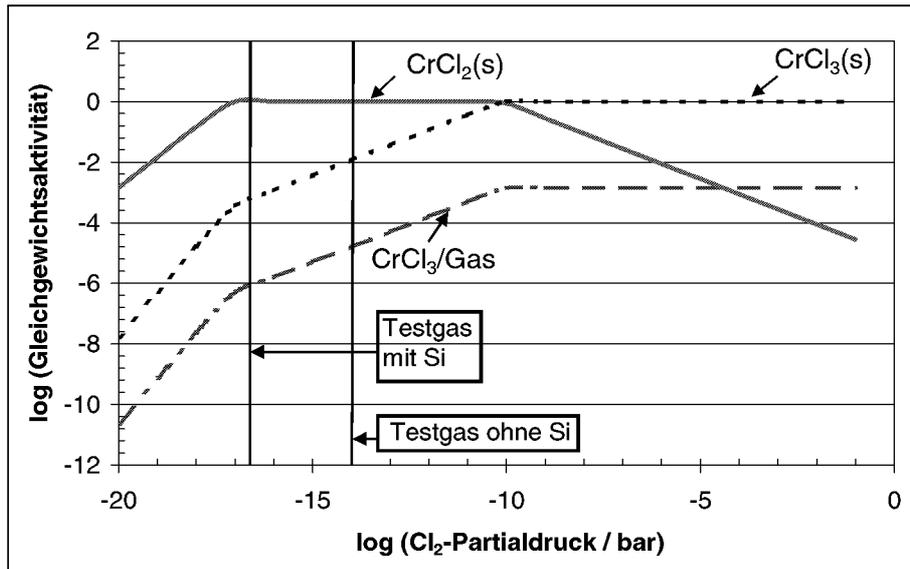


Abbildung 6.88: Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Spezies im System Cr-Cl als Funktion des  $\text{Cl}_2$ -Partialdruckes bei  $600^\circ\text{C}$ . Vergleich der  $\text{Cl}_2$ -Partialdrücke im Testgas mit und ohne Si-Zugabe bei einem Gesamtdruck des Testgases von 30 bar (Versuche I, IV, VI, VII-IX, Tabelle 5.2)

## 6.7 Einfluß einzelner Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten

Da die meisten kommerziellen Werkstoffe eine große Anzahl von Legierungselementen enthalten, ist aus den bisherigen Versuchen nur sehr bedingt der Einfluß einzelner Elemente auf das Korrosionsverhalten abzuleiten.

Die Übersichtsversuche (Kap. 6.2) haben gezeigt, daß die konventionellen, hochtemperaturkorrosionsbeständigen Werkstoffe, die normalerweise im Hinblick auf hohe Oxidationsbeständigkeit entwickelt worden sind, d.h. Cr-Oxid- und Al-Oxid-Bildner wie Fe20Cr5Al (QUADAKKERS, 1991), in silizierenden/chlorierenden Atmosphären nicht unbedingt günstiges Verhalten zeigen, da keine schützende Oxidschicht gebildet werden kann (Abbildung 6.89). Die Korrosionsmechanismen und damit die Strategien zur Reduzierung der Korrosionsraten, die in konventionellen, sauerstoffhaltigen Atmosphären bekannt sind, sind somit nicht auf die in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen übertragbar.

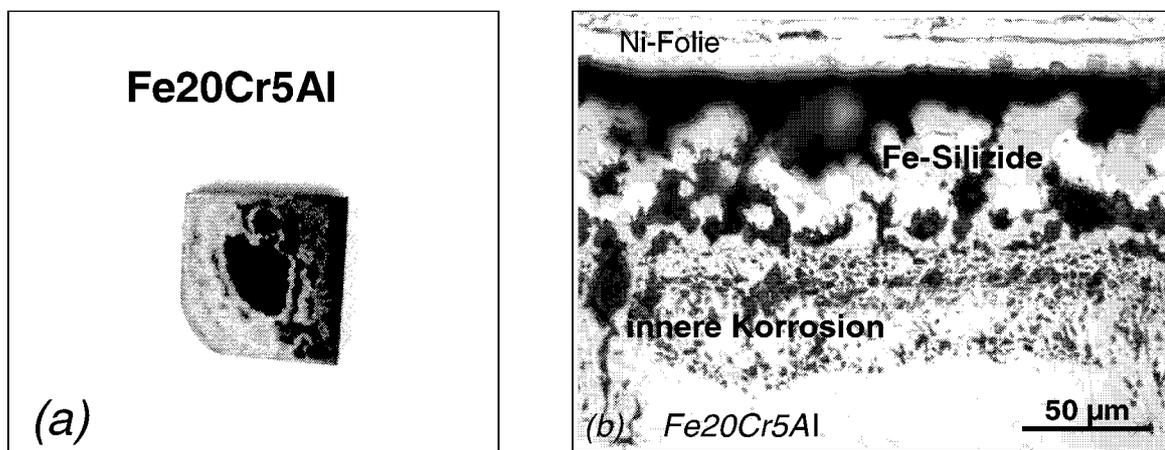


Abbildung 6.89: Korrosionsschicht auf *Fe20Cr5Al* nach 400h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck im Testgas mit 3 Vol.-%  $\text{SiCl}_4$  (a) makroskopische Aufnahme mit hygroskopischen Chloriden auf der Oberfläche, (b) metallographischer Querschliff (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Aus diesem Grund wurden Versuchsreihen mit reinen Metallen sowie binären und ternären Modellegierungen aus den Hauptlegierungsbestandteilen Eisen, Nickel, Chrom und Molybdän durchgeführt. Die Metalle und Legierungen wurden bei 600°C für 100h in einem Testgas mit einem Gesamtdruck von 1 bar, einer  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration von 5,2% und einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis von 3:2 ausgelagert (Versuche VIII, Tabelle 5.2). Anschließend wurden die Ergebnisse mit den Beobachtungen an handelsüblichen Legierungen verglichen.

### 6.7.1 Korrosionsverhalten reiner Metalle

Um eine gegenseitige Beeinflussung durch verdampfende flüchtige Chloride zu vermeiden, wurden die Reinelemente Fe, Cr, Ni und Mo getrennt für 100h im Rezipienten im Testgas ausgelagert.

Die Auswertung der gravimetrischen Untersuchungen ergab, daß Nickel die höchsten Wachstumsraten der Deckschicht auf reinen Metallen besitzt. Die Massenzunahmen und die Schichtdicken übertreffen um ein Vielfaches die von Fe, Cr und Mo (Abbildung 6.90a,b). Sehr geringe Massenzunahmen und Schichtdicken traten bei Mo und Cr auf. Die im Vergleich zu Ni relativ geringeren Massenzunahmen von Fe sind mit der starken inneren Chlorkorrosion und des daraus resultierenden Massenverlustes durch flüchtige Fe-Chloride zu erklären, wie aus der Analyse der Sublimationsprodukte im kalten Bereich des Quarzglasrezipienten und den metallographischen Querschliffen von Fe hervorging.

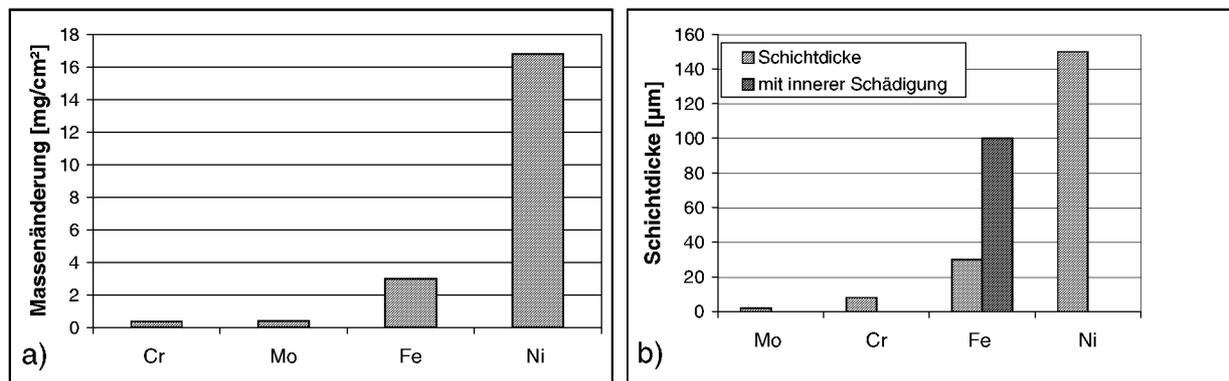


Abbildung 6.90: (a) Massenänderung, (b) Schichtdicke und innere Schädigung der reinen Metalle Fe, Ni, Cr, Mo nach 100h Auslagerung im Testgas bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Wie aufgrund der thermodynamischen Berechnungen (Kap.6.1) zu erwarten war, entstanden während der Auslagerung der reinen Metalle bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck die entsprechenden Metallsilizide wie  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{MoSi}_2$  (Phasen der Korrosionsschichten im Anhang 9.13 und Anhang 9.14). Eisen bildete eine sehr dicke, grobkristalline Fe-Silizidschicht ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ ), die sehr leicht abplatzt (Abbildung 6.91b). Das Auftreten flüchtiger Fe-Chloride schädigte das Material bis tief ins Innere (bis zu 100  $\mu\text{m}$ ) entlang der Korngrenzen (Abbildung 6.91a).

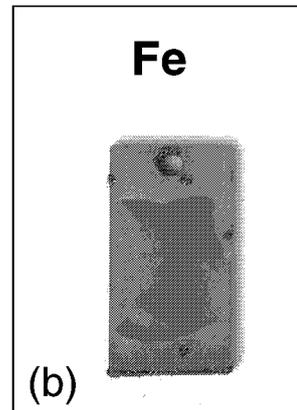
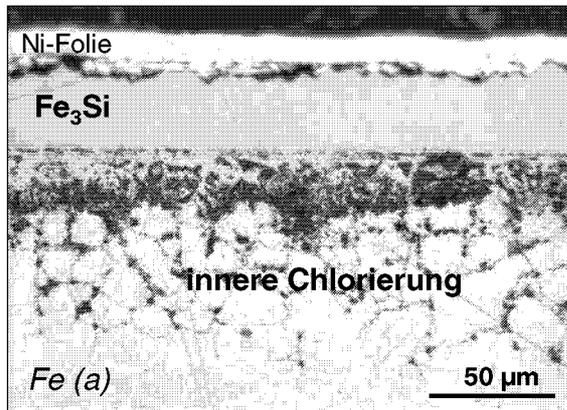


Abbildung 6.91: (a) Metallographischer Querschliff und (b) Makroskopische Aufnahme (Silizidschicht abgeplatzt) von *Eisen* nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Auf Chrom entwickelte sich eine dünne, jedoch ebenfalls schlecht haftende Cr-Silizidschicht ( $\text{Cr}_3\text{Si}$  und  $\text{CrSi}_2$ ) (Abbildung 6.92). Außerdem konnte röntgenographisch Chromchlorid ( $\text{CrCl}_2$ ) nachgewiesen werden.

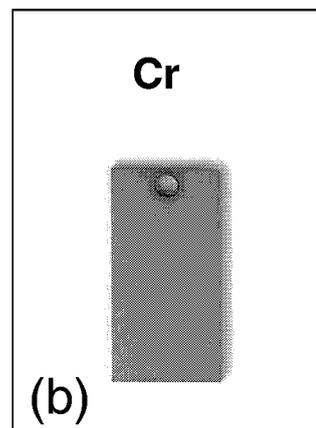
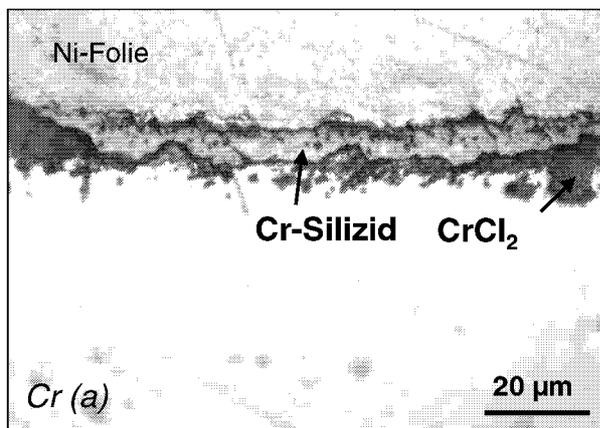


Abbildung 6.92: (a) Metallographischer Querschliff und (b) Makroskopische Aufnahme von *Chrom* nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Auf der Molybdänprobe waren im Lichtmikroskop dunkelgraue Bereiche aus Molybdänsilizid zu erkennen (Abbildung 6.93). Röntgenographisch wurden Reflexe der Legierungsmatrix und von  $\text{MoSi}_2$  gefunden. Es wurde keine durchgehende Silizidschicht gebildet.

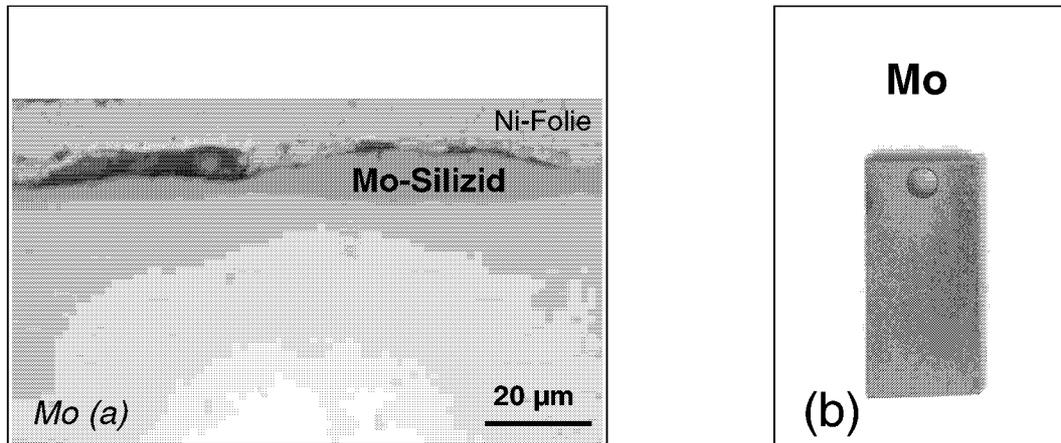


Abbildung 6.93: (a) Metallographischer Querschliff und (b) Makroskopische Aufnahme von *Molybdän* nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Das Korrosionsverhalten von reinem Nickel wurde nach verschiedenen Auslagerungszeiten von 5 bis 200h untersucht, um detaillierte Informationen zur Kinetik des Schichtwachstums zu erhalten. Bei Betrachtung der Massenzunahmen während des Auslagerungszeitraums, ist eine annähernd parabolische Wachstumskinetik zu erkennen (Abbildung 6.94a).

Nach 5h bildete sich bereits eine etwa 15 µm dicke Nickelsilizidschicht. Nach 200h Auslagerung hatte die Schicht eine Dicke von 300 µm erreicht (Abbildung 6.94b). Im Vergleich zu den anderen Elementen sind bei Nickel sehr hohe Wachstumsraten zu beobachten. Abbildung 6.95a belegt, daß die grobkristalline Silizidschicht nach 100h Auslagerungszeit leicht abplatzen kann. Abbildung 6.95b zeigt idiomorph ausgebildete Ni-Silizidkristalle nach 65h Auslagerungsdauer.

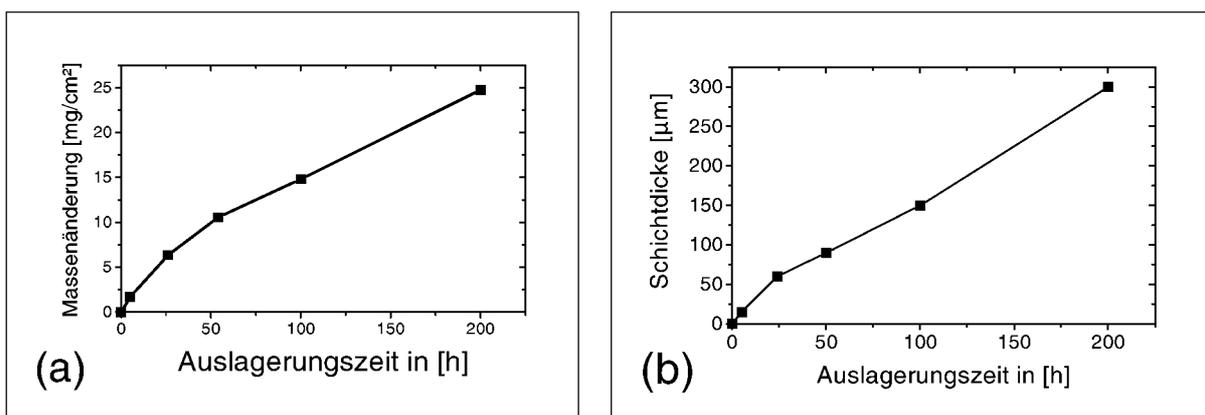


Abbildung 6.94: (a) Massenänderung sowie (b) Schichtwachstum von Nickelsilizid während der Auslagerung von Nickel bis zu 200h bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

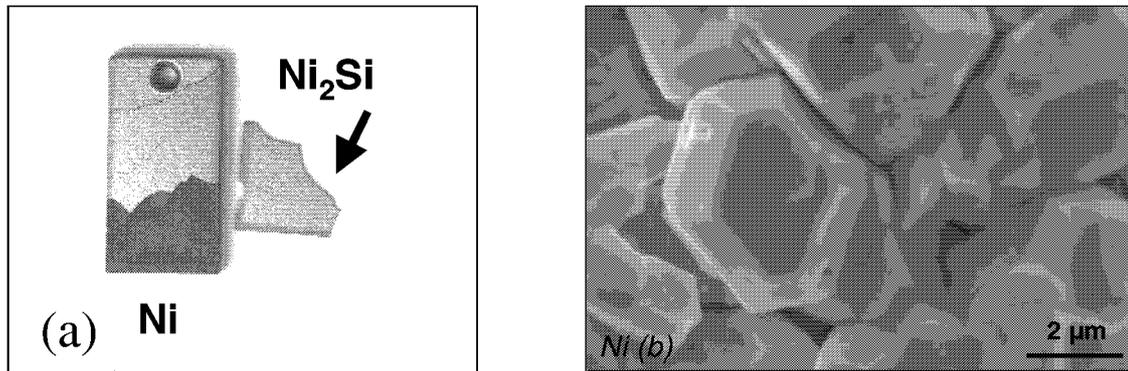


Abbildung 6.95: Silizidschicht auf *Nickel*: (a) makroskopisch nach 100h, bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (b) REM-Aufnahme der Probenoberfläche nach 65h Auslagerung mit idiomorphen Ni-Silizidkristallen (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Die zeitliche Entwicklung der Korrosionsschicht beginnt mit der Bildung eines dichten Ni-Silizids ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) durch Diffusion von Nickel nach außen und nachfolgender Reaktion mit gasförmigem Silizium (ROZHANSKII & LIFSHITS, 1997). Nach etwa 24h bilden sich bereits erste Risse im Silizid. Charakteristisch für die Korrosionsschicht nach 100h Auslagerung ist ein kompaktes, äußeres Ni-Silizid ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ), das durch große Poren von einer porösen, inneren Ni-Silizidschicht ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ) getrennt ist (Abbildung 6.96). Der Nickelgehalt nimmt von außen nach innen zu, während der Siliziumgehalt abnimmt. Bei einem Vergleich der Ergebnisse an reinem Nickel mit denen der Ni-Legierungen ist festzustellen, daß die Wachstumsraten bei Ni höher sind als die der kommerziellen Ni-Mo-Legierung Alloy B2 oder der Ni-Cu-Legierung Alloy 400. Diese Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Legierungszusammensetzung wurde auch von MUI (1985) an den genannten Werkstoffen bei Untersuchungen unter Bedingungen der Trichlorsilansynthese beobachtet. Wenn verschiedene Elemente in den Legierungen vorhanden sind, so sind die Aktivitäten der einzelnen Legierungselemente geringer als die bei reinen Metallen. Bei gleicher Siliziumaktivität im Gas bedeutet das für Legierungen eine geringere Wachstumsrate von Silizid als für Reinetalle.

Die Korrosionsmechanismen für Nickel sind wie folgt zu erklären (Abbildung 6.97):

- Ni wandert nach außen und reagiert mit  $\text{Si}_{(g)}$  zum Ni-Silizid, d.h. die Korrosionsraten sind von der Diffusion des Metalls durch das Silizid bestimmt (entspricht Zeitpunkt  $t_1$  in Abbildung 6.97).
- Leerstellen wandern nach innen.
- Durch Kondensation der Leerstellen zu Leerstellenagglomeraten bilden sich Poren im inneren Schichtbereich (entspricht Zeitpunkt  $t_2$  in Abbildung 6.97).
- Durch die Porenbildung wird der Transport von Ni durch die Silizidschicht verlangsamt, d.h. der Gradient der Ni-Aktivität in der inneren Schicht nimmt zu. Anders gesagt, es diffundiert zu wenig Nickel durch die innere Teilschicht nach außen, um das Wachstum der äußeren Teilschicht aufrecht zu erhalten. An der Grenzfläche zwischen innerer und äußerer Schicht sinkt daher die Ni-Aktivität an der Innenseite unterhalb des Wertes an der Außenseite. Dies hat die Bildung von großen Poren an der Grenzfläche zwischen innerer und äußerer Schicht zur Folge (entspricht Zeitpunkt  $t_3$ , Abbildung 6.97).

- Die Porenbildung an der Grenzfläche zwischen innerer und äußerer Ni-Silizidschicht führt zum Abplatzen der äußeren Silizidschicht.

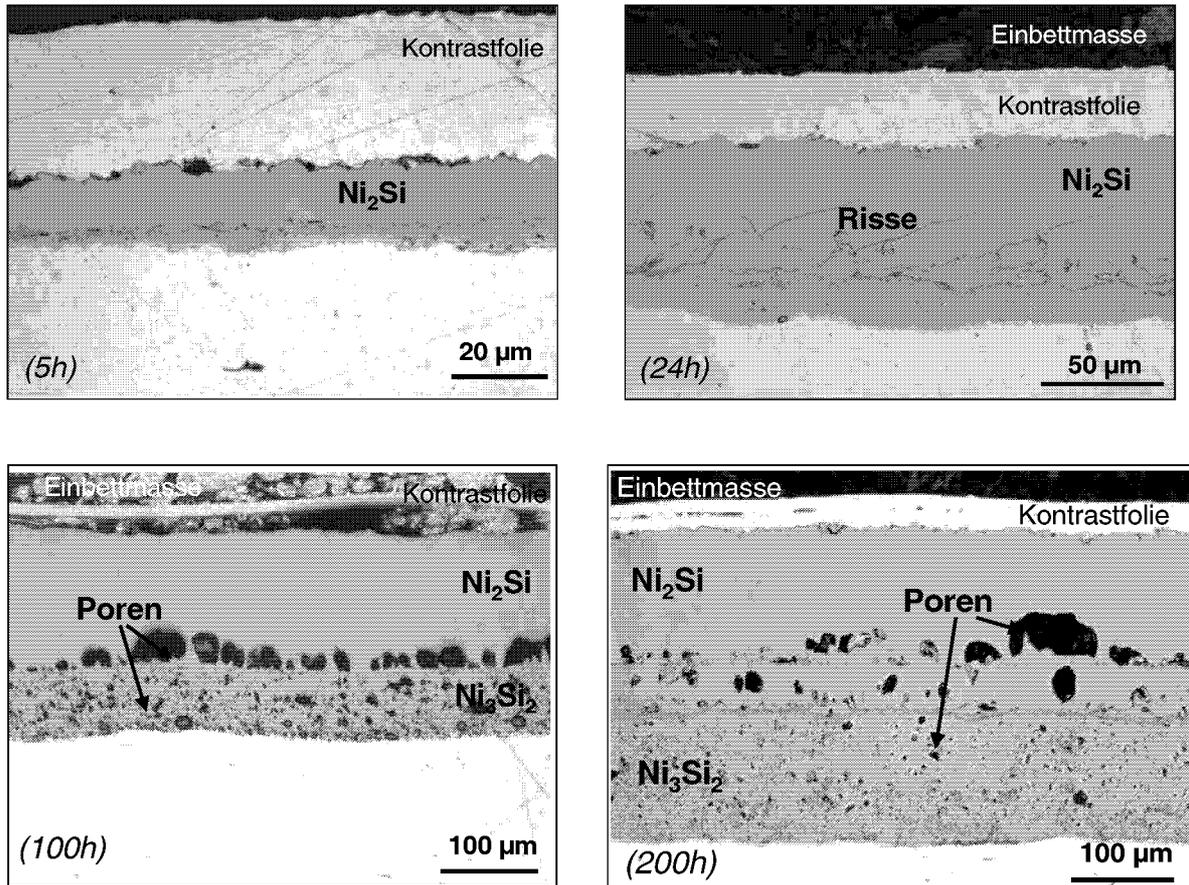


Abbildung 6.96: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Korrosionsschicht auf *Nickel* nach verschiedenen Auslagerungszeiten bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

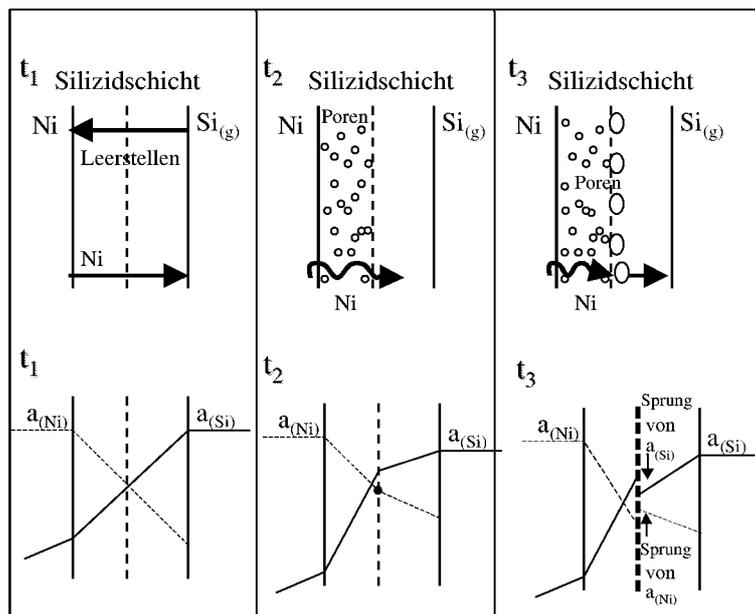


Abbildung 6.97: Schematische Beschreibung des Korrosionsmechanismus von Nickel (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

## 6.7.2 Korrosionsverhalten binärer und ternärer Modellegierungen

Um den Einfluß einzelner Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten von Legierungen besser erklären zu können, wurden binäre und ternäre Modellschmelzen der Hauptlegierungselemente Fe, Ni, Cr, und Mo hergestellt (Tabelle 6.7). Der Anteil an Chrom und Molybdän wurde an die Zusammensetzung chromreicher kommerzieller Legierungen angepaßt, deren Gehalte zwischen 10 und 25 Mass.-% lagen. Binäre Fe-Cr- und Ni-Cr-Modellegierungen standen als Versuchsschmelzen der Fa. Inco zur Verfügung.

### 6.7.2.1 Herstellung der Modellegierungen

Die nicht verfügbaren Modellegierungen wurden im Schwebeschmelzverfahren mit Hochfrequenzinduktor in einer Schutzgasatmosphäre hergestellt (Abbildung 6.98). Diese Methode basiert auf dem TEMPUS-Verfahren (Tiegelfreies Elektromagnetisches Prozessieren unter Schwerelosigkeit, TEAM TEMPUS, 1995), bei dem die Probe durch elektromagnetisches Aufheizen aufgeschmolzen wird. Nach dem Aufschmelzen und Abkühlen wurden die Legierungen für 100h bei 900°C (Fe-Mo-Legierungen) bzw. 48h bei 1250°C (Ni-Mo-, Ni-Mo-Cr-, Fe-Mo-Cr-Legierungen) homogenisiert.

Die Modellegierungen wurden für 100h bei 600°C im Testgas mit einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis von 3:2 sowohl bei 1 bar als auch bei 30 bar Gesamtdruck ausgelagert (Versuche VIII, Tabelle 5.2).

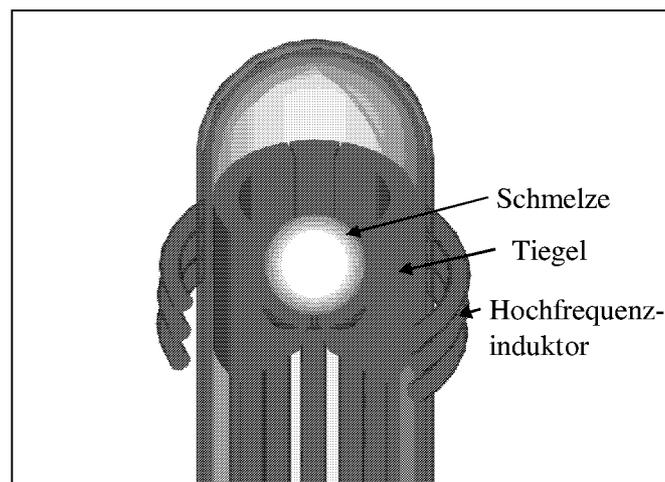


Abbildung 6.98: Prinzipskizze des Schwebeschmelzverfahrens zur Herstellung der Modellegierungen

Tabelle 6.7: Zusammensetzung der Modellegierungen in Mass.-%

Gruppe	Legierungstyp	Legierung	Cr	Mo	Ni	Fe
Modell-Legierungen auf Fe-Basis	Fe-Cr	Fe20Cr	20			80
		Fe10Cr	10			90
	Fe-Mo	Fe10Mo			10	90
		Fe20Mo			20	80
	Fe-Cr-Mo	Fe15Cr10Mo	15	10		75
		Fe20Cr10Mo	20	10		70
Modell-Legierungen auf Ni-Basis	Ni-Cr	Ni25Cr	25		75	
		Ni10Cr	10		90	
	Ni-Mo	Ni10Mo			10	90
		Ni15Mo			15	85
		Ni20Mo			20	80
	Ni-Cr-Mo	Ni10Cr10Mo	10	10	80	
		Ni25Cr10Mo	25	10	65	
		Ni10Cr15Mo	10	15	75	
		Ni25Cr15Mo	25	15	60	
		Ni10Cr20Mo	10	20	70	
		Ni25Cr20Mo	25	20	55	

### 6.7.2.2 Korrosionsverhalten der Fe-Basis-Modellegierungen bei 1 bar Gesamtdruck

Abbildung 6.99 zeigt die Massenänderungen und Schichtdicken der Fe-Cr-Modellegierungen nach 100h Auslagerung bei 600°C. Der Einfluß des Chromgehaltes auf das Korrosionsverhalten ist offensichtlich. Enthält der Werkstoff kein bzw. wenig Chrom, so sind die Massenzunahmen aufgrund der starken Verdampfung von Fe-Chlorid geringer als bei den Werkstoffen mit hohem Chromgehalt (Abbildung 6.99a). Die Dicke der Korrosionsschicht und die innere Schädigung nehmen mit steigendem Cr-Gehalt ab (Abbildung 6.99b).

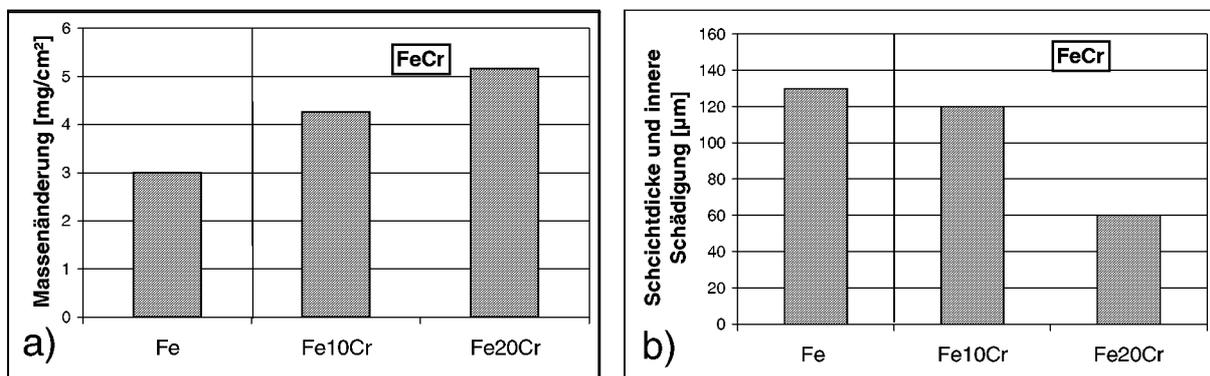


Abbildung 6.99: (a) Massenänderung sowie (b) Schichtdicke und innere Schädigung der Fe-Cr-Modellegierungen nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Das Verhalten der binären Fe-Mo-Legierungen und ternären Fe-Cr-Mo-Legierungen ist in Abbildung 6.100 dargestellt. Auf Fe-Mo-Legierungen findet ein schnelles Wachstum von Fe-Siliziden statt, woraus hohe Massenzunahmen und große Schichtdicken resultieren. Außerdem reichern sich Mo und Si an der Phasengrenze Legierung/Silizid an. Dies führt zu einer tiefen inneren Schädigung des Materials bis zu 140  $\mu\text{m}$  bei Fe10Mo. Die Fe-Mo-Legierungen zeigen also gegenüber Fe und Fe-Cr-Legierungen keine Verringerung der Korrosionsraten. Fe10Mo20Cr zeigt neben Fe20Cr die geringsten Massenzunahmen und Schichtdicken. Hohe Chromgehalte von 20 Mass.-% in Fe-Cr-Modellegierungen verringern zwar die Korrosionsraten im Vergleich zu denen von Fe (Abbildung 6.99), jedoch ist erst durch diese hohen Gehalte an Chrom (20 Mass.-%) in Kombination mit einem hohen Molybdänzusatz (>10 Mass.-%) ein signifikant geringeres Schichtwachstum und eine deutlich bessere Haftung der Korrosionsschicht erreichbar (Abbildung 6.100).

