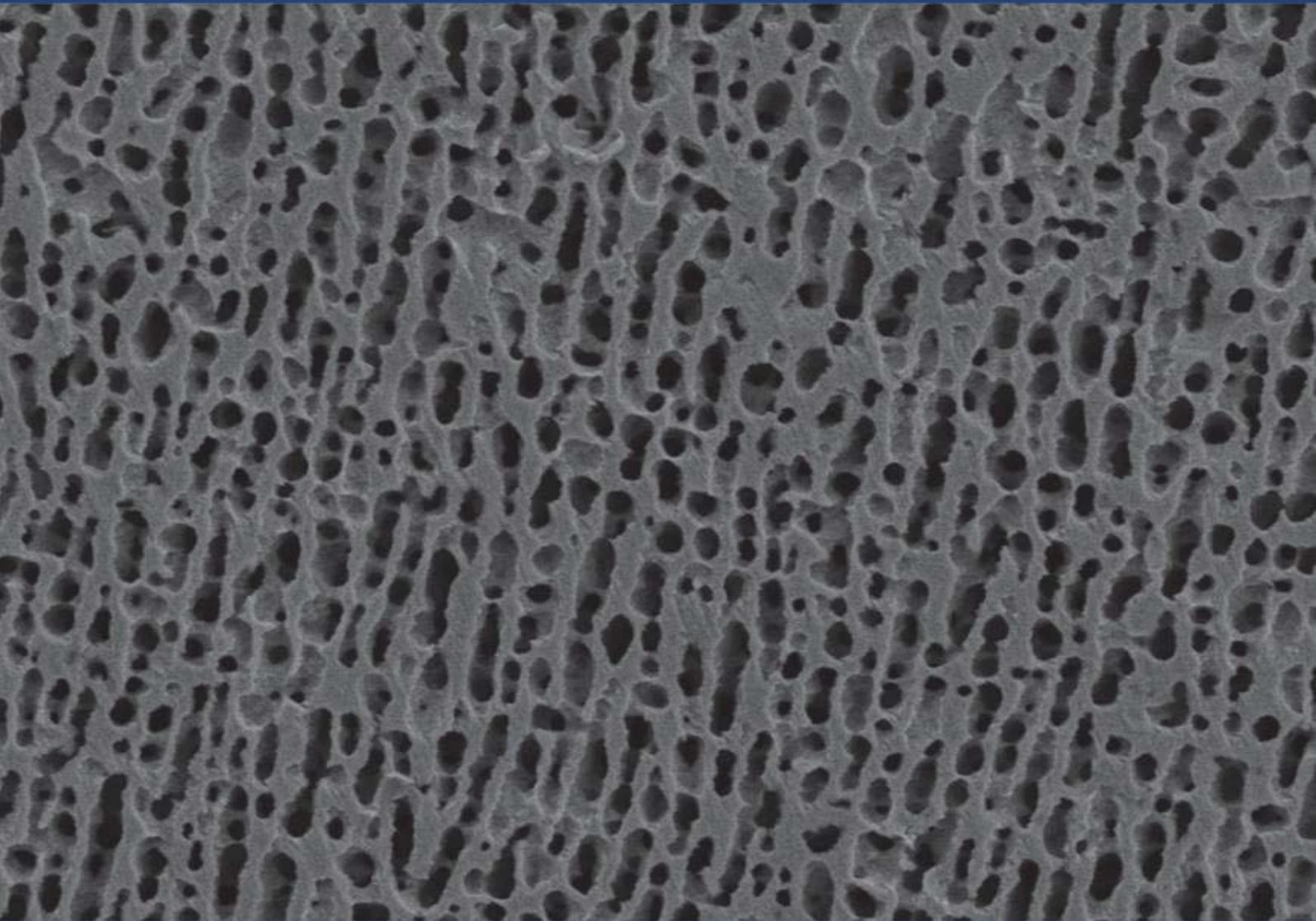


Fabian Schmitz

**Einsatz polykristalliner  
Nickelbasis-Legierungen zur  
Herstellung nanoporöser Membranen**



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



# Einsatz polykristalliner Nickelbasis-Legierungen zur Herstellung nanoporöser Membranen

Von der Fakultät für Maschinenbau  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde  
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Fabian Schmitz

aus  
Köln

eingereicht am 03.06.2010  
mündliche Prüfung am 26.08.2010

Referenten: Prof. Dr. rer. nat. Joachim Rösler  
Prof. Dr. rer. nat. Georg Garnweitner

**2010**

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2010

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss, 2010

978-3-86955-523-2

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-523-2

---

## Einsatz polykristalliner Nickelbasis-Legierungen zur Herstellung nanoporöser Membranen

In der vorliegenden Arbeit werden Legierungsentwicklung und Herstellungsprozess nanoporöser Membranen auf Basis polykristalliner Nickelbasis-Legierungen vorgestellt, weiterhin werden die funktionalen Eigenschaften der so gewonnenen Membranen untersucht.

Die eingesetzten Legierungen mussten für die speziellen Anforderungen dieser Anwendung auf Basis etablierter Systeme bzw. durch komplette Neuentwicklung ausgelegt werden. Zum einen wurden Abwandlungen der kommerziell verfügbaren Nickelbasis-Legierung Nimonic 115 eingesetzt. Die Zusammensetzung dieser Legierung wurde dahingehend verändert, dass in einem ersten Schritt Kohlenstoff aus der Legierung entfernt wurde, um Karbidausscheidungen zu verhindern. Das Ergebnis ist die mit 115NC bezeichnete Legierung, aus der erfolgreich Membranen hergestellt wurden. Eine weitere Veränderung der Zusammensetzung, Molybdän wurde durch Vanadium ersetzt, führte zu Legierung 115NCV. Hier konnte zusätzlich die Festigkeit verringert und somit die Umformbarkeit verbessert werden. Zum anderen wurde eine neue Legierung mit der Bezeichnung Ni-13Fe-8Al-4Ti entwickelt. Hier wurde eine möglichst einfache Zusammensetzung gewählt, die eine Legierung mit allen benötigten Eigenschaften ergibt. Für dieses System ist eine sehr gute Umformbarkeit schon bei Raumtemperatur gegeben.

Die Herstellung der nanoporösen Membranen fußt auf dem Phänomen der gerichteten Vergrößerung der  $\gamma'$ -Phase in Nickelbasis-Legierungen. Damit diese eintritt ist eine plastische Verformung der Probe und eine Auslagerung bei hohen Temperaturen von Nöten. Die Nutzung eines Walzprozesses hat sich in diesem Zusammenhang als sehr gut einsetzbar erwiesen. Daher wurden für die drei neu entwickelten Legierungen Walzrouten erarbeitet, die zu gerichteter Vergrößerung führen. Hierbei werden relativ kleine plastische Verformungen in das Walzgut eingebracht, eine anschließende Auslagerung führt zur Vergrößerung der  $\gamma'$ -Ausscheidungen. Damit eine vollständig ausgerichtete Vergrößerung erfolgt und die Membranen hergestellt werden können muss diese Folge mehrfach wiederholt werden.

Ein chemischer Extraktionsprozess im sogenannten  $\text{MoO}_3$ -Ätzmittel wird als abschließender Schritt zur Membranherstellung eingesetzt. Nach dem Herauslösen der  $\gamma'$ -Phase verbleibt eine stabile poröse Struktur. Diese Struktur ist permeabel für Gase, wie in Durchströmversuchen gezeigt werden konnte. Ein Vergleich von Membranen verschiedener Dicken zeigte, dass die Durchflussrate mit zunehmender Membrandicke abnimmt.

---

## Einsatz polykristalliner Nickelbasis-Legierungen zur Herstellung nanoporöser Membranen

The thesis presented here introduces the concepts of alloy development and fabrication of nanoporous membranes from polycrystalline Ni-based superalloys. Furthermore the functional properties of the membranes prepared in rolling process are characterized.

The alloys used had to be outfitted to cater for the special requirements of this application by modification of existing and development of completely new alloys. Derivatives of the commercially available Nimonic 115 were used in one approach. By eliminating Carbon from the composition the precipitation of Carbides was suppressed. The result was denominated alloy 115 NC and successfully used for membrane fabrication. A Further alteration of the composition lead to alloy 115 NCV. The solid solution strengthening element Molybdenum was replaced by Vanadium. As a result the flow stress was lowered and by this the deformation behaviour improved. In the second approach, a new alloy named Ni-13Fe-8Al-4Ti was designed. In this case a very simple composition was chosen, yielding an alloy equipped with all required properties and a very good rollability even at room temperature.

The fabrication of the nanoporous membranes is based on the phenomenon directional coarsening of the  $\gamma'$ -phase in Ni-based superalloys. To trigger this oriented growth of the precipitates, a combination of plastic deformation and annealing at high temperatures is required. A rolling process has proven to be ideal in this context. For all three newly developed alloys rolling and annealing parameters were developed for which directional coarsening occurs. A sequence of small deformation steps each followed by a longer heat treatment lead to the desired microstructure, an interpenetrating network of  $\gamma$ -matrix and  $\gamma'$ -precipitates.

A chemical leaching process in the so called MoO<sub>3</sub>-etchant removes the  $\gamma'$ -Phase in the last step of the fabrication process. The remainder is a rigid porous  $\gamma$ -structure. This membrane is permeable for gases, which was proven in gas-flow tests. Membranes of different thicknesses were compared. As expected the flowrate is decreasing with increasing membrane thickness.