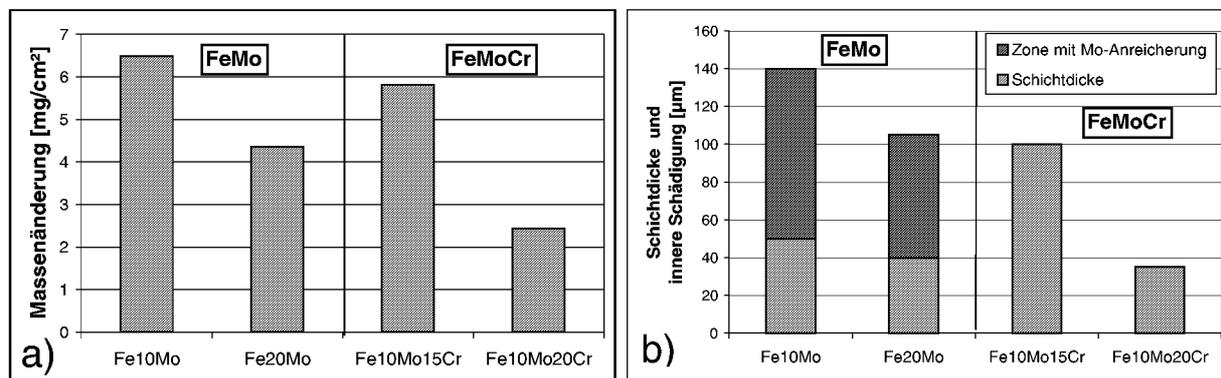


Abbildung 6.100: (a) Massenänderung sowie (b) Schichtdicke und innere Schädigung der Fe-Mo-(Cr)-Modellegierungen nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Zunächst soll der Einfluß von Molybdän auf die Schichtbildung diskutiert werden. Abbildung 6.101 zeigt ein Linienprofil durch die Korrosionsschicht und die Silizierungszone von Fe20Mo. Die äußere Korrosionsschicht ist eine kompakte, etwa 40  $\mu\text{m}$  dicke Silizidschicht aus  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . An der Grenzschicht Legierung/Silizid ist deutlich eine Molybdän- und Silizium angereicherte Zone, die etwa 65  $\mu\text{m}$  ins Legierungsinere reicht, zu erkennen (Abbildung 6.101b). Fe ist in diesem Bereich abgereichert. Aufgrund der hohen Porosität dieser Zone konnte mit EDX nicht analysiert werden, um welche Phase es sich handelt. Der Si-Anteil nimmt von außen nach innen kontinuierlich ab. Es sind keine chlorhaltigen Phasen zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für diese poröse Mo-Silizid-reiche Zone ist eine schnelle Bildung einer äußeren Fe-Silizidschicht in Kombination mit Mo-Silizidbildung in dem Bereich, in dem Fe abgereichert ist (Abbildung 6.101).

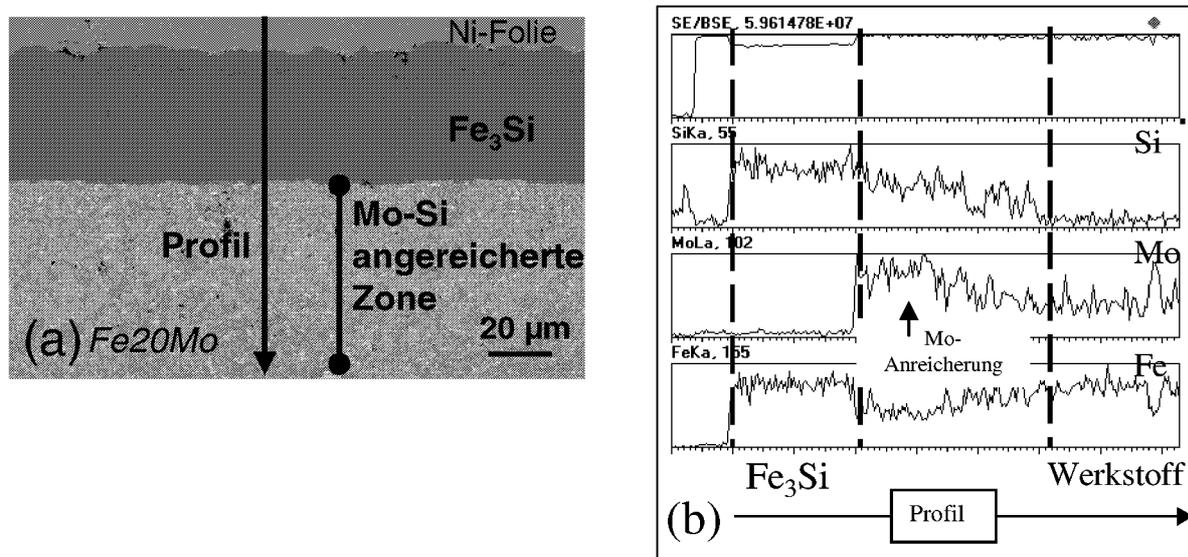


Abbildung 6.101: (a) Querschliff und (b) Linienprofil durch die Korrosionsschicht von *Fe20Mo* nach 100h bei 600°C und 1bar (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Bei einem geringeren Mo-Gehalt von 10 Mass.-% nimmt die Massenänderung verglichen mit der von reinem Fe zu. *Fe10Mo* bildete eine dichte, etwa 50 µm dicke Fe<sub>3</sub>Si-Schicht. Die innere Silizierungszone, die durch die Reaktion des angereicherten Mo mit Si entstanden ist, beträgt etwa 90 µm (Abbildung 6.102a), was einer Gesamtschädigung von 140 µm entspricht. Das bedeutet, daß die Schichtdicken in Fe-Mo-Legierungen nicht wesentlich vom Mo-Gehalt abhängig sind, ein geringerer Mo-Gehalt jedoch eine tiefere Silizierungszone zur Folge hat.

Abbildung 6.102 zeigt die metallographischen Querschliffe von *Fe10Mo*, *Fe10Cr*, *Fe20Cr* und *Fe10Mo20Cr*. Bei *Fe10Mo* und *Fe20Cr* liegen sehr unterschiedliche Schichtmorphologien vor (Abbildung 6.102a,b). Bei den Fe-Mo-Legierungen entstehen zwar keine schädigenden festen und flüchtigen Chloride, es tritt jedoch eine tiefe innere Silizierung auf (Abbildung 6.102a). Die Dicke der schlecht haftenden Fe-Silizidschicht auf *Fe10Cr* beträgt etwa 90 µm (Abbildung 6.102b). Da Chromchlorid stabiler als Eisenchlorid ist (Kap. 6.2, Abbildung 6.4) verhindert der Zusatz von Cr zu Fe die innere Chlorkorrosion entlang der Korngrenzen, die bei reinem Fe stattfindet, es wird jedoch eine dicke, innere Cr-Chloridschicht (etwa 30 µm) gebildet. Es treten also sowohl bei den Fe-Mo-Legierungen als auch bei Fe-Cr-Legierungen mit Chromgehalten von weniger als 10 Mass.-% hohe Korrosionsraten auf.

Bei *Fe20Cr* ist die chromhaltige Eisensilizidschicht zwar dünner (etwa 40 µm) als bei *Fe10Cr*, die Schichthaftung ist jedoch aufgrund der inneren Cr-Chloridschicht (20 µm) ebenso gering wie bei *Fe10Cr* (Abbildung 6.102c).

*Fe10Mo20Cr* zeichnet sich durch verbesserte Schichthaftung und durch deutlich verlangsamtes Schichtwachstum im Vergleich zu den binären Legierungen auf Fe-Basis aus. Im inneren Bereich der Korrosionsschicht bildete sich ein Fe-Cr-Mischsilizid und an der Grenzfläche Legierung/Schicht wurde Mo angereichert (Abbildung 6.102d). Dadurch wird

zum einen die Cr-Aktivität an der Grenzfläche Legierung/Silizid herabgesetzt und somit die Bildung von Chromchlorid vermindert. Zum anderen ist der Transport von Fe durch die Fe,Cr-Mischsilizidschicht blockiert und damit die Wachstumsrate von Fe-Silizid verringert (Angabe der mit Röntgenbeugung analysierten Phasen im Anhang 9.15).

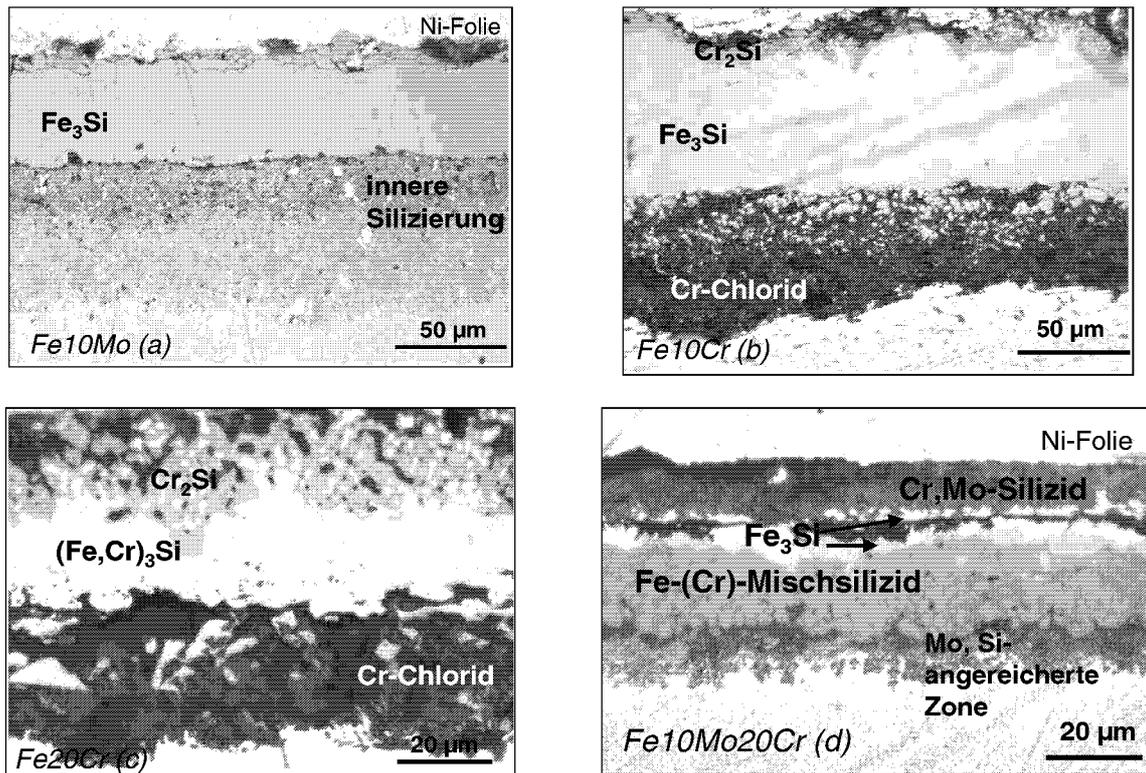


Abbildung 6.102: Metallographische Querschnitte der binären (Fe-Mo und Fe-Cr) und ternären Modellegierungen vom Typ Fe-Mo-Cr nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (a) *Fe10Mo*, (b) *Fe10Cr*, (c) *Fe20Cr*, (d) *Fe10Mo20Cr* (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Damit lassen sich Parallelen zu den Untersuchungen von ZAHS et al. (1999) ziehen, die den Einfluß der Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten von Stählen in N<sub>2</sub>-5 Vol.-% O<sub>2</sub>-Gas mit HCl-Zusätzen vom 500-1500 vppm in einem Temperaturbereich zwischen 400°C und 700°C untersuchten. Die Autoren stellten fest, daß die Zugabe von nur 10 Mass.-% Mo zu Fe-15Cr und Fe-35Cr eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bewirkt.

Die mittlere Mo-freie Fe-Cr-Mischsilizidschicht bei *Fe10Mo20Cr* ist viel kompakter und weniger porös als die Fe,Cr-Silizidschicht auf der *Fe20Cr*-Modellegierung (Abbildung 6.102c). An der Grenzfläche Legierung/Schicht befindet sich eine an Mo-angereicherte poröse Metallzone, in der die Chromaktivität herabgesetzt ist und somit die Cr-Chloridbildung vermindert wird (Abbildung 6.102d).

### 6.7.2.3 Korrosionsverhalten der Ni-Basis-Modellegierungen bei 1 bar Gesamtdruck

Der Einfluß von Cr und Mo auf das Korrosionsverhalten der Ni-Basis-Modellegierungen entspricht teilweise den Beobachtungen an Fe-Basis-Modellegierungen. Die Untersuchungen

an Ni-Mo-Modellegierungen verdeutlichen, daß der Zusatz von Molybdän das Silizidschichtwachstum im Vergleich zu reinem Nickel hemmt. Die Ni-Mo-Modellegierungen zeigen geringere Massenzunahmen und Schichtdicken als reines Nickel (Abbildung 6.103) sowie eine an Mo-angereicherte innere Zone (Abbildung 6.103).

Eine signifikante Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit wird allerdings erst durch die Zugabe von Cr erzielt. Die Schichtdicken der Ni-Cr-Legierungen Ni10Cr und Ni25Cr betragen nur etwa 20  $\mu\text{m}$ , die der Ni-Mo-Modellegierungen 80-130  $\mu\text{m}$ , die auf reinem Nickel sogar 150  $\mu\text{m}$ .

Die Korrosionsbeständigkeit der Ni-Cr-Modellegierungen ist gegenüber der Korrosionsbeständigkeit der Ni-Mo-Legierungen zwar deutlich erhöht. Die geringsten Massenzunahmen und Schichtdicken zeigen aber die ternären Ni-Mo-Cr-Modellegierungen (Abbildung 6.104). Dabei muß in zwei Gruppen mit unterschiedlichem Cr-Gehalt differenziert werden. Legierungen mit einem Cr-Gehalt von 25 Mass.-% bildeten 10-13  $\mu\text{m}$  dünne Schichten. Bei Legierungen mit 10 Mass.-% Cr betragen die Schichtdicken 40-65  $\mu\text{m}$ . Die Modellegierung Ni25Cr20Mo zeigt die geringsten Massenzunahmen und Schichtdicken und weist damit die beste Korrosionsbeständigkeit auf.

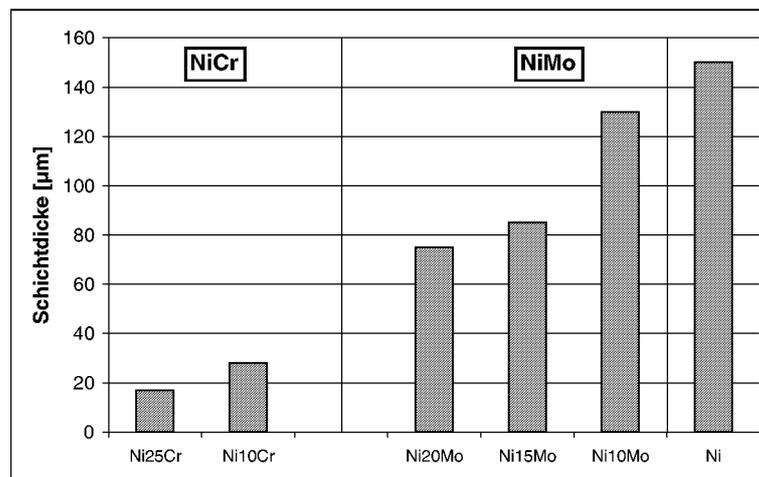


Abbildung 6.103: Schichtdicken der Ni-Cr und Ni-Mo – Modellegierungen nach 100h Auslagerung bei 600° und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

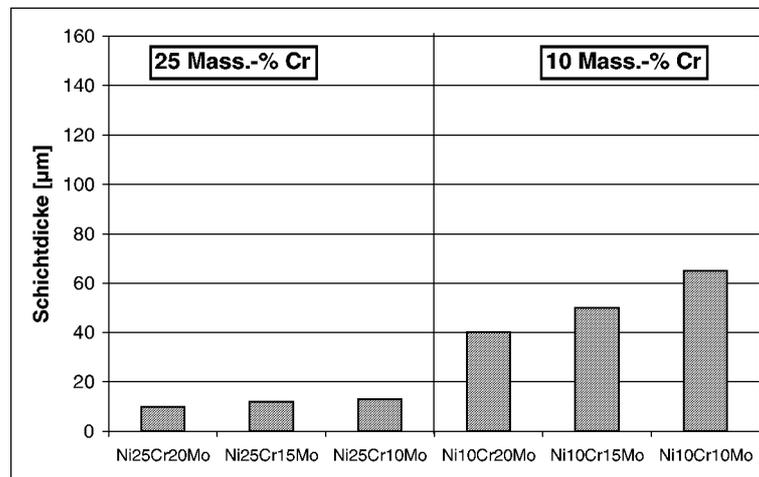


Abbildung 6.104: Schichtdicken der Modellegierungen vom Typ Ni-Cr-Mo mit 10 bzw. 25 Mass.-% Cr nach 100h Auslagerung bei 600° und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Die Auswertung der Querschliffe der Ni-Mo-, Ni-Cr- und Ni-Cr-Mo-Modellegierungen wird im Folgenden erläutert. Zunächst soll hier auf die binären Ni-Modellegierungen eingegangen werden. Ni10Mo zeigt die für Mo-reiche Legierungen typische an Mo-angereicherte Zone an der Grenzfläche Legierung/Silizid (Abbildung 6.105a). Die Korrosionsschichten bestehen aus mehreren Lagen von Siliziden unterschiedlicher Stöchiometrie. Zwei äußere grobkristalline Ni-Silizidschichten haften fest auf einer laminar strukturierten, an Molybdän angereicherten, Zone. Charakteristisch für diese Zone ist der Wechsel von Mo-reichen und Mo-armen Schichten. Diese Mo-reichen Schichten behindern wahrscheinlich den schnellen Transport von Nickel nach außen und hemmen damit das Ni-Silizidwachstum. Dies ist möglicherweise die Ursache für die reduzierten Korrosionsraten gegenüber den auf reinem Nickel. Durch den verlangsamten Transport von Nickel durch die Mo-angereicherte Schicht ist die äußere Silizidschicht Si-reicher als das innere Ni-Silizid und es treten Poren an der Grenzfläche Legierung/Silizid auf. Der Ni-Gehalt nimmt in Richtung Legierung zu. Wie grobkristallin die äußere Silizidschicht tatsächlich ist, zeigt die makroskopische Aufnahme von Ni10Mo (Abbildung 6.105b).

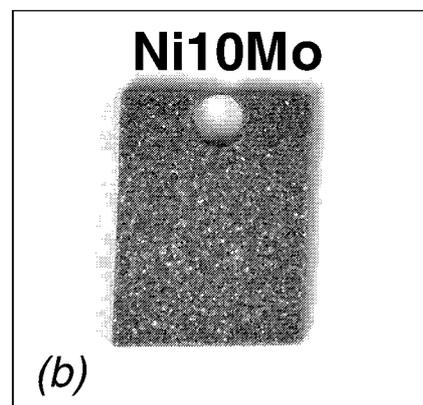
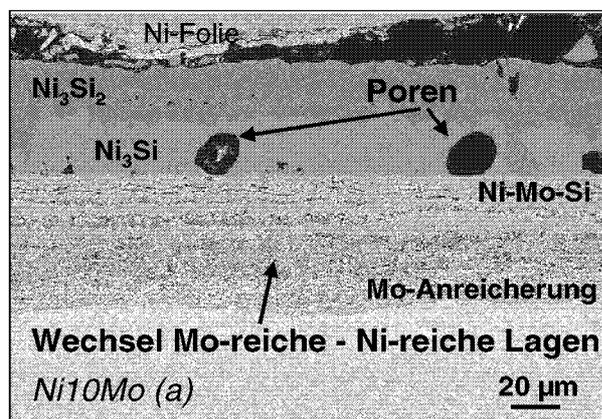
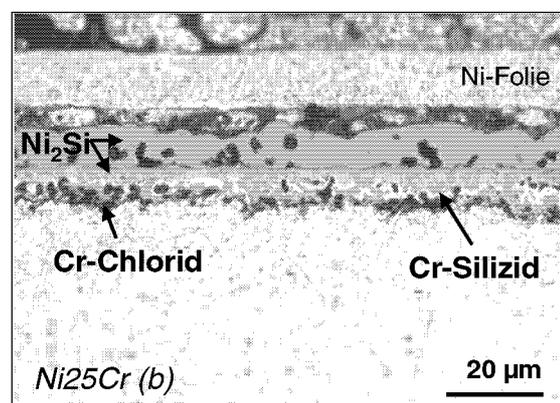
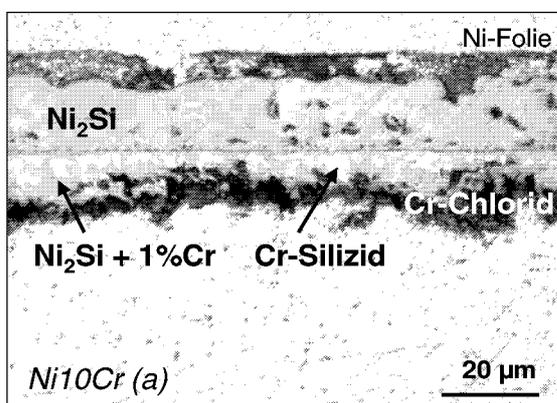


Abbildung 6.105: Ni10Mo nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (a) Querschliff (b) makroskopische Aufnahmen (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Die metallographischen Querschliffe der Ni-Cr- und Ni-Mo-Cr-Modellegierungen sind in Abbildung 6.106 dargestellt. Der hohe Chromgehalt bewirkt eine Abnahme der Korrosionsraten um den Faktor 4 bis 6 im Vergleich zu den von Ni und Ni-Mo-Legierungen. Der Einbau von Chrom ins Ni-Silizidgitter bzw. die Bildung von Chromsilizid verlangsamt deutlich das Wachstum der Silizidschichten. Allerdings bildet Chrom in der inneren Korrosionsschicht Chromchloride, die die Schichthaftung beeinträchtigen (Abbildung 6.106a,b).

Bei Betrachtung der Querschliffe der ternären Ni-Cr-Mo-Modellegierungen können folgende Feststellungen getroffen werden (Abbildung 6.106c-f). Wie bereits erläutert wurde, müssen die ternären Ni-Modellegierungen nach ihrem Mo-Gehalt, aber auch nach ihrem Chromgehalt unterschieden werden. Während auf den Legierungen Ni10Cr10Mo und Ni10Cr20Mo zwei-lagige, schlecht haftende Ni-Silizidschichten entstehen (Abbildung 6.106c,e), bilden die Legierungen Ni25Cr10Mo und Ni25Cr20Mo dünne, fest haftende Silizidschichten aus Ni-, Cr- und Ni-Mo-Silizid (Abbildung 6.106d,f). Ni10Cr20Mo (Abbildung 6.106e) besitzt die für hochmolybdänhaltige Werkstoffe typische Mo-reiche innere Korrosionsschicht im Wechsel mit Ni-reichen Lagen. In dieser Hinsicht verhält sich Ni10Cr20Mo ähnlich wie die binären Ni-Mo-Legierungen. Die Silizidschichten sind sehr porös und zeigen schlechte Haftung zur Legierung. Die Dicke der äußeren Ni-Silizidschicht auf Ni10Cr20Mo deutet, verglichen mit Ni25Cr10Mo, auf höhere Wachstumsraten hin. Die Silizidschicht ist zudem durch verdampfende, flüchtige Cr-Chloride sehr porös.

Ni25Cr20Mo, die Modellegierung mit den höchsten Cr- und Mo-Gehalten von 25 bzw. 20 Mass.-%, zeigt die geringsten Korrosionsraten (Abbildung 6.106f). Der Schichtaufbau ist dem von Ni25Cr10Mo sehr ähnlich (Abbildung 6.106d). Eine äußere Ni-Silizidschicht wird von einem inneren Ni-Mischsilizid durch eine dünne Chromsilizidlage getrennt. Der hohe Chromgehalt reduziert das Ni-Silizidwachstum durch oben beschriebene Dotier- bzw. Barriere-Effekte, da die Diffusion von Ni verlangsamt wird. Da Molybdän und Chrom deutlich langsamer als Nickel zum Silizid reagieren, reichert sich Mo an der Phasengrenze Metall/Ni-Mischsilizid an. Diese Mo-Anreicherung führt zur Herabsetzung der Chromaktivität (Abbildung 6.108). Dadurch wird die Entstehung von Chromchlorid, das die Schichthaftung verringern würde, gehemmt. Das Resultat sind dünne, festhaftende Silizidschichten.



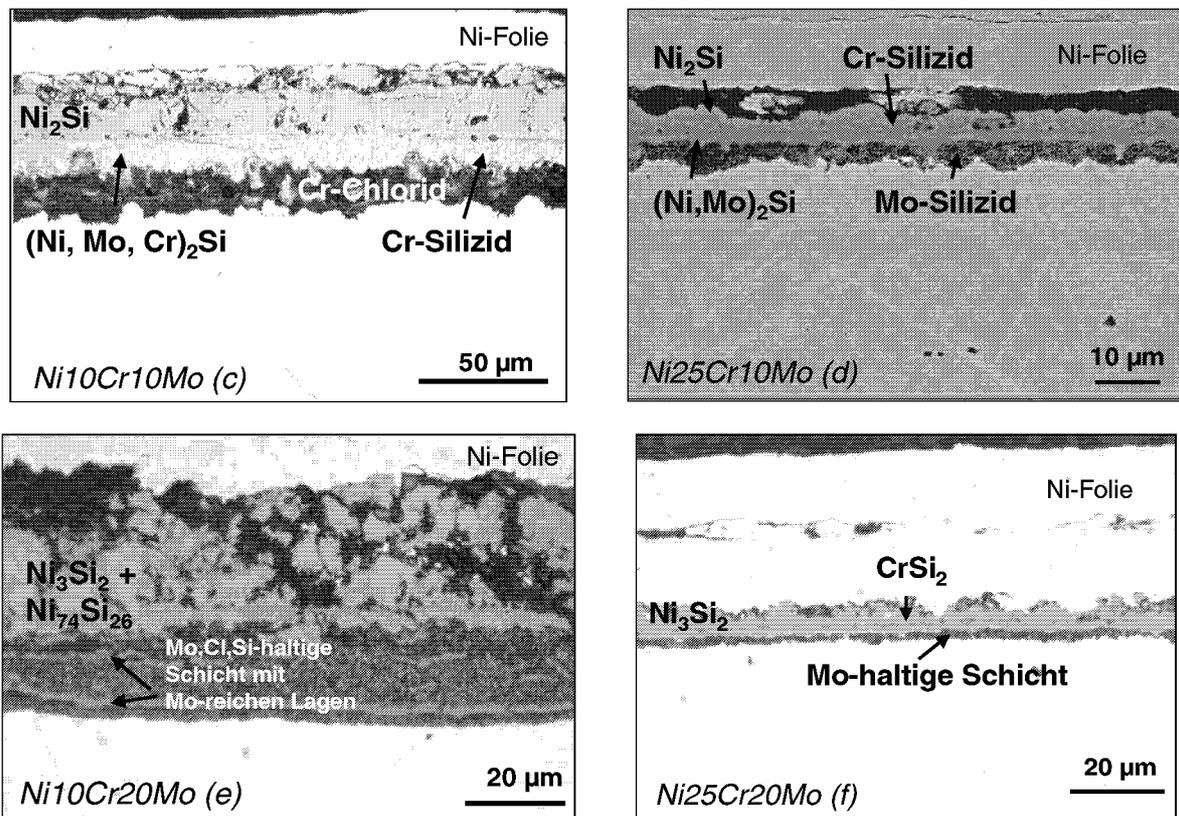


Abbildung 6.106: Metallographische Querschliffe der binären Ni-Cr-Modellegierungen sowie der ternären Ni-Cr-Mo-Modellegierungen nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (a) *Ni10Cr*, (b) *Ni25Cr*, (c) *Ni10Cr10Mo*, (d) *Ni25Cr10Mo*, (e) *Ni10Cr20Mo*, (f) *Ni25Cr20Mo* (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zusammensetzung der Legierungen vom Typ Ni-Cr-Mo ist in Abbildung 6.107 dargestellt. Je höher der Chromgehalt in der Legierung ist, um so niedriger sind die Schichtdicken. Legierungen mit einem Chromgehalt von 0-10 Mass.-% bilden wesentlich dickere und schlechter haftende Schichten als Legierungen mit 25 Mass.-% Cr. Es ist offensichtlich, daß ein Chromgehalt von 25 Mass.-% zur entscheidenden Reduzierung der Korrosionsraten notwendig ist. Der Mo-Gehalt scheint bei alleiniger Betrachtung der Schichtdicken von untergeordneter Rolle zu sein. Jedoch bei Einbeziehung der Schichthftung wird diese durch einen hohen Mo-Gehalt deutlich verbessert, da die Chromchloridbildung durch Mo-Anreicherung in der inneren Schicht gehemmt wird.

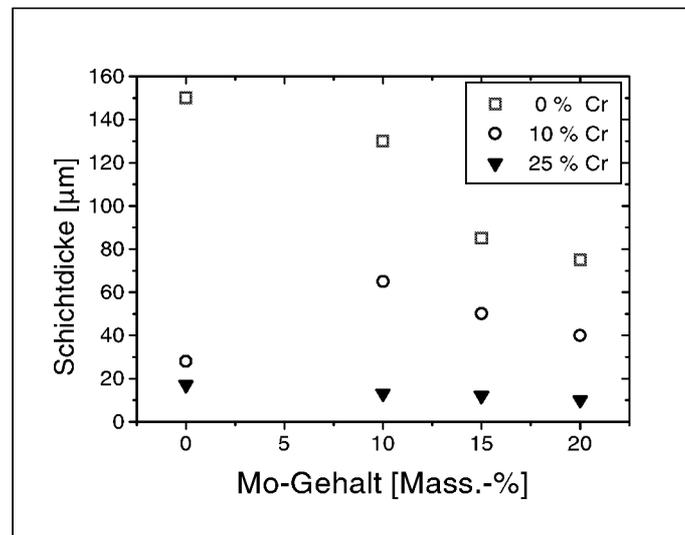


Abbildung 6.107: Schichtdicken in Abhängigkeit vom Mo- und Cr-Gehalt bei Ni-Cr-Mo-Legierungen nach 100 Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases mit 5,2 Vol.-% SiCl<sub>4</sub> (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Die Untersuchungen an reinen Metallen und Modellegierungen lassen sich wie folgt zusammenfassen. Ein hoher Chromgehalt wirkt sich positiv auf die Beständigkeit insbesondere der Ni-Basislegierungen aus. Zunehmender Mo-Gehalt reduziert bei binären Ni-Mo-Legierungen die Wachstumsrate von Ni-Silizid. Eine ternäre Ni-Basis-Modellegierung mit 10 Mass.-% Cr und 20 Mass.-% Mo zeigt keine ausreichende Reduzierung des Ni-Silizidwachstums im Vergleich zu Ni-Mo-Legierungen. Die Legierung verhält sich qualitativ ähnlich wie die binäre Ni-Mo-Legierung (vgl. Abbildung 6.106e mit Abbildung 6.105a). Chrom reagiert zu Chromchlorid und verdampft durch Risse in der Silizidschicht. Abbildung 6.107 zeigt, daß ein Cr-Gehalt von 25 Mass.-% die Silizidwachstumsrate deutlich reduziert. Die Querschliffe der Korrosionsschichten auf Ni-Cr-Mo-Legierungen (Abbildung 6.106) belegen, daß bei gleichzeitigem Vorliegen eines hohen Mo-Gehaltes von 20 Mass.-% die Schichthaftung entscheidend verbessert wird, da die Chromchloridbildung gehemmt ist. Das bedeutet, daß die Legierung große Cr- und Mo-Anteile enthalten muß, um eine optimale Korrosionsbeständigkeit unter den Bedingungen der Trichlorsilansynthese zu haben.

#### *Beschreibung des Einflusses der Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten*

Der Einfluß der Legierungselemente Nickel, Chrom und Molybdän auf das Korrosionsverhalten der Legierungen läßt sich wie folgt zusammenfassen:

- Reagiert reines *Nickel* mit Silizium aus der Gasphase, so entsteht das thermodynamisch stabile Nickelsilizid. Die vorliegenden Cl<sub>2</sub>- und Si(g)-Partialdrücke im Gas erlauben keine Bildung von festem Ni-Chlorid (Abbildung 6.18). Die inneren Silizide sind Ni-reicher als die in der äußeren Ni-Silizidschicht, d.h. die Si-Aktivität in der Silizidschicht nimmt in Richtung Metall ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Faktor des Schichtwachstums ist

die Auswärtsdiffusion von Nickel durch das Ni-Silizid (ROZHANSKII & LIFSHITS, 1997; MURAKA, 1983).

- *Molybdän* reagiert sehr langsam mit Silizium, so daß das Schichtwachstum von Molybdänsilizid langsamer als die Bildung von Ni-Silizid geschieht. Es wird kein festes Mo-Chlorid gebildet, da unter den gegebenen Versuchsbedingungen Mo-Chlorid thermodynamisch nicht stabil ist, auch nicht an der Grenzfläche Metall/Schicht (Abbildung 6.17).
- Bei der Betrachtung von *Chrom* hinsichtlich der Korrosionsmechanismen sind verschiedene Fälle in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung zu betrachten. Eine Möglichkeit zur Erklärung der Chloride unterhalb der Silizidschicht ist das in Kap. 6.1.2 (Abbildung 6.19) diskutierte Vorhandensein eines Gradienten der  $\text{Cl}_2$ - und Si-Aktivität innerhalb der Korrosionsschicht. Durch diese Aktivitätsgradienten in der Korrosionsschicht können in der Schicht bzw. an der Unterseite der Schicht andere Phasen stabilisiert werden als an der Phasengrenze Silizid/Gas (Abbildung 6.19). Dies bedeutet, daß Chrom in einer Atmosphäre, bei der das Metallsilizid stabil ist, zunächst mit dem Silizium im Gas zu Chromsilizid reagiert. In der Deckschicht sinkt die Si(g)-Aktivität und die  $\text{Cl}_2$ -Aktivität steigt innerhalb der Silizidschicht bei molekularem Transport von  $\text{SiCl}_4$  durch die Schicht leicht an (Kap. 6.1.2, Tabelle 6.1). Das führt dazu, daß an der Grenzfläche Metall/Silizid das Chlorid stabil sein kann (Abbildung 6.108, Legierung: Ni-Cr).

Unter erhöhtem Gesamtdruck wird von einer Gaszusammensetzung mit höherem  $\text{Cl}_2$ -Partialdruck als im o.g. Gas ausgegangen. Die Chloraktivität steigt und der Punkt der Gasphase bezogen auf die Partialdrücke von  $p_{\text{Cl}_2}$  und  $p_{\text{Si(g)}}$  befindet sich im Phasenstabilitätsfeld von Chromchlorid (Abbildung 6.16). Deshalb ist bei Ni-Cr-Legierungen im Gas mit hohen Gesamtdrücken immer mit der Bildung von Chloriden unterhalb der Silizidschicht zu rechnen.

Durch Einbau von Cr in Ni-Silizid bzw. durch Vorhandensein von Cr-Silizid in der Schicht wird der Transport von Ni gehemmt, d.h. Chrom reduziert durch Dotier- bzw. Barriereeffekte die Wachstumsrate des Nickelsilizids.

Die Legierungselemente Cr und Mo bewirken folgenden Effekte in einer Ni-Basislegierung, die in Abbildung 6.108 (Legierung: Ni-Cr-Mo) schematisch dargestellt sind:

Hohe Chromgehalte in der Legierung führen dazu, daß Nickel und Chrom mit Silizium im Gas zu Mischsiliziden reagieren. Für Ni-Mo-Cr-Legierungen gilt, daß Ni und Cr bei der Silizidbildung wesentlich stärker verbraucht werden als Mo. Daher reichert sich Mo an der Grenzfläche Silizid/Legierung an. Das hat unter anderem eine Erhöhung Mo-Aktivität im Vergleich zum Ausgangsmaterial unterhalb der Ni,Cr-haltigen Silizidschichten zur Folge. Die hierdurch bedingte gleichzeitige Senkung der Cr-Aktivität unterhalb der Deckschicht in der

Legierung bewirkt, daß die Bildung flüchtiger und damit schädigender Chromchloride somit gehemmt wird. Ist kein Molybdän in der Ni-Cr-Legierung vorhanden, wird zwar die Wachstumsrate von Ni-Silizid vermindert, es können sich aber unterhalb der Silizidschicht feste und flüchtige Cr-Chloride bilden, die wiederum die Schichthaftung vermindern.

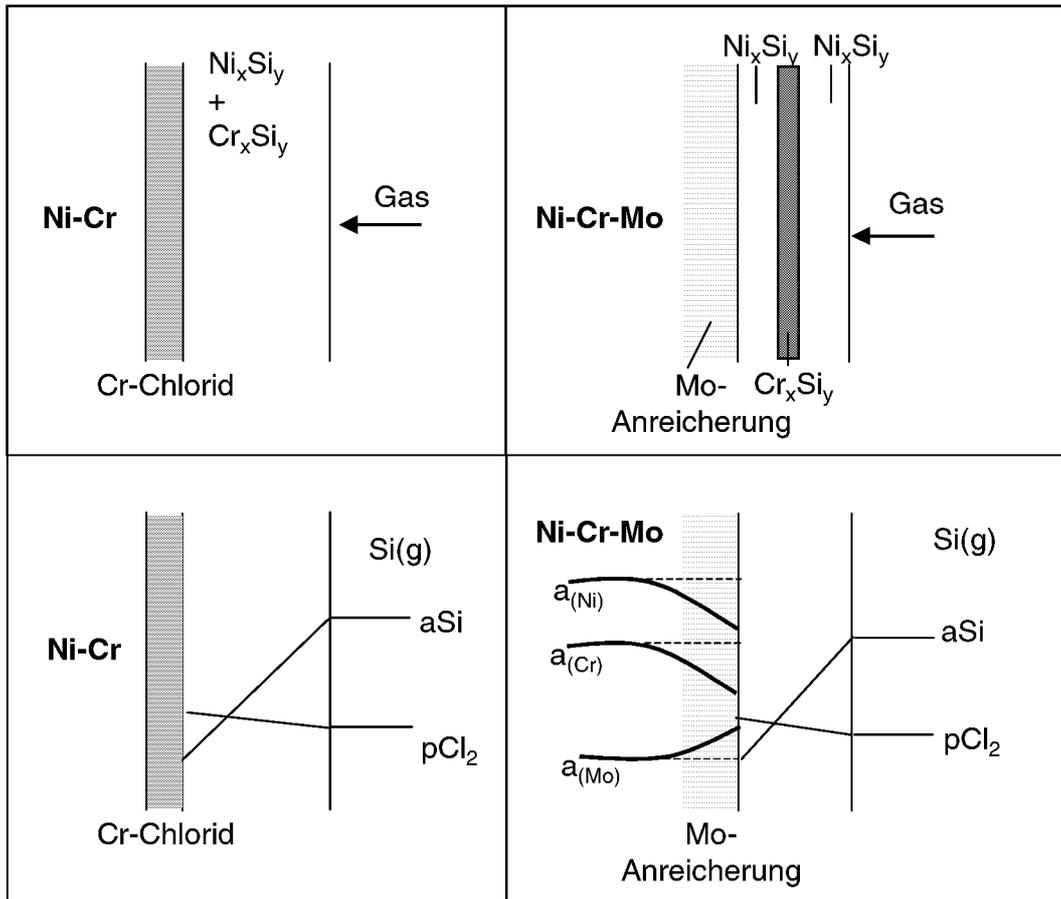


Abbildung 6.108: Schematische Darstellung des Einflusses der Legierungselemente Ni, Cr und Mo auf die Korrosionsrate von Ni-Basislegierungen

#### 6.7.2.4 Korrosionsverhalten der Ni-Basis-Modellegierungen bei 30 bar Gesamtdruck

Um letztendlich Aussagen über das Korrosionsverhalten von Werkstoffen unter Betriebsbedingungen treffen zu können, war es wichtig, die Untersuchungen an den Modellegierungen auch bei erhöhtem Testgasdruck durchzuführen. Da die bisherigen Versuche zeigten, daß Legierungen auf Ni-Basis gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen,

wurden nur die Ni-Basismodellegierungen Ni10Cr, Ni25Cr, Ni10Cr10Mo und Ni25Cr10Mo ausgewählt und für 100h bei 600°C und einem Testgasdruck von 30 bar ausgelagert.

Unter diesen Versuchsbedingungen ergeben sich für die Ni-Mo-Cr-Legierungen bezüglich des qualitativen Einflusses von Chrom und Molybdän auf die Schichtbildung tendenziell ähnliche Effekte wie bei 1 bar. Die Werkstoffe mit einem Chromgehalt von 25 Mass.-% sind beständiger als diejenigen mit nur 10 Mass.-% Cr. Dies spiegelt sich in den gemessenen Massenänderungen und Schichtdicken wider. Abbildung 6.109 zeigt die Massenzunahmen und Schichtdicken verschiedener Ni-Basismodellegierungen nach 100h Auslagerung im Testgas bei 600°C und einem Gesamtdruck von 1 bar bzw. 30 bar. Bei niedrigem Betriebsdruck steigen die Massenzunahmen und Schichtdicken mit abnehmendem Cr-Gehalt in der Legierung an.

Bei einem Gesamtdruck von 30 bar sind die Verhältnisse umgekehrt, d.h. ein hoher Chromgehalt von 25 Mass.-% führt zu höheren Massenzunahmen, gleichzeitig jedoch zu geringeren Schichtdicken als bei 1 bar Gesamtdruck. Dieses Verhalten bei 30 bar wurde auch bei den kommerziellen Legierungen beobachtet (Kap. 6.6). Mit Hilfe binärer und ternärer Modellegierungen können also grundlegende Eigenschaften kommerzieller Legierungen erklärt werden. Der hohe Chlorpartialdruck bei 30 bar (Abbildung 6.69) verstärkt bei den Cr-ärmeren Legierungen die Bildung fester Chloride und insbesondere die Abdampfung flüchtiger Chromchloride. Deshalb sind die Massenzunahmen bei Legierungen mit 25 Mass.-% Cr-Gehalt höher als bei 10 Mass.-% Cr.

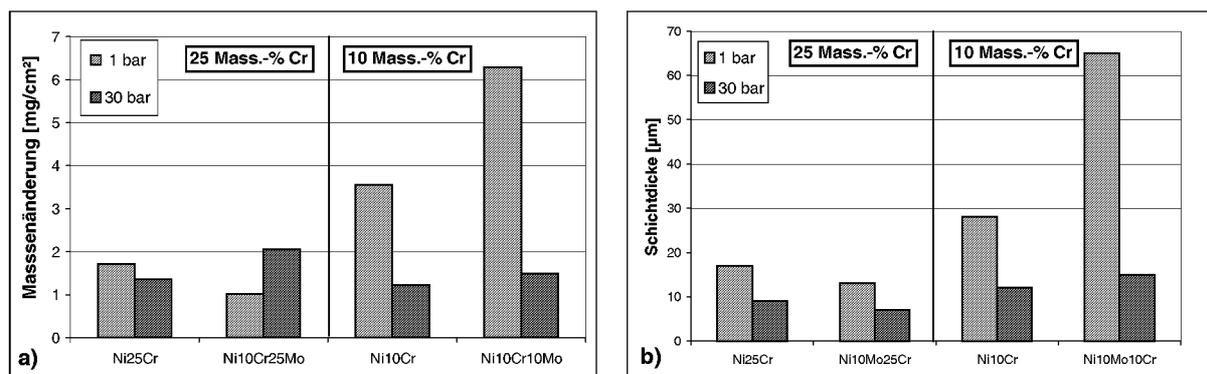


Abbildung 6.109: (a) Massenänderung sowie (b) Schichtdicken ausgewählter binärer Ni-Cr-Legierungen und ternärer Ni-Cr-Mo-Modellegierungen nach 100h Auslagerung bei 600°C und einem Gesamtdruck von 1 bar bzw. 30 bar (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Deutlich werden die oben beschriebenen Effekte anhand der Querschliffe (Abbildung 6.110). Ni10Cr zeigt im Vergleich zu Ni25Cr und Ni25Cr10Mo größere Schichtdicken, aber auch eine tiefere innere Schädigung durch Chlor (Abbildung 6.110a). Die erhöhte Chloridverdampfung führt bei Ni10Cr zu Massenabnahme. Das bedeutet, obwohl die Schichtdicken auf Ni10Cr größer sind als auf Ni25Cr und Ni25Cr10Mo, sind die Massenänderungen geringer als bei den Cr-reichen Legierungen (Abbildung 6.109a).

Bei Ni10Cr10Mo unterdrückt der Zusatz von Mo die Chromchloridbildung. Ein geringer Cr-Gehalt kann also durch Mo-Zusatz kompensiert werden. Deshalb sind die Massenänderungen von Ni25Cr und Ni10Cr10Mo bei 30 bar nahezu gleich. Ni10Cr10Mo hat jedoch größere Schichtdicken als Ni25Cr, da die Cr-Aktivität an der Phasengrenze Legierung/Silizid durch die Mo-Anreicherung herabgesetzt und damit die Cr-Chloridbildung gehemmt wird (Abbildung 6.110b,c). Infolgedessen ist das Wachstum der Silizidschicht auf Ni25Cr10Mo einer geringeren Schädigung durch flüchtige Chloride ausgesetzt und die Silizidwachstumsrate ist gegenüber der von Ni25Cr erhöht. Dies bedeutet aber auch einen zunehmenden Materialverbrauch. Die Legierung Ni25Cr10Mo hat die höchsten Massenzunahmen, ein Hinweis auf niedrige Abdampfungsraten von Cr-Chlorid. Sie hat jedoch auch die geringsten Schichtdicken und dementsprechend geringere Materialschädigung als die übrigen untersuchten Legierungen (Abbildung 6.110d).

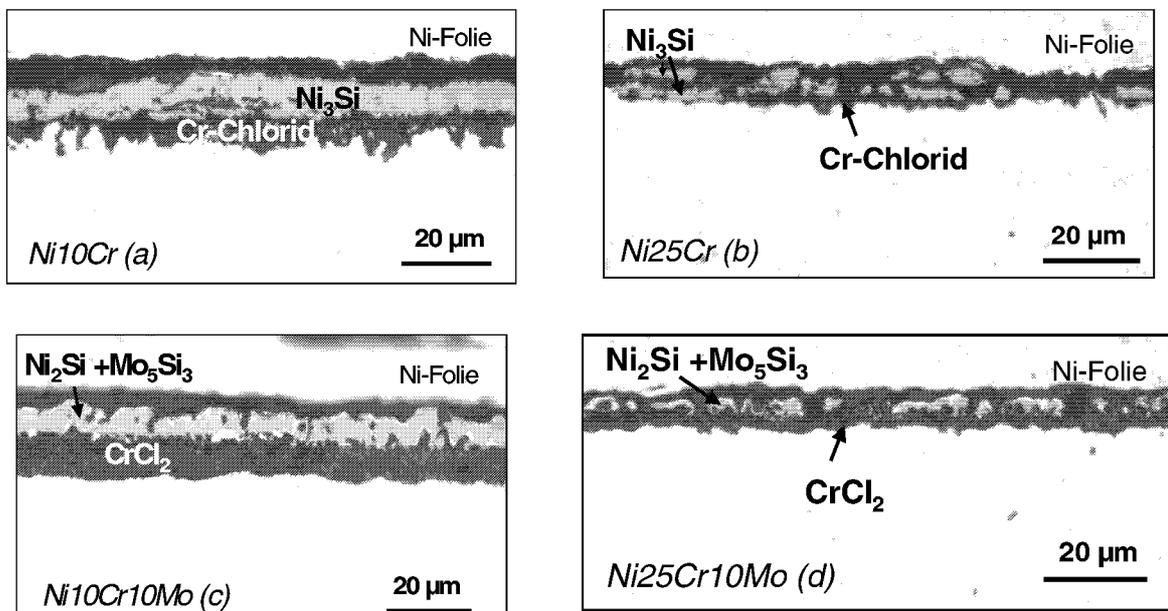


Abbildung 6.110: Metallographische Querschliffe von Ni-Mo-Cr-Modellegierungen nach 100h Auslagerung bei 600°C und 30 bar Gesamtdruck (a) Ni10Cr, (b) Ni25Cr, (c) Ni10Cr10Mo, (d) Ni25Cr10Mo (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Für alle untersuchten Legierungen gilt, daß die Schichthftung bei 30 bar stets schlechter ist als bei 1 bar (vgl. Abbildung 6.106 und Abbildung 6.110). Ein hoher Gesamtdruck des Testgases erhöht den Chlorpartialdruck, verringert aber gleichzeitig die Siliziumaktivität im Gas wodurch das Wachstum dichter, schützender Ni-Silizidschichten beeinträchtigt wird (Kap. 6.6.2, Abbildung 6.69, Angabe der mit Röntgenbeugung ermittelten Phasen im Anhang 9.16). Nach längeren Auslagerungszeiten bei 30 bar Betriebsdruck wird also trotz hoher Molybdängehalte verstärkt Chlorid gebildet und damit werden höhere Schädigungsraten auftreten als bei 1 bar Betriebsdruck.

Die Untersuchungen zum Einfluß der Si-Aktivität bei 30 bar Gesamtdruck haben ergeben, daß eine Zugabe von festem Silizium einen erhöhten Si-Partialdruck und eine Absenkung des

Chlorpartialdruckes im Gas bewirkt (Kap. 6.6.5). Da genau dies unter realen Betriebsbedingungen geschieht, d.h. die Reaktionen unter Zusatz von festem Si-Pulver stattfinden, ist bei Ni-Cr-Mo-Legierungen mit hohen Cr- und Mo-Gehalten die Bildung einer dünneren, fester haftenden Silizidschicht als im Gas ohne Si-Zugabe wahrscheinlich.

### 6.7.3 Vergleich von Modellegierungen und kommerziellen Legierungen

Die Zusammensetzung der kommerziellen Legierungen ist häufig sehr komplex, so daß der Einfluß der einzelnen Legierungselemente auf die Korrosionsmechanismen oft schwer zu interpretieren ist. In diesem Kapitel wird das Korrosionsverhalten der kommerziellen Legierungen auf Basis der Resultate diskutiert, die an den reinen Metallen und den Modellegierungen ermittelt wurden.

Da sich, wie die Übersichtsversuche gezeigt haben, das Korrosionsverhalten der Fe-Basiswerkstoffe deutlich von dem der Ni-Basiswerkstoffe unterscheidet, wird zunächst der Ni-Gehalt als Vergleichskriterium herangezogen. Je höher der Anteil an Nickel der Fe-Basiswerkstoffe ist, um so besser ist ihre Korrosionsbeständigkeit. Obwohl die Korrosionsraten insgesamt als hoch einzustufen sind, besitzt Alloy 800H mit 32 Mass.-% Ni geringere Korrosionsraten als 304L mit nur 10 Mass.-% Ni. Bei 1 bar Betriebsdruck und 600°C haben Ni-Basiswerkstoffe Alloy 625 und Alloy 59 mit den höchsten Ni-Gehalten von über 60 Mass.-% besonders geringe Korrosionsraten (Tabelle 6.8). Auch bei 30 bar Betriebsdruck ist zu beobachten, daß ein hoher Ni-Gehalt in der Legierung die Korrosionsbeständigkeit verbessert. Werkstoffe mit hohen Ni-Gehalten wie Alloy 59, Alloy C-276 und MA T21 sind durch einen geringeren Metallabtrag gekennzeichnet als die austenitischen Stähle Alloy 800H und 304L.

Der Mo-Gehalt ist für die Korrosionsrate kommerzieller, chromreicher Ni-Basislegierungen ebenso von entscheidender Bedeutung. Alloy 625 zeigte bei niedrigem Betriebsdruck hohe Korrosionsbeständigkeit. Bei 30 bar sind seine Korrosionsraten allerdings als mittel bis gering einzustufen, da der Mo-Gehalt unter 10 Mass.-% liegt und damit die Cr-Chloridbildung weniger gehemmt wird als bei Mo-reichen Werkstoffen wie MA T21 und C-276. Die Ni-Cr-Legierungen Alloy C-276 und MA T21 mit hohen Mo-Gehalten von 15,5 und 18 Mass.-% weisen die niedrigsten Schädigungsraten bei hohem Druck und hohen Temperaturen auf.

Mittlere Korrosionsraten treten bei Alloy 617, einer Co-haltigen Ni-Cr-Basislegierung auf. Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Interpretation ist, wie in Kap. 6.7.2 erläutert, der Chromgehalt einer Legierung. In der vorliegenden Arbeit wurden kommerzielle Ni-Basislegierungen mit Chromgehalten zwischen 15 und 22 Mass.-% untersucht. Diese geringe Bandbreite reicht jedoch für eine detaillierte Analyse der Wechselwirkung von Cr-Gehalt und Korrosionsverhalten nicht aus. Die Bewertung der Korrosionsraten der verschiedenen Ni-Cr-(Mo)-Werkstoffe weisen jedoch darauf hin, daß ein Chromgehalt von 15 Mass.-% wahrscheinlich ausreichend hoch für die Reduzierung der Korrosionsrate ist.

Diese relativen Unterschiede im Korrosionsverhalten abgeleitet aus den metallographischen Untersuchungen konnten qualitativ mit der Zusammensetzung der jeweiligen Korrosionsschichten korreliert werden.

Im Folgenden werden typische Vertreter aus den wichtigsten Werkstoffgruppen anhand ihrer Korrosionseigenschaften und Zusammensetzung beschrieben: Fe-Basislegierung - 304L, Ni-Basislegierung mit geringem Mo-Gehalt - Alloy 617, Ni-Basislegierung mit hohem Mo-Gehalt - C-276). Die Zusammensetzung und die damit korrelierten Korrosionsraten sind in Tabelle 6.8 dargestellt.

Tabelle 6.8: Korrosionsverhalten einiger ausgewählter Werkstoffe aus den verschiedenen untersuchten Werkstoffgruppen bezüglich der Zusammensetzung

Werkstoffgruppe	Werkstoff	Anteil in Mass.-%					Korrosionsraten
		Ni	Cr	Mo	Fe	Co	
Fe-Basis	<b>304L</b>	10,05	18,5	-	<b>67,25</b>	0,07	hoch
	Alloy 800H	32	21		44		
Ni-Basis (Mo-Gehalt < 15 Mass.-%)	<b>Alloy 617</b>	55,5	21,75	11,35	1,05	<b>11,4</b>	mittel bis gering
	Alloy 625	<b>63</b>	22,5	8,88	1,65	0,04	
Ni-Basis (Mo-Gehalt > 15 Mass.-%)	<b>C-276</b>	55,8	15,2	<b>15,54</b>	6,71	2,3	gering
	MA T21	62,8	18	<b>18</b>	1	1,0	
	Alloy 59	60,65	22,5	15,9	0,23	0,03	

Aus der Gruppe der austenitischen Stähle wird im Folgenden der Werkstoff 304L diskutiert. Abbildung 6.111 zeigt die Querschliffe unter verschiedenen Auslagerungsbedingungen. Bei 1 bar Betriebsdruck und 600°C (Versuche IX, Tabelle 5.2) hatte sich nach 1000h Auslagerung eine etwa 130 µm dicke Korrosionsschicht gebildet. Eine zweiphasige inhomogene Fe-Silizidschicht mit Fe-Siliziden unterschiedlicher Stöchiometrie wird von einer chlorhaltigen inneren Schicht mit tiefgreifender innerer Korrosion unterlagert (Abbildung 6.111a). Die Morphologie entspricht der der Modellegierung Fe10Cr (Abbildung 6.111b und Kap. 6.7.2). Bei Erhöhung des Gesamtdruck auf 30 bar wird das Silizidwachstum deutlich reduziert. Im Querschliff sind nur noch dünne poröse Silizidlagen eingebettet in Cr(Fe)-Chlorid erkennbar (Abbildung 6.111c+d). Bei Erhöhung der Temperatur auf 650°C bei 30 bar Gesamtdruck bildeten sich eine etwa 20 µm dicke äußere Fe-Silizidschicht und eine 90 µm dicke innere Cr-Chloridschicht. Fe reagiert vorzugsweise zu Fe-Silizid, da festes Fe-Chlorid im Testgas mit 30 bar bei 650°C nach thermodynamischen Berechnungen nicht mehr stabil ist (Kap. 6.6.3). In Kap. 6.7.2 wurde erläutert, daß bei Fe-Basislegierungen insbesondere bei 30 bar hohe Schädigungsraten durch die Bildung fester und flüchtiger Fe- und Cr-Chloride zu erwarten sind. Feste Chloride beeinträchtigen die Silizidschichthaftung auf der Legierung und erhöhen die Wahrscheinlichkeit des Schichtabplatzens. Die hohen Dampfdrücke von FeCl<sub>2</sub>(g) und CrCl<sub>3</sub>(g) bei hohen Gesamtdrücken des Testgases tragen in verstärktem Maße zur Schädigung des Materials bei (Kap. 6.3, Abbildung 6.48).

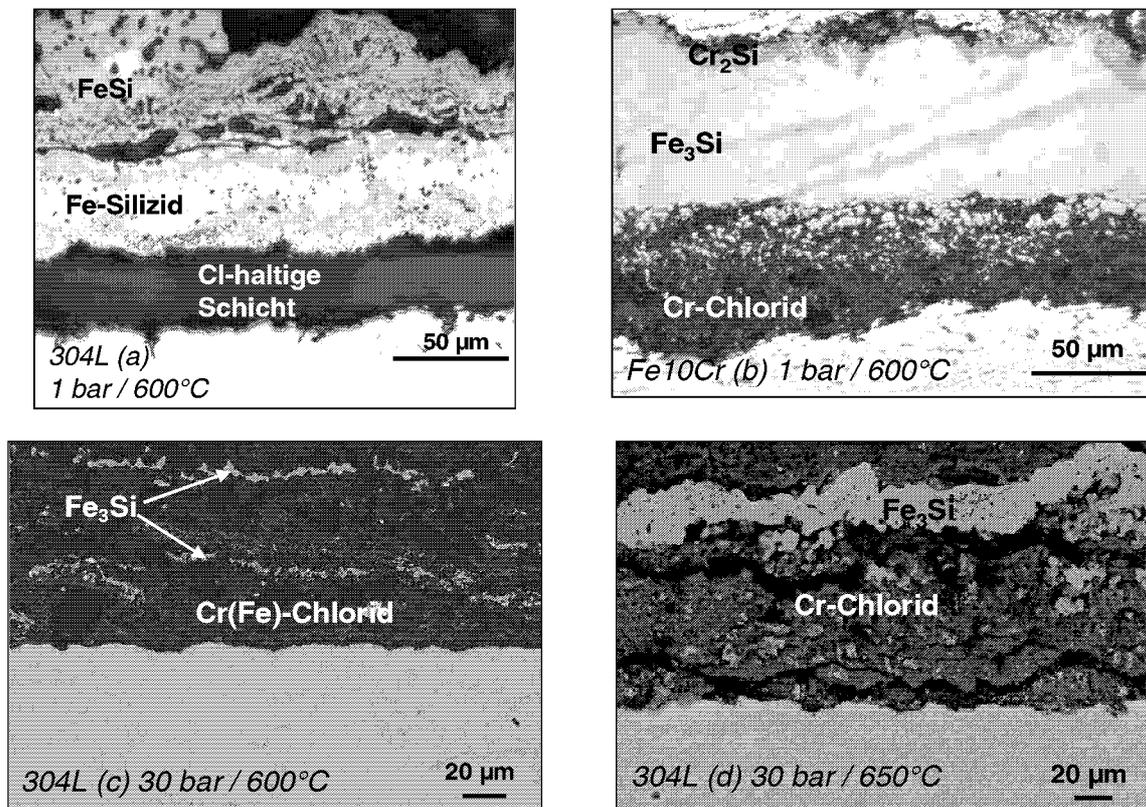


Abbildung 6.111: Querschliffe der Korrosionsschichten nach 1000h Auslagerung auf (a) 304L, bei 1 bar / 600°C, (b) Fe10Cr, bei 1 bar / 600°C (nach 100h Auslagerung), (c) 304L, bei 30 bar / 600°C, (d) 304L, bei 30 bar / 650°C (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

Der Co-haltige Ni-Basiswerkstoff Alloy 617 zeigt mittlere Schädigungsraten mit relativ dicken Korrosionsschichten aus verschiedenen Mischsiliziden der Metalle Ni, Cr und Co (Abbildung 6.112a). Seine Beständigkeit ist bei allen Versuchsbedingungen deutlich schlechter als die der anderen Ni-Basislegierungen Alloy 625, Alloy 59, C-276 und MA T21, was höchstwahrscheinlich auf den hohen Co-Gehalt von 11,4 Mass.-% zurückzuführen ist. Ein ähnliches Korrosionsverhalten wurde bei der Modellegierung Ni10Cr10Mo festgestellt (Kap. 6.7.2, Abbildung 6.106). Bei 30 bar und 600°C bildete sich nach 1000h Auslagerung eine poröse, schlecht haftende Korrosionsschicht, die durch eine innere chlorhaltige Molybdänsilizidschicht und ein äußeres Ni,Co-Mischsilizid gekennzeichnet ist (Abbildung 6.112c). Das bedeutet, daß sich auch diese Werkstoffzusammensetzung als ungünstig für die herrschenden Bedingungen erweist. Der Chromgehalt liegt zwar über 20 Mass.-%, jedoch ist der Molybdängehalt bei Alloy 617 wie auch bei Ni10Cr10Mo zu gering, um hohe Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten. Der hohe Co-Gehalt führt zur Bildung eines Ni-Co-Mischsilizids im Gegensatz zu Ni-Silizid bei den übrigen Ni-Basislegierungen, dadurch wird jedoch die Wachstumsrate des Silizids nicht entscheidend reduziert. Festes Co-Chlorid kann nach den thermodynamischen Berechnungen nicht gebildet werden, da der Zersetzungsdruck von  $\text{CoCl}_2(\text{s})$  mit  $10^{-11}$  bar wesentlich höher ist als die  $\text{Cl}_2$ -Partialdrücke unter den verschiedenen Versuchsbedingungen ( $p_{\text{Cl}_2} = \text{etwa } 10^{-16}$  bis etwa  $10^{-13}$  bar) (Abbildung 6.112d).

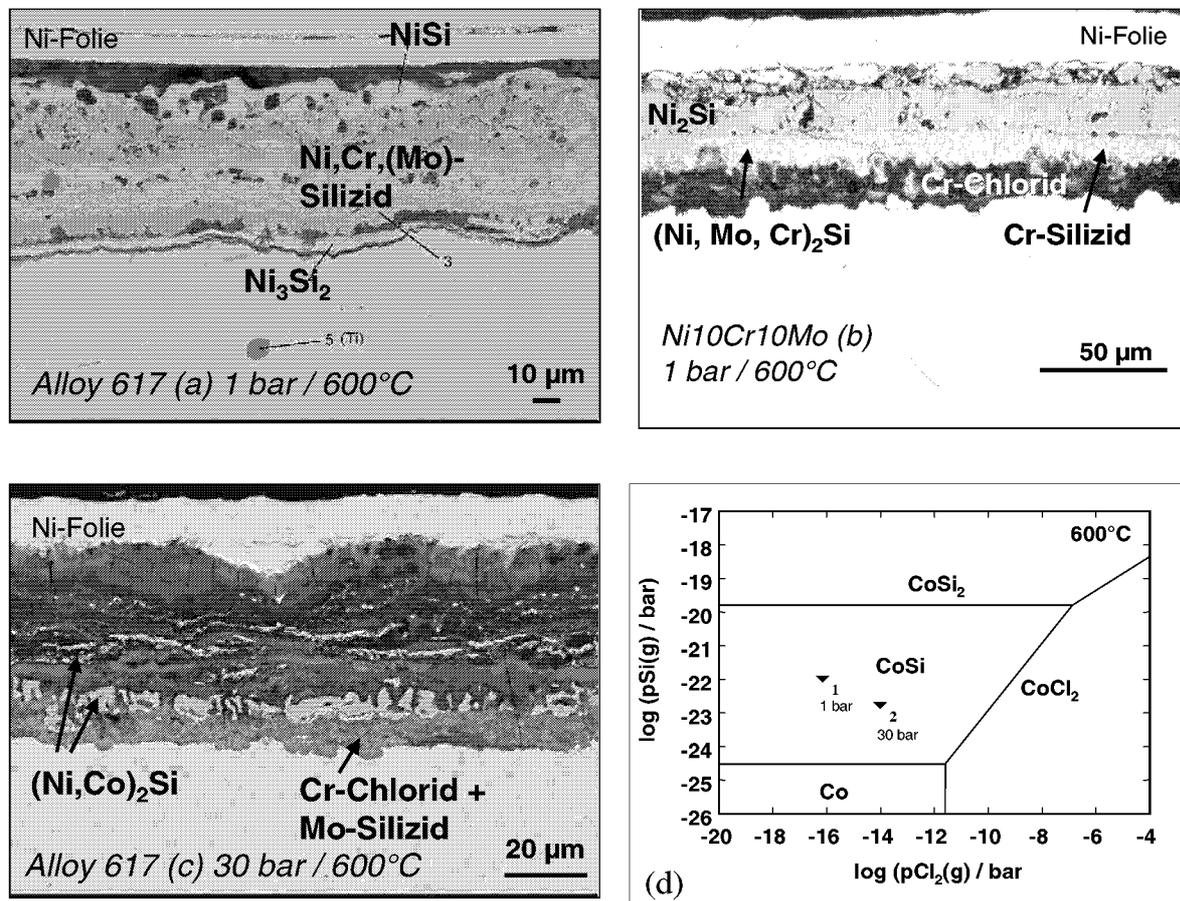


Abbildung 6.112: Querschliffe der Korrosionsschichten nach 1000h Auslagerung auf (a) Alloy 617, bei 1 bar / 600°C, (b) Ni10Cr10Mo, bei 1 bar / 600°C (nach 100h Auslagerung), (c) Alloy 617, bei 30 bar / 600°C, (d) Stabilitätsdiagramm Co-Cl-Si bei 600° x<sub>1</sub>- Lage der Gaszusammensetzung bei 1 bar, x<sub>2</sub>- Lage der Gaszusammensetzung bei 30 bar (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

Als einer der Werkstoffe mit den geringsten Schädigungsraten bei allen in dieser Arbeit sowohl bei 1 bar als auch bei 30 bar vorliegenden Bedingungen hat sich der hochmolybdänhaltige Ni-Basiswerkstoff Alloy C-276 herausgestellt. Die Untersuchungen an den Modellegierungen haben gezeigt, daß Molybdän die Schichtbildung entscheidend beeinflusst. Ein Vergleich der Querschliffe von der kommerziellen Legierung C-276 und der Modellegierung Ni25Cr15Mo, beides Legierungen mit 15 Mass.-% Mo, verdeutlicht die Übereinstimmung im Aufbau und hinsichtlich der Morphologie der Korrosionsschichten (Abbildung 6.113a,b, Kap. 6.7.2). Die Mo-angereicherte Zone an der Phasengrenze Legierung/Silizid senkt die Chromaktivität und hemmt damit generell die Bildung von Chromchlorid. Bei der höheren Auslagerungstemperatur von 650°C und einem Gesamtdruck von 30 bar bildete sich eine kompaktere Ni-Silizidschicht im Vergleich mit 600°C und 30 bar Gesamtdruck (Abbildung 6.113c,d).