---

## Vorwort

Durch Herrn Professor Dr. Joachim Rösler wurde die Erstellung dieser Arbeit während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffe der TU Braunschweig ermöglicht. Ihm danke ich für die vielfältige Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft. Das positive Arbeitsklima hat die Zeit am Institut für mich unvergesslich gemacht. Herrn Professor Dr. Georg Garnweiner danke ich für die Übernahme des Koreferats. Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Claus-Peter Klages für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Den ehemaligen Kollegen am Institut für Werkstoffe, Priv.-Doz. Dr. Martin Bäker, Ulrich Eilert, Tatjana Fedorova, Dominique del Genovese, Dr. Peter Jencus, Dr. Britta Laux, Dr. Debashis Mukherji, Dr. Oliver Näth, Sebastian Piegert, Jana Schloesser, Philipp Seiler, Aviral Shrot, Carsten Siemers, Prof. Dr. Hans-Rainer Sinning, Dr. Tanja Steinke, Dr. Christina Tiziani und Badya Zahra danke ich für die vielfältige fachliche und persönliche Unterstützung.

Für die Hilfestellung in der Metallographie und bei der Elektronenmikroskopie danke ich Christa Grusewski, Ulrike Schumann und Peter Pfeiffer. Heiko Meißner war in allen Belangen der Prüftechnik und Elektronik immer eine große Hilfe, vielen Dank. Regina Warnecke und Tatjana Sazonova danke ich für ihre Unterstützung auf dem Weg durch den bürokratischen Dschungel der Universitätsverwaltung. Auf die Mitarbeiter der Institutswerkstatt Norbert Abt, Hergo Calberlah, Dietmar Michael und Winfried Striepe war immer Verlass, wenn technische Herausforderungen zu bewältigen waren.

Bei den experimentellen Arbeiten konnte ich auf die Mitwirkung vieler studentischer Hilfskräfte sowie Studierender, die Studien- und Diplomarbeiten bei mir anfertigten, vertrauen. Mein Dank gilt hier Margarita Gerin, Björn Hinze, Silke Kirchhoff, Laura Kitz, Andreas Landefeld, Julia Rosien, Arne Stelling und Stefan Wessels.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Neutronenbeugungsexperimente wurden am FRM 2 in Garching durchgeführt. Dr. Ralph Gilles, Dr. Michael Hofmann, Dr. Markus Hölzl und Dr. Julia Repper danke ich für die vielfältige Unterstützung bei Planung, Durchführung und Auswertung der Experimente. Frau Gudrun Zeising vom Institut für Physik der Kondensierten Materie der TU Braunschweig war eine große Hilfe bei der Einhaltung aller Strahlenschutzrichtlinien.

Torsten Baranski hat mit seiner Kritik zum ersten Entwurf dieser Arbeit und durch intensive fachliche Diskussionen wesentlich zum Gelingen beigetragen. Unverzichtbar war auch die Ablenkung beim Paddeln, Radfahren und dem ein oder anderen Kaltgetränk danach.

Meinen Eltern und Geschwistern danke ich für die uneingeschränkte Unterstützung bei der Verwirklichung meiner Ziele. Meine Mutter Anne Schmitz hat der Arbeit durch das Korrekturlesen orthographisch den letzten Schliff gegeben. Meine Verlobte Verena Stahl hat es geschafft, mich immer wieder zu motivieren. Vor allem in der Endphase der Arbeit hat sie mir den Rücken freigehalten und viele Denkanstöße geliefert.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>3</b>
2.1	Herstellung poröser Metallmembranen . . . . .	3
2.2	Nutzung selektiver Phasenauflösung . . . . .	5
2.3	Membranen aus Nickelbasis-Legierungen . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
3.1	Polykristalline Nickelbasis Superlegierungen . . . . .	7
3.1.1	Das System $\gamma/\gamma'$ . . . . .	7
3.1.2	Stabilisierung der Korngrenzen . . . . .	9
3.2	Gerichtete Vergrößerung . . . . .	12
3.2.1	Vergrößerung unter Beanspruchung . . . . .	13
3.2.2	Vergrößerung nach Vorverformung . . . . .	14
3.3	Thermodynamische Simulationen . . . . .	16
3.3.1	Thermo-Calc . . . . .	16
3.4	Walzverformung polykristalliner Legierungen . . . . .	19
3.4.1	Parameter des Walzprozesses . . . . .	19
3.4.2	Vorgänge im Walzspalt . . . . .	20
3.4.3	Einfluss des Werkstoffs . . . . .	24
3.4.4	Rekristallisation und Erholung . . . . .	24
3.5	Phasenextraktion . . . . .	26
3.5.1	Chemische Phasenextraktion . . . . .	26
3.5.2	Elektrochemische Phasenextraktion . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Materialauswahl und Legierungsentwicklung</b>	<b>31</b>
4.1	Materialauswahl . . . . .	31
4.1.1	Kriechversuche . . . . .	33

4.2	Modifikation von Nimonic 115 . . . . .	34
4.2.1	Legierung 115 NC . . . . .	36
4.2.2	Legierung 115 NCV . . . . .	38
4.3	Legierungen auf Ni-Fe-Al Basis . . . . .	42
4.3.1	Binäre Systeme . . . . .	44
4.3.2	Ternäre Legierungen . . . . .	45
4.3.3	Quaternäre Legierungen . . . . .	47
4.4	Eigenschaften der Experimentallegierungen . . . . .	54
4.4.1	Charakterisierung der Ausscheidungsmorphologie . . . . .	55
4.4.2	Bestimmung der Gitterfehlpassung . . . . .	56
4.5	Zusammenfassung Legierungsentwicklung . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Walzprozess</b>	<b>63</b>
5.1	Das Walzgerüst . . . . .	64
5.2	Walzexperimente . . . . .	64
5.2.1	Walzparameter 115 NC und 115 NCV . . . . .	66
5.2.2	Walzparameter der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti . . . . .	71
5.2.3	Einsatz von Schmiermitteln . . . . .	73
5.3	Optimierungsmöglichkeiten des Walzprozesses . . . . .	76
5.3.1	Bandzüge . . . . .	76
5.3.2	Schmierung bei Hochtemperaturumformung . . . . .	77
5.3.3	Vorwärmung der Walzen . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Selektive Phasenextraktion</b>	<b>79</b>
6.1	Chemische Extraktion . . . . .	80
6.1.1	Legierung 115 NC . . . . .	80
6.1.2	Legierung 115 NCV . . . . .	85
6.1.3	Ni-13Fe-8Al-4Ti . . . . .	87
6.2	Elektrochemische Extraktion . . . . .	87
6.2.1	115 NC . . . . .	89
6.2.2	115 NCV . . . . .	94
6.2.3	Ni-13Fe-8Al-4Ti . . . . .	95
6.3	Zusammenfassung und Optimierungsmöglichkeiten . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Charakterisierung der Struktur</b>	<b>99</b>
7.1	Quantitative Bildanalyse . . . . .	99
7.1.1	Entwicklung der gerichteten Vergrößerung . . . . .	100
7.1.2	Vergleich der Legierungen . . . . .	103
7.2	Gaspermeabilität . . . . .	107
7.3	Mechanische Eigenschaften . . . . .	109

<b>8</b>	<b>Anwendungsfelder</b>	<b>113</b>
8.1	Luftfahrt . . . . .	113
8.2	Bioverfahrenstechnik . . . . .	114
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>



# 1 Einführung

Nanoporöse Membranen aus Nickelbasis-Superlegierungen sind eine neue Gruppe funktionaler Werkstoffe. Sie werden in einem aus zwei Schritten bestehenden Verfahren hergestellt. Eine gerichtete Vergrößerung der  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur führt zur Entstehung eines interpenetrierenden Netzwerks beider Phasen. Während der anschließend durchgeführten Phasenextraktion wird eine der beiden Phasen entfernt, so dass eine poröse Struktur entsteht. Die erreichbaren Porengrößen liegen typischerweise im Bereich von 300-500 nm.

Die bisherige Forschung beschäftigte sich mit der Untersuchung der Herstellungsprozesse und Eigenschaften bei Verwendung einkristalliner Werkstoffe. Dabei wurden Kriechprozesse für die gerichtete Vergrößerung genutzt. Zum Einsatz kamen kommerziell verfügbare Nickelbasis-Superlegierungen.

In dieser Arbeit wird die Verwendung polykristalliner Werkstoffe aufbauend auf den gesammelten Erfahrungen untersucht. Das Ziel ist die Etablierung eines im Vergleich zur bisherigen Praxis wirtschaftlicheren Herstellungsprozesses. Dies soll zum einen durch Nutzung der kostengünstigeren polykristallinen Legierungen und zum anderen durch einen Wechsel des Herstellungsverfahrens auf einen thermomechanischen Walzprozess realisiert werden.

Die in Kapitel 2 aufgeführten Einsatzgebiete zeigen, dass großer Bedarf an metallischen Membranen mit feinsten Porosität besteht. Eine Betrachtung der Herstellungsmethoden macht deutlich, dass das vorgestellte Verfahren Membranen mit sehr guten Eigenschaften generiert, die von anderen Systemen nicht in dieser Kombination erreicht werden.

Im Zuge der Experimente zeigte sich, dass verfügbare Legierungssysteme nicht erfolgreich für die Erzeugung von nanoporösen Membranen eingesetzt werden können, weshalb die eigene Entwicklung geeigneter Legierungen forciert wurde. Kapitel 4 beschreibt die geforderten Eigenschaften und die Legierungsentwicklung auf Basis zweier unterschiedlicher Legierungssysteme. Hierbei handelt es sich um Abwandlungen der kommerziell verfügbaren Le-

gierung Nimonic 115 und um eine einfach aufgebaute Legierung auf Ni-Fe-Al Basis. Diese genügen auch den Anforderungen, die im Zusammenhang mit der Implementierung eines Walzprozesses auftreten. So wurde speziell auf eine Absenkung des Fließwiderstandes hingearbeitet.

Die Möglichkeit, gerichtete Vergrößerung in einem Walzprozess zu erzielen, wurde in einer Reihe von Walzexperimenten nachgewiesen. In Kapitel 5 werden die Walzexperimente beschrieben sowie Prozessrouten für die unterschiedlichen Legierungen vorgeschlagen.

Die Eignung der neuen Legierungen für den letzten Schritt der Entwicklung nanoporöser Membranen, der selektiven Phasenextraktion, wurde ebenfalls untersucht. In Kapitel 6 werden Experimente sowohl zur chemischen als auch elektrochemischen Auflösung beschrieben und ein Verfahren zur Herstellung poröser Strukturen vorgestellt.

Funktionelle und mechanische Eigenschaften der so hergestellten Membranen werden in Kapitel 7 erörtert. Über eine quantitative Bildanalyse bestand die Möglichkeit der exakteren Beschreibung der gerichteten Vergrößerung. Die Gaspermeabilität konnte in einem Durchflusstest für Membranen unterschiedlicher Dicke bestätigt werden. Die mechanischen Eigenschaften der porösen Struktur wurden im Zugversuch bestimmt.

Kapitel 8 gibt einen Einblick in vorgesehene Einsatzgebiete für nanoporöse Membranen aus Nickelbasis-Legierungen. Die spezifischen Anforderungen der entsprechenden Anwendungen schließen den Einsatz kommerziell bereits verfügbarer Membranen aus. Zu den aufgeführten Beispielen konnten bereits Kooperationen mit entsprechenden Anwendern und Instituten initiiert werden.

## 2 Stand der Technik - nanoporöse Membranen

Membranen mit einer offenen Porosität im Nanometerbereich werden für eine Vielzahl funktionaler Anwendungen benötigt. Es ist ein Einsatz für die Filtration feinsten Partikel aus Gasen oder Flüssigkeiten ebenso denkbar wie ein Einsatz als Wärmetauscher auf kleinstem Raum [80, 22, 16, 23]. Ebenso können sie in katalytischen Prozessen oder als Substratmaterial, z.B. in der Brennstoffzellentechnik, eingesetzt werden [4]. In [48] werden nanoporöse Membranen in einer mechanisch-elektrokinetischen Batterie eingesetzt. In dieser wird eine Membran mit einem Elektrolyt durchspült. Die Wechselwirkung zwischen den Oberflächenladungen der Membran und dem Elektrolyten führt zu einem Stromfluss. Die Effizienz dieser Zelle kann über eine Reduktion der Kanalgröße vergrößert werden, als ideale Größe wird eine Kanalbreite von 200 nm genannt.

Wie diese Beispiele zeigen, besteht eine große Nachfrage an feinstporösen Materialien. Im Folgenden werden exemplarisch einige Herstellungsverfahren vorgestellt. Diese zeigen die unterschiedlichen Arten auf, die genutzt werden, um feinstporöse Metalle herzustellen und die daraus resultierenden Eigenschaften. Dies ermöglicht, den Nutzen und die Vorteile der in dieser Arbeit vorgestellten Membranen zu identifizieren. Einsatzfelder, für die Verwendung nanoporöser Metallmembranen aus Nickelbasis-Legierungen bereits untersucht wird, werden in Kapitel 8 beschrieben.

### 2.1 Herstellung poröser Metallmembranen

Die Herstellung poröser metallischer Werkstoffe erfolgt durch eine Reihe unterschiedlicher Verfahren. Diese liefern in der Mehrzahl jedoch keine offenporigen Strukturen mit Abmessungen im Nanometerbereich [6]. Ein übliches Verfahren ist das Aufschäumen von Metallschmelzen durch die Zuführung

bzw. Freisetzung von Gasen, wobei geschlossene Poren entstehen [38, 20, 85]. Gussprozesse, die ebenfalls denkbar sind, stoßen bei der Herstellung von Guskernen auf der geforderten Größenskala an ihre Grenzen [27].

Die Möglichkeit zur Herstellung poröser Strukturen ist im Ansatz beim Sintern feinsten Metallpulver gegeben. Durch die Verwendung solcher Pulver und hoher Verdichtungsgrade können Strukturen mit Porengrößen im Bereich einiger 100 nm erzielt werden. Mit steigendem Verdichtungsgrad nimmt jedoch der Porenvolumenanteil ab, so dass mit diesen Membranen nur sehr geringe Flussraten erzielt werden können. Weiterhin müssen relativ dicke Membranen mit Materialstärken im Millimeterbereich eingesetzt werden, damit die Strukturen mechanisch belastbar sind. Dies schränkt die Einsatzbarkeit für einige Anwendungen (siehe Kapitel 8) ein.

Eine Kombination von Guss- und Sinterprozess wird für die Herstellung poröser Titanstrukturen eingesetzt. Hierzu werden Fasern aus niedrigschmelzenden Material (z. B. Naphthalin) mit polymergebundenen Titanpulvern versehen. Nach einer Verdichtung bei Raumtemperatur wird das Naphthalin bei 353 K verdampft. Es entstehen längliche Poren im Material. In einem folgenden Sintervorgang wird der entstandene poröse Grünkörper verfestigt und die endgültige Porosität eingestellt. Je nach Wahl der Fertigungsparameter liegt sie zwischen 7 und 30 Vol-%. Aufgrund der flüchtigen Platzhalter ist in der verbleibenden Struktur eine Kohlenstoff Kontamination festzustellen [15].

Ein weiteres Verfahren nutzt selbstorganisierende Polymer-Tensid Systeme. Diese werden auf metallische Oberflächen aufgetragen und ordnen sich dort in regelmäßigen porösen Strukturen an. Anschließend werden sie in einem elektrochemischen Prozess mit Nickel beschichtet. Die Porenstruktur wird in diesem Fall über die verwendeten Polymere gesteuert. Eingesetzt werden sowohl massive Metalloberflächen als auch grobporöse Metalle. Ein Anwendungsziel ist die Erzeugung möglichst großer Oberflächen für poröse Elektroden [13].

Ähnlich laufen Replikationsprozesse ab. Für den in [54] beschriebenen Prozess wird mithilfe poröser Glasstrukturen ein PMMA Kern erstellt, der in einem stromlosen Abscheideverfahren mit Metallen beschichtet werden kann. Das PMMA kann in einem folgenden Schritt mit Aceton aufgelöst werden. Die entstehenden Strukturen weisen Porengrößen im Bereich weniger 100 nm auf und sind abhängig von der eingesetzten Ausgangsstruktur. Das mehrschrittige Verfahren ist sehr aufwändig, vor allem da bei der Herstellung der PMMA Struktur das Glas in einem Ätzprozess mit Flußsäure herausgelöst werden muss.

## 2.2 Nutzung selektiver Phasenauflösung

Das im Rahmen dieser Arbeit genutzte Verfahren zur Herstellung nanoporöser Membranen, durch gezieltes Herauslösen einer Phase aus einem zweiphasigen System, haben andere Gruppen übernommen. In einem Fall wird die gerichtete Erstarrung eutektischer Systeme ausgenutzt. Die Experimente wurden mit dem quasibinären System Ni-Al-Re durchgeführt [31, 32]. In diesem scheidet sich Rhenium durch eine eutektische Reaktion in parallelen Fasern in der Ni-Al Matrix aus. Die Ausrichtung der Ausscheidungen kann jedoch nur erfolgen, wenn die Vorlegierung durch einen Bridgman Prozess gerichtet erstarrt wird, was mit erheblichem technologischen Aufwand verbunden ist. In einem elektrochemischen Prozess werden die Rheniumfasern aus der Matrix herausgelöst, wobei Poren mit einem Durchmesser von ca. 400 nm entstehen. Der Abstand zwischen den einzelnen Poren beträgt einige  $\mu\text{m}$ , so dass sich ein geringerer Volumenanteil als bei den aus Superlegierungen hergestellten Membranen ergibt.

## 2.3 Membranen aus Nickelbasis-Legierungen

Die Herstellung nanoporöser Membranen aus Nickelbasis-Legierungen wird seit einiger Zeit verfolgt. Zu Beginn der Untersuchungen wurden ausschließlich Membranen aus einkristallinen Superlegierungen im Kriechprozess hergestellt [79, 78, 59, 77, 76, 73, 74, 75]. Aufgrund der Abwesenheit von Korngrenzen und der Homogenität von Einkristallen führt dies zu besonders hochwertigen nanoporösen Strukturen, allerdings ist die Herstellung vergleichsweise aufwändig und auf Anwendungen mit geringem Flächenbedarf beschränkt.

Die zweite Prozessroute, welche im Folgenden beschrieben wird, verfolgt den Ansatz, polykristalline Superlegierungen durch Walzen zu dünnwandigen Blechen zu verarbeiten, aus denen dann die nanoporöse Membran hergestellt wird [76, 75, 84]. Beide Prozesse haben gemein, dass die würfelförmigen  $\gamma'$ -Ausscheidungen in der Superlegierung zunächst gerichtet vergrößert werden müssen, so dass sich die  $\gamma$  und  $\gamma'$ -Phase gegenseitig durchdringen. Anschließend wird eine Phase (elektro-)chemisch entfernt, wodurch die nanoporöse Struktur entsteht.

Ein großer Vorteil des in dieser Arbeit vorgestellten Verfahrens ist, dass bei der Herstellung der Membranen technische Legierungen zum Einsatz kommen und somit gezielt Anforderungen an Festigkeit und Umgebungsbeständigkeit der Membranen Rechnung getragen werden kann. Weiterhin lassen sich aufgrund der mechanischen Festigkeit sehr dünne Strukturen realisieren, was bei

Filteranwendungen für die Vermeidung großer Totvolumina und Vermischungen von besonderer Bedeutung ist.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Polykristalline Nickelbasis Superlegierungen

Nickelbasis Superlegierungen werden in der Regel eingesetzt, wenn Werkstoffe mit ausgeprägter Kriechbeständigkeit und Beständigkeit gegen korrosive Medien bei hohen Temperaturen gefordert sind. Die gute Löslichkeit vieler Elemente in Nickel ermöglicht die Herstellung sehr komplexer Legierungssysteme mit maßgeschneiderten Eigenschaften. In modernen Turbinen werden häufig einkristalline Legierungen eingesetzt, da durch die Eliminierung der Korngrenzen die Kriechbeständigkeit erhöht wird. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Beschreibung polykristalliner Systeme, da nur diese im Verlauf dieser Arbeit verwendet wurden.