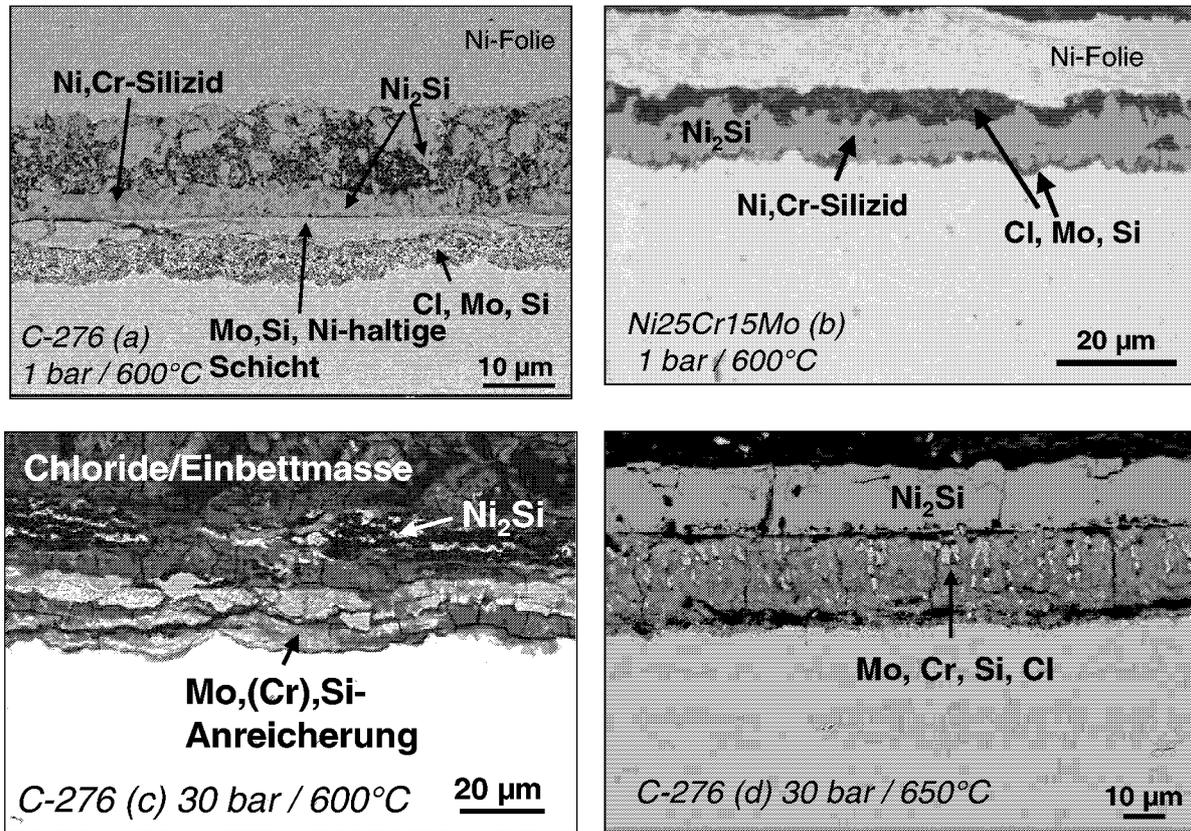


Abbildung 6.113: Querschliffe der Korrosionsschichten nach 1000h Auslagerung auf (a) C-276 bei 1 bar / 600°C, (b) Ni25Cr15Mo bei 1 bar / 600°C (nach 100h Auslagerung), (c) C-276 bei 30 bar / 600°C, (d) C-276 bei 30 bar / 650°C, sowie (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

Anhand der genannten Beispiele wurde beschrieben, welchen Einfluß die Hauptlegierungselemente Fe, Cr, Ni, Mo auf das Korrosionsverhalten der Legierungen haben. Zu diesem Zweck wurde versucht, die Ergebnisse der Modellegierungen auf die der kommerziellen Legierungen zu übertragen. Dabei wurde auch der Einfluß einer Druckerhöhung besonders bei längerer Auslagerungszeit von 1000h bei Temperaturen von 600°C bzw. 650°C auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe im Hinblick auf die Rolle der einzelnen Legierungselemente diskutiert.

Das weitgehend übereinstimmende Korrosionsgeschehen bei 304L / Fe10Cr, Alloy 617 / Ni10Cr10Mo und Hastelloy C-276 / Ni25Cr15Mo belegt, daß die Erkenntnisse über die Korrosionskinetik, ermittelt an den Modellegierungen, wertvolle Hinweise auf das Korrosionsverhalten der kommerziellen Legierungen geben können.

## 6.8 Korrosionsverhalten von Beschichtungswerkstoffen

### 6.8.1 Beständigkeit von keramischen Beschichtungswerkstoffen

Eine Vielzahl an wissenschaftlichen Publikationen weist auf die hohe Beständigkeit von Keramiken gegen mechanischen und korrosiven Angriff hin (LAY, 1983; MARRA et al., 1988; McNALLAN et al., 1990). Sie verhindern die Schädigung des Druckbehältermaterials durch das erosive Siliziumpulver im Wirbelschichtreaktor. Deshalb wurden verschiedene Keramiken auf ihr Korrosionsverhalten unter simulierten Bedingungen der Trichlorsilansynthese untersucht, um die Eignung als Beschichtungsmaterial zu prüfen. Dafür wurden hochreines Aluminiumoxid, Siliziumcarbid, siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid sowie Siliziumnitrid hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit getestet.

Die Versuchsbedingungen entsprachen denen, die den metallischen Werkstoffen zugrunde lagen. Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und Si-Aktivität wurden in gleicher Weise variiert (Versuche I, VI, VII, IX, Tabelle 5.2). Dabei wurde festgestellt, daß die meisten Keramiken nicht durch Chlorierung oder Silizierung geschädigt werden. Gravimetrisch und röntgenographisch wurden nur geringste oder keine Änderungen während der Auslagerung im Testgas festgestellt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$  zeigen weder röntgenographisch noch im metallographischen Querschliff erkennbare Reaktionsprodukte (Abbildung 6.114).

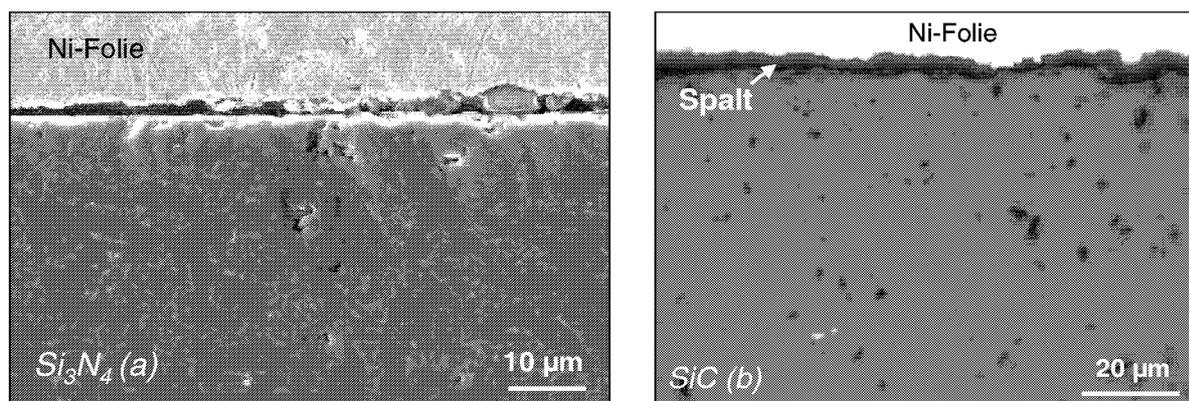


Abbildung 6.114: Metallographische Querschliffe von (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nach 1000h Auslagerung und (b)  $\text{SiC}$  nach 400h Auslagerung bei 600°C und 1 bar (Versuche IX, Tabelle 5.2)

Das Ergebnis von  $\text{SiSiC}$  weicht hiervon ab. Nach Auslagerung von 1000h im Testgas mit einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis von 2:1 unter Normaldruck bei 600°C bildete sich eine poröse Zone im oberflächennahen Bereich mit einer Tiefe von etwa 75 µm (Abbildung 6.115a). Durch EDX-Analysen kombiniert mit Röntgenbeugungsmessungen wurde nachgewiesen, daß diese Porosität auf die Auflösung des freien Siliziums zurückzuführen ist (Abbildung 6.116).

Das Vorhandensein der chlorhaltigen Spezies im Testgas und eine Si-Aktivität  $\leq 1$  führt offenbar zu einer Auflösung des Siliziums durch Bildung flüchtiger Si-Chloride. Diese Annahme konnte durch das Ergebnis einer zweiten Versuchsserie, bei der das o.g. Testgas durch Zugabe von Si-Pulver in den Gasstrom verändert wurde, bestätigt werden (vgl. Kap. 6.5). Nach Auslagerung unter diesen Bedingungen, d.h. mit einer Si-Aktivität gleich 1, konnte keinerlei Porenbildung im SiSiC festgestellt werden. Ein zweiphasiges Gefüge aus SiC und Si war nach der Auslagerung weiterhin intakt (Abbildung 6.115b).

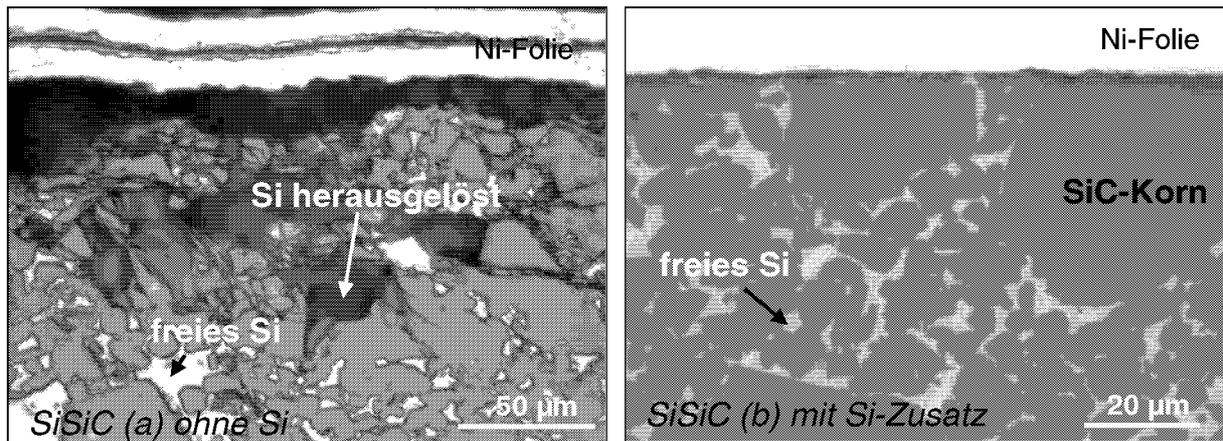


Abbildung 6.115: Metallographische Querschnitte von SiSiC im Testgas mit einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis von 2:1 nach Auslagerung bei  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (a) ohne Si-Zugabe, (b) mit Si-Pulverzugabe (Versuche IX, VI, Tabelle 5.2)

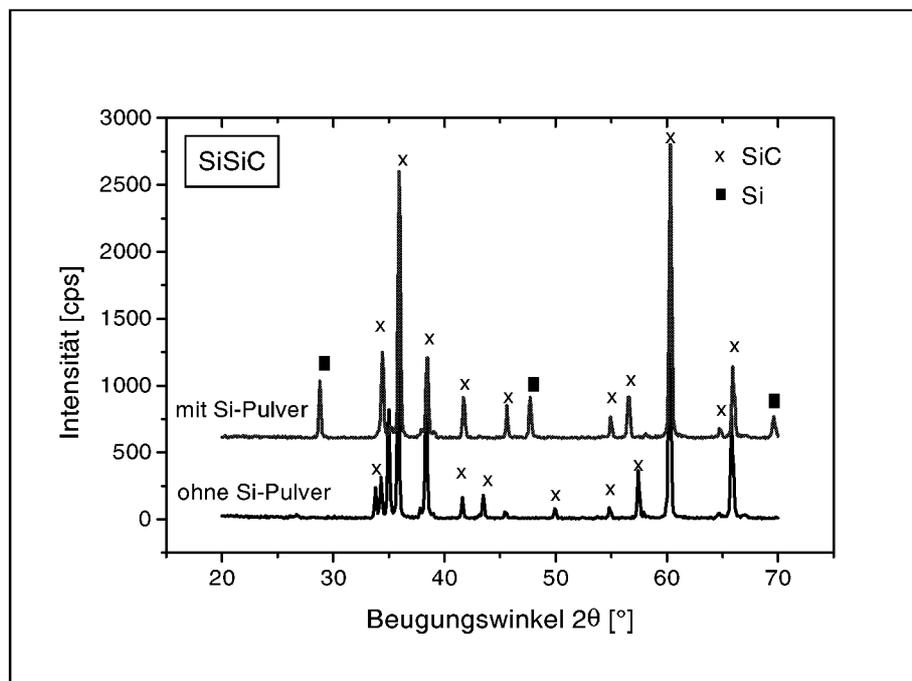


Abbildung 6.116: Röntgenbeugungsdiagramme von SiSiC nach Auslagerung im Testgas mit einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis von 2:1 bei  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar Gesamtdruck mit und ohne Zusatz von Si-Pulver, (Versuche VI, IX, Tabelle 5.2)

Abbildung 6.117 zeigt am Beispiel von Aluminiumoxid, daß auch bei Druckerhöhung von 1 bar auf 30 bar die untersuchten Keramiken mit Ausnahme von SiSiC im Testgas bis 1000h resistent sind. Auch bei SiC tritt bei erhöhtem Druck und einer Temperatur von 600°C keinerlei Schädigung des Materials auf.

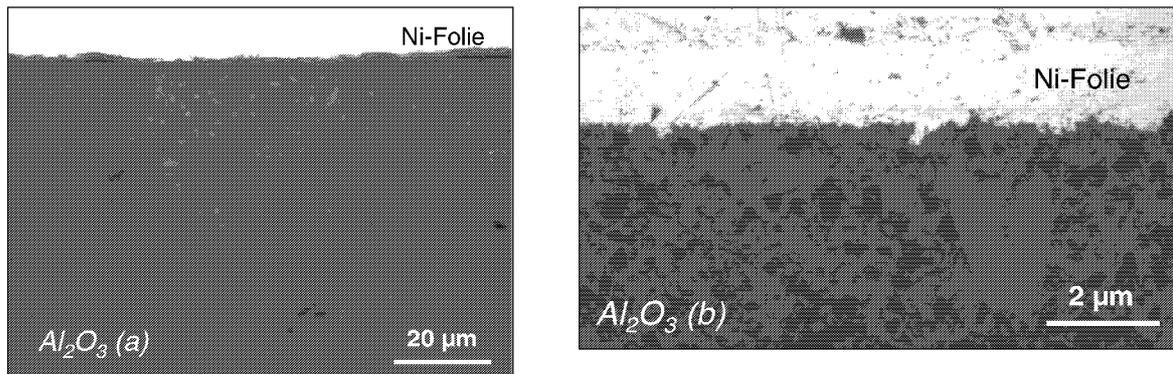


Abbildung 6.117: Metallographische Querschliffe von  $Al_2O_3$  (a) nach 400h Auslagerung bei 600°C und 1 bar und (b) nach 1000h Auslagerung bei 600°C und 30 bar (Versuch I, IX, Tabelle 5.2)

## 6.8.2 Beständigkeit metallischer Beschichtungswerkstoffe

Zur Herstellung dünner Schichten aus beispielsweise Silizium oder Bor als Korrosionsschutz auf Konstruktionswerkstoffen wird ein chemischer Ablagerungsprozeß aus der Gasphase (CVD) genutzt. Bei Untersuchungen der CVD-Beschichtung von Bor auf niedriglegierten Cr-Ni-Stählen in einem  $BCl_3$ - $H_2$ - $N_2$ -Gasgemisch bei Temperaturen zwischen 600°C und 900°C stellten SINGHEISER et al., (1984) fest, daß die Bildung von Fe-Chloriden durch eine Kupferplattierung auf dem metallischen CVD-Reaktor verhindert werden kann. Um zu prüfen, ob sich Kupfer auch als Beschichtungsmaterial unter den Bedingungen der Trichlorsilansynthese eignet, wurde Kupfer als reines Metall für 100h bei 600°C und 1 bar im Testgas mit 5,2 Vol.-%  $SiCl_4$  untersucht (Versuche VIII, Tabelle 5.2).

Die gravimetrischen Untersuchungen ergaben, daß Kupfer höhere Massenzunahmen als Mo, Cr und Fe, aber geringere Massenzunahmen als Nickel zeigt. Jedoch sind die Schichtdicken wesentlich geringer als die auf Nickel und es tritt bei Kupfer eine starke innere Schädigung des Materials auf (Abbildung 6.118).

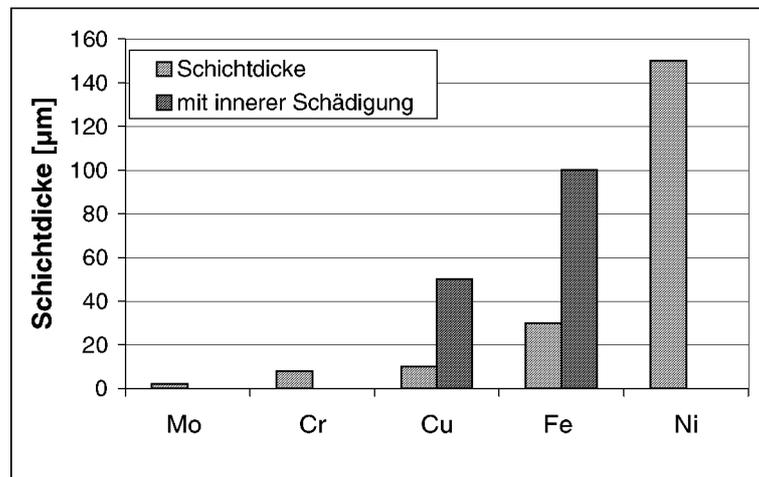


Abbildung 6.118: Schichtdicke und innere Schädigung der reinen Metalle Mo, Cr, Cu, Fe und Ni nach 100h Auslagerung im Testgas bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Im metallographischen Querschliff ist auf der Kupferprobe eine etwa 10 µm dünne Cu-Silizidschicht (Cu<sub>5</sub>Si) erkennbar (Abbildung 6.119a). Diese Silizidschicht ist allerdings nicht durchgehend und es tritt eine tiefe innere Schädigung mit Porenbildung auf, die eventuell durch flüchtiges Cu-Chlorid hervorgerufen wurde. Festes Cu-Chlorid ist unter den gegebenen Bedingungen bei einem Partialdruck von pCl<sub>2</sub> etwa 10<sup>-16</sup> bar nicht stabil. Der Partialdruck von Cu<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>(g) ist mit etwa 10<sup>-9</sup> bar bei 600°C nicht hoch genug, um eine signifikante Schädigung zu verursachen (Abbildung 6.119b).

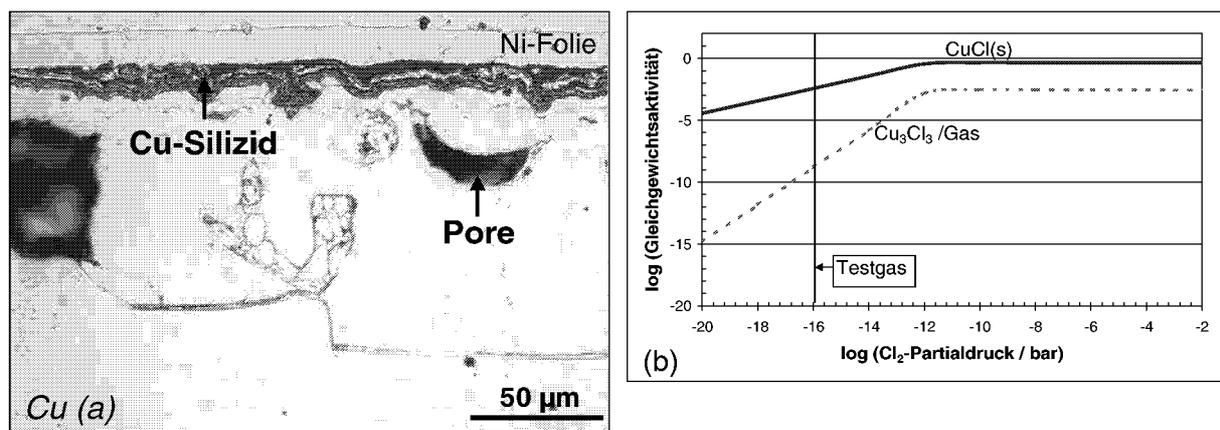


Abbildung 6.119: Metallographischer Querschliff der Korrosionsschicht auf *Kupfer* nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar (Versuche VIII, Tabelle 5.2): (a) äußere Silizidschicht und innere Schädigung des Materials durch Porenbildung, (b) Gleichgewichtsaktivitäten der wichtigsten Spezies im System Cu-Cl als Funktion des Cl<sub>2</sub>-Partialdruckes bei 600°C

Die Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen belegen, daß Kupfer in der chlor- und siliziumhaltigen Atmosphären eine tiefe, innere Schädigung erfährt und als Beschichtungsmaterial nicht geeignet ist. Eine weitere mögliche Erklärung für die innere Porenbildung kann ebenso in der H<sub>2</sub>-Versprödung von Cu gesehen werden.

FRIEND (1949) beschreibt, daß in der chemischen Industrie bei Prozessen in chlorhaltigen Medien kupferhaltige Nickellegierungen vom Typ MONEL aufgrund ihrer hohen Resistenz unter diesen Bedingungen vielfach Anwendung finden. Aus diesem Grund wurde der Werkstoff Alloy 400 mit etwa 65 Mass.-% Nickel und 32 Mass.-% Kupfer in die Untersuchungen einbezogen.

Die Morphologie der Korrosionsschichten auf Alloy 400 ähnelt hinsichtlich des lagigen Schichtaufbaus der auf Alloy B3 (Kap. 6.2) und auf den Modelllegierungen Ni-Mo und Fe-Mo (Kap. 6.7.2). Es bildete sich eine sehr dicke Schicht aus Cu-Ni-Silizid und Ni-Silizid (Abbildung 6.120b). Diese Schicht ist jedoch dünner als auf reinem Nickel.

Der Einbau von Kupfer in das Ni-Silizidgitter, die Ausscheidung von Cu-Silizid und die damit verbundene mögliche Blockierung des Transportpfades von Nickel reduzieren die Wachstumsrate des Nickelsilizids. An der Phasengrenze Legierung/Silizid ist eine Kupferanreicherung erkennbar (Abbildung 6.120b). Dies bedeutet, daß die Si-Aktivität hier soweit abgesenkt ist, daß Cu-Silizid nicht mehr stabil ist.

Der Partialdruck von flüchtigem Kupferchlorid von etwa  $10^{-9}$  bar bei  $600^{\circ}\text{C}$  (Abbildung 6.119b) kann nicht die alleinige Ursache für die Entstehung der Poren sein. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung von Leerstellenagglomeraten durch Diffusion von Ni in Richtung Phasengrenze Schicht/Gas innerhalb der Silizidschicht. Da der Partialdruck von  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g})$  gering ist und festes Kupferchlorid unter diesen Bedingungen nicht stabil ist, ist eine relativ gute Schichthaftung auf der Legierung gegeben und es könnte sich ein stabiles Schichtwachstum einstellen. Aufgrund der hohen Korrosionsraten scheint diese Legierung jedoch als Beschichtungsmaterial wenig geeignet.

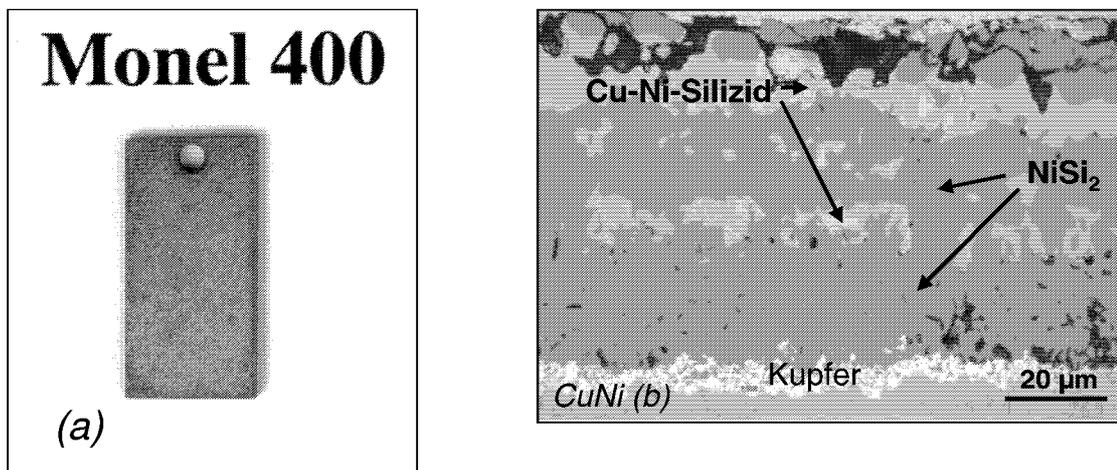


Abbildung 6.120: (a) Makroskopische Aufnahme und (b) Querschliff der Cu-Ni-Legierung Alloy 400 nach 100h Auslagerung bei  $600^{\circ}\text{C}$  und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

## 6.9 Mechanismen der Deckschichtbildung bei metallischen Werkstoffen

Zum besseren Verständnis der Mechanismen der Zeitabhängigkeit der Korrosionsschichtbildung wurden zwei verschiedene kommerzielle Legierungen jeweils aus den in Kap. 6.7.3 (Tabelle 6.8) genannten Werkstoffgruppen über einen Zeitraum von 100h in kurzen Zeitabständen (5, 24, 48, 72, 100h) untersucht. Dazu wurden der austenitische Fe-Basiswerkstoff 316LN und der Ni-Cr-Werkstoff Alloy C-22 mit hohem Molybdängehalt ausgewählt. Die Werkstoffe wurden in einem Testgas mit 5,2 Vol.-%  $\text{SiCl}_4$  und einem  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis von 3:2 bei  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar ausgelagert. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.2 angegeben. Die Massenänderungen pro Flächeneinheit wurden nach jeweils 5, 24, 48, 72 und 100h Versuchsdauer bestimmt.

Der austenitische Stahl 316LN zeigt die höchsten Massenzunahmen (Abbildung 6.121a). Hierbei muß erwähnt werden, daß der Werkstoff 316LN nach 5h Auslagerungszeit geringe Gewichtsverluste aufzeigt. Erklärbar ist dies mit der anfänglichen Bildung von flüchtigen Chloriden an der Phasengrenze Gas/Legierung. Ebenso nehmen die Dicken der Korrosionsschichten bei 316LN annähernd linear zu (Abbildung 6.121b). Dies läßt auf hohe Wachstumsraten über einen längeren Auslagerungszeitraum schließen. Der Ni-Basiswerkstoff C-22 mit hohen Mo- und Cr-Gehalten zeigt die geringsten Massenzunahmen und Schichtdicken mit annähernd parabolischer Wachstumskinetik (Abbildung 6.121a,b).

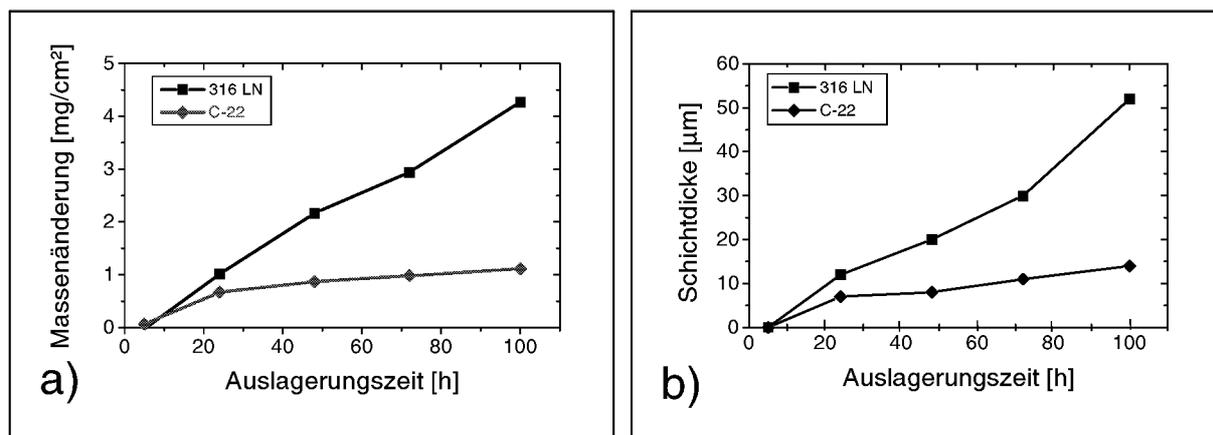


Abbildung 6.121: (a) Massenänderungen sowie (b) Schichtdicken und innere Schädigung von 316LN und C-22 nach verschiedenen Auslagerungszeiten bei  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar Gesamtdruck (Versuche IX, Tabelle 5.2)

Die Auswertung der Röntgenbeugungsdaten ergab, daß sich bei den untersuchten Werkstoffen der qualitative Phasenbestand nach 24h Auslagerung kaum noch ändert. Nach 5h

Auslagerung im Testgas findet man hauptsächlich die Reflexe der Metallmatrix. Bei der Fe-Basislegierung 316LN kann nach 5h schwach Fe-Silizid ( $\text{Fe}_2\text{Si}$ ) detektiert werden. Nach 24h haben sich  $\text{Fe}_3\text{Si}$  und ein Ni-Fe-Mischsilizid gebildet. Nach 48h kommt ein weiteres Mischsilizid hinzu. Bis zum Ende der Auslagerungszeit von 100h ändert sich der Phasenbestand nicht mehr (Abbildung 6.122).

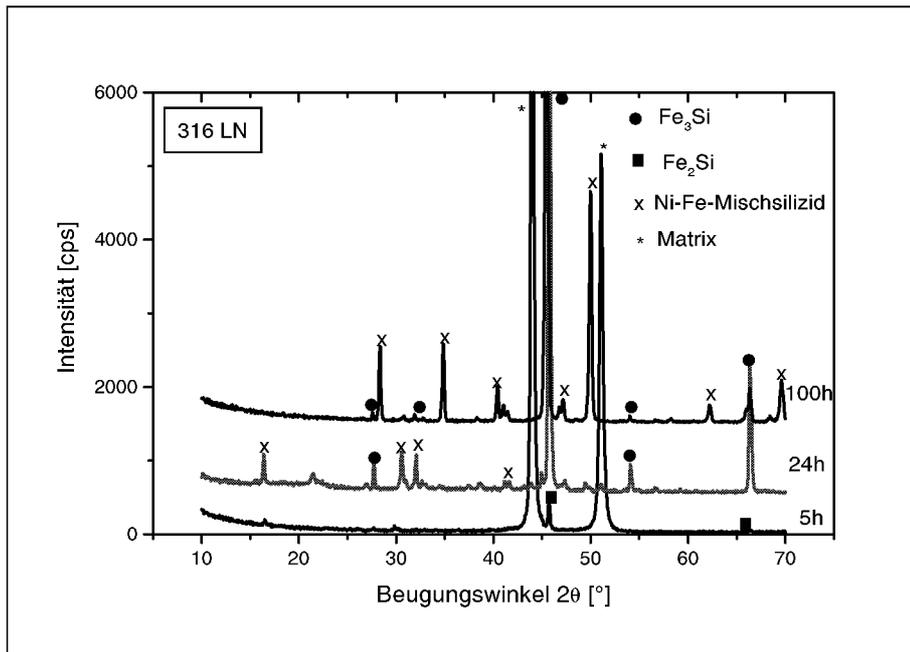


Abbildung 6.122: Röntgenbeugungsdiagramme von 316LN nach 5, 24 und 100 h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck. Ni-Fe-Mischsilizid angepaßt an die Linien von  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  (Versuche IX, Tabelle 5.2)

Die zeitliche Entwicklung der Korrosionsschichten auf 316LN ist sehr gut in den Querschliffen nachvollziehbar (Abbildung 6.123). Nach 5h Auslagerung ist metallographisch noch kein Schichtwachstum erkennbar. Während nach 24h noch eine kompakte  $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{Si}$ -Schicht auf einer chlorhaltigen Schicht vorhanden ist, beginnt nach 48h aufgrund verstärkter Chloridverdampfung der Grenzfläche Legierung/Schicht die Ablösung der Silizidschicht und schließlich eine Differenzierung der Silizidschicht in  $\text{Fe}_3\text{Si}$  und zwei Fe-Ni-Mischsilizide. Diese Differenzierung wird nach 72h Auslagerung besonders deutlich. Es hat sich ein inneres Fe-Ni-Silizid der etwaigen Zusammensetzung  $(\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ni}) : \text{Si} = 3:1$  gebildet, welches von einer porösen Schicht aus  $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})\text{Si}$  überlagert wird. Nach 100h sind die beiden äußeren Mischsilizide komplett abgelöst.

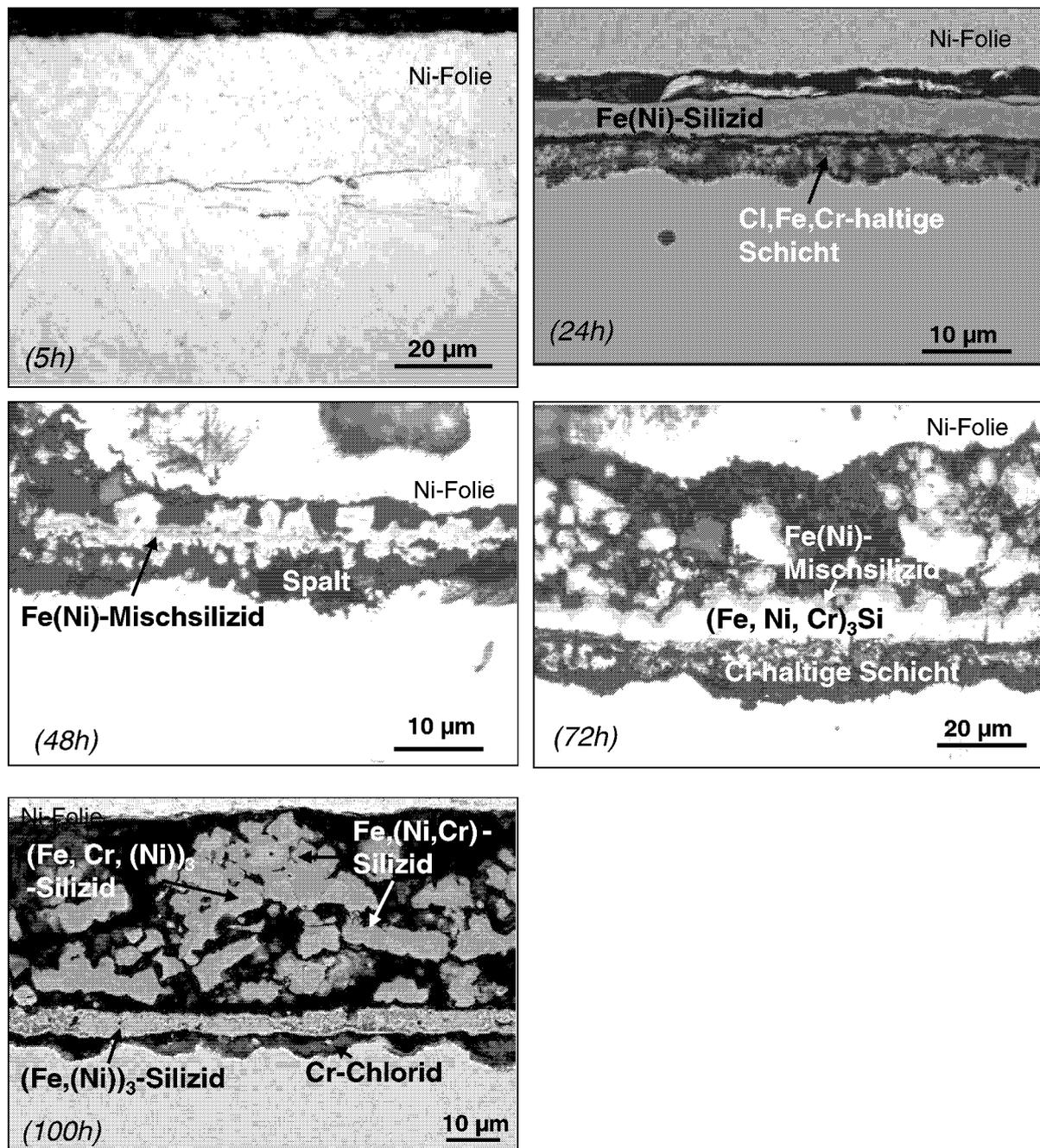


Abbildung 6.123: Mikroskopische Querschliffe von 316LN nach verschiedenen Auslagerungszeiten (5h-100h) bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche IX, Tabelle 5.2)

Auf der Ni-Basislegierung C-22 ist die Korrosionsschicht wesentlich dünner, homogener und besser haftend als auf 316LN. Ebenso wie bei 316LN ändert sich die Stöchiometrie der Silizide während der Auslagerung. Nach 24h Auslagerung beträgt das Verhältnis Metall zu Silizium in den Silizidphasen noch 2:1, was im Verlauf der Auslagerungszeit bis zu 100h auf 3:2 reduziert wird. Die Ni-Mischsilizide werden also mit zunehmender Reaktionszeit Si-reicher (Abbildung 6.124).