#### 3.1.1 Das System $\gamma/\gamma'$

Nickel als Basiselement der Legierung weist eine kubisch-flächenzentrierte (kfz) Kristallstruktur auf. Diese bleibt bis zum Erreichen der Schmelztemperatur erhalten. Die herausragenden Eigenschaften bei hohen Temperaturen beruhen auf der Ausbildung der  $\gamma'$ -Phase. Diese bildet sich bei Zugabe des Legierungselements Aluminium. Sie liegt als Überstruktur der Matrix in der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Ni}_3\text{X}$  vor. Die eingenommene  $\text{L1}_2$  Struktur zeichnet sich dadurch aus, dass die Substitutionsatome (X) auf den Eckplätzen der Struktur angeordnet sind, während die Atompositionen in der  $\gamma$ -Matrix statistisch ungeordnet besetzt werden. Prominenteste Vertreter der  $\gamma'$ -bildenden Elemente sind Aluminium, Titan und Tantal. Hauptsächlich in der Matrix sind die Elemente Chrom, Cobalt, Vanadium und Molybdän zu finden [12, 86]. Eisen, das später für die Legierungsentwicklung eine entscheidende Rolle spielt, ist in beiden Phasen vertreten.

Für gerichtete Vergrößerung und Floßbildung sind Legierungen einsetzbar, in denen  $\gamma'$ -Volumenanteile ab ca. 30% vorliegen. Gepaart mit einer geeigneten Gitterfehlpassung scheiden sich ab diesem Volumenanteil würfelförmige  $\gamma'$ -Ausscheidungen aus (siehe Abb. 3.1). Die Gitterfehlpassung  $\delta$  beschreibt den Unterschied der Gitterparameter von Matrix ( $a_\gamma$ ) und Ausscheidung ( $a_{\gamma'}$ ) und berechnet sich als:

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_\gamma}{0,5 (a_{\gamma'} + a_\gamma)} [86]. \quad (3.1)$$

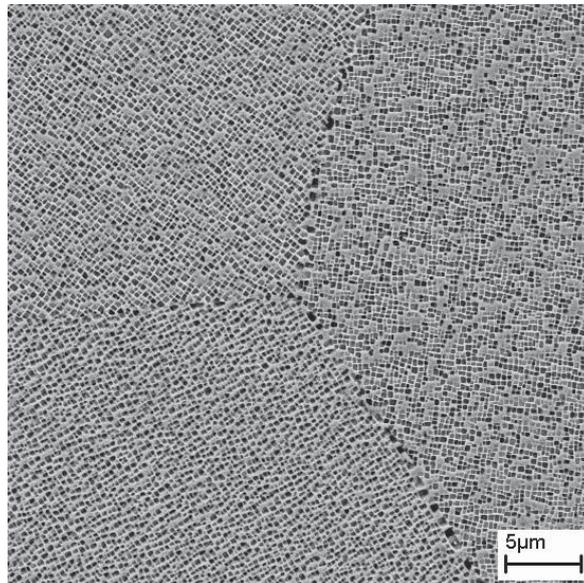


Abbildung 3.1: Typische  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur mit würfelförmigen Ausscheidungen.

Bei der Legierungsentwicklung muss durch Variation der Legierungselemente erreicht werden, dass ein ausreichend hoher  $\gamma'$ -Anteil eingestellt wird. Weiterhin muss die Gitterfehlpassung angepasst werden. In den durchgeführten Experimenten konnte der in der Literatur angegebene Bereich von  $\delta=|0,1\%-0,3\%|$  bestätigt werden [18], wobei lediglich der Betrag von  $\delta$  interessant ist und das Vorzeichen keine Rolle spielt [57]. Ziel ist es dabei, die  $\gamma'$ -Ausscheidungen mit den Würfelkanten regelmäßig entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen in der  $\gamma$ -Matrix auszuscheiden. Diese Morphologie ist erforderlich, damit gerichtete Vergrößerung auftreten kann.

#### **Spannungsverteilung im System $\gamma/\gamma'$**

Die leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten von  $\gamma$ -Matrix und  $\gamma'$ -Ausscheidungen führen zu Kohärenzspannungen an ihren Grenzflächen. Diese liegen bereits im

unverformten Zustand vor. Im Falle negativer Fehlpassung, die bei technisch gebräuchlichen Superlegierungen eingestellt wird, steht die  $\gamma'$ -Phase unter allseitiger Zugspannung. Daraus resultiert dementsprechend eine Druckspannung in der Matrix (siehe Abb. 3.2). Eine Kontrolle der Spannungen ist der entscheidende Faktor bei der Legierungsentwicklung. Wird sie niedrig eingestellt, bleiben die Ausscheidungen auch bei hohen Volumenanteilen ungeordnet und liegen in unregelmäßigen Formen vor. Die Ausrichtung entlang der  $\langle 100 \rangle$  Orientierung erfolgt aufgrund der Anisotropie des E-Moduls von  $\gamma'$ . Die Würfel richten sich so aus, dass die Richtung des niedrigsten E-Moduls die Spannungen aufnimmt und so die Verzerrungsenergie minimiert wird [60]. Neben der geometrischen Bedeutung der würfelförmigen Morphologie für die Ausbildung gerichteter Vergrößerung wird auch den Kohärenzspannungen eine große Bedeutung zugewiesen. Wie später (siehe 3.2) näher ausgeführt wird, ist eine gewisse Verspannung der Grenzflächen nötig, damit die Vergrößerung der  $\gamma'$ -Ausscheidungen anisotrop erfolgt [57, 94].

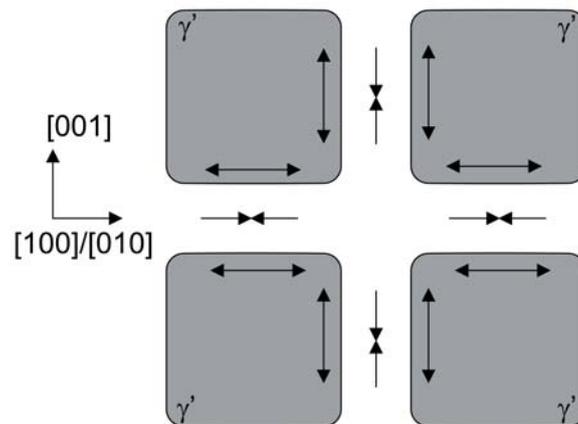


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Spannungsverhältnisse im System  $\gamma/\gamma'$ .

### 3.1.2 Stabilisierung der Korngrenzen

Die Korngrenzen stellen bei hohen Temperaturen eine besondere Schwachstelle dar. Der Großteil der Kriechverformung tritt an den Korngrenzen als Korngrenzengleiten auf, wenn keine Maßnahmen zu ihrer Verstärkung getroffen werden. Diese müssen bei der Legierungsentwicklung bzw. bei der späteren Wärmebehandlung ergriffen werden. Zur Verfügung stehen das Zulegieren

korngrenzenstabilisierender Elemente, die Ausscheidung von Karbiden oder spezielle Wärmebehandlungszyklen.

#### Karbide

Eine gängige Methode, die bei den meisten technisch gebräuchlichen polykristallinen Legierungen eingesetzt wird, ist die Ausscheidung von Karbiden auf den Korngrenzen (siehe Abb. 3.3). Es handelt sich um die sogenannten  $M_{23}C_6$  Karbide. Sie entstehen als sekundäre Karbide bei der Umwandlung der thermodynamisch nicht stabilen primären MC-Karbide nach der Reaktion:



Die Ausscheidung erfolgt bevorzugt auf den Korngrenzen. Liegen sie ver-

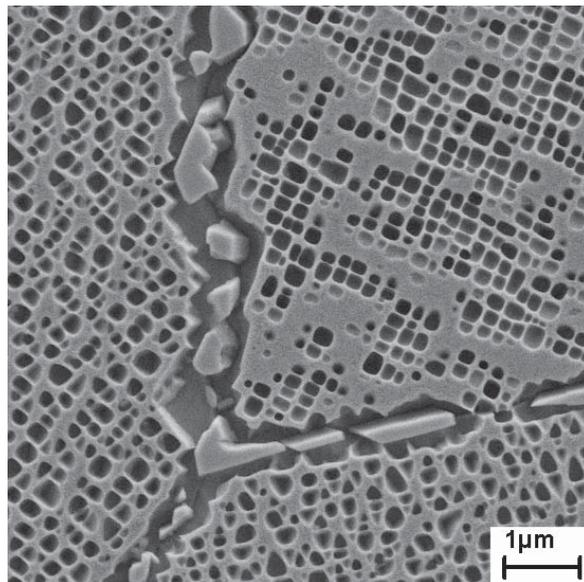


Abbildung 3.3: MC-Karbide auf den Korngrenzen in Nimonic 115 nach vollständiger Wärmebehandlung.

einzelt und globular vor, sind sie wirksam gegen Korngrenzengleiten. Ihre Anwesenheit führt zu einer mechanischen Stabilisierung, da die so verzahnten Korngrenzen wesentlich später beginnen zu gleiten. Sie sind stets von einem  $\gamma'$ -Saum umgeben, der seinerseits ebenfalls zu einer Erhöhung der Kriechbeständigkeit beiträgt. Dies ist durch den Überschuss der  $\gamma'$ -Bildner Ti und Ta begründet, welche bei der Auflösung der MC-Karbide frei werden. Die

verstärkte Aufnahme des  $\gamma$ -Stabilisators Cr bei der Bildung der  $M_{23}C_6$  Karbide führt ebenfalls zu einer einphasigen  $\gamma'$ -Struktur in ihrer Umgebung [12]. Für die Herstellung nanoporöser Membranen sind die  $\gamma'$ -Säume jedoch unerwünscht, wie in Kapitel 4 ausführlich erläutert wird.