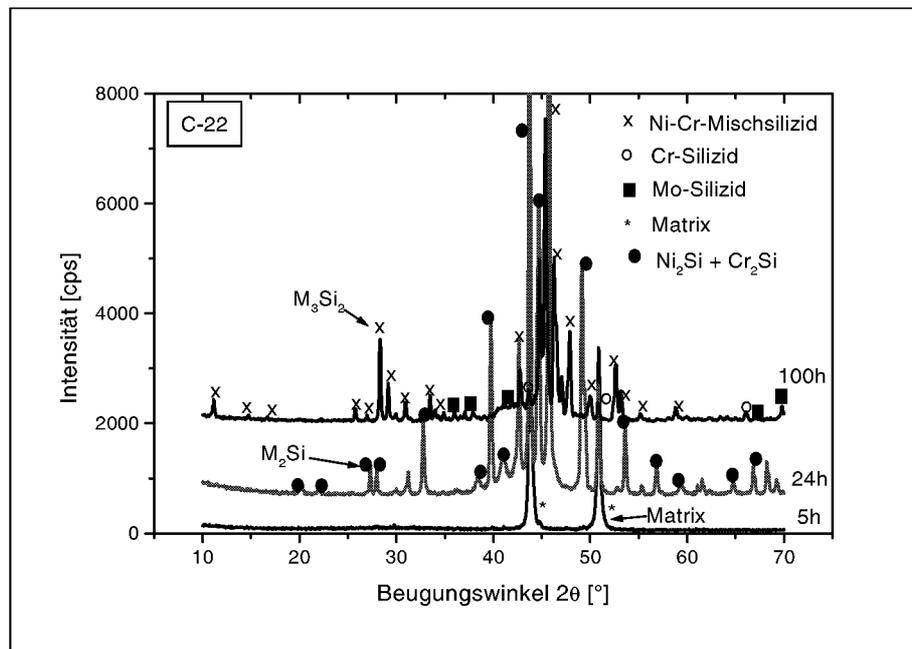


Abbildung 6.124 Röntgenbeugungsdiagramme von C-22 nach 5, 24 und 100 h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck. Ni-Cr-Mischsilizid angepaßt an die Linien von Ni<sub>3</sub>Si (Versuche IX, Tabelle 5.2)

Auf dem Mo-reichen Alloy C-22 hat sich nach 5h zunächst Cr<sub>3</sub>Si gebildet, das metallographisch nicht nachzuweisen ist (Abbildung 6.125). Nach 24h Auslagerung ist Ni<sub>2</sub>Si, Cr<sub>3</sub>Si, sowie die typische Anreicherung von Molybdän in der inneren Korrosionsschicht zu beobachten. Dieser silizierte „Legierungsrest“ ist von einer dünnen Cl-haltigen Schicht unterlagert. Die Ni- und Cr-Silizidschichten auf C-22 wachsen wesentlich langsamer als die Fe-Ni-Mischsilizide auf 316LN, d.h. die Schichtdicken sind im gleichen Auslagerungszeitraum wesentlich geringer. Auch ist die Schädigung infolge der Chlorkorrosion durch die Bildung flüchtiger Fe- und Cr-Chloride deutlich weniger ausgeprägt als bei 316 LN. Die hohen Anteile an Chrom, Molybdän und Nickel in der Legierung verbessern die Beständigkeit des Werkstoffes. Nach 72 bzw. 100h Auslagerungszeit sind ein äußeres Ni-Silizid (NiSi) und ein inneres Ni-Cr-Misch-Silizid (M<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>) zu beobachten (Abbildung 6.125). Die Haftung der Korrosionsschichten ist wesentlich besser als bei 316LN.

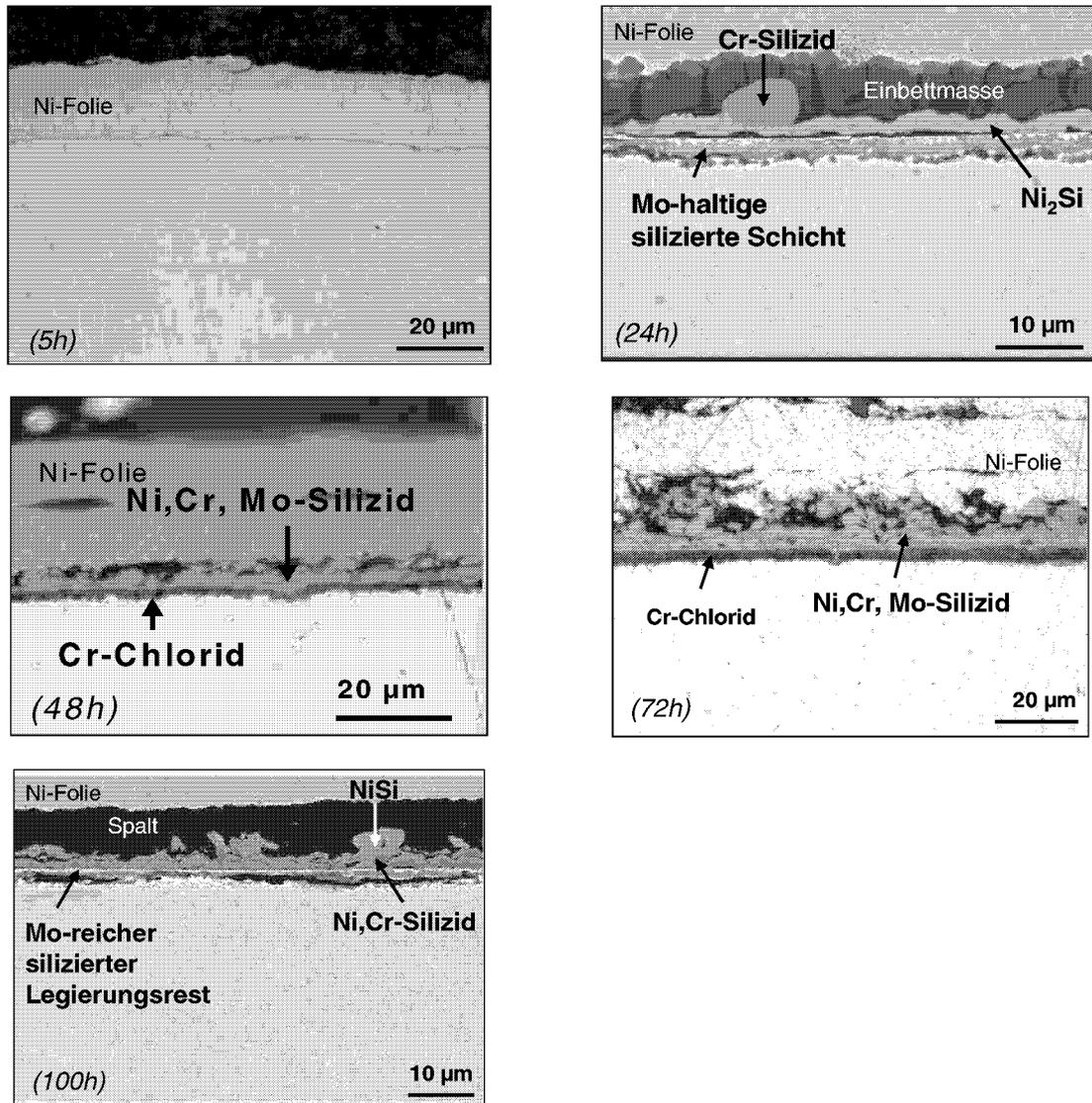


Abbildung 6.125: Metallographische Querschliffe von C-22 nach verschiedenen Auslagerungszeiten (5h-100h) bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck des Testgases (Versuche IX, Tabelle 5.2)

Die Untersuchungen der Werkstoffe innerhalb kurzer Zeitabstände bestätigen bei dem Vertreter der Ni-Basiswerkstoffe eine annähernd parabolische Korrosionskinetik. Typische Unterschiede im Korrosionsverhalten von Fe- und Ni-Basislegierungen zeigen sich unter anderem in der Ausbildung der Korrosionsschichten. Bereits nach sehr kurzer Auslagerungszeit von 24h entsteht bei der Fe-Basis-Legierung zwischen Werkstoff und Silizid eine ausgeprägte Chloridschicht. Eine deutliche Phasendifferenzierung und eine erhöhte Porosität tritt nach 48h Auslagerung ein, d.h. die zunehmende Bildung und Verdampfung von Fe- und Chromchloriden beeinträchtigt die Haftung der Silizidschichten. Hohe Gehalte an Ni und Cr führen wie bei C-22 zu dünnen, homogenen äußeren Ni-Silizidschichten. Aus hohen Gehalten an Mo resultieren innere, molybdänreiche Schichten, die die Entstehung von Chloriden hemmen.

## 6.10 Korrosionskinetik bei metallischen Werkstoffen

### 6.10.1 Langzeitbetrachtungen

Um Aussagen über die Korrosionsbeständigkeit möglicher Reaktormaterialien treffen zu können, sind Kenntnisse über das Zeitgesetz der Korrosionsschädigung für die eingesetzten Werkstoffe von großer Bedeutung. Da mit zunehmender Auslagerungszeit die Ermittlung dieser Zeitgesetze zuverlässiger wird, wurden die Korrosionsversuche unter simulierten Trichlorsilansynthesebedingungen bis zu 1000h bei 1 bar bzw. 30 bar und 600°C sowie bei 30 bar und 650°C durchgeführt. Um Schichtwachstum und Schichtabplatzen zu verfolgen, wurden die Proben in regelmäßigen Intervallen von etwa 200h auf Raumtemperatur abgekühlt und deren Massenänderung mit einer Genauigkeit von  $10^{-4}$ g bestimmt. Es wurde eine begrenzte Auswahl an Legierungen untersucht (Tabelle 6.8). Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, daß Vertreter der in Kap. 6.7.3 genannten Werkstoffgruppen bei den Untersuchungen berücksichtigt werden. Zu den untersuchten Werkstoffen gehören der austenitische Stahl 304L, der hochlegierte Stahl Alloy 800H, Ni-Basiswerkstoffe mit geringen Mo-Gehalten bis 10 Mass.-% Mo wie Alloy 617 und Alloy 625 und hochmolybdänhaltige Ni-Cr-Legierungen mit 15 bis 20 Mass.-% Mo wie MA T21, Alloy 59 und C-276. Exemplarisch werden die Ergebnisse von 304L, Alloy 617 und MA T21 erläutert.

Betrachtet man die Massenänderungen der Werkstoffe während des Auslagerungszeitraumes von 1000h bei 600°C und 1 bar, so ist eine annähernd parabolische Massenzunahme bei allen Ni-Cr-Legierungen zu beobachten (Abbildung 6.126). Die Wachstumsrate des austenitischen Stahls 304L ist annähernd linear. Jedoch spielt der gleichzeitige Massenverlust durch flüchtige Chloride besonders bei den Fe-Basislegierungen für die Bewertung der Langzeitkinetik auf der Grundlage der gemessenen Massenänderung eine große Rolle.

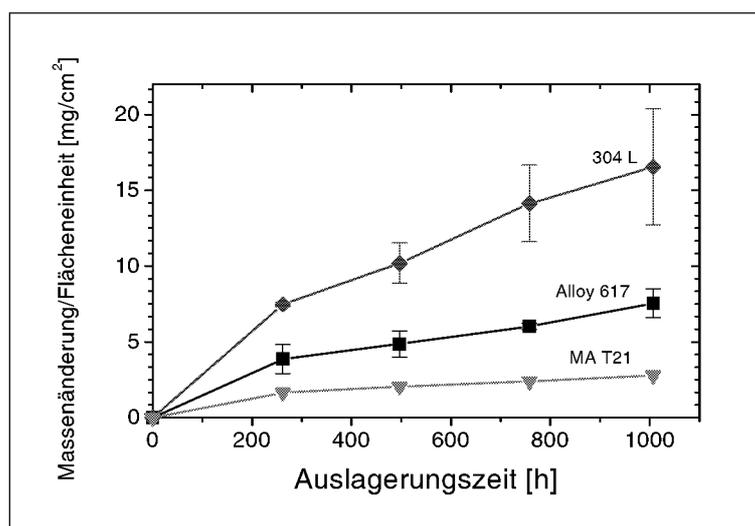


Abbildung 6.126: Massenänderungen pro Flächeneinheit verschiedener Werkstoffe während der Auslagerung bis 1000h bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche IX, Tabelle 5.2)

Die zeitliche Entwicklung der Korrosionsschicht hinsichtlich der Schichthaftung lässt sich bereits makroskopisch, besonders nach Auslagerung bei einem Gesamtdruck von 30 bar, beobachten. Der fortschreitende Chlorangriff während der Auslagerung bei 30 bar wird bei Alloy 800H und Alloy 617 besonders deutlich. Die Korrosionsschicht auf Alloy 800H platzt nach 1000h Auslagerung großflächig ab (Abbildung 6.127b). Die Chloride auf Alloy 617 sind so stark hygroskopisch, daß der Kontakt mit Luftfeuchtigkeit zur sekundenschnellen Bildung von Oxychloriden führt (Abbildung 6.128b). Bei den Mo-reichen Werkstoffen wie MA T21 und Alloy C-276 ist diese Schädigung makroskopisch nicht sichtbar (Abbildung 6.129).

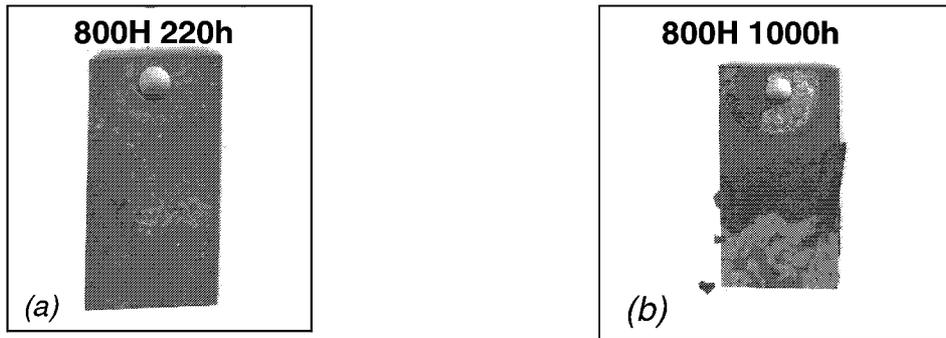


Abbildung 6.127: Makroskopische Aufnahmen von *Alloy 800H* nach (a) 220h und (b) 1000h Auslagerung bei 600°C und 30 bar Gesamtdruck (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

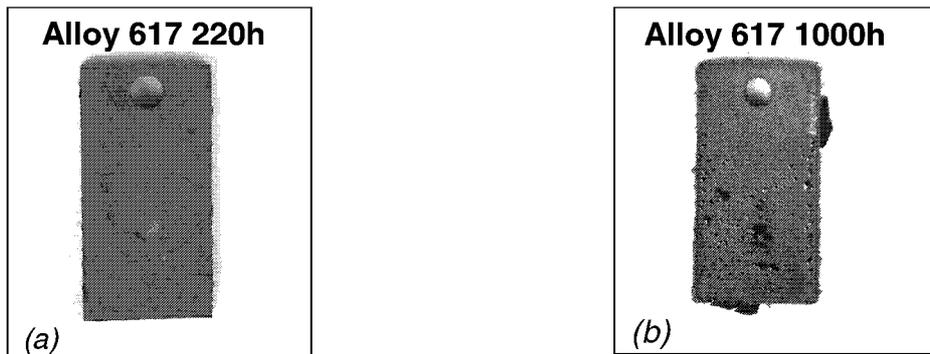


Abbildung 6.128: Makroskopische Aufnahmen von *Alloy 617* nach (a) 220h (b) und 1000h Auslagerung bei 600°C und 30 bar Gesamtdruck (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

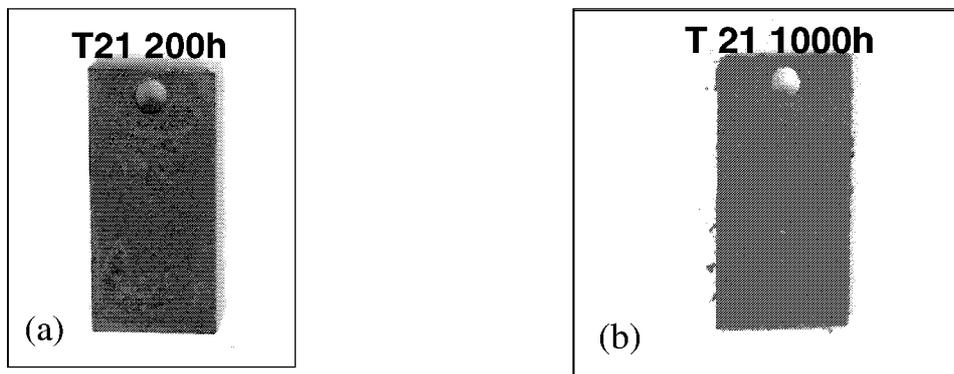


Abbildung 6.129: Makroskopische Aufnahmen von *MA T21* nach (a) 220h und (b) 1000h Auslagerung bei 600°C und 30 bar Gesamtdruck (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

In Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen der zu erwartenden Korrosionsprodukte wurden nach 1000h Auslagerung bei 1 bar und 600°C (Tabelle 5.2, Versuche IX) hauptsächlich die Silizide der Hauptlegierungselemente (Fe, Ni, Mo, Cr) detektiert. Auf den Fe-Basiswerkstoffen Alloy 800H und 304L findet man verschiedene Fe-Silizide. Auf Alloy 800H entsteht wie bei den Ni-Basiswerkstoffen ebenso ein Ni-Silizid der Zusammensetzung  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Die Ni-Basiswerkstoffe sind außerdem durch die Bildung von Ni,Cr,(Mo)-Mischsiliziden gekennzeichnet.

Nach 1000h Versuchsdauer nimmt die Schichthaftung besonders bei den Fe-Basiswerkstoffen deutlich ab. Hohe Gasdrücke verschlechtern der Schichthaftung nochmals, wie hier am Beispiel von Alloy 800H und Alloy 617 gezeigt wird (Abbildung 6.127b und Abbildung 6.128b). Verdampfende Chloride zerstören die Fe-Silizidschicht der Fe-Basiswerkstoffe nach längerer Versuchsdauer. Beim Werkstoff Alloy 800H mit einem Ni-Gehalt von 32% ist die Dicke der Korrosionsschicht mit 45  $\mu\text{m}$  bei 1 bar zwar annähernd gleich der Schichtdicke von 304L, jedoch fand bei dem höher legierten Stahl keine tiefgreifende innere Schädigung statt. Die poröse, schlecht haftende Korrosionsschicht auf Alloy 800H besteht aus Fe-Silizid (dunkelgrau) und vereinzelt aus Ni-Silizid (hellgrau) (Abbildung 6.130a,b). Zwischen Werkstoff und Silizid befindet sich eine Cr-reiche Chloridschicht. Bei 30 bar wurde keine durchgehende Silizidschicht mehr gebildet. Schon nach 200h Auslagerung sind nur noch Reste an Fe- und Ni-Silizid, eingebettet in eine chlorhaltige Schicht, erkennbar (Abbildung 6.131a,b).

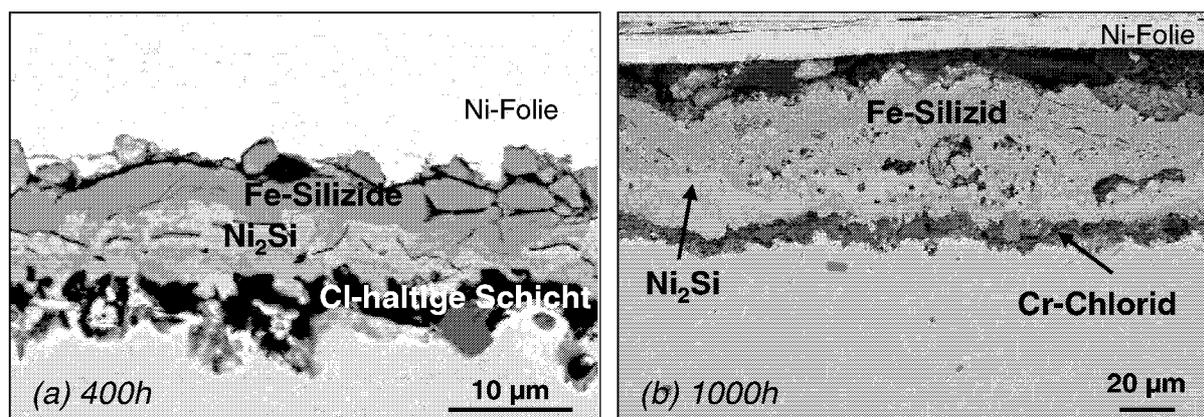


Abbildung 6.130: Metallographische Querschliffe von *Alloy 800H* nach (a) 400h und (b) 1000h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

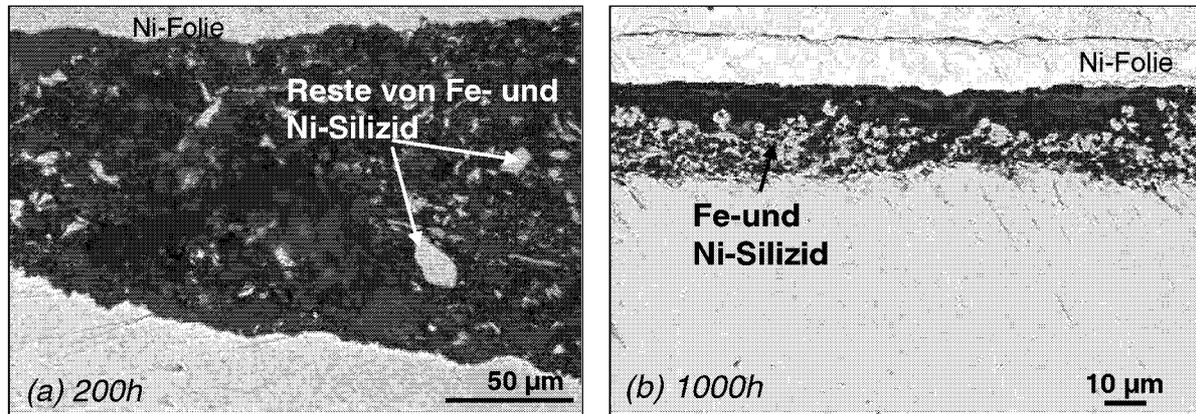


Abbildung 6.131 Metallographische Querschliffe von *Alloy 800H* nach (a) 200h und (b) 1000h Auslagerung bei 600°C und **30 bar** Gesamtdruck (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

Der Co-haltige Ni-Basiswerkstoff *Alloy 617* verhält sich bei niedrigen Gasdrücken ähnlich wie *Alloy 800H*. Nach 400h Auslagerung bei 1 bar Gesamtdruck wird eine ca. 40 µm dicke inhomogene Ni-Mischsilizidschicht gebildet, die von einer chlorhaltigen Schicht unterlagert ist (Abbildung 6.132a). Mit zunehmender Auslagerungszeit verschlechtert sich die Schichthaftung (Abbildung 6.132b). Bei einem Gasdruck von 30 bar wird der positive Einfluß von Molybdän auf die Ausbildung der Korrosionsschichten deutlich (*800H*: 0 Mass.-% Mo – *Alloy 617*: 11 Mass.-% Mo). Es entsteht eine innere Mo-haltige Schicht, die die Cr-Chloridbildung vermindert und damit den Werkstoff vor weiterer Schädigung durch Chlor schützt (Abbildung 6.133). Die äußere Ni-Silizidschicht ist jedoch im Vergleich zu der Schicht auf *MA T21* nach 1000h Auslagerung bei 30 bar Gesamtdruck relativ porös und haftet schlecht.

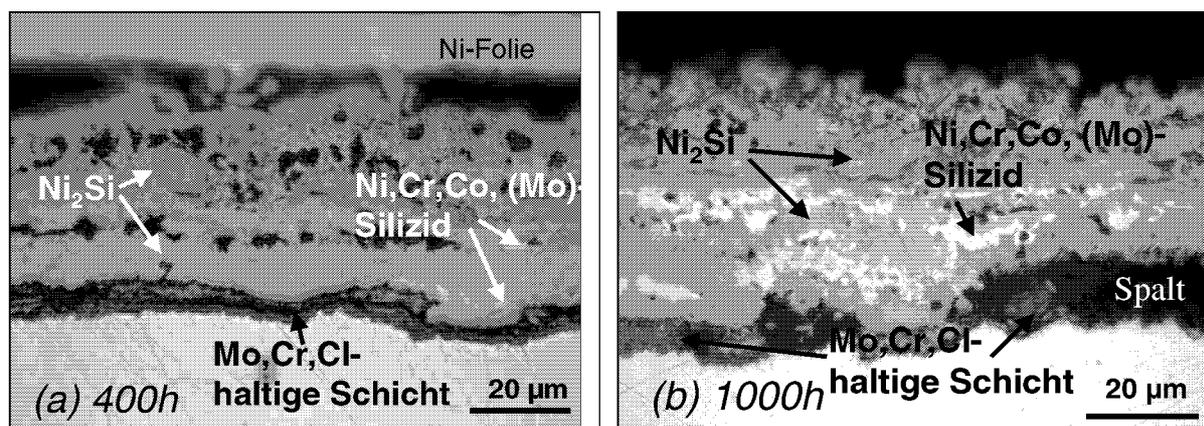


Abbildung 6.132 Metallographische Querschliffe von *Alloy 617* nach (a) 400h und (b) 1000h Auslagerung bei 600°C und **1 bar** Gesamtdruck (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

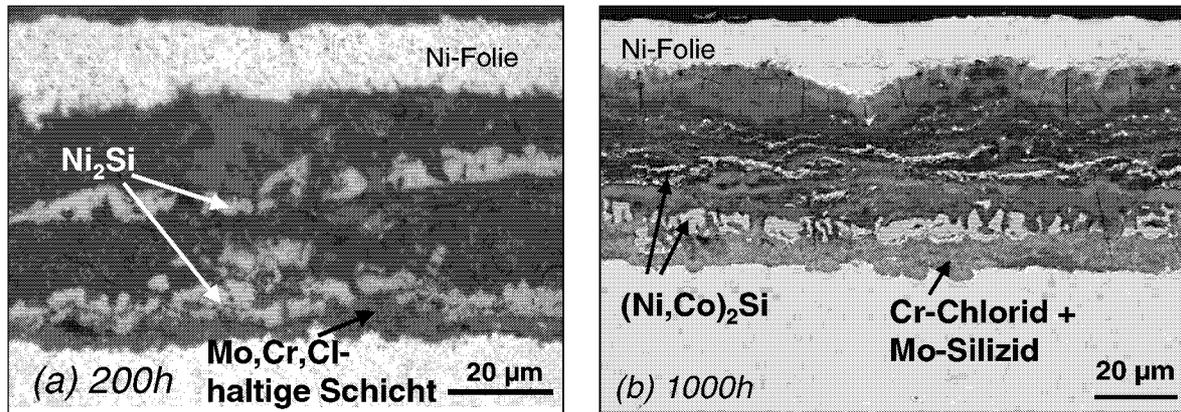


Abbildung 6.133: Metallographische Querschliffe von *Alloy 617* nach (a) 200h und (b) 1000h Auslagerung bei 600°C und 30 bar Gesamtdruck (Versuche VII, IX, Tabelle 5.2)

Besonderes Augenmerk sollte bei der Untersuchung der Schichtbildung noch einmal auf den Einfluß von Molybdän gelegt werden. Bei Untersuchungen des Korrosionsverhaltens von Alloy 600 und HAYNES 230 in chlorhaltiger, oxidierender Atmosphäre bei 750°C bis 900°C beobachteten ELLIOTT et al. (1985) einen deutlichen Einfluß von Chrom und Molybdän auf die Struktur und die Morphologie der Chloridschichten, aber auch der Silizidschichten. Eine neuartige Ni-Cr-Mo-Ta-Legierung ist MITSUBISHI alloy T21 mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit gegenüber schwefelsäurehaltigen Atmosphären, wie sie in fossil befeuerten Kraftwerken auftreten, sowie bessere Resistenz gegenüber Loch- und Spaltkorrosion als andere Ni-Cr-Mo-Legierungen wie Alloy C-276 und Alloy C-22 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION, 1999). Auch unter den aggressiven Bedingungen der Trichlorsilansynthese ist dieser Werkstoff besonders korrosionsbeständig. Auf MA T21 bildeten sich bei allen untersuchten experimentellen Bedingungen dichte, gut haftende äußere Ni-Mischsilizidschichten und eine breite, innere Mo-angereicherte Zone (Abbildung 6.134a,b). Auch bei 30 bar Betriebsdruck ist diese Legierung wesentlich korrosionsbeständiger als alle anderen untersuchten Werkstoffe. Es bildete sich auch nach längerer Auslagerungszeit von 1000h eine sehr dünne, relativ gut haftende, zweilagige Korrosionsschicht. Diese besteht aus einer äußeren Ni-Silizidschicht und einer inneren Mo-Silizidschicht (Abbildung 6.135b). Der hohe Molybdängehalt (18 Mass.-%) wirkt sich im Zusammenspiel mit hohem Chromgehalt (18 Mass.-%) positiv auf die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes aus. Dieser Zusammenhang wurde schon bei den Untersuchungen an Modellegierungen deutlich (Kap. 6.7.2). Das bedeutet, daß durch die Bildung von Molybdänsilizid an der Grenzfläche Legierung/Korrosionsschicht die Chromaktivität sinkt. Somit wird durch die Herabsetzung der Chromaktivität der Partialdruck der flüchtigen Cr-Chloride verringert und die Zerstörung der Silizidschicht durch Bildung flüchtiger Phasen reduziert. Die Auswärtsdiffusion von Nickel wird durch die Mo-reiche Schicht behindert und dadurch das Wachstum von Ni-Silizid verlangsamt. Die Folge ist eine geringere Schädigungsrate durch die Reduzierung der Entstehung flüchtiger Chloride und somit die Verhinderung fortschreitender innerer Chlorkorrosion sowie ein geringerer Materialverbrauch.