#### Korngrenzenwirksame Elemente

In geringen Mengen zugegeben, tragen die Legierungselemente Bor (Gehalte bis 0,03%) und Zirkon (Gehalte bis 0,15%) zur Stabilisierung der Korngrenzen bei. Sie erhöhen die Korngrenzenkohäsion und verringern so ebenfalls das Korngrenzengleiten. Zirkon verhindert weiterhin die Bildung von Karbidfilmen, welche sich negativ auf die Beständigkeit der Korngrenzen auswirken.

Beide Elemente reichern sich an den Korngrenzen an. Zirkon liegt mit einem Atomradius von  $r_a=1,603 \text{ \AA}$  deutlich über dem von Nickel ( $r_a=1,246 \text{ \AA}$ ), wohingegen der Atomradius von Bor mit  $r_a=0,9 \text{ \AA}$  deutlich kleiner ist. Im Zusammenspiel füllen sie die für Korngrenzen typischen Fehlstellen auf und führen so zu einem geschlosseneren Aufbau. Platzwechselfvorgänge und somit auch das Korngrenzengleiten werden dadurch erschwert [86].

#### Verzahnung der Korngrenzen

Eine geeignete Temperaturführung im Anschluss an die Lösungsglühung ermöglicht es, verzahnte Korngrenzen zu erhalten. Diese Veränderung der Mikrostruktur führt ebenfalls zu vermindertem Abgleiten der Korngrenzen. Der Wirkmechanismus ähnelt dem der Karbide, allerdings ist die thermische Stabilität der Verfestigung etwas geringer. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann erfolgreich auf diese Methode zurückgegriffen werden (siehe Abschnitt 4.1.1).

Durch langsame Abkühlung aus dem Einphasenfeld in das  $\gamma/\gamma'$  Zweiphasenfeld entstehen erste  $\gamma'$ -Ausscheidungen bevorzugt in der Nähe von Korngrenzen. Das lokal bereits verzerrte Gitter der Matrix in der Umgebung der Korngrenzen erleichtert die Ausscheidung, da die Kohärenzspannungen hier geringer sind. Im Verlauf der weiteren Wärmebehandlung bewegen sich die sphärischen  $\gamma'$ -Partikel weiter auf die Korngrenze zu. Ziel ist die Minimierung der Kohärenzspannungen. Durch die Bewegung der Ausscheidungen werden auch die Korngrenzen verschoben und es kommt zur Ausbildung der verzahnten Korngrenzen [41, 17, 56]. Mit sinkender Abkühlgeschwindigkeit kann eine deutlichere Ausprägung des Effekts beobachtet werden. Da jedoch im weiteren Verlauf eine geordnete Ausscheidungsstruktur mit kubischem  $\gamma'$  angestrebt wird, muss ein Kompromiss zwischen optimal verstärkten Korngrenzen und regelmäßiger Ausscheidungsstruktur im Korninneren eingegan-

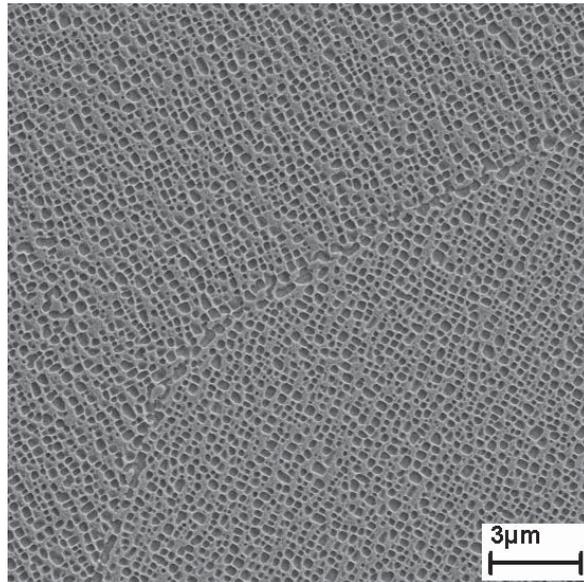


Abbildung 3.4: Verzahnung durch vergrößerte  $\gamma'$ -Ausscheidungen an den Korngrenzen in Legierung 115 NCV.

gen werden. Wird die Abkühlung zu langsam durchgeführt, kommt es auch im Inneren der Körner zu Ausscheidung und Vergrößerung von  $\gamma'$ , das dann im weiteren Verlauf stark vergrößert. Für die vorliegenden Legierungssysteme hat sich eine Temperaturdifferenz von  $\Delta t=50$  K und eine Abkühlrate von  $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  bewährt. Die Mikrostruktur eines Korngrenzenbereiches, der durch eine entsprechende Wärmebehandlung von Legierung 115 NCV (Zusammensetzung siehe Tab. 4.1) eingestellt wurde, ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

## 3.2 Gerichtete Vergrößerung

Die Herstellung nanoporöser Membranen wird durch die gerichtete Vergrößerung der  $\gamma'$ -Ausscheidungen in Nickelbasis-Legierungen ermöglicht. Als Anpassung an erhöhte Temperaturen und angreifende Lasten beginnen die Ausscheidungen zu vergrößern und zusammenzuwachsen. Es bildet sich ein interpenetrierendes Netzwerk von  $\gamma$  und  $\gamma'$  aus. Dieser Prozess wird auch als Floßbildung bezeichnet. Voraussetzung für das Zusammenwachsen der Teilchen ist ein ausreichend hoher  $\gamma'$ -Volumenanteil. Damit die Vergrößerung gerichtet erfolgen kann, wird entweder eine überlagerte äußere Spannung oder eine erhöhte innere Spannung benötigt. Innere Spannungen können zum Beispiel durch eine plastische Vorverformung des Materials erzielt werden. Dieses

Phänomen wird für die Herstellung der Membranen im Walzprozess genutzt und in Abschnitt 3.2.2 genauer beschrieben.

In der Literatur werden unterschiedliche Möglichkeiten vorgestellt, Nickelbasis-Legierungen gerichtet zu vergrößern. Am bekanntesten ist sicherlich die Vergrößerung unter Belastung, welche eintritt, wenn hohe Temperaturen und Zugbeanspruchung überlagert werden. Für die Herstellung der ersten polykristallinen Membranen wurden Kriechversuche genutzt, um eine Floßstruktur einzustellen. Für die weiteren Untersuchungen und die Entwicklung einer Walzroute wurde die Einstellung gerichteter Vergrößerung nach einer Vorverformung betrachtet. Hierbei werden Verformung und Hochtemperaturauslagerung getrennt.

### 3.2.1 Vergrößerung unter Beanspruchung

Bei der thermomechanischen Verformung beruht das gerichtete Zusammenwachsen der  $\gamma'$ -Phase auf einem Austausch  $\gamma'$ - bzw.  $\gamma$ -bildender Elemente. Die Ausrichtung wird durch anisotrope Versetzungskonfigurationen hervorgerufen, die sich infolge der aufgeprägten äußeren Spannung einstellen. Am effektivsten geschieht dies, wenn die Plastifizierung ausschließlich in den Matrixkanälen stattfindet. Damit die für die Umlagerung der Ausscheidungen benötigten Diffusionsprozesse ablaufen können, müssen erhöhte Temperaturen vorliegen. Last und Temperatur müssen so gewählt werden, dass das Schneiden der  $\gamma'$ -Ausscheidungen energetisch noch nicht sinnvoll ist und auch keine Erholungsvorgänge einsetzen. Generell ist dies für moderate Spannungen und hohe Temperaturen im Bereich um 1173 K gegeben.

Die wissenschaftlichen Arbeiten, die bisher zu gerichteter Vergrößerung durchgeführt wurden, beziehen sich in der Regel auf einkristalline Legierungen. Für diese lassen sich die Zusammenhänge zwischen kristallographischer Orientierung und Ausrichtung der anliegenden Spannung eindeutig definieren. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche konnten zeigen, dass auch in polykristallinen Legierungen mit statistisch verteilten Orientierungen der Körner gerichtete Vergrößerung erzeugt werden kann. Zur besseren Verdeutlichung der Zusammenhänge werden im Folgenden die Beschreibungen für Einkristalle übernommen. Weiterhin wird für die Ausführungen von einer negativen Gitterfehlpassung ausgegangen, wie sie in den meisten technisch genutzten Superlegierungen vorliegt.

Bei einachsiger Zugbelastung einer Probe in  $\langle 001 \rangle$ -Orientierung werden die Hauptgleitsysteme in  $(1\bar{1}1)[011]$  aktiviert. Eine ungehinderte Versetzungsbewegung ist aufgrund der  $\gamma'$ -Ausscheidungen nicht möglich, daher werden die Versetzungen gezwungen, sich in den  $\gamma$ -Kanälen auszubauchen, um die

Hindernisse gemäß des Orowan Mechanismus zu umgehen [68]. Das Schneiden ist aufgrund der gewählten Bedingungen nicht möglich. Die Folge ist die Ausbildung von Versetzungsringen an den  $\gamma/\gamma'$ -Grenzflächen. Aufgrund der Ausrichtung der würfelförmigen Ausscheidung entlang der  $\langle 001 \rangle$ -Richtung liegen die Matrixkanäle horizontal und vertikal zur Belastungsrichtung vor, was eine getrennte Betrachtung erfordert. Die horizontalen Kanäle sind, aufgrund der aus der Querkontraktion resultierenden Spannungskomponente, einer größeren Scherspannung ausgesetzt, daher wird eine stärkere Plastifizierung beobachtet. Die entstehenden Versetzungssegmente beeinflussen die  $\gamma/\gamma'$ -Grenzflächen dahingehend, dass die Kohärenzspannungen verringert werden [91, 64, 34]. Die vertikalen Matrixkanäle weisen Versetzungen mit einem Schrauben- bzw. Mischcharakter auf, die keinen signifikanten Einfluss auf die Grenzflächen haben, somit bleiben die Kohärenzspannungen erhalten [61, 47, 11]. Die resultierende Anisotropie der Gitterfehlpassung und der daraus resultierende Unterschied der Spannungszustände führt zu einer Triebkraft zur Diffusion. Die Diffusionsströme differieren hierbei für die verschiedenen Legierungselemente aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale. Es zeigt sich, dass die  $\gamma'$ -bildenden Elemente von Bereichen geringer Kohärenzspannungen in den horizontalen Kanälen zu den höheren Kohärenzspannungen in den vertikalen Kanälen diffundieren. Die matrixbildenden Elemente diffundieren bevorzugt entgegen dieser Richtung [11, 47]. Dieser Zusammenhang führt dann zu gerichteter Vergrößerung, wobei  $\gamma'$  folglich horizontal, also normal zur anliegenden Spannung, vergrößert. Die Vorgänge sind in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Es wird deutlich, dass neben der anliegenden Zugspannung auch die Kohärenzspannungen zwischen  $\gamma'$ -Ausscheidungen und  $\gamma$ -Matrix ausreichend groß sein müssen, damit die gerichtete Vergrößerung eintritt. Dieser Aspekt ist entscheidend für die Legierungsentwicklung.

Die Ausbildung gerichteter Vergrößerung ist nicht nur bei angelegter Zugspannung möglich. In [7, 34] wird die Ausbildung unter Druck- und auch Scherspannungen beschrieben. Dies zeigt, dass zum einen die Einstellung gerichteter Vergrößerung in polykristallinen Systemen, trotz zum Teil ungünstiger Orientierungen, möglich ist. Und dass zum anderen auch Druckumformverfahren, wie zum Beispiel Walzen, genutzt werden können.

#### 3.2.2 Vergrößerung nach Vorverformung

Die Überlagerung hoher Temperaturen und hoher Spannungen stellt prozesstechnisch eine Herausforderung dar. Vor allem bei größeren Probenvolumina sind konstante und über die gesamte Probe identische Bedingungen nur

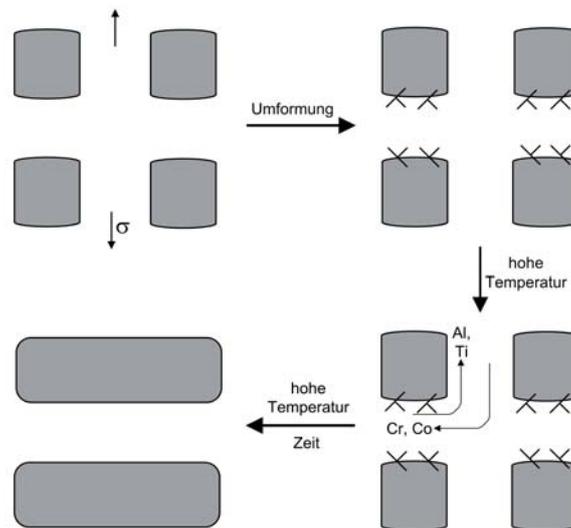


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Ablaufs der gerichteten Vergrößerung in einer Legierung mit negativer Fehlpassung.

schwer einzustellen. Vor allem für eine industrielle Umsetzung und größere Membranen ist es wünschenswert, Verformung und Auslagerung zu trennen. Dies ermöglicht zum Beispiel die Nutzung von Walzprozessen zur Einstellung der Floßstruktur. Versuche zur Trennung der Prozesse wurden in der Literatur bereits erwähnt [92]. Hier wurden Härteeindrücke in eine ausgehärtete Nickelbasis-Legierung eingebracht und diese anschließend im Ofen ausgelagert. In der plastisch verformten Zone vergrößert das Gefüge gerichtet. Die Länge der Rafts nimmt mit zunehmendem Abstand vom Eindruck ab, da auch die Versetzungsdichte abnimmt. Der Einfluss der Belastungsrichtung während der Verformung wurde in [21] detailliert beschrieben. Übertragen auf die hier gegebene Problemstellung ergibt sich die Möglichkeit, Materialien durch Zugversuche oder Walzen vorzuverformen und in einem anschließenden Auslagerungsschritt eine Vernetzung der Ausscheidungen zu erreichen. Die Versetzungsdichte kann durch die Vorverformung ausreichend erhöht werden, so dass eine Ausrichtung erfolgt. Die Ausbildung der gerichteten Vergrößerung erfolgt nach einachsiger Zug- oder Druckumformung und anschließender spannungsfreier Auslagerung analog zur erwarteten Richtung bei Kriechverformung [21].

Wie im Kriechversuch ist es entscheidend, sowohl das Ausmaß der Vorverformung, als auch die Auslagerungstemperatur korrekt auszuwählen. Damit gerichtete Vergrößerung erfolgen kann, darf der Werkstoff nur soweit verformt werden, dass sich die Versetzungen (wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben) an

den  $\gamma/\gamma'$ -Grenzflächen ausbilden. Dabei ist entscheidend, dass die Kohärenzspannungen anisotrop beeinflusst werden. Dies geht soweit, dass die Kohärenz an den Grenzflächen der Ausscheidungen aufgrund der Verformung teilweise verloren gehen kann [21, 46].

Während der folgenden Auslagerung ist das System bestrebt, die gespeicherte Verformungsenergie durch Eliminierung der stark verspannten Matrixkanäle auszugleichen. Dabei erfolgt die gerichtete Diffusion von  $\gamma'$ -Bildnern in den Kanälen nach dem in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Prinzip. Die Vorgänge des Prozesses sind in Abbildung 3.5 noch einmal schematisch dargestellt.

## 3.3 Thermodynamische Simulationen

Thermodynamische Simulationen sind ein wichtiges Hilfsmittel für die Legierungsentwicklung. Vor allem bei der Untersuchung komplexer Legierungssysteme reichen die Informationen der in der Literatur verfügbaren binären und ternären Phasendiagramme [53, 70] in der Regel nicht mehr aus. Es muss daher auf thermodynamische Berechnungen zurückgegriffen werden. Diese ermöglichen die Berechnung von Phasen- und Eigenschaftsdiagrammen. Für Systeme höherer Ordnungen können durch Schnitte bei bestimmten Temperaturen oder Zusammensetzungen übersichtliche zweidimensionale Darstellungen erreicht werden. Die Ausgabe der Zusammensetzung von Gleichgewichtsphasen sowie ihre Umwandlungstemperaturen ist ebenfalls möglich. Alle Berechnungen basieren auf der Calphad Methode [2, 83, 49, 1].

### 3.3.1 Thermo-Calc

Zur thermodynamischen Simulation der Eigenschaften der entwickelten Legierungen wurde die Software Thermo-Calc genutzt [36, 67]. In Kombination mit geeigneten Datenbanken, in denen die thermodynamischen Daten verschiedener Systeme hinterlegt sind, können thermodynamische Größen in Abhängigkeit der Zustandsvariablen berechnet werden. Die computerunterstützte Berechnung von Phasendiagrammen greift auf die Calphad Methode zurück. Durch die Extrapolation höherer Systeme aus den binären und ternären Daten in Kombination mit Nutzung der Kenntnis kinetischer Vorgänge können auch komplexe Systeme analysiert werden. Hierzu werden thermodynamische Prinzipien mit mathematischen Konzepten verbunden, die eine sehr genaue Berechnung ermöglichen [82].

Die Vielfalt der Eingabemöglichkeiten und die Möglichkeiten, die Rahmenbedingungen für die Simulationen frei einzustellen, erfordert eine detaillierte Kenntnis der Berechnungsmodalitäten. Nur so ist es möglich, das Potential

voll zu nutzen und Fehler zu vermeiden bzw. problematische Berechnungen zu identifizieren. Daher wird im Folgenden ein Einblick in die theoretischen Berechnungsgrundlagen gegeben.

### Grundlagen der Berechnung

Die Berechnung der thermodynamisch stabilen Phasen eines Systems erfolgt über die Betrachtung der freien Enthalpie. Die Betrachtung wird bei konstanter Temperatur  $T$ , konstantem Druck  $p$  und konstanter Anzahl von Komponenten  $N_i$  vorgenommen. Der vollständige Wert für die freie Enthalpie  $G$  des Systems wird ermittelt, indem die freien Enthalpien aller Phasen, multipliziert mit ihren jeweiligen Anteilen  $m^\alpha$ , aufsummiert werden:

$$G = \sum_{\alpha} m^{\alpha} \cdot G_m^{\alpha}. \quad (3.3)$$

Der Laufindex  $\alpha$  steht hierbei für die einzelnen Phasen.

Die freie Enthalpie der Einzelphasen wird als Funktion von  $T$ ,  $p$  und Stoffmengenanteil  $x_i^\alpha$  angegeben. Phasenanteile  $m^\alpha$  und Stoffmengenanteile  $x_i^\alpha$  sind aufgrund der Massenerhaltung in einem geschlossenen System zwangsläufig miteinander verknüpft. Dies führt zu dem Zusammenhang:

$$x_i = \sum_{\alpha} m^{\alpha} \cdot x_i^{\alpha}. \quad (3.4)$$

Die Kombination dieser Zusammenhänge ergibt die Bedingung für das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts, wie sie zur Berechnung der Gleichgewichtsphasen herangezogen wird:

$$\min(G) = \min\left(\sum_{\alpha} m^{\alpha} \cdot G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha})\right). \quad (3.5)$$

In dieser Gleichung werden alle Phasen  $\alpha$  berücksichtigt, wobei  $G_m^{\alpha}$  die molare freie Enthalpie und  $x_i^{\alpha}$  den Molenbruch der jeweiligen Phase bezeichnen.