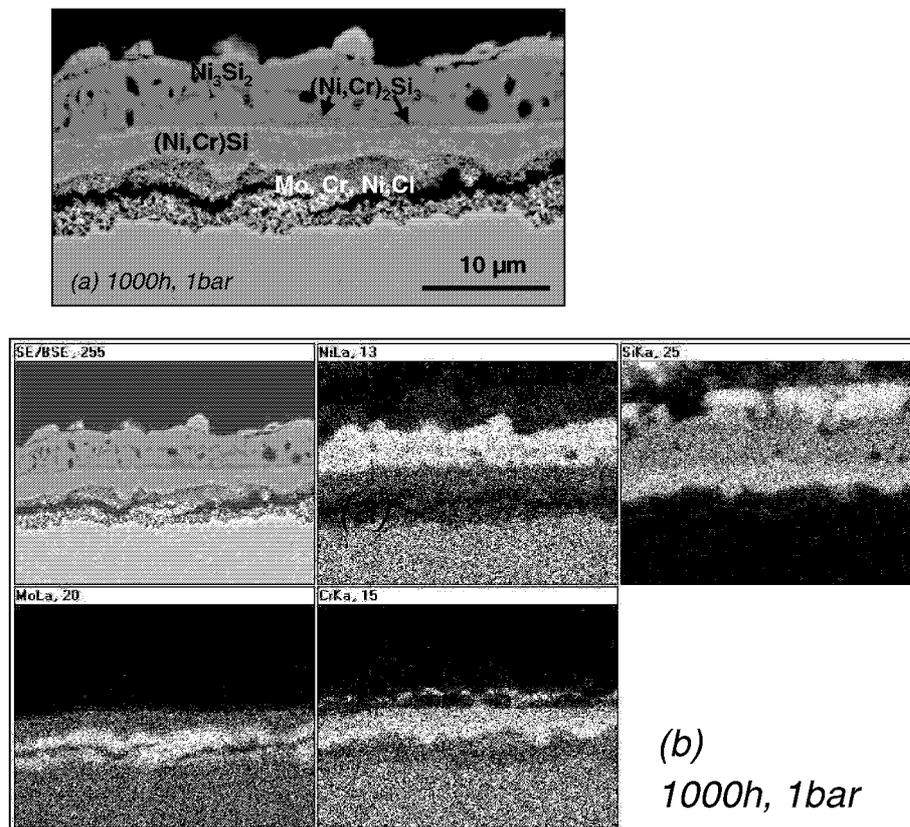


Abbildung 6.134: (a) Korrosionsschicht und (b) Elementverteilung von MA T21 nach 1000h Auslagerung bei 600°C und 1 bar Gesamtdruck (Versuche IX, Tabelle 5.2)

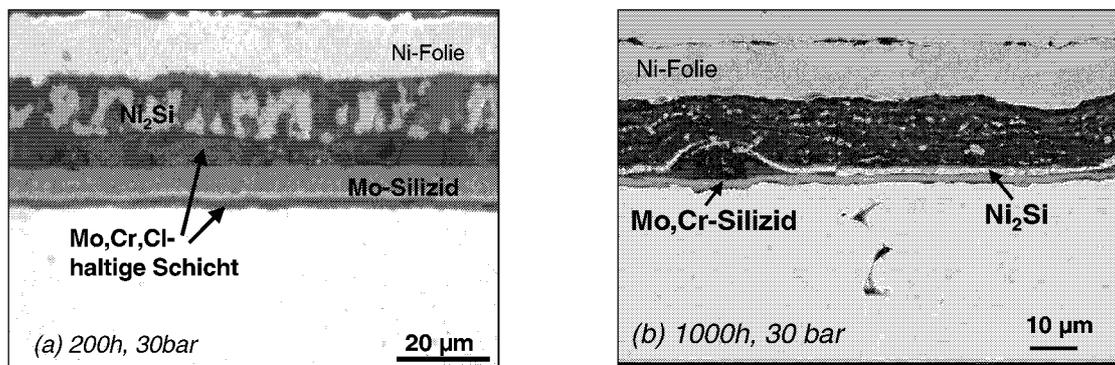


Abbildung 6.135: Metallographische Querschnitte der Korrosionsschicht von MA T21 nach (a) 220h und (b) 1000h Auslagerung bei 600°C und 30 bar Gesamtdruck (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Im DECHEMA CORROSION HANDBOOK (1990) ist beschrieben, daß sich Nickel-Chrom-Legierungen vom INCONEL-Typ am besten für langandauernde Beanspruchung in trockenem HCl-Gas bei mittleren Temperaturen bis zu 500°C eignen. Diese Aussage trifft auch für chlor- und siliziumhaltige Gase zu, jedoch muß das Langzeitverhalten der Werkstoffe bei unterschiedlichen Drücken differenziert betrachtet werden. Während bei niedrigen Gasdrücken ein stetiges Schichtwachstum der Silizide auf fast allen Legierungen stattfindet, ist eine Schichtbildung bei 30 bar stark gehemmt. Nur auf Mo-reichen Ni-Cr-Basiswerkstoffe können relativ beständige, gut haftende Silizidschichten entstehen. Durch die geringe Bildung von flüchtigen Chloriden wird die Zerstörung der Schichten reduziert.

## 6.10.2 Auswirkungen der Korrosionskinetik auf die Lebensdauervorhersage der Werkstoffe

Zunächst sollen die in der Literatur aufgeführten Mechanismen zur Hochtemperaturkorrosion kurz dargestellt werden. Anschließend wird geprüft, inwieweit diese Theorien zur Beschreibung der Korrosionskinetik unter den vorliegenden Bedingungen angewandt werden können und inwiefern sie zur Extrapolation der experimentellen Daten auf praxisrelevante Zeiträume dienen können. Dafür werden zunächst Grundlagen zu Mechanismen der Hochtemperaturoxidation in oxidierenden und chlorierend/oxidierenden Atmosphären vorgestellt. Im zweiten Teil soll auf sauerstofffreie chlorierend/silizierende Gase eingegangen werden, um letztlich das Langzeitkorrosionsverhalten der Werkstoffe unter den Bedingungen der Trichlorsilansynthese prognostizieren zu können.

### 6.10.2.1 Hochtemperaturkorrosion in oxidierenden und oxidierenden/chlorierenden Atmosphären

Nach der Theorie von WAGNER (1933), die die Hochtemperaturoxidation von Metallen beschreibt, ist die Ionendiffusion im Oxid der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Die Ionen- und Elektronentransportprozesse werden von Phasengrenzreaktionen und der Bildung neuer Oxide begleitet. Ob die Oxidschichtbildung an der Grenze Metall/Schicht oder Schicht/Gas stattfindet, ist vor allem von der Konzentration der Anionen- und Kationenleerstellen im Oxid abhängig. Unter der Annahme, daß der Kationentransport durch die wachsende Oxidschicht das Schichtwachstum bestimmt und daß thermodynamisches Gleichgewicht an jeder Grenzfläche vorliegt, ist die diffusionskontrollierte Oxidation durch das Auswärtsdiffundieren von Kationen und gleichzeitigem Einwärtsdiffundieren von Kationenleerstellen gekennzeichnet. Die Kationenleerstellenkonzentration ist vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Liegt ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht im Oxid und an den Grenzflächen Metall/Schicht und Schicht/Gas vor, so bestehen innerhalb der Korrosionsschicht Aktivitätsgradienten von Metall und Sauerstoff. Falls der Transport von Ionen in der Deckschicht der geschwindigkeitsbestimmende Faktor beim Schichtwachstum ist, so zeigt das Schichtwachstum eine parabolische Zeitabhängigkeit.

Das parabolische Wachstumsgesetz (Abbildung 6.136)

$$x^2 = 2k'_p t \quad (6.1)$$

$k'_p$ .....Zunderkonstante  
 $x$ .....Schichtdicke  
 $t$ .....Zeit

gilt jedoch nur, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- kompakte Oxidschicht, die sehr gut auf der Metallschicht haftet,
- Migration von Ionen oder Elektronen durch die Schicht ist der wachstumsbestimmende Faktor,

- lokales thermodynamisches Gleichgewicht an Metall/Schicht- und Schicht/Gas-Grenzfläche,
- Oxidschicht ist annähernd stöchiometrisch,
- thermodynamisches Gleichgewicht innerhalb der Schicht,
- Sauerstofflöslichkeit im Metall ist vernachlässigbar.

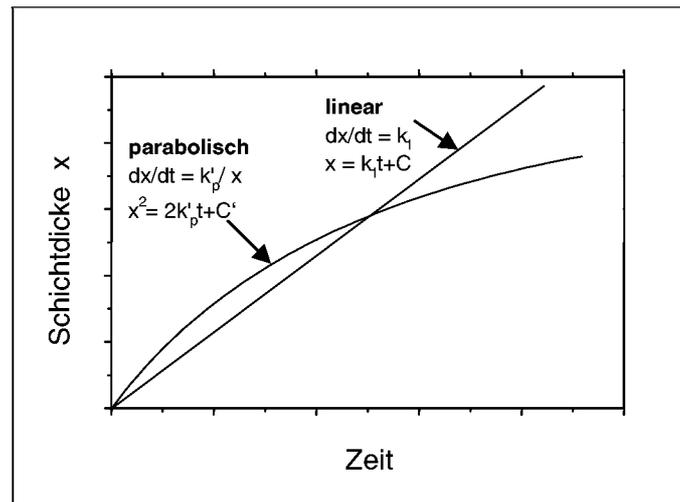


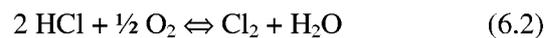
Abbildung 6.136: Parabolisches und lineares Wachstumsgesetz (KOFSTAD, 1988)

Die Auswärtsdiffusion von Metallionen durch die Korrosionsschicht führt zu Gitterleerstellen im Metall, dessen Form und Morphologie an der Grenzfläche Metall/Oxid dadurch geändert wird. Durch plastische Verformung der Oxidschicht bleibt der Kontakt zwischen Metall und Schicht erhalten. Durch die Entwicklung von Wachstumsspannungen kommt es zur Deformation und Reißbildung der Schichten (KOFSTAD, 1988). Das Volumen der Leerstellen ist gleich dem Volumen des Metalls, das auswärts transportiert wird und dort zum Oxid reagiert. Aber nur ein Teil des Volumens entwickelt sich zu Rissen und Porosität, deshalb bleibt die Haftung der Schicht am Metall häufig bestehen.

Die bei der Hochtemperaturkorrosion entstehenden flüchtigen Phasen haben ebenfalls einen starken Einfluß auf die Korrosionskinetik und können zum Anstieg der Korrosionsraten führen (BIRKS & MEIER, 1983). In oxidierend/chlorierenden Atmosphären tritt als wesentlicher Korrosionsmechanismus die *aktive Oxidation* (SPIEGEL & GRABKE, 1995) auf. Dabei gelangt Chlor durch Risse und Poren in der Oxidschicht zur Phasengrenze Metall/Oxid und bildet bei dem dort vorliegenden geringeren Sauerstoffpartialdruck Metallchloride ( $\text{FeCl}_2$ , bzw.  $\text{CrCl}_2$ ). Diese Chloride verdampfen und gelangen durch Risse und Poren in der Oxidschicht an die Schicht/Gas-Grenzfläche. Dort werden sie aufgrund der höheren Sauerstoffaktivität wieder in Oxid umgewandelt. Dieser Prozeß zerstört letztlich die Oxidschicht und die Korrosion wird beschleunigt. Aufgrund der ständigen Wiederholung dieses Prozesses, in dem Chlor zum Metall diffundiert und zum Chlorid reagiert, das verdampfende Chlorid wieder zum Oxid umgewandelt und dabei Chlor freigesetzt wird, kann Chlor eine katalytische Rolle zugeschrieben werden. Am Beispiel von Eisen, dessen Korrosionsverhalten in Ar-20%-O<sub>2</sub> unter Zusatz von 0,1-1% HCl bei 600°C-700°C untersucht

wurde, kann die Chlorkorrosion mit den folgenden Reaktionsgleichungen (6.2 bis 6.5) beschrieben werden (STOTT & SHIH, 2000):

1. Chlorbildung:



2. Eindringen von Chlor durch die Oxidschicht bis zur Metalloberfläche, wo  $\text{FeCl}_2$  gebildet wird :



3. In der Praxis wird häufig angenommen, daß dann durch Verdampfung eine wesentliche Schädigung auftritt, wenn der Partialdruck der flüchtigen Spezies  $10^{-4}$  bar überschreitet (SCHWALM & SCHÜTZE, 2000). Dies bedeutet, wenn  $p_{\text{FeCl}_2} > 4 \cdot 10^{-5}$  bar bei  $500^\circ\text{C}$  ist, verdampft es und diffundiert auswärts durch Poren und Risse in der Schicht (STOTT & SHIH, 2000). Innerhalb der Schicht steigt  $p_{\text{O}_2}$  in Richtung Schicht/Gas-Grenzfläche an. Daher reagieren die flüchtigen Chloride mit Sauerstoff und bilden kondensierte Oxide:



oder



Durch die Chloridverdampfung und anschließende Umwandlung der Chloride zu Oxiden innerhalb der Oxidschicht wird deren Porosität erhöht und die Schichthaftung vermindert.

Die Entstehung einer Oxid- bzw. Chloridschicht durch Festkörperdiffusion und Ablagerung von Oxiden, die sich durch die unmittelbare Reaktion der verdampften Chloride mit Sauerstoff bilden, führen zu einer Massenzunahme. Eine Massenabnahme erfolgt auch dann, wenn gasförmiges  $\text{FeCl}_2$  nicht zum Oxid reagiert, sondern an die Umgebung abgegeben wird. Aber nur ein bestimmter Anteil an Chloriden wird zu Oxiden umgewandelt. STOTT & SHIH (2000) stellten fest, daß das Schichtwachstum nur zu einem geringen Anteil aus der Festkörperdiffusion resultiert.

### 6.10.2.2 Korrosionskinetik in chlorierend/silizierenden Atmosphären

Im Folgenden sollen in Analogie zu den oben beschriebenen, aus den Literaturdaten über das Oxidationsverhalten in oxidierenden/chlorierenden Atmosphären bekannten allgemeinen Überlegungen zur Hochtemperaturkorrosion in chlorhaltigen Gasen, Aussagen zur Korrosionskinetik unter den Bedingungen der Trichlorsilansynthese hergeleitet werden. Dabei müssen die verschiedenen Reaktionen an den Phasengrenzen Metall/Gas, Metall/Silizid und Silizid/Gas für Fe-Cr-, Ni-Cr- und Ni-Cr-Mo-Legierungen getrennt voneinander betrachtet werden (Abbildung 6.137 bis Abbildung 6.139).

- ◆ **t<sub>0</sub>**: In der Anfangsphase wird das Korrosionsverhalten durch die Reaktion an der Phasengrenze Metall/Gas bestimmt. Es finden Dissoziationsvorgänge der Gasmoleküle SiCl<sub>4</sub> und HCl statt und es entstehen durch Reaktion von Silizium und Metall die Silizide der Hauptlegierungselemente Nickel (Ni<sub>2</sub>Si), Eisen (Fe<sub>3</sub>Si), Chrom (Cr<sub>3</sub>Si) und Molybdän (Mo<sub>3</sub>Si) (Abbildung 6.137 und Abbildung 6.138).
- ◆ **t<sub>1</sub>**: Die Silizidschicht trennt die Metalloberfläche von der Gasatmosphäre, so daß das Wachstum der Silizidschichten durch Diffusion, hauptsächlich des Metalls, bestimmt wird. LOSCH & ACCHAR, (1999) stellten bei ihren Untersuchungen zur Korngrenzen-diffusion in dünnen Ni<sub>2</sub>Si-Schichten ebenso fest, daß Ni die diffundierende Spezies zwischen den Ni<sub>2</sub>Si-Korngrenzen ist. Der Si(g)-Partialdruck ist innerhalb der dünnen Silizidschicht ungefähr gleich dem von pSi(g) im Gas. Es bildet sich noch kein Chlorid, da es im Gleichgewicht mit der Gasphase nicht stabil ist.
- ◆ **t<sub>2</sub>**: Innerhalb der dicken Silizidschicht sinkt der Partialdruck von Si(g) und pCl<sub>2</sub> entspricht dem Wert von pCl<sub>2</sub> im Gas bzw. steigt bei molekularem Transport von SiCl<sub>4</sub> durch die Schicht leicht an (Kap. 6.1.2, Tabelle 6.1). Deshalb bilden sich nach etwa 20h Auslagerungszeit im Testgas bei 1 bar und 30 bar Gesamtdruck im Temperaturbereich zwischen 600°C bis 700°C feste Chloride an der Grenzfläche Metall/Silizid, d.h. unterhalb der Silizidschicht (Abbildung 6.139). Nach thermodynamischen Berechnungen können unter den hier betrachteten Versuchsbedingungen festes Chromchlorid bei 1 bar und 30 bar sowie festes Eisenchlorid bei 30 bar entstehen. Bei den Ni-Cr-Basiswerkstoffen wird durch Vorhandensein von Chrom bzw. Chromsilizid in der Ni-Silizidschicht das Schichtwachstum von Nickelsilizid gehemmt und durch inhomogen verteiltes Chromsilizid in der Ni-Silizidschicht der Transportweg von Nickel blockiert (Abbildung 6.137).
- ◆ **t<sub>3</sub>**: Es setzt insbesondere bei Fe-Basiswerkstoffen eine beschleunigte Korrosion durch ein Verdampfen der an der Grenzfläche Schicht/Legierung gebildeten Chloride ein. Voraussetzung für das Entweichen der flüchtigen Komponenten ist die Entstehung von Rissen in der Silizidschicht senkrecht zur Metalloberfläche. Fe-Basis-Legierungen werden bei hohem Druck zum einen durch die Bildung von festem Fe-Chlorid beeinflusst. Desweiteren ist der Partialdruck pFeCl<sub>2</sub>(g) sehr hoch und zerstört durch die Verdampfung des Chlorids die Silizidschicht. Schließlich platzt die Silizidschicht besonders bei Fe-

Basislegierungen ab und die Schädigung durch Chlor wird beschleunigt. Fe-Chlorid verdampft stärker als Chromchlorid, weil der Dampfdruck von  $\text{FeCl}_2(\text{g})$  größer ist als der von  $\text{CrCl}_3(\text{g})$ . Da Cr-Chlorid thermodynamisch stabiler ist ein Fe-Chlorid, trägt ein hoher Chromgehalt in der Fe-Basislegierung zur Unterdrückung der Fe-Chloridbildung und damit zur Minimierung der Schädigung durch flüchtiges  $\text{FeCl}_2(\text{g})$  bei. Bei hohen Fe- und niedrigen Cr-Gehalten kann wegen der Anwesenheit von flüchtigen Chloriden keine Bildung dichter Silizidschichten stattfinden.

- ◆ **t<sub>3</sub>**: Bei einem Betriebsdruck von 30 bar ist die treibende Kraft für die Chloridbildung größer als bei 1 bar. Aus diesem Grund wird auch bei Ni-Cr-Basiswerkstoffen die Ausbildung einer geschlossenen Silizidschicht durch eine Erhöhung des Gasdrucks ungünstig beeinflusst, da der Dampfdruck von  $\text{CrCl}_3(\text{g})$  größer als  $10^{-5}$  bar ist und die Verdampfung des Chlorids die Silizidschicht zerstört.
- ◆ Die Entstehung der Chloride wird durch die Legierungszusammensetzung beeinflusst. Molybdän reagiert viel langsamer als Nickel und Eisen zum Silizid und reichert sich daher an der Phasengrenze Legierung/Korrosionsschicht an. Die daraus resultierende Herabsetzung der Chromaktivität an der Grenze Metall/Silizid bei konstantem (oder steigendem)  $p_{\text{Cl}_2}$  innerhalb der Schicht hemmt die Bildung schädigender flüchtiger Chromchloride (Abbildung 6.139). Deshalb können sich auf Mo-haltigen Ni-Cr-Basiswerkstoffen dichtere Silizidschichten bilden.

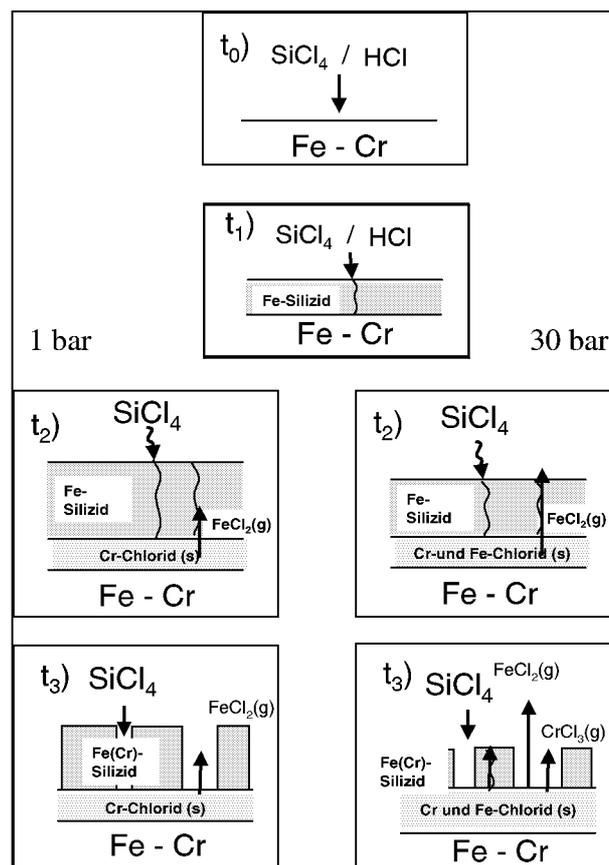


Abbildung 6.137: Grenzflächenreaktionen Metall/Gas bzw. Metall/Silizid bei Legierungen auf Fe-Cr-Basis bei 1 bar und 30 bar Gesamtdruck des Testgases

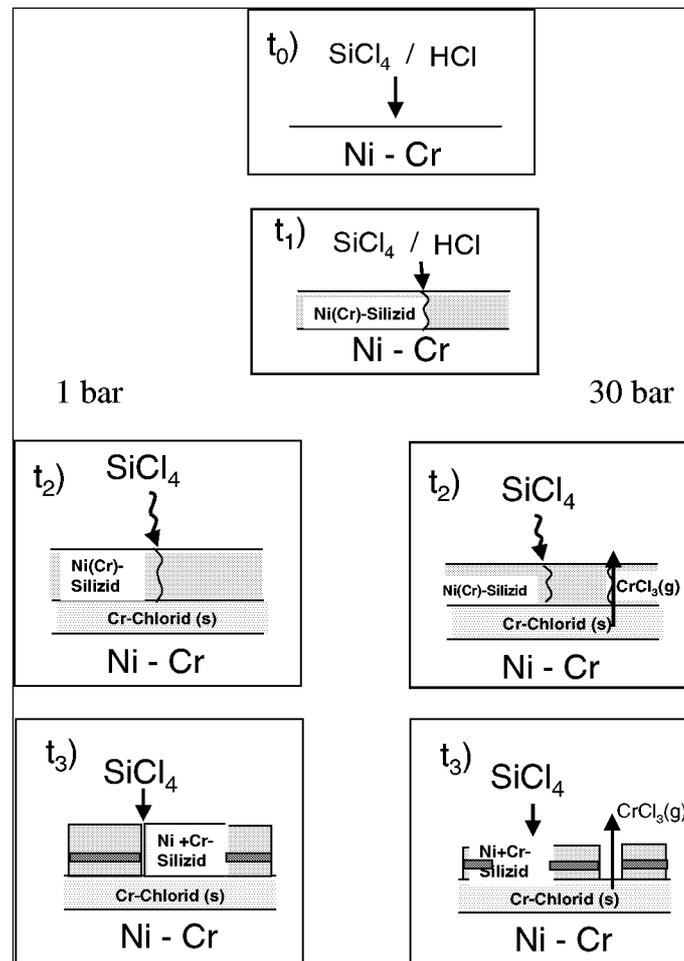


Abbildung 6.138: Grenzflächenreaktionen Metall/Gas bzw. Metall/Silizid bei Legierungen auf Ni-Cr-Basis bei 1 bar und 30 bar Gesamtdruck im Testgas

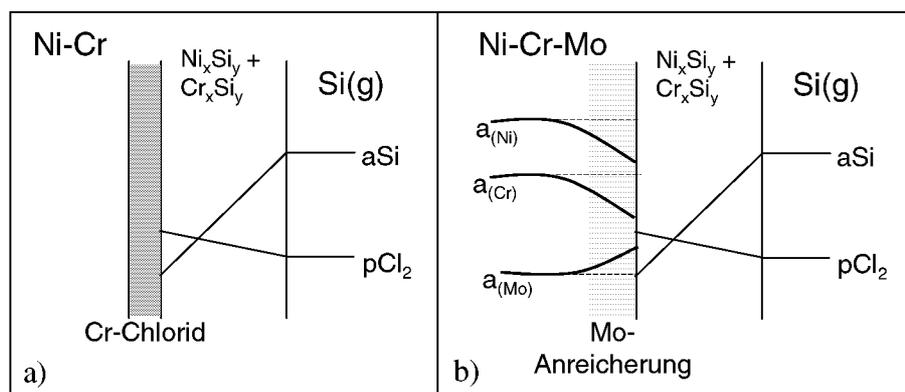


Abbildung 6.139: Schematische Darstellung der Aktivitätsgradienten in bzw. nahe der Silizid-deckschicht auf Ni-Cr-Basiswerkstoffen a) ohne und b) mit Molybdän

Die Analyse der Korrosionsmechanismen hat letztendlich zum Ziel, eine Lebensdauervorhersage für die Werkstoffe abzuleiten. Bei Hochtemperaturoxidationsprozessen wird nach der Phase der Oxidschichtbildung die Diffusion in der Deckschicht der geschwindigkeitsbestimmende Faktor für das Schichtwachstum.

Für eine fest haftende, gasdichte und porenfreie Korrosionsschicht gilt folgender Zusammenhang zwischen Schichtwachstum ( $x$ ) und Auslagerungszeit ( $t$ )

$$x^2 = 2 k_p t \quad (6.6).$$

Falls dieses parabolische Zeitgesetz auch für die Silizidbildung unter Bedingungen der Trichlorsilansynthese gültig wäre, so ist die Schichtdicke ( $x$ ) proportional zu der durch Siliziumaufnahme bedingten flächenbezogenen Massenänderung ( $x \sim \Delta m/A$ ), so daß aus Gleichung (6.6) folgt:

$$(\Delta m/A)^2 = k'_p \cdot t \quad (6.7)$$

Unter den vorliegenden Bedingungen dieser Arbeit muß jedoch das gleichzeitige Abdampfen der flüchtigen Chloride mit in die Wachstumskinetik einberechnet werden. Es liegen demzufolge bei realen Systemen andere Wachstumsgesetze vor, die in einem allgemeineren Ausdruck dargestellt werden können:

$$(\Delta m/A) = k' \cdot t^n \quad (6.8)$$

Von MURAKA (1983) wurden Untersuchungen zur Wachstumskinetik von Siliziden in Silizium-Metall-Systemen durchgeführt. Er gibt für das Wachstum der verschiedenen Silizide folgende Zeitabhängigkeiten an, die in Tabelle 6.9 zusammengestellt sind:

Tabelle 6.9: Zeitabhängigkeiten für das Wachstums verschiedener Silizide in Silizium-Metall-Systemen bei 450°C bis 900°C (MURAKA, 1983)

Silizid	Zeitabhängigkeit (parabolisch)
CrSi <sub>2</sub>	T
MoSi <sub>2</sub>	t, t <sup>1/2</sup>
FeSi	t <sup>1/2</sup>
Co <sub>2</sub> Si	t <sup>1/2</sup>
<b>Ni<sub>2</sub>Si</b>	<b>t<sup>1/2</sup></b>
NiSi	T

Für die meisten Silizide gilt eine t<sup>1/2</sup>-Abhängigkeit, die durch diffusionsgesteuertes Wachstum bestimmt ist. Bei den eigenen experimentellen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Bildung von Nickelsilizid eine dominierende Rolle im Schichtwachstum spielt. Da Ni<sub>2</sub>Si nach t<sup>1/2</sup> wächst, muß dieser Zeitabhängigkeit die größte Bedeutung für die Silizidschichtbildung insgesamt beigemessen werden. Nach ROZHANSKII & LIFSHITS (1997), die die Entstehung von Siliziden bei Festkörperreaktionen in dünnen Schichten (Ni-Nb-Glas mit Siliziumsubstrat) untersuchten, bestimmt die Diffusion von Nickel die Wachstumsrate, d.h. Nickel diffundiert

schneller im Silizid als Silizium. MURAKA (1983) stellte bei seinen Untersuchungen zur Wachstumskinetik von Ni-Silizid in Nickel-Silizium-Systemen ebenfalls fest, daß Nickel bei der Diffusion (entlang der Korngrenzen im Silizid) Silizium gegenüber vorherrschend ist. Von dieser Betrachtungsweise kann man jedoch nur ausgehen, wenn eine kompakte Silizidschicht gebildet wird. Wird diese wie bei Fe-Basiswerkstoffen durch flüchtige Chloride zerstört bzw. gar nicht ausgebildet, treffen diese Mechanismen nicht exakt zu. Zur Beschreibung der Wachstumskinetik der Schichten bei den Untersuchungen dieser Arbeit kann man also für die Fe-Basisstoffe das lineare Wachstumsgesetz ( $x = k \cdot t$ ) zugrunde legen, wobei davon auszugehen ist, daß die Silizidschicht bei pessimistischer Annahme nach 1000h abplatzt und die Korrosionsvorgänge erneut einsetzen. Für die Ni-Basiswerkstoffe gilt unter der Voraussetzung einer unterdrückten Chloridbildung durch hohen Mo-Gehalt in der Legierung das parabolische Wachstumsgesetz ( $x = k \cdot t^{1/2}$ ).

## 6.11 Werkstoffe für den Hydrochlorierungsreaktor

Um Werkstoffe für den Wirbelschichtreaktor zur Synthese von Trichlorsilan vorschlagen zu können, muß zunächst unterschieden werden, ob es sich um einen Konstruktionswerkstoff, eine metallische Plattierung oder eine keramische Beschichtung handeln soll.

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, daß Fe-Basiswerkstoffe wie der austenitische Stahl 304L oder auch höher legierte Fe-Basiswerkstoffe wie Alloy 800H sehr hohe Korrosionsraten in chlorierenden/silizierenden Atmosphären aufweisen. Als Konstruktionswerkstoffe bleiben daher nun noch die nach der Druckbehälterverordnung (BAUMGARTNER, 2000) zulässigen Ni-Basislegierungen Alloy 617 und Alloy C-276 übrig. Alloy 617 zeigt aufgrund seines hohen Co-Gehaltes ebenfalls hohe Korrosionsraten. Hochmolybdänhaltige Werkstoffe mit einem Mo-Gehalt von mindestens 15 Mass.-% wie Alloy C-276 haben sehr gute Korrosionsbeständigkeit auch unter den vorliegenden Versuchsbedingungen gezeigt.

Alle Untersuchungen dieser Arbeit wurden in verdünnten Gasen durchgeführt. Abbildung 6.140 zeigt einen Vergleich der Partialdrücke von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Si(g)}$  im Testgas mit Zugabe von Si-Pulver (Kap. 6.6.5) und im Betriebsgas der realen Anlage. Zudem ist der Anstieg der Trichlorsilanausbeute mit zunehmendem Gesamtdruck ersichtlich. Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, daß das Wachstum der Silizide vom Partialdruck  $\text{Si(g)}$  abhängt. Zur Simulierung des realen Prozeßgases wurden Versuche durchgeführt, die mit Zugabe von Siliziumpulver erfolgten. In beiden Fällen entspricht dann die Si-Aktivität im Gas einem Wert von 1 bzw. der  $p_{\text{Si(g)}}$  – Gleichgewichtsdampfdruck einem Wert von etwa  $10^{-3}$  bar (Kap. 6.1, Abbildung 6.14). Daraus läßt sich ableiten, daß in der realen Anlage die Kinetik des Silizidschichtwachstums vergleichbar ist mit dem in den Versuchen mit Si-Zusatz im Testgas.

Ob die Silizidschicht kompakt ist und gute Haftung auf dem Metall zeigt, ist in erster Linie vom Partialdruck der Chloride an der Grenzfläche Legierung/Silizid abhängig. Die thermodynamischen Berechnungen zum Partialdruck der flüchtigen Chloride haben ergeben, daß besonders bei hohen  $\text{Cl}_2$ -Partialdrücken für die Materialschädigung kritische Chloridpartialdrücke ( $>10^{-4}$  bar) der flüchtigen Cr-Chloride erreicht werden können (Abbildung 6.10, Kap. 6.1).

Da der  $\text{Cl}_2$ -Partialdruck im Prozeßgas der realen Anlage mit etwa  $10^{-16}$  bar nur geringfügig von dem im Testgas des Versuches mit Si-Pulverzugabe bei 30 bar Gesamtdruck abweicht, ist davon auszugehen, daß die experimentellen Ergebnisse dieses Versuches Korrosionsraten ergeben, die mit denen, die in einer realen Anlage zu erwarten sind, vergleichbar sind. Dies bedeutet, daß unter realen Bedingungen zwar festes Chromchlorid unterhalb der Silizidschicht entstehen kann, der Partialdruck der flüchtigen Spezies jedoch unterhalb des kritischen Wertes liegt, der nach Praxiserfahrungen Schädigungen durch Verdampfung der flüchtigen Spezies hervorruft. Unter dieser Voraussetzung würde dies beim Werkstoff Alloy 625 unter

Annahme parabolischer Schädigungsraten im Gas mit Si-Zusatz eine Schädigung von  $8,9 \text{ mg/cm}^2$  pro Jahr, errechnet aus der Massenänderung mit parabolischer Extrapolation auf ein Jahr, bedeuten. Wird diese Massenänderung multipliziert mit einem Faktor aus dem Quotient von Schichtdicke und Massenänderung, so ergibt dies für Alloy 625 einen Wandstärkenverlust von  $0,05 \text{ mm}$  pro Jahr (Tabelle 6.10).

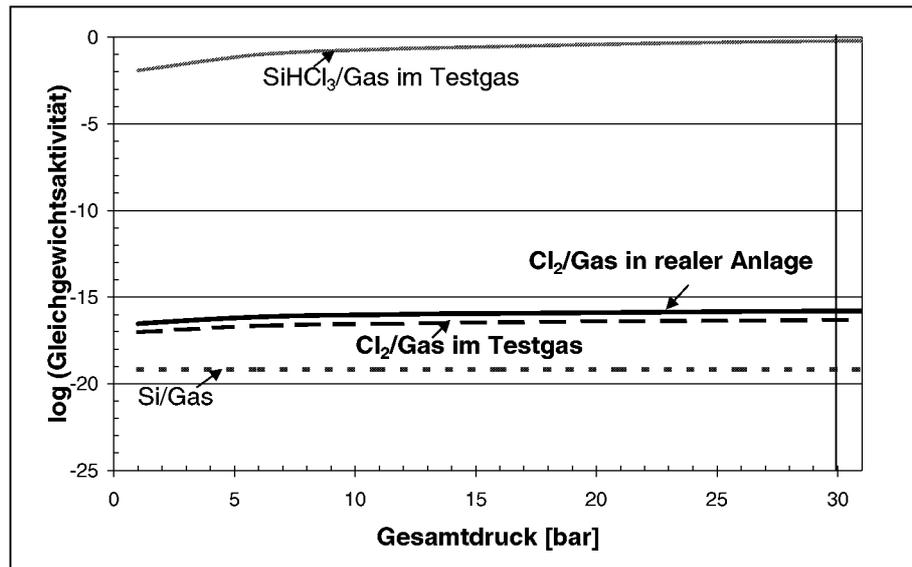


Abbildung 6.140: Partialdrücke von  $\text{Cl}_2(\text{g})$  und  $\text{Si}(\text{g})$  sowie  $\text{SiHCl}_3(\text{g})$  im Testgas mit Zugabe von Si-Pulver im Vergleich zu den Bedingungen in der realen Anlage unter Annahme von thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  als Funktion des Gesamtdruckes (Versuche VI, Tabelle 5.2)

Die gravimetrischen Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf die Wachstumskinetik der verschiedenen Werkstoffe zu. Danach ist für die Fe-Basiswerkstoffe eine annähernd lineare Wachstumskinetik anzunehmen, d.h. es ist davon auszugehen, daß nach etwa 1000h Auslagerung Abplatzungen der Silizidschicht auftreten und der Korrosionsangriff erneut einsetzt. Dies bedeutet sehr hohe Korrosionsraten für die austenitischen Stähle 304L und 316LN.