Damit die oben eingeführten Gleichungen genutzt werden können muss die freie Enthalpie der Einzelphasen bekannt sein. Für eine beliebige Phase, im Folgenden  $\Theta$  genannt, berechnet sie sich als:

$$G_m^{\Theta} = {}^{\text{srf}}G_m^{\Theta} + {}^{\text{phys}}G_m^{\Theta} + {}^{\text{E}}G_m^{\Theta} - T^{\text{cnf}}S_m^{\Theta}. \quad (3.6)$$

Hierbei findet eine Aufteilung in Einzelanteile statt, die separat betrachtet werden und in Summe die gesamte freie Enthalpie der Phase ergeben. Die freie Enthalpie der reinen Phase wird mit  ${}^{\text{srf}}G_m^\ominus$  bezeichnet. Der Index srf steht hierbei für „surface of reference“. Sie repräsentiert den unbeeinflussten Zustand der Bestandteile, die noch nicht miteinander reagiert haben. Einwirkende physikalische Phänomene (wie z.B. magnetische Umwandlungen), die die thermodynamischen Eigenschaften beeinflussen, werden durch  ${}^{\text{phys}}G_m^\ominus$  berücksichtigt. Die Konfigurationsentropie wird durch  ${}^{\text{cnf}}S_m^\ominus$  in die Gleichung eingebracht, sie berücksichtigt den Beitrag der möglichen Atomanordnungen auf die freie Enthalpie.  ${}^E G_m^\ominus$  steht für die überschüssige freie Enthalpie der Phase, sie gibt die Triebkraft des Systems an, den Gleichgewichtszustand anzustreben, falls dieser noch nicht erreicht wurde [2, 83, 49, 81].

Die Grundlage sämtlicher Berechnungen und maßgeblich für die Qualität der Ergebnisse sind die thermodynamischen Eingangsdaten. Sie werden von der Software aus Datenbanken bezogen, die in das System implementiert sind. Es gibt für unterschiedliche Legierungssysteme jeweils speziell angepasste Datenbanken.

#### Datenbank

Als benötigte Eingabegrößen für die Berechnung werden die freien Enthalpien der beteiligten Legierungselemente und die Wechselwirkungsenergien zwischen den Atomsorten benötigt. Hierbei wird in der Regel auf experimentelle Ergebnisse zurückgegriffen. Dies können zum Beispiel thermische Analysen von Schmelz- oder Phasenumwandlungsenergien sein. Die gemessenen Werte werden genutzt, um in der Datenbank eine Funktion in Abhängigkeit der Temperatur zu hinterlegen, so dass eine Extrapolation auch zu Werten außerhalb des gemessenen Bereichs möglich ist [5].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurde die Datenbank TTNi7 der Firma Thermotech Ltd. benutzt. Diese ist speziell für die Berechnung von Nickelbasis-Legierungen ausgelegt. Für die Berechnung sind 22 Elemente (Ni, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Mo, Nb, Re, Ru, Si, Ta, Ti, V, W, Zr, B, C, N und O) und 44 Phasen in der Datenbank hinterlegt. Für die im Folgenden präsentierten Berechnungen waren lediglich die Phasen  $\gamma$ ,  $\gamma'$ , sowie die Sprödphase  $\sigma$  von Interesse. Die Datenbank wurde für eine Vielzahl von Legierungssystemen validiert [82].

## 3.4 Walzverformung polykristalliner Legierungen

Die Betrachtung gerichteter Vergrößerung erfolgt in der Literatur an Proben, bei denen sowohl die kristallographische Orientierung als auch die Belastung klar definiert und gezielt zueinander ausgerichtet sind. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Zusammenhänge ist dies nicht so eindeutig möglich. Das polykristalline Material weist statistisch verteilte Kornorientierungen auf. Weiterhin ist die durch das Walzen aufgeprägte Belastung nicht einachsig. Das durch die Reduzierung der Dicke verdrängte Volumen fließt hauptsächlich in Längsrichtung, wobei ein Teil allerdings auch in die Breite fließt.

Im Folgenden werden die Verformungszustände und weitere wichtige Einflussgrößen des Walzprozesses erläutert. Dies soll die Abläufe im Werkstoff während der Umformung verdeutlichen und die Analyse der eingestellten Mikrostruktur erleichtern. Abschließend wird auch auf die Rekristallisation eingegangen, da diese ein Konkurrenzvorgang zur gerichteten Vergrößerung ist, der vermieden werden muss. Die Kenntnis der theoretischen Zusammenhänge ist für die Auswahl geeigneter Walzparameter von großer Bedeutung.

### 3.4.1 Parameter des Walzprozesses

Walzen zählt generell zu den Druckumformverfahren. Durch das Einführen des Walzgutes in den Walzspalt zwischen den sogenannten Arbeitswalzen wird eine bleibende Formänderung des Walzgutes erreicht. Damit dies eintritt, muss der Werkstoff über seine Fließfestigkeit hinaus belastet werden. Die Gesamtformänderung während des Walzens setzt sich immer aus einem elastischen und einem plastischen Anteil zusammen. Im Allgemeinen ist die gewünschte plastische Formänderung in einem Walzprozess jedoch so groß, dass bei der theoretischen Betrachtung der elastische Anteil vernachlässigt werden kann. Formänderungen, die nicht mehr mit einer konstanten Bezugsgröße berechnet werden können, lassen sich am besten durch den Umformgrad  $\varphi$  beschreiben. Dieser wird berechnet als:

$$\varphi = \ln \frac{h_1}{h_0} \quad [28]. \quad (3.7)$$

Wobei mit  $h_0$  die Ausgangshöhe des Materials und mit  $h_1$  die Endhöhe nach dem Umformvorgang benannt wird. Neben der Höhe kann  $\varphi$  auch für die weiteren Richtungen der Umformung berechnet werden. Speziell bei der Walzverformung ist die Nutzung des Umformgrades sinnvoll, da er auch für dreiaxiale Formänderungszustände definiert ist. Dies ermöglicht den Vergleich

verschiedener Umformvorgänge, ohne die exakten Dehnungen in alle Richtungen zu betrachten. Weiterhin können mithilfe des Umformgrades auch negative und positive Formänderungen verglichen werden. Der Umformgrad gilt lediglich bei homogener Verformung des Materials, jedoch wird die Beziehung in der Praxis auch bei inhomogener Formänderung mit unbekannter realer Formänderungsverteilung genutzt. Bei kleinen Formänderungen ist die Genauigkeit der Angabe zufriedenstellend für die Beschreibung technologischer Zusammenhänge und den Vergleich von Umformprozessen [40].

Über die Volumenkonstanz lassen sich die Umformgrade aller Raumrichtungen miteinander verknüpfen. Aus dem Zusammenhang:

$$V = h_0 b_0 l_0 = h_1 b_1 l_1 \quad (3.8)$$

folgt:

$$\frac{h_0 b_0 l_0}{h_1 b_1 l_1} = 1. \quad (3.9)$$

Durch logarithmieren ergibt sich der Zusammenhang für die Umformgrade:

$$\ln \frac{h_1}{h_0} + \ln \frac{b_1}{b_0} + \ln \frac{l_1}{l_0} = \varphi_h + \varphi_b + \varphi_l = 1. \quad (3.10)$$

### 3.4.2 Vorgänge im Walzspalt

Die Kontaktflächen von Walzen und Walzgut bilden den Walzspalt. In diesem Bereich tritt die plastische Verformung durch Fließen des Werkstoffs, wie oben erläutert, auf. Neben der Dickenabnahme sind die daraus resultierende Längung und Breitung des Materials von Bedeutung. Daher sollen im Folgenden die geometrischen Zusammenhänge des Walzprozesses erläutert werden. Wichtig sind neben der bereits erwähnten Einlaufdicke  $h_0$  und der Auslaufdicke  $h_1$  die korrespondierenden Breiten des Walzgutes  $b_x$  und die Querschnittsflächen  $A_x$ . In Abbildung 3.6 sind Walzgut und Arbeitswalzen skizziert. Die wichtigsten Größen sind Durchmesser  $d$  bzw. Radius  $r$  der Arbeitswalzen sowie ihre Umfangsgeschwindigkeit  $v_u$ . Aus den geometrischen Zusammenhängen werden verschiedene Maßzahlen berechnet, die im Folgenden benötigt werden. Die Dickenabnahme  $\Delta h$  ist definiert als:

$$\Delta h = h_0 - h_1 = 2r(1 - \cos\alpha). \quad (3.11)$$

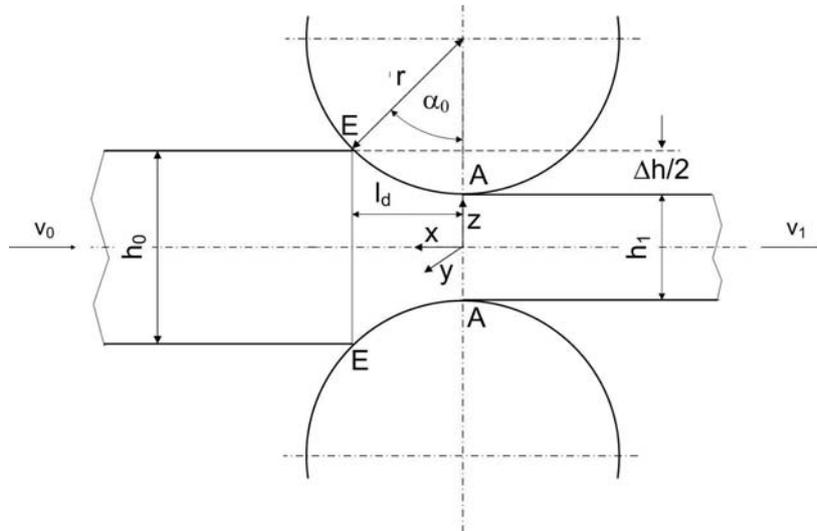


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Walzspalts und der wichtigen Kenngrößen

Die gedrückte Länge  $l_d$  ergibt sich nach:

$$l_d = \sqrt{r \cdot \Delta h - \frac{\Delta h^2}{4}}. \quad (3.12)$$

Sie beschreibt die Länge in Walzrichtung, auf der sich das Walzgut im Einflussbereich der Walzen befindet und umgeformt wird.