Hochlegierte Stähle wie Alloy 800H und nickelhaltige Legierungen wie Alloy 617 weisen mittlere Korrosionsraten auf.

Die Auswertung der Massenänderungskurven der Ni-Basiswerkstoffe weist auf eine annähernd parabolische Wachstumskinetik hin. Während Alloy 625 und Alloy 59 bei 1 bar Betriebsdruck sehr beständig sind, bedeutet eine Druckerhöhung auf 30 bar im Gas ohne Si-Zusatz auch bei diesen Werkstoffen eine deutliche Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu hochmolybdänhaltigen Legierungen wie MA T21.

Wie bereits in Kap. 6.8.2 anhand von Modellegierungen erläutert wurde, bewirkt der hohe Mo-Gehalt von 20 Mass.-% eine entscheidende Verminderung der Cr-Chloridbildung. Dies ist bei 30 bar von besonderer Bedeutung, da durch Druckerhöhung die Chloraktivität deutlich

ansteigt. MA T21 zeigt die niedrigsten Schädigungsraten sowohl bei niedrigem als auch bei hohem Druck. Die Untersuchungen an Modellegierungen haben gezeigt, daß Werkstoffe der Zusammensetzung Ni15-20Mo20-25Cr das günstigste Korrosionsverhalten vergleichbar mit dem von MA T21 aufweisen. Der Werkstoff MA T21 besitzt die genannte Zusammensetzung mit 18 Vol.-% Mo und 18 Vol.-% Cr. Laut Druckbehälterverordnung (BAUMGARTNER, 2000) ist MA T21 als Konstruktionswerkstoff jedoch gegenwärtig nicht zugelassen. Dennoch eignet sich dieser Werkstoff oder ein Werkstoff ähnlicher Zusammensetzung als Plattierungsmaterial für den Wirbelschichtreaktor.

Tabelle 6.10: Korrosionsverhalten der verschiedenen Werkstoffgruppen unter Annahme linearer (austenitische Stähle und hochlegierte Stähle) bzw. parabolischer (hochnickelhaltige Werkstoffe) Schädigungsraten nach Auslagerung bei 600°C mit einem Gesamtdruck von 30 bar mit Zugabe von Si-Pulver im Testgas (Versuche VI, Tabelle 5.2)

Werkstoffgruppen	Werkstoffe	Materialabtrag in mm/a
		30 bar mit Si
Austenitischer Stahl	304L	1,31
Hochlegierter Stahl	800H	0,88
molybdänhaltiger Ni-Cr-Basiswerkstoff	Alloy 625	0,05

Die Keramiken  $Al_2O_3$ , SiC und  $Si_3N_4$  weisen kaum Schädigungen nach der Auslagerung im Testgas auf. Sie eignen sich daher unter Prozeßbedingungen alle als Beschichtungsmaterial. Bei SiSiC hingegen wird bei niedrigen Siliziumaktivitäten das freie Silizium durch die Reaktion mit dem Chlor der Gasatomsphäre herausgelöst und damit eine Schädigung dieser Keramik verursacht. Die Versuche unter Zugabe von Si-Pulver im Reaktionsraum haben gezeigt, daß die erhöhte Siliziumaktivität, wie sie im Realfall vorliegt, diese Reaktion verhindert.

Die experimentellen Untersuchungen verdeutlichen, daß den Werkstoffen in bezug auf den Temperaturbereich Grenzen hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit und daraus resultierender veränderter mechanischer Eigenschaften gesetzt sind. Bei einer Temperatur von 700°C weisen sogar die beständigeren Ni-Basislegierungen recht hohe Korrosionsraten auf. Die Korrosionsraten nehmen mit steigenden Temperaturen deutlich zu und schon nach kurzer Auslagerung im Testgas treten Schichtabplatzungen auf.

## 7 Zusammenfassung

Alternative Energien wie die Photovoltaik (PV) können in Zukunft entscheidend zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emmission beitragen. Das wichtigste Basismaterial für Solarzellen ist das Silizium. Schon seit 1999 reichen die Abfälle der Halbleiterindustrie nicht mehr aus, um den zunehmenden Bedarf an Solarsilizium zu decken.

Die chemische Industrie hat ein Konzept zur preiswerten Herstellung von Silizium entwickelt, das den Qualitätsanforderungen der Photovoltaikindustrie genügt. Der erste Reinigungsschritt ist die Trichlorsilansynthese, d.h. die Reaktion von Rohsilizium mit Chlorwasserstoff und Siliziumtetrachlorid. Da dieser Prozeß bei hohen Temperaturen und Drücken stattfindet, sind besonders hohe Anforderungen an die Konstruktions- und Beschichtungswerkstoffe des Chemiereaktors gestellt. Die aggressive Atmosphäre verlangt eine hohe Beständigkeit des Werkstoffes gegenüber Chlorkorrosion. Da es sich um reduzierende Atmosphären handelt, sind konventionelle, hochtemperaturkorrosionsbeständige Werkstoffe wie Aluminium- und Chromoxidbildner, die im Hinblick auf hohe Oxidationsbeständigkeit entwickelt worden sind, nicht unbedingt geeignet, da keine schützende Oxidschicht gebildet werden kann.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Korrosionsdaten verschiedener Werkstoffe zu bestimmen und eine Legierung bzw. Werkstoffzusammensetzung zu finden, die unter den Bedingungen der Trichlorsilansynthese niedrige Korrosionsraten aufweist und somit als Reaktormaterial verwendet werden kann (Abbildung 7.1).

Das Korrosionsverhalten unter simulierten Betriebsbedingungen der Trichlorsilansynthese wurde unter Berücksichtigung verschiedener Aspekte untersucht. Der Einfluß der Parameter, die im Verlauf der experimentellen Untersuchungen variiert wurden, ist im Folgenden zusammengefaßt.

Zum Verhalten der Werkstoffe unter diesen korrosiven Bedingungen liegen bisher kaum Erfahrungen und Literaturdaten vor. Aus diesem Grund wurde in Übersichtsversuchen zunächst ein breites Spektrum an Fe- und Ni-Basiswerkstoffen sowie Keramiken bei Temperaturen von 600°C und 700°C untersucht. Da die Trichlorsilanausbeute mit steigender Temperatur zunimmt, ist es notwendig, die obere Temperaturgrenze abzustecken, d.h. die maximale Betriebstemperatur festzulegen, bei welcher die eingesetzten Reaktorwerkstoffe noch vertretbare Schädigungsraten aufweisen.

Die Versuche haben gezeigt, daß sowohl bei den Fe- als auch bei den Ni-Basiswerkstoffen bei einer Erhöhung der Temperatur von 600°C auf 700°C ein sehr großer Anstieg der Korrosionsraten auftritt. Besonders die austenitischen Werkstoffe weisen bei 700°C bereits nach 400h Auslagerungszeit sehr große Schichtdicken bis zu 500 µm auf. Auch bei den Ni-Basiswerkstoffen wie Alloy 625 oder Alloy 617 tritt bei 700°C ein deutlicher Korrosionsanstieg im Vergleich zu 600°C auf. Dies macht sich in einer starken Zunahme des Schichtwachstums,

einer Erhöhung der Porosität der Schichten, einer verstärkten Chloridbildung und einer schlechteren Schichthftung durch abdampfende Chloride bemerkbar.

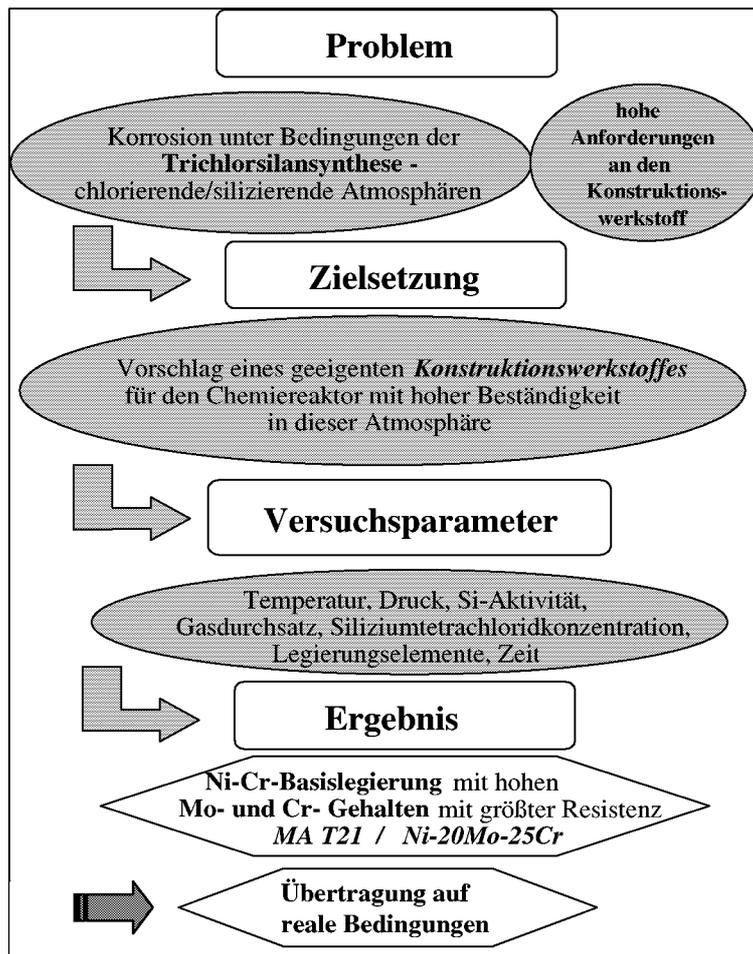


Abbildung 7.1: Zusammenfassende Darstellung zum Aufbau dieser Arbeit

Um den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor der Korrosion zu ermitteln, wurde die Absolutkonzentration des Siliziumtetrachlorids im Gas von 5,2 bis 16,7 Vol.-% variiert. Ebenso wurde der Einfluß von Wasserstoff auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß eine geringe Konzentrationsänderung von  $\text{SiCl}_4$  im Gas keinen signifikanten Einfluß auf das Korrosionsverhalten hat. Jedoch nimmt im Gas ohne Wasserstoff die Chloridbildung deutlich zu, da der Chlorpartialdruck stark ansteigt. Die Siliziumaktivität ist dann so gering, daß sich kaum Silizidschichten bilden können. Das Korrosionsverhalten ist dann vorwiegend von Massenabnahmen durch die Bildung flüchtiger Chloride gekennzeichnet.

Zur Untersuchung des Einflusses der Gasgeschwindigkeit wurde diese zwischen 2,8 l/h, 5,75 l/h und 11,5 l/h variiert, wobei die drei Werkstoffe 304L, Alloy 800H und Alloy 625 für 100h bei 1 bar Betriebsdruck ausgelagert wurden. Die gravimetrischen und mikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß eine Änderung der Durchflußrate im genannten Bereich nur bei Fe-Basiswerkstoffen Einfluß auf das Korrosionsverhalten hat, da der Abtransport der

entstandenen flüchtigen Fe-Chloride durch einen hohen Gasstrom beschleunigt und damit die Korrosionsrate erhöht wird. Da bei den Ni-Basiswerkstoffen die Bildung flüchtiger Chloride weniger signifikant ist als bei den Fe-Basiswerkstoffen, hat eine Variation der Gasströmungsraten bei diesen Werkstoffen nur einen geringen Einfluß auf die Korrosionsraten.

Zur Anpassung der Versuche an reale Betriebsbedingungen wurde bei einem Teil der Versuche das Testgas über eine Siliziumpulverschüttung im Rezipienten geleitet und damit eine Siliziumaktivität von 1 eingestellt. Thermodynamische Berechnungen haben ergeben, daß bei 1 bar Betriebsdruck der durch die Siliziumzugabe erhöhte Partialdruck von  $\text{Si}_{(g)}$  im Testgas eine Verschiebung der Phasen zu Si-reicheren Metallsiliziden verursacht. Erwartungsgemäß führt der höhere  $\text{Si}_{(g)}$ -Partialdruck zu einer erhöhten Wachstumsrate der Silizidschicht. Die Korrosionsschichten zeichnen sich durch hohe Porosität und insbesondere bei den Fe-Basiswerkstoffe durch schlechte Haftung auf dem Metall aus. Außerdem ist bei Anwesenheit von festem Si von der Entstehung kompakter Silizidschichten auszugehen, während bei den Versuchen ohne Si-Zugabe eine stärkere Bildung von festen und flüchtigen Fe- und Cr-Chloriden vorliegt. Die sich langsam bildenden Silizidschichten werden besonders bei hohen Gasdrücken durch die verdampfenden Chloride zerstört.

Zur Erhöhung der Trichlorsilanausbeute soll der Hydrochlorierungsprozeß unter hohem Druck stattfinden. Deshalb ist die Untersuchung der Werkstoffe bei 30 bar Betriebsdruck von besonderem Interesse. Nach Übersichtsversuchen bei 600°C und 700°C bei Normaldruck wurde die Werkstoffauswahl für die Hochdruckversuche auf die Fe-Basislegierungen 304L (als Referenzmaterial) und Alloy 800H sowie die Ni-Basislegierungen Alloy 617, Alloy 625, Alloy 59, Alloy C-276 und MA T21 eingegrenzt. Nach thermodynamischen Berechnungen verschiebt sich die relative Phasenstabilität bei erhöhtem Testgasdruck im System Cr-Cl-Si vom Stabilitätsfeld des Cr-Silizids in das Feld von Cr-Chlorid. Aus diesem Grund entstehen bei allen Legierungen verstärkt feste und/oder flüchtige Chromchloride unterhalb der Silizidschicht. Ob die Silizidschicht kompakt ist, hängt vom Partialdruck der Chloride ab. Bei steigendem Gesamtdruck des Gases wird der  $\text{Cl}_2$ -Partialdruck und somit der Dampfdruck der Chloride erhöht. Da bei Fe-Basiswerkstoffen das Silizidschichtwachstum schon während kurzer Auslagerungszeiten durch verdampfende Chloride erheblich gestört wird, ist die Schichthaftung stark beeinträchtigt. Dies bewirkt bei diesen Werkstoffen hohe Schädigungsraten. Ni-Basiswerkstoffe mit hohen Chrom- und Molybdängehalten wie MA T21 und C-276 sind unter diesen Bedingungen weitaus beständiger als die Fe-Basislegierungen und Alloy 617, Alloy 625 und Alloy 59, da eine Mo-Anreicherung an der Phasengrenze Legierung/Korrosionsschicht die Bildung von Chromchlorid hemmt. Das heißt, eine akzeptable Resistenz gegenüber dem gestiegenen Chlorpartialdruck kann durch den Einsatz hochmolybdänhaltiger Ni-Cr-Basiswerkstoffe erreicht werden.

Der spezielle Einfluß einzelner Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten läßt sich anhand der kommerziellen Werkstoffe, die oft aus einer Vielzahl von Legierungselementen

bestehen, nur schwer beurteilen. Deshalb wurden Versuche mit reinen Metallen und mit binären sowie ternären Modellegierungen durchgeführt. Der Korrosionsmechanismus im Hinblick auf die Silizierung läßt sich sehr gut am Beispiel von Nickel erläutern, da keine festen oder flüchtigen Ni-Chloride entstehen. Die Massenzunahmen während der Auslagerung bis zu 200h deuten auf eine annähernd parabolische Wachstumskinetik der Ni-Silizidschicht hin. Nach Bildung einer dichten Schicht aus Ni-Silizid ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) durch Auswärtsdiffusion von Nickel und Wanderung der Leerstellen nach innen bilden sich Poren im unteren Schichtbereich. Diese Poren stellen im Laufe der Auslagerungszeit eine Diffusionsbarriere für das nach außen diffundierende Nickel dar. Ni diffundiert nun aus dem Grenzbereich inneres/äußeres Silizid nach außen, so daß sich die Poren in diesem Bereich zunehmend vergrößern und die verstärkte Porenbildung schließlich zum Abplatzen der äußeren Silizidschicht führt.

Die Versuche mit binären und ternären Modellegierungen aus den Hauptlegierungselementen Fe, Ni, Cr und Mo sollten Aufschluß darüber geben, welche Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elementen während des Korrosionsprozesses bestehen. Die Ergebnisse an binären Modellegierungen zeigen, daß die Zugabe von Molybdän zu Nickel bzw. Eisen die Wachstumsraten des Silizids im Vergleich zu den auf reinem Nickel bzw. Eisen reduziert. Es entsteht eine an Molybdän angereicherte, innere, laminare Korrosionsschicht mit Mo- und Ni- bzw. Fe-reichen Lagen, da das Molybdän sehr langsam mit Silizium reagiert und Ni bzw. Fe gleichzeitig relativ schnell nach außen diffundieren. Die binären Ni- bzw. Fe-Mo-Legierungen bilden kein festes Chlorid. Die Silizidwachstumsrate ist aber im Vergleich zu der der reinen Metallen nicht signifikant reduziert. Die Korrosionsraten der binären Fe-Cr-Legierungen sind verglichen mit den von reinem Fe und Fe-Mo-Legierungen ebenfalls noch sehr hoch. Deshalb wurde versucht, die Resistenz der Fe-Cr-Legierungen im Gas durch Zusatz von Molybdän zu erhöhen. Die Wachstumsrate des Silizids wird zwar gegenüber der auf reinem Fe geringfügig verringert, es stellt sich jedoch im Vergleich zu den Ni-Cr-Legierungen keine entscheidende Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ein.

Entscheidend für die Verringerung der Korrosionsrate ist ein Chromanteil von etwa 20 Mass.-%. Ni-Cr-Modellschmelzen mit Chromanteilen von 25 Mass.-% und Molybdängehalten von 20 Mass.-% sind die Werkstoffe mit der besten Beständigkeit unter den in dieser Arbeit vorliegenden Versuchsbedingungen. Die Korrosionsschicht auf Legierungen der genannten Zusammensetzung ist dicht, dünn, festhaftend und aus vier Lagen aufgebaut. Die obere Nickelsilizidschicht wird durch ein dünnes Cr-Silizidband von einer unteren Ni(Mo)-Silizidschicht getrennt. Da Molybdän viel langsamer als Nickel oder Eisen mit Silizium reagiert, reichert es sich an der Phasengrenze Legierung/Korrosionsschicht an und bildet ein inneres Molybdänsilizid. Somit wird durch die Mo-Anreicherung die Cr-Aktivität an dieser Phasengrenze herabgesetzt und dadurch eine Chromchloridbildung (fester und flüchtiger Chloride) zwischen Deckschicht und Legierung maßgeblich reduziert. Das Chromsilizidband im Ni-Silizid bzw. der Einbau von Mo ins Ni-Silizidgitter wirken als Diffusionsbarriere für Ni, so daß die Wachstumsrate von Ni-Silizid gehemmt wird. Bei hohen Gesamtdrücken lassen sich ähnliche Beobachtungen bezüglich des Einflusses von Cr und Mo

machen, jedoch ist das Wachstum einer dichten Silizidschicht durch den hohen Chlorpartialdruck und der damit verbundenen starken Bildung flüchtiger Chloride beeinträchtigt. Dies wirkt sich negativ auf die Schichthaftung und damit die Korrosionsbeständigkeit aus.

Die Keramiken SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zeigen unter allen Versuchsbedingungen eine hohe Korrosionsresistenz. Beim Werkstoff SiSiC treten Anlöseerscheinungen durch die Reaktion des freien Siliziums mit dem Chlor der Atmosphäre auf. Eine Zugabe von Si-Pulver in den Rezipienten, d.h. Bedingungen, wie sie auch im realen Prozeßgas vorliegen, verhindern diese Reaktion.

Von großer Wichtigkeit ist die zeitliche Entwicklung der Korrosionsschichten auf den Metallen. Zur Untersuchung der Deckschichtbildung wurden Kurzzeitversuche von 5-100h durchgeführt. Schon nach kurzer Auslagerungszeit werden typische Unterschiede in der Ausbildung der Korrosionsschichten bei den verschiedenen Werkstoffgruppen deutlich. Die Korrosion der Ni-Basislegierungen folgt einer annähernd parabolischen Wachstumskinetik. Es bilden sich dünne, äußere Ni-Silizidschichten und innere Ni(Mo)-Mischsilizide, die die Chloridbildung behindern. Die Fe-Basislegierungen entwickeln bereits nach etwa 20h an der Phasengrenze Legierung/Silizid eine ausgeprägte Chloridschicht. Im weiteren Korrosionsverlauf, der bei Fe-Basiswerkstoffen etwa dem linearem Wachstumsgesetz folgt, tritt eine deutliche Phasendifferenzierung der Silizidschicht mit Erhöhung der Porosität ein. Nach nur kurzer Auslagerungszeit von rund 100h führt dies zum Schichtabplatzen.

Um Vorschläge für den Einsatz geeigneter Konstruktions- und Beschichtungswerkstoffe machen zu können, muß das Zeitgesetz der Korrosion unter den vorliegenden Bedingungen bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche bis zu 1000h bei einem Testgasdruck von 1 bar als auch bei 30 bar durchgeführt. Die Langzeituntersuchungen bis 1000h bei 600°C bestätigen die schon bei den Kurzzeitversuchen beobachtete annähernd parabolische Wachstumskinetik bei Mo-haltigen Ni-Cr-Basislegierungen. Jedoch spielt der gleichzeitige Massenverlust durch abdampfende Chloride für die Betrachtung der Langzeitkinetik eine große Rolle. Die flüchtigen Chloride führen nach längerer Auslagerungszeit auch bei den Ni-Basiswerkstoffen zum Abplatzen der Silizidschichten, insbesondere bei einem Betriebsdruck von 30 bar. Der hohe Chlorpartialdruck bei 30 bar begünstigt die Bildung flüchtiger Chloride. Eine Ausnahme bilden die hochmolybdänhaltigen Werkstoffe wie MA T21 und C-276. Bei diesen Legierungen entsteht eine innere Mo-reiche Schicht, die mit fortschreitender Zeit an Dicke zunimmt und gleichzeitig die Bildung des schädlichen, flüchtigen Chromchlorids verringert.

Die Untersuchungen zeigen, daß von allen untersuchten Legierungen hochmolybdänhaltige Ni-Cr-Basiswerkstoffe mit Cr-Gehalten von etwa 20-25 Mass.-% und Mo-Gehalten von etwa 15-20 Mass.-% wie MITSUBISHI alloy T21 die geringsten Schädigungsraten unter den

Bedingungen der Trichlorsilansynthese aufweisen und damit am besten als Reaktorwerkstoff bzw. Plattierung für die Trichlorsilansynthese geeignet sind. Die beobachteten Korrosionsraten ändern sich bei Variation der Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur. Diese experimentellen Beobachtungen können sehr gut mit den theoretischen Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen zum Gleichgewicht und der thermodynamischen Stabilität der jeweiligen Chloride und Silizide der Legierungselemente korreliert werden.

Für die Weiterentwicklung resistenter Werkstoffe und/oder metallischer Beschichtungssysteme zeigt sich aus den durchgeführten Versuchen, daß Ni-Basislegierungen mit hohem Cr- und Mo-Gehalt von den metallischen Werkstoffsystemen am aussichtsreichsten für die Weiterentwicklung korrosionsbeständiger Strukturwerkstoffe sind. Zusätzlich sollte das Potential keramischer Auskleidungen auf der Basis von SiC und/oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weiter verfolgt werden, um die Korrosionsbeständigkeit des Reaktors zu verbessern.

## 8 Literaturverzeichnis

- ABELS, J. M., STREHBLow, H.-H. (1997); Corr. Science, Vol. 39, No. 1, pp. 115-132
- ALLMANN R. (1994): Röntgenpulverdiffraktometrie.- Clausthaler Tektonische Hefte 29, Vlg. Sven von Loga, Köln
- AULICH, H.A., SCHULZE, F.-W., GRABMAIER, J.G. (1984); Chem.-Tech., 56, Vol. 9, pp. 667-673
- BADE, S., HOFFMAN, U. (1996); Chem. Eng. Comm., Vol. 143, pp. 169-193
- BAUMGARTNER, H. (Hrsg.) (2000): Die neue Druckbehälterverordnung: Verordnung, Erläuterungen, technische Regeln [Losblattausgabe]; 5. Erg.
- BERNREUTER, J.(2001); Photon, 9, pp.10-21
- BIRKS, N., MEIER, G.H. (1983): Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, E. Arnold Vlg., London,
- BRAMHOFF, D. (1988); Dissertation, Univ. Dortmund,
- BRAMHOFF, D., GRABKE, H.J., REESE, E., SCHMIDT, H.P. (1990); Werkstoffe und Korrosion, 41, pp. 303-307
- BRENEMAN, W.C. (1993): Direct Synthesis of Chlorsilanes and Silane. Catalyzed Direct Reactions of Silicon.- pp. 441-457
- BRENEMAN, W.C. (1978): Preliminary Process Design and Economics of Low-Cost Solar-Grade Silicon Production.- Thirteen IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, D.C., pp. 339-343
- BROWN, M.H., DE LONG, W.B., AULD, J.R. (1947); Ind. Eng. Chem., Vol. 39, No. 7, pp. 839-844
- CHANG, Y.N., WIE, F.I. (1991); J. Mat. Science, 26, pp. 3693-3698
- DANIEL, P.L., RAPP, R.A. (1976): Halogen Corrosion of Metals in: Advances in Corrosion Science and Technology.- Vol. 5 ed., M.G Fontana, R.W. Staehle, Plenum Press, New York
- DEB, D., RAMAKRISHNA IER, S., RADHAKRISHNAN, V.M. (1996); Scripta Mat., Vol. 35, No. 8, pp. 947-952
- DECHEMA Corrosion Handbook (1990), Vol. 6, VCH, Weinheim
- DIETL, J. (1987): Metallurgical Ways of Silicon Meltstock Processing. Silicon Processes for Photovoltaics.- Elsevier Science Publishers B.V.
- DIN 50 900 Teil 1, Korrosion der Metalle / Allgemeine Begriffe

- DOWNEY, B.J., BERMELE, J.C., ZIMMER, P.J. (1969); Corrosion-Nace, Vol. 25, No. 12, pp. 502-508
- ELLIOTT, P., TYREMAN, C.J., PRESCOTT, R. (1985); J. Metals, Vol.7, pp. 20-23
- ELLIOTT, P., ANSARI, A.A., PRESCOTT, R., ROTHMANN, M-F. (1988); Corr. Science, Vol. 44, No. 8, pp. 544-554
- ERIKSSON, G., HACK, K.K. (1990); Met. Trans. 21B, p. 1013-1024
- FRIEND, W.Z. (1949); Chemical Engineering, pp. 248-254
- FRUEHAN, R.J., MARTONIK, L.J. (1973); Metall. Trans. A, Vol. 4, pp. 2789-2792
- FRUEHAN, R.J., MARTONIK, L.J. (1973); Metall. Trans. A, Vol. 4, pp. 2792-2797
- FRUEHAN, R.J.; (1972); Metall. Trans. A Vol. 3, pp. 2585-2592
- GISE, P., BLANCHARD, R. (1986): Modern Semiconductor Fabrikation Technology.- Englewood Cliffs, New Jersey, p. 263
- „Global warming“ – Der Greenpeace Report (1991) – Dt. Ausgabe R. Piper, München
- HAANAPPEL, V.A.C., FRANSEN, T., GELLINGS, P.J. (1992); High Temperature Materials and Processes, Vol. 10, No. 2, pp. 67-89
- HENKEN-MELLIES, F.(2001); VGB Kraftwerkstechnik, 8, Ed.
- HOLLEMANN, A. F., WIBERG, E., WIBERG, N. (1985): Lehrbuch der anorganischen Chemie.- Walter de Gruyter & Co., Berlin
- HSU G., HOGLE, R., ROHATGI, N., MORRISON, A. (1984); J. Electrochem. Soc., Vol. 131, No. 3, pp. 660-663
- HSU, G., ROHAGTI, N., HOUSEMAN, J. (1987); AIChE J. Vol. 33, No. 5, pp. 784-791
- IHARA, Y., OHGAME, H., HASHIMOTO, K. (1984); Transactions of the Japan Inst. Of Metals, Vol. 25, No. 2, pp. 96-104
- IHARA, Y., OHGAME, H., SAKIYAMA, K. (1981); Corr. Science, Vol. 21, No. 12, pp. 805-817
- IHARA, Y., OHGAME, H., SAKIYAMA, K. (1982); Corr. Science, Vol. 22, No. 10, pp. 901-912
- IHARA, Y., OHGAME, H., SAKIYAMA, K. (1983); Corr. Science, Vol. 23, No. 2, pp. 167-181
- IJIN, K., KIRII, S. (1987); Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 62/123011 A2
- IYA, S.K., FLAGALLA, R.N., DiPAOLO, F.S (1982); J. Electrochem. Soc., Vol. 129, No. 7, pp. 1531-1535
- JACOBSON, N.S., McNALLAN, M.J. (1986); Y.Y.LEE; Metall. Trans. A, Vol. 17A, pp. 1223-1228
- KIEFFER, R., JANGG, G., P. ETTMAYER (1971): Sondermetalle.- Springer-Verlag, Wien/New York, p. 471

- KNACKE, O., KUBASCHEWSKI, O., HESSELMANN, K. (1991): Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Verlag Stahleisen, Düsseldorf
- KOFSTAD, P. (1988): High Temperature Corrosion, Elsevier, London, New York, p. 558
- LAI, G.Y. (1990): High Temperature Corrosion of engineering alloys.- ASM International
- LAY, J.R., IYA, S.K. (1991): Silane Pyrolysis in a Free-Space Reactor, Conf. Rec. 15<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf., pp. 565-568
- LAY, L.A. (1983): Corrosion resistance of technical ceramics.- National Physical Laboratory
- LEE, S., MCNALLAN, M.J. (1990); J. Electrochem. Soc, Vol. 37, No. 2, pp. 472-479
- LEE, Y.Y., MCNALLAN, M.J. (1987); Metall. Trans. A, Vol. 18A, pp. 1099-1107
- LEVER, R.F. (1964); The Equilibrium Behavior of the Silicon-Hydrogen-Chlorine System.- IBM Journal, p. 460
- LOSCH, W. , ACCHAR, W. (1999); Phys. Stat. Sol. (a), 173, pp. 275-281
- MANSFELD, F., PATON, N.E., ROBERTSON, W.M. (1973); Metal Trans., 4, 321
- MARBURGER Uni-Journal (1999), Nr. 1, pp. 26-29
- MARRA, J.E., KREIDLER, E.R., JACOBSEN, N.S., FOX, D.S. (1988); J. Am. Cer. Soc., Vol. 17, No. 12, pp. 1067-1073
- MAYER, P., MANOLESCU, A.V., THORPE, S.J. (1983): Influence of Hydrogen Chloride on Corrosion and Corrosion-Enhanced Cracking Susceptibility of Boiler Construction Steels in Synthetic Flow Gas at Elevated Temperatures, in „Corrosion Resistant Materials for Coal Conversion Systems“, D.B. Meadowcroft, M. I. Manning, Eds., Appl. Sci. Publ., 87
- MCCORMICK, J.R. et al (1980): Prog. Rep. DOE/JPL 95 5533-79-1, U.S. Dep. of Energy, Jet Propulsion Lab.
- MCNALLAN, M. J., LIANG, W. W. (1981); J. Americ. Cer. Soc, Vol. 64, No.5, pp. 302-307
- MCNALLAN, M. J., YU, S.Y, LEE, S.Y., PARK, C. (1990): Proc. Symp. on Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics.- Anaheim, Ca, USA, 1-2 Nov. 1989, Am. Cer. Soc., pp. 312-327
- MCNALLAN, M.J., KANG, C.T., LIANG, W.W. (1984); Metallurg. Trans., 15A, 403
- MEISSNER, D. (1993): Solarzellen: physikalische Grundlagen und Anwendungen in der Photovoltaik.- Vieweg, Braunschweig, p. 274
- MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION (1999); OKEGAWA Plant; Technology & Engineering Departement, 1230 Kamihideya, Okegawa-shi, Saimata 363-8510, Japan
- MUI, J.Y.P. (1983): Investigation of the Hydrochlorination of SiCl<sub>4</sub>.- DOE/JPL/956061-7
- MUI, J.Y.P. (1985); Corrosion-Nace, Vol. 41, No. 2, pp. 63-69

- MUI, J.Y.P., SEYFERTH, D. (1981): Investigation of the Hydrogeneration of SiCl<sub>4</sub>;- Final Report, JPL Contract No. 955382, Massachusetts Inst. of Technol., Apr. 15
- MURAKA, S.P. (1983): Silicides for VLSI Applications.- Academic Press, London, p. 200
- PAWLEK, F. (1983): Metallhüttenkunde.- Gruyter, Berlin, New York, p. 865
- PFANN, W.G. (1958); Zone Melting, Wiley & Sons, New York
- PRESCOTT, R., STOTT, F.H., ELLIOTT, P. (1989); Oxidation of Metals, Vol. 31, Nos. 1/2 pp. 145-166
- QUADAKKERS, W.J., ELSCHNER, A., SPEIER, W., NICKEL, H. (1991); Appl. Surface Science 52, pp. 271-287
- REESE, E., GRABKE, H.J. (1992); Werkstoffe und Korrosion, 43, pp. 547-557
- REESE, E., GRABKE, H.J. (1993); Werkstoffe und Korrosion, 44, pp. 41-47
- REINHOLD, K., HAUFFE, K. (1977); J. Electrochem. Soc, Vol. 6, pp. 875-883
- ROINE, A. (1994): HSC Chemistry Ver. 3.0, Outukumpu Research Oy, Pori, Finland
- ROZHANSKII, N.V., LIFSHITS, V.O. (1997); Thin Solid Film, pp.307-312
- RUEDL, E., COEN-PORISINI, F., SASAKI, T., DE ASMUNDIS, C. (1981); J. of Nuc. Mat. 101, pp. 135-146
- SCHEER, H: (2000): Deutschland braucht eine Solar-Silizium-Produktion.- Eurosolar e.V. - Artikel, FR 11.7.2000
- SCHWALM, C., SCHÜTZE, M. (2000); Mat. and Corr., 51, pp. 34-49
- SCHWALM, C., SCHÜTZE, M. (2000); Mat. and Corr., 51, pp.73-79
- SHINATA, Y., NISHI, Y. (1986); Oxid. of Metals 26, Nos. 3/4, pp. 201-212
- SILBERNAGEL, H. (1978); Chem.-Tech. 50, Vol. 8, pp. 611-617
- SIMON, P.-G., WAGNER, M. (nicht veröffentlicht): Dossier zum Projekt SolEol 2000, Solarenergie, Fa. Festo, Rohrbach 2000
- SINGHEISER, L., WAHL, G., HEGEWALDT, F. (1984): Deposition of boron from BCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-gas mixtures on steels with low alloy content.- Proceedings of the Ninth International Conference on Chemical Vapor Deposition, 7-10 May 1984, Publ. Electrochem. Soc., pp. 625-638
- SIRTLE, E., HUNT, L.P., SAWYER, D.H. (1974); J. Electrochem. Soc., Vol. 121, No. 7, p. 919
- SOHN, G. (2001); VGB Kraftwerkstechnik, 8/01, pp. 32-36
- SPENKE, E. (1979); Z. Werkstofftech., 10, pp. 262-275
- SPIEGEL, M., GRABKE, H.J. (1995); Mat. and Corr., 46, pp. 121-131
- SPIEGEL, M., GRABKE, H. J. (1996); Mat. and Corr., 47, pp. 179-189
- STOTT, F.H., PRESCOTT, R., ELLIOTT, P. (1988); Werkstoffe und Korrosion, 39, pp. 401-405
- STOTT, F.H., SHIH, C.Y. (2000); Mat. and Corr., 51, pp. 277-286

- STOTT, F.H., SHIH, C.Y. (2000); Oxidation of Metals, Vol. 54, Nos. 5/6, pp. 425-443
- STRAFFORD, K.N., DATTA, P. K., FORSTER, G. (1989); Corr. Science, Vol. 29, No. 6, pp. 703-716
- STRINGER, J. (1980): High Temperature Corrosion in Advanced Fossil Power Systems, in „Environmental Degradation of High Temperature Materials“- Isle of Man Conference, Inst. Of Metals, U.K., pp. 144-152
- Team TEMPUS (1995): in Mat. and Fluids under Low Gravity, Proc. IXth Symp. on Gravity-Dependent Phen. In Physical Sciences, L. Ratke, et al. (eds.), Springer
- TU, J.P. (1997); Corrosion, Vol. 53, No. 5, pp. 365-375
- TU, J.P., LI, Z.Z., MAO, Z.Y. (1997); Corrosion, Vol. 53, No. 4, pp. 312-318
- TU, J.P., LI, Z.Z., MAO, Z.Y. (1997); Mat. and Corr. 48, No. 4, pp. 441-446
- UNION CARBIDE CORP. (1978): „Feasibility of the Silane Process for Producing Semiconductor Silicon;“ Final Report, JPL Contract No. 954334
- VOLLMER, H. (1999); VGB Kraftwerkstechnik, 1, pp. 46-50
- WAGNER, C. (1933); Z. phys. Chem., Vol. 21, p. 25
- WAHL, G., SCHMADERER, F. (1981): Protection against Carburization in High Temperature Gas-cooled Reactors with Silicon-enriched Layers:- Int. Conf. on Metal. Coatings, San Francisco, CA, Apr. 6-10 1981, pp. 122-133
- WAKEFIELD, G.F., CHU, T.L., BROWN, G.A., HARRAP, V. (1975): Texas Instruments, Final Report, National Science Foundation Report No. AER75-03972, p. 49
- WEIK, H., ENGELHORN, H. (2000): „Wärme aus Strom und Sonnenenergie“- Vlg. Solarenergie-Technik, Altlußheim
- ZAHS, A., SPIEGEL, M., GRABKE, H.J. (1999); Mat. and Corr., 50, pp. 561-578
- ZAHS, A., SPIEGEL, M., GRABKE, H.J. (2000); Corr. Science, 42, pp. 1093-1122
- ZULEHNER, W. (1983); Journal of Crystal Growth 65, pp. 189-213

## **9 Anhang**

### 9.1 Zusammensetzung der Werkstoffe

### 9.2 Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse

### 9.3 Fließbilder der Korrosionsanlagen

## 9.1 Zusammensetzung der Werkstoffe

Anhang 9.1: Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe, Angaben in Mass.-%

Charge	Werkstoffname	Werkstoffnr	Cr	Mo	Ni	Fe	Si	Al	Mn	Nb	W	Co	V	Cu	C
FYO	AISI 304L	1.4306	18.50	0.30	10.05	67.25	0.35		1.25		0.05	0.07	0.08		0.01
DBK	AISI 316LN	1.4429	16.80	2.65	12.20	Bal	<1		<2						
AHS	Chromino	1.4988	17.00	1.20	13.00	44.40	0.60		1.00				0.6-0.85		0.05
FZU	EAS-2Si	1.4361	17.52	0.02	15.28	Bal.	3.85		0.69						0.01
AAK	HAYNES alloy 556	2.4883	21.63	3.14	19.96	43.00	0.46		1.52	<1	2.52	19.00			0.10
FZE	Alloy 33	1.4591	32.85	1.67	30.95	32.20	0.31		0.64						0.01
FZF	Alloy 31	1.4562	26.75	6.50	31.65	31.55	0.04		1.56					1.20	
ADU	INCOLOY alloy 800H	1.4816	21.00		32.00	44.00	0.39	0.42	0.95						0.08
FZK	INCOLOY alloy 825	2.4858	20.10	2.67	38.89	34.40	0.29	0.14	0.76			0.02		1.78	0.01
FZW	HASTELLOY alloy C-22	2.4602	21.50	13.60	55.20	4.20	0.03		0.33		3.10	1.93	0.12		0.00
BAZ	NICROFER 552 (alloy 617)	2.4663	21.75	11.35	55.50	1.05	<1	1.00	<1			11.40			
FZL	HASTELLOY alloy C-276	2.4819	15.20	15.54	55.80	6.71	<0.01		0.53		3.77	2.30	0.08		0.00
HNS	MITSUBISHI alloy T21		18	18	62.8	1	0.08		0.5			1.0			0.015
FZT	HASTELLOY alloy B3		0.5-1.5	26-30	57.00	1.0-6.0	<0.5	0.1-0.5	<1.5			<2.5			0.50
FZJ	Alloy 59	2.4605	22.50	15.90	60.65	0.23	0.02	0.25	0.15			0.03			0.00
FZH	INCONEL alloy 625	2.4856	22.45	8.88	63.00	1.65	0.06	0.13	0.06	3.40		0.04		0.03	0.01
FZO	MONEL alloy 400	2.436		0.00	64.70	1.81	0.10	0.04	0.86					32.20	0.08
FZM	Nickel	2.4068			99.30	0.06	0.20		0.30					0.02	0.01
ACS	HASTELLOY alloy S		19.94	14.30	Bal	1.41	0.49		0.64	0.31		0.25			0.02
BEZ	Ni25Cr		25.25		Bal										
HSD	Molybdän			100.0											
FZD	FeSi15					84.56	15.44								
FZP	C-Stahl	1.0345				99.53	0.03-0.1	<0.02						0.25	
FZS	Chrom														
FZX	SF-Kupfer														
BEU	Fe20Cr		20.09			79.85		0.06							
BEX	Fe20Cr5Al		20.02			75.16		4.82							
HPE	SiSiC														
HPD	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>														
HEL	SiC														
HEM	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.7)														
HEN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.9)														

## 9.2 Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse

Anhang 9.2: Phasenbestand der Korrosionsschichten der verschiedenen Werkstoffe nach 400h Auslagerung bei 600°C bzw. 700°C und 1 bar (Versuche I, II, Tabelle 5.2)

Werkstoffgruppe	Charge	Werkstoff	Phasen nach 400h bei 600°C, 1 bar	Phasen nach 400h bei 700°C, 1 bar
<i>Fe-Basis</i>	AAK 3	HAYNES 556	Matrix, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , "M <sub>2</sub> Si"	-
	FZD 1	Fe15Si	FeSi	-
	ADU 3,4	Alloy 800 H	Matrix, Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , "M <sub>2</sub> Si"	Matrix, Fe <sub>3</sub> Si, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , "M <sub>2</sub> Si"
	AHS 3	1.4988	Matrix, Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-
	DBK 2,3	316 LN	Matrix, Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , "M <sub>2</sub> Si"	Fe <sub>3</sub> Si
	FYO 1,2	LN 304	Matrix, Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Fe, Fe <sub>3</sub> Si, FeSi
	FZE 1,2	Alloy 33	Matrix, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , "M <sub>2</sub> Si"	"M <sub>2</sub> Si", Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> Si
	FZU 1,2	EAS-2Si	Matrix, Fe <sub>3</sub> Si, CrCl <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Fe <sub>3</sub> Si
<i>Ni-Basis</i>	BAZ 3,4	Alloy 617	Matrix, FeSi, "M <sub>2</sub> Si"	Matrix, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , "M <sub>2</sub> Si", MoSi <sub>2</sub>
	FZF 1,2	Alloy 31	Matrix, Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , "M <sub>2</sub> Si"	Matrix, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , "M <sub>2</sub> Si", MoSi <sub>2</sub>
	FZH 1,2	Alloy 625	Matrix, "M <sub>2</sub> Si"	Matrix, "M <sub>2</sub> Si"
	FZJ 1,2	Alloy 59	Matrix, "M <sub>2</sub> Si", Cr <sub>3</sub> Si	Matrix, "M <sub>2</sub> Si", Cr <sub>3</sub> Si
	FZK 1,2	Alloy 825	Matrix, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Mo, Ni-Silizid	"M <sub>2</sub> Si", FeSi, Mo-Silizid?
	FZL 1,2	C-276	Matrix, "M <sub>2</sub> Si"	Matrix, "M <sub>2</sub> Si"/Ni <sub>2</sub> Si, Fe <sub>3</sub> Si, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
	FZO 1,2	Alloy 400	Ni, "M <sub>2</sub> Si", Cr, Ni-Silizid	"M <sub>2</sub> Si", Cr, Ni-Silizid
	FZT 3,4	Alloy B3	Matrix, "M <sub>2</sub> Si", FeSi	Matrix, "M <sub>2</sub> Si"
	ACS 3	Alloy S	Matrix	-
	FZW 1,2	C-22	Matrix, "M <sub>2</sub> Si"/Ni <sub>2</sub> Si	Matrix, "M <sub>2</sub> Si", Cr, Ni-Silizid
<i>Metalle</i>	FZP 3,4	C-Stahl	Fe <sub>3</sub> Si	Fe <sub>3</sub> Si
	FZX 3,4	Kupfer	Cu	Cu, Cu-Silizid
	FZM 3,4	Nickel	Ni, Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> , "M <sub>2</sub> Si" / Ni <sub>2</sub> Si	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> , "M <sub>2</sub> Si"
	FZS 3,4	Chrom	Cr, Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Cr, Cr <sub>3</sub> Si, Fe <sub>3</sub> Si
<i>Modellegierungen</i>	BEU 2,3	Fe20Cr	Fe, Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> Si
	BEX 3,4	Fe20Cr5Al	Fe, Fe <sub>3</sub> Si	Fe <sub>3</sub> Si
	BEZ 1,2	Ni25Cr	Ni, Ni-Silizid	FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
<i>Keramiken</i>	HEL 1	SiC	SiC, SiO <sub>2</sub>	-
	HEM 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
	HEN 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-

Anhang 9.3: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe bei verschiedenen  $\text{SiCl}_4$  - Konzentrationen im Gas mit und  $\text{H}_2$ -Zusatz bei  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar (Versuche III, IV, Tabelle 5.2)

Charge	Gehalt $\text{SiCl}_4$ [Vol.-%]	Werkstoff	Phasen nach 100h bei $600^\circ\text{C}$ , 1 bar
<i>mit <math>\text{H}_2</math></i>			
FYO 12	5,2	304 L	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , Matrix
ADU 14	5,2	Alloy 800 H	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , Matrix
FZH 12	5,2	Alloy 625	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , $\text{Mo}_3\text{Si}$ , Matrix
FYO 9	7,7	304 L	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , Matrix
ADU 11	7,7	Alloy 800 H	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , Matrix
FZH 9	7,7	Alloy 625	„ $\text{M}_2\text{Si}$ “, Matrix
FYO 15	16,7	304 L	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , Matrix
FYO 17	16,7	304 L	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$
ADU 17	16,7	Alloy 800 H	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , Ni-Silizid, Cr-Silizid
FZH 15	16,7	Alloy 625	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$ , Mo/Ni-Silizid, $\text{Ni}_3\text{Si}$
<i>ohne <math>\text{H}_2</math></i>			
HUN 4	5,2	304 L	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$
ADU 24	5,2	Alloy 800 H	$\text{Ni}_2\text{Si}$ , Ni-Mischsilizid, $\text{CrCl}_3$ , Matrix
FZH 19	5,2	Alloy 625	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ , $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , $\text{CrCl}_2$ , $\text{Ni}_3\text{Si}$ , Matrix

 Anhang 9.4: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe nach 100h Auslagerung bei  $600^\circ\text{C}$  unter Variation des Gasdurchsatzes bei  $600^\circ\text{C}$  und 1 bar (Versuche V, Tabelle 5.2)

Charge	Gasdurchsatz [l/h]	Werkstoff	Phasen nach 100h bei $600^\circ\text{C}$ 1 bar
FYO 11	2.8	304 L	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , Matrix
ADU 13	2.8	Alloy 800 H	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , Matrix
FZH 11	2.8	Alloy 625	„ $\text{M}_2\text{Si}$ “, Matrix
FYO 9	5.7	304 L	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , Matrix
ADU 11	5.7	Alloy 800 H	FeSi, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , Matrix
FZH 9	5.7	Alloy 625	„ $\text{M}_2\text{Si}$ “, Matrix
FYO 10	11.5	304 L	FeSi, Cr-Silizid, Matrix
ADU 12	11.5	Alloy 800 H	FeSi, Matrix
FZH 10	11.5	Alloy 625	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$ , $\text{Mo}_3\text{Si}$ , Matrix

Anhang 9.5: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe nach 100h Auslagerung bei 600°C unter Zugabe von Si-Pulver (Versuche VI, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen nach 100h bei 600°C (+ Si-Pulver), 1 bar
<b>Fe-Basis</b>		
FYO 8	304 L	FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Matrix
ADU 10	Alloy 800 H	FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Matrix
<b>Ni-Basis</b>		
BAZ 10	Alloy 617	Ni <sub>74</sub> Si <sub>26</sub> , Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> Si, FeSi, Matrix
FZH 8	Alloy 625	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Mo <sub>3</sub> Si, Matrix
FZJ 8	Alloy 59	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Mo <sub>3</sub> Si, Matrix
FZL 8	C-276	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Mo <sub>3</sub> Si, Matrix
HNS 1	MA T21	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Mo <sub>3</sub> Si, Matrix
<b>Keramiken</b>		
HEN 2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HEL 2	SiC	SiC
HPE 2	SiSiC	SiC, Si
HPD 2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

Anhang 9.6: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe nach 5-100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar (Versuche IX, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen nach 5-100h bei 600°C, 1 bar
DBK 5	316 LN	Fe <sub>2</sub> Si, Matrix
DBK 6-9	316 LN	Fe <sub>3</sub> Si, Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> , Mo <sub>3</sub> Si, Ni-, Fe-Mischsilizid
FZK 4	Alloy 825	Ni <sub>3</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, Matrix
FZK 5-8	Alloy 825	Ni <sub>2</sub> Si, Fe <sub>3</sub> Si, Ni-, Cr-Mischsilizid
FZW 3	C-22	Cr <sub>3</sub> Si, Matrix
FZW 4-7	C-22	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Cr <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>

Anhang 9.7: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe nach 400h bzw. 1000h Auslagerung bei 600°C und 1 bar ( $\text{SiCl}_4:\text{H}_2 = 2,4$ ,  $p_{\text{SiCl}_4} = 0,39$  bar) (Versuche IX, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen nach 400h bei 600°C, 1 bar	Phasen nach 1000h bei 600°C, 1 bar
<b>Fe-Basis</b>			
FYO 3, 5	304 L	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{FeSi}$ , $\text{Fe}_5\text{Si}_3$	$\text{Fe}_2\text{Si}$ , $\text{FeSi}$ , $\text{Fe}_5\text{Si}_3$
ADU 5, 7	Alloy 800 H	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{FeSi}$ , $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , $\text{Ni}_2\text{Si}$	„ $\text{M}_2\text{Si}$ “, $\text{FeSi}$ , $\text{Fe}_5\text{Si}_3$
<b>Ni-Basis</b>			
BAZ 5, 7	Alloy 617	„ $\text{M}_2\text{Si}$ “, $\text{Fe}_5\text{Si}_3$	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , $\text{Ni}_2\text{Si}$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$
FZH 3, 5	Alloy 625	„ $\text{M}_2\text{Si}$ “, $\text{Cr}_3\text{Si}$ , $\text{Mo}_3\text{Si}$ , Matrix	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$
FZJ 3, 5	Alloy 59	„ $\text{M}_2\text{Si}$ “, $\text{Cr}_3\text{Si}$ , $\text{Mo}_3\text{Si}$ , Matrix	$\text{Ni}_3\text{Si}_2$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$
FZL 3, 5	C-276	„ $\text{M}_2\text{Si}$ “, $\text{Cr}_3\text{Si}$ , $\text{Mo}_3\text{Si}$ , Matrix	$\text{Ni}_3\text{Si}$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$
<b>Keramiken</b>			
HPE1	$\text{SiSiC}$		$\text{SiC}$ , $\text{Si}$
HPD1	$\text{Si}_3\text{N}_4$		$\text{Si}_3\text{N}_4$

Anhang 9.8: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe nach 100h Auslagerung bei 600°C und 30 bar (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen nach 100h bei 600°C, 30 bar
BAZ 15	Alloy 617	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$ , Ni-Mischsilizid
ADU 25	Alloy 800 H	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$ , Ni-Mischsilizid, Matrix
HUN 5	304 L	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$ , Cr-Ni-Mischsilizid, $\text{NiSi}$ , Matrix
FZH 20	Alloy 625	$\text{Ni}_2\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$
FZJ 13	Alloy 59	$\text{Ni}_2\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$
FZL 13	C-276	$\text{Ni}_2\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$
HNS 5	MA T21	$\text{Ni}_2\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$

Anhang 9.9: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe nach 220h Auslagerung bei 600°C und 30 bar (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen nach 220h bei 600°C, 30 bar
BAZ 16	Alloy 617	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$ , Ni-Mischsilizid
ADU 26	Alloy 800 H	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$ , Cr-Ni-Mischsilizid, $\text{NiSi}$ , Matrix
HUN 6	304 L	$\text{Fe}_3\text{Si}$ , $\text{Cr}_3\text{Si}$ , $\text{CrCl}_3$ , Cr-Ni-Mischsilizid, $\text{NiSi}$ , Matrix
FZH 21	Alloy 625	$\text{Ni}_2\text{Si}$
FZJ 14	Alloy 59	$\text{Ni}_2\text{Si}$
FZL 14	C-276	$\text{Ni}_2\text{Si}$
HNS 6	MA T21	$\text{Ni}_2\text{Si}$

Anhang 9.10: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe nach 100h Auslagerung bei 600°C und 30 unter Zugabe von Si-Pulver (Versuche VI, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen nach 100h bei 600°C, 30 bar + Si-Pulver
ADU 27	Alloy 800 H	Fe <sub>3</sub> Si, Ni <sub>3</sub> Si, Matrix
HUN 7	304 L	Fe <sub>3</sub> Si, Ni <sub>3</sub> Si, Matrix
FZH 22	Alloy 625	Ni <sub>2</sub> Si, CrCl <sub>2</sub> , Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Mo-Mischsilizid, Matrix

Anhang 9.11: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe nach 1000h Auslagerung bei 600°C und 30 bar (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen nach 1000h bei 600°C, 30 bar
BAZ 17,18	Alloy 617	Ni-Co <sub>2</sub> Si, CrCl <sub>3</sub>
ADU 29,30	Alloy 800 H	Fe <sub>3</sub> Si, CrCl <sub>2</sub> , NiSi, Matrix
HUN 9,10	304 L	Fe <sub>3</sub> Si, CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , Ni <sub>3</sub> Si, Matrix
FZH 24,25	Alloy 625	Ni <sub>2</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, Ni-Cr-Silizid, Matrix
FZJ 15,16	Alloy 59	Ni <sub>2</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, Ni-Cr-Silizid, CrCl <sub>3</sub> , Matrix
FZL 15,16	C-276	Ni <sub>2</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, Ni-Cr-Silizid, Matrix
HNS 7,8	MA T21	Ni <sub>2</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, Matrix
HEM 2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Korund

Anhang 9.12: Phasenbestand ausgewählter Werkstoffe nach 214h und 1000h Auslagerung bei 650°C und 30 bar (Versuche VII, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen nach 214h bei 650°C, 30 bar	Phasen nach 1000h bei 650°C, 30 bar
BAZ 13,14	Alloy 617	Fe <sub>3</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, CrCl <sub>3</sub> , Ni-Mischsilizid	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> , Ni <sub>2</sub> Si, CrCl <sub>3</sub> , Ni-Co-Silizid
ADU 20,21	Alloy 800 H	Fe <sub>3</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, CrCl <sub>3</sub> , Ni-Mischsilizid	Fe <sub>2</sub> Si, Ni-Fe-Mischsilizid, CrCl <sub>3</sub>
HUN 1,2	304 L	Fe <sub>3</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, CrCl <sub>3</sub> , Ni-Mischsilizid	Fe <sub>2</sub> Si, NiSi <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub>
FZH 16,17	Alloy 625	Ni <sub>2</sub> Si, CrCl <sub>3</sub>	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> , Ni-Misch-Silizid, CrCl <sub>3</sub>
FZJ 11,12	Alloy 59	Ni <sub>2</sub> Si, CrCl <sub>3</sub>	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> , Ni-Misch-Silizid, CrCl <sub>3</sub>
FZL 11,12	C-276	Ni <sub>2</sub> Si, CrCl <sub>3</sub>	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> , Ni-Misch-Silizid, CrCl <sub>3</sub>
HNS 3,4	MA T21	Ni <sub>2</sub> Si, CrCl <sub>3</sub>	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> , Ni-Mo-Silizid, CrCl <sub>3</sub>

Anhang 9.13: Phasenbestand der (reinen) Metalle nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen nach 100h bei 600°C, 1 bar
HSD 1,2	Molybdän	Mo-Matrix, MoSi <sub>2</sub>
FZM 5,6	Nickel	Ni <sub>2</sub> Si
FZS 5,6	Chrom	Cr <sub>3</sub> Si, CrSi <sub>2</sub> , CrCl <sub>2</sub>
FZP 5,6	Eisen	Fe <sub>3</sub> Si

Anhang 9.14: Phasenbestand von Nickel nach 5-200h Auslagerung bei 600°C und 1 bar (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

Charge	Werkstoff	Phasen bei 600°C, 1 bar
FZM 7	Nickel 5h	Ni <sub>2</sub> Si
FZM 8	Nickel 24h	Ni <sub>2</sub> Si
FZM 9	Nickel 50h	Ni <sub>2</sub> Si
FZM 10	Nickel 200h	Ni <sub>2</sub> Si

Anhang 9.15: Phasenbestand der Modellegierungen und Kupferwerkstoffe nach 100h Auslagerung bei 600°C und 1 bar (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

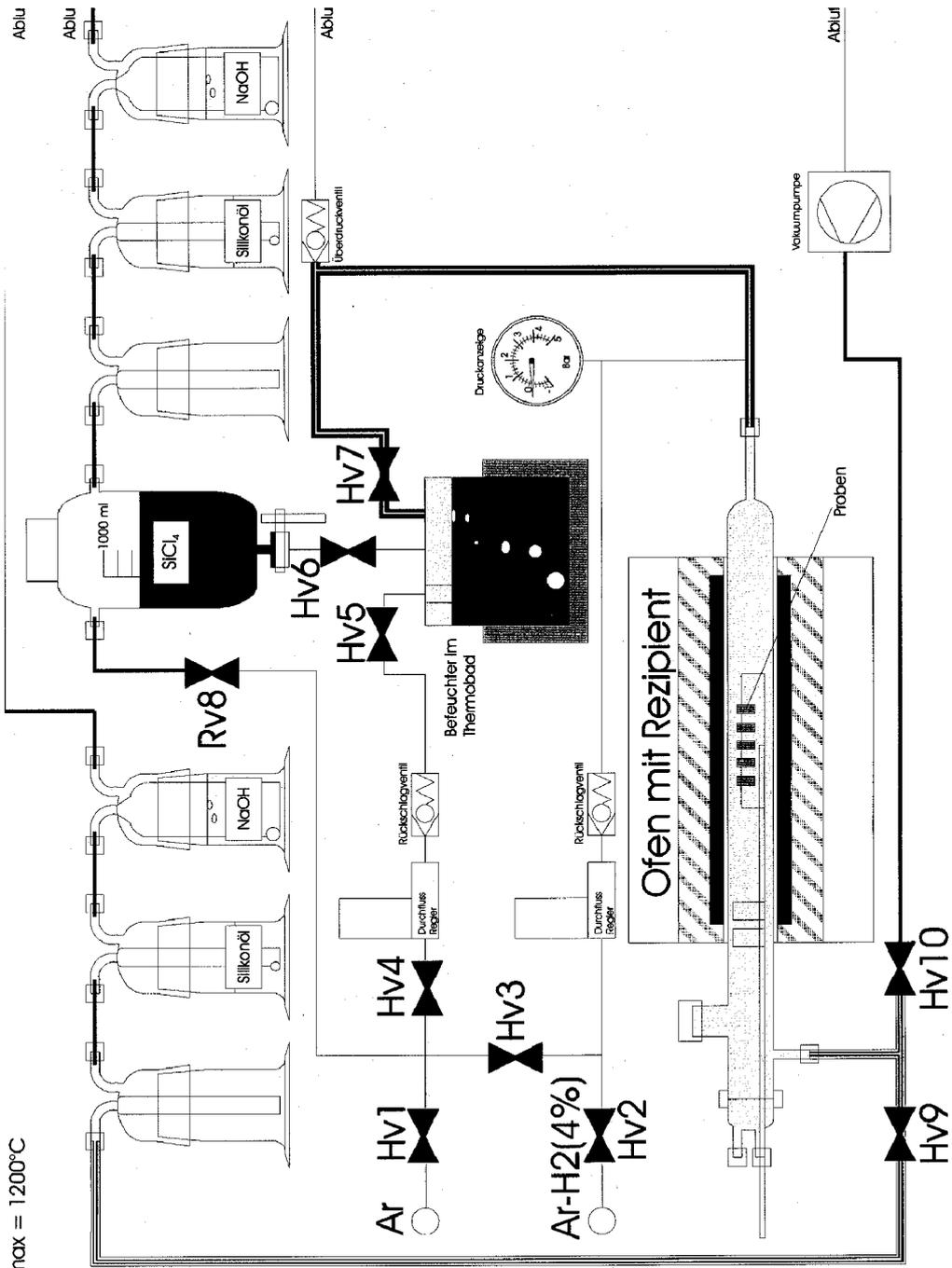
Charge	Werkstoff	Phasen nach 100h bei 600°C, 1 bar
BEP 16,17	Fe10Cr	Fe <sub>3</sub> Si, CrSi <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , Matrix
BEU 4,5	Fe20Cr	Fe(Cr) <sub>3</sub> Si, CrCl <sub>3</sub> , Matrix
HXY 1,2	Fe10Mo	Fe <sub>3</sub> Si
HYC 1,2	Fe20Mo	Fe <sub>3</sub> Si
HYD 1,2,3	Fe10Mo15Cr	Fe <sub>3</sub> Si
HYE 1,2,3	Fe10Mo20Cr	FeSi, Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
BEZ 3,4	Ni25Cr	Ni <sub>2</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si
BEY 1,2	Ni10Cr	Ni <sub>2</sub> Si
HYB 1,2	Ni10Mo	Ni <sub>3</sub> Si, Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
HYA 1,2	Ni10Cr10Mo	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>3</sub>
HXZ 1,2	Ni25Cr10Mo	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>3</sub>
FZX 5,6	Cu	Cu <sub>5</sub> Si, Cu <sub>4</sub> Si
FZO 3,4	Alloy 400	Cu-Ni-Silizid, NiSi <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub>
JBC1	Ni15Mo	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Ni <sub>74</sub> Si <sub>26</sub>
JBD 1	Ni20Mo	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Ni <sub>74</sub> Si <sub>26</sub>
JAX 1	Ni10Cr15Mo	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Ni <sub>74</sub> Si <sub>26</sub>
JAZ 1	Ni25Cr15Mo	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , CrSi <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Si
JBB 1	Ni10C20Mo r	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Ni <sub>74</sub> Si <sub>26</sub>
JBA 1	Ni25Cr20Mo	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , CrSi <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Si

Anhang 9.16: Phasenbestand der Modellegierungen nach 100h Auslagerung bei 600°C und 30 bar (Versuche VIII, Tabelle 5.2)

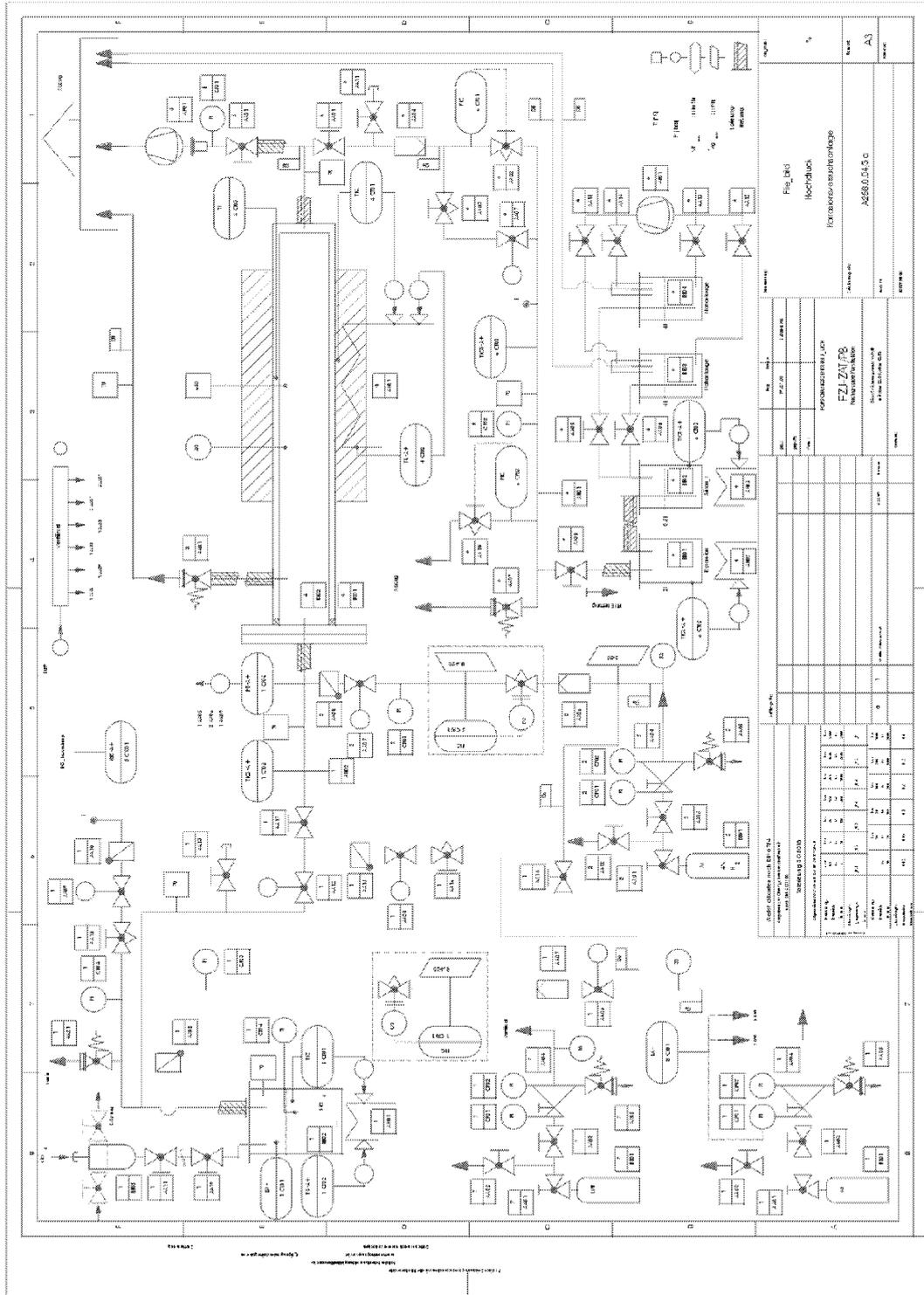
Charge	Werkstoff	Phasen nach 100h bei 600°C, 30 bar
BEZ 4,5	Ni25Cr	Ni <sub>3</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, CrCl <sub>2</sub>
BEY 3,4	Ni10Cr	Ni <sub>3</sub> Si, Cr <sub>3</sub> Si, CrCl <sub>2</sub>
HYA 3	Ni10Cr10Mo	Ni <sub>2</sub> Si, CrCl <sub>2</sub> , Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
HXZ 3	Ni25Cr10Mo	Ni <sub>2</sub> Si, CrCl <sub>2</sub> , Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>

### 9.3 Fließbilder der Korrosionsanlagen

max = 1200°C



Anhang 9.17 Schematischer Aufbau der Normaldruckkorrosionsanlage zur Simulation der Trichlorsilansynthese



Projekt: <b>Flüssiggas Hochdruck</b> Vorname: <b>Flüssiggas</b> Nachname: <b>Hochdruck</b> Version: <b>A266.01.5 G</b>	
Blatt: <b>A3</b> Gesamt: <b>3</b>	Datum: <b>19.08.2010</b> Zeichner: <b>...</b> Prüfer: <b>...</b>

---

## **Danksagung**

Die Autoren bedanken sich bei der Bayer AG Leverkusen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie die reibungslose Übernahme des Projektes seitens der Solarworld GmbH.

Weiterhin gilt unser Dank den Damen und Herren des ZAT für die Unterstützung bei der Projektierung und dem Aufbau der Hochdruckkorrosionsanlage.

Ganz herzlich bedanken wir uns für die Unterstützung durch die verschiedenen Arbeitsgruppen des IWV 2 des Forschungszentrums Jülich.

Forschungszentrum Jülich  
*in der Helmholtz-Gemeinschaft*



Jül-4025  
Januar 2003  
ISSN 0944-2952