Wichtige Winkel sind der Walzwinkel  $\alpha_0$  und die Winkelkoordinate  $\alpha$ .  $\alpha_0$  beschreibt den Winkel zwischen dem Einlauf des Walzgutes E, an dem die Umformung eines Volumenelements beginnt, und dem Auslauf A, an dem die Umformung abgeschlossen ist. Die Winkelkoordinate dient der Beschreibung einzelner Stellen während des Umformens. Sie liegt immer zwischen 0 und  $\alpha_0$ .

Die Formänderung des Walzgutes in die Raumrichtungen wird über Breiungsgrad  $\beta$ , Stauchgrad  $\gamma$  und Streckgrad  $\lambda$  beschrieben. Diese werden wie folgt berechnet:

$$\gamma = h_1/h_0, \quad (3.13)$$

$$\beta = b_1/b_0, \quad (3.14)$$

$$\lambda = l_1/l_0. \quad (3.15)$$

Aufgrund der Volumenkonstanz muss immer gelten:

$$\gamma \cdot \lambda \cdot \beta = 1. \quad (3.16)$$

Während des Umformvorgangs wird das Walzgut von den Walzen weitertransportiert, dies geschieht aufgrund der Reibung zwischen Walzen und Werkstoff. Damit das Walzgut eingezogen wird, muss die Greifbedingung erfüllt sein:

$$\mu \cdot F_N \cdot \cos\alpha_0 \geq F_N \cdot \sin\alpha_0. \quad (3.17)$$

Sie ist erfüllt, wenn die Reibungskraftkomponente in Walzrichtung mindestens so groß ist wie die für die Rückstoßung des Walzgutes verantwortliche Normalkraftkomponente.

Der Transport durch die Walzen ist gewährleistet, wenn die Durchziehbedingung erfüllt wird:

$$\mu \geq \frac{\alpha_0}{2} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta h}{r}}. \quad (3.18)$$

Daraus folgt für die maximal mögliche Dickenabnahme pro Walzstich:

$$\Delta h_{\max} = 4\mu^2 \cdot r. \quad (3.19)$$

Es ist zu beachten, dass die Reibungszahlen im Eingriff und während des Walzens in der Regel unterschiedlich sind, so dass immer beide Bedingungen überprüft werden müssen.

Aufgrund der Verformung im Walzspalt ändert sich die Geschwindigkeit des Walzgutes während des Prozesses. Im Einlaufbereich eilt das Band der Walzengeschwindigkeit nach. Beim Durchlauf erhöht sich die Geschwindigkeit. Nur an der sogenannten Fließscheide sind die Geschwindigkeit des Walzgutes und die Umfangsgeschwindigkeit gleich groß. In der Auslaufzone wird das Walzgut weiter beschleunigt und eilt der Walzengeschwindigkeit voraus. Die Beschleunigung des Werkstoffs erfolgt im Bereich der gedrückten Länge  $l_d$  (siehe Gleichung 3.12). Das Kräftegleichgewicht im Walzspalt kann durch

Tabelle 3.1: Vergleich empirischer Breitungsgleichungen [40].

Bezeichnung	Formel	Exponent
Hill	$b_1 = b_0 \cdot (h_0/h_1)^W$	$W = 0,5 \cdot 10^{-(b_0/2l_d)}$
Wustawoski	$b_1 = b_0 \cdot (h_0/h_1)^W$	$W = 1 \cdot 10^{-1,27(b_0/h_0)(h_0/2r)^{0,56}}$
Sander	$b_1 = b_0 \cdot (h_0/h_1)^W$	$W = 1 \cdot 10^{-0,76(b_0/h_0)^{0,39}(b_0/l_d)^{0,12}(b_0/r)^{0,59}}$

Brems- bzw. Haspelzüge beeinflusst werden. Hierdurch können die Geschwindigkeiten im Walzspalt gesteuert werden.

Die Dickenabnahme des Werkstücks während des Walzprozesses ist gesteuert durch die Zustellung und die Rückfederung des Werkstoffs. Sie stellt in der Regel die Eingangsgröße des Walzprozesses da. Da kein ebener Verformungszustand vorliegt, muss, wie bereits beschrieben, von einer Längung und Breitung des Walzguts ausgegangen werden. Zur Auslegung des Prozesses ist es daher von Bedeutung, die jeweiligen Anteile abschätzen zu können.

Zur Berechnung der Breitung liegen in der Literatur diverse empirische Formeln vor, drei gängige Ansätze sind in Tabelle 3.1 aufgetragen. Berücksichtigt wurden hier relativ komplexe Gleichungen, die bereits eine Vielzahl der möglichen Einflussfaktoren berücksichtigen.

Diesen Berechnungsansätzen ist gemein, dass sie den Einfluss des Verhältnisses von Ausgangshöhe zu Ausgangsbreite bzw. Ausgangslänge auf die Breitung berücksichtigen. Anschaulich wird dieser Zusammenhang bei Betrachtung der Reibung und der aus ihr resultierenden Behinderung des Fließens im Bereich des Kontakts zwischen Walzgut und Walzen. Der Werkstoff fließt in diesem Fall bevorzugt in Richtung des geringsten Widerstands, also in Richtung der kleinsten Abmessung ( $l_d$ ,  $b$ ) [44].

Zu einer Erhöhung der Breitung führen ein zunehmender Walzendurchmesser und eine Steigerung der bezogenen Dickenabnahme, also eine erhöhte Zustellung. Die Erhöhung der Walztemperatur führt dagegen zu einer Reduzierung. Der Grund hierfür ist, dass das Fließen erleichtert wird und somit der Großteil des Materialvolumens in die Richtung des geringen Widerstandes fließt. Auch eine höhere Walzgeschwindigkeit führt zu verringerter Breitung.

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge ist eine genaue Berechnung der Breitung nur durch numerische Berechnungsverfahren möglich. Mit diesen Verfahren können unter entsprechenden Voraussetzungen auch Breitungprofile berechnet werden. Die Breitung verläuft ungleichmäßig, da die Verformung über die Walzgutdicke nicht konstant verläuft.

Bei bekannter Zustellung und Dickenabnahme kann über diese Formeln die Breitung und somit auch die Längung abgeschätzt werden. Dies ermöglicht die Verformungen in die einzelnen Richtungen bei der Auswertung der Walzexperimente zu berücksichtigen.

#### 3.4.3 Einfluss des Werkstoffs

Die Formänderungsfestigkeit eines Werkstoffes, also sein Widerstand gegen plastische Verformung, wird durch die Fließspannung angegeben. Ihre Größe wird von vier Parametern beeinflusst. Diese sind die Formänderungsgeschwindigkeit  $\dot{\varphi}$ , der Umformgrad  $\varphi$ , der Werkstoffzustand und die Walztemperatur. Im Rahmen dieser Arbeit werden die letzten beiden Parameter besonders intensiv betrachtet, daher sollen diese detaillierter erläutert werden.

Der Werkstoffzustand liegt primär in der Legierungszusammensetzung begründet. Diese entscheidet über die Grundfestigkeit der Matrix durch mischkristallverfestigende Elemente (vgl. Abschnitt 4.2.2). Weiterhin bestimmt die chemische Zusammensetzung der Legierung die Möglichkeit der Ausbildung verfestigender Phasen. Der tatsächliche Gefügebau kann je nach Wärmebehandlung variieren, er hat einen großen Einfluss auf die Umformbarkeit. Die Herstellungsgeschichte des Werkstoffes entscheidet ebenfalls über den Fließwiderstand. Eine bereits erfolgte Kaltverformung hat zum Beispiel deutliche Auswirkungen.

Die Temperatur, bei der der Werkstoff umgeformt wird, hat als wichtigster prozesstechnischer Parameter große Auswirkungen. Bei metallischen Werkstoffen sinkt der Fließwiderstand mit steigender Temperatur, was, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, für die Umformung von hochfesten Werkstoffen ausgenutzt wird. Erfolgt das Walzen jedoch unterhalb der Rekristallisationstemperatur, tritt mit steigender Umformung weiterhin eine Zunahme der Festigkeit auf. Bei einer Umformung oberhalb der Rekristallisationstemperatur kann eine vorwiegende Entfestigung bei der Verformung erreicht werden. Durch zwischenzeitliches Auslagern des Walzgutes bei erhöhten Temperaturen kann eine Erholung erreicht werden, die die eingebrachte Verfestigung wieder rückgängig macht (siehe Abschnitt 3.4.4) [44].

#### 3.4.4 Rekristallisation und Erholung

Die im Werkstoff nach einer Umformung gespeicherte Energie kann bei einer anschließenden Wärmebehandlung zu einer Gefügebildung führen. Dieser Vorgang wird Rekristallisation genannt. Da hierbei die im Walzprozess eingebrachten Spannungen abgebaut werden und eine lamellare  $\gamma/\gamma'$ -

Mikrostruktur entsteht, ist sie als Konkurrenzvorgang zur gerichteten Vergrößerung zu betrachten.

Damit sie eintreten kann, müssen eine kritische Verformung und eine minimale Temperatur überschritten werden. Der Zusammenhang zwischen Verformung und Temperatur ist gegenläufig. So genügt bei sehr großer Verformung eine niedrigere Temperatur für das Einsetzen der Rekristallisation. Allerdings muss eine werkstoffabhängige Mindestversetzungsdichte eingebracht worden sein. Eine Verlängerung der Glühzeit führt zu einer Verringerung der kritischen Temperatur für den Beginn der Rekristallisation. Die Veränderung der Mikrostruktur tritt an der fortschreitenden Rekristallisationsfront ein. Aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen müssen sich die am Gitter des Korns ausgerichteten Teilchen umorientieren. Die Würfelform geht hierbei verloren und es entstehen die typischen verzernten Strukturen. Eine erhöhte Löslichkeit der Matrix für  $\gamma'$ -bildende Elemente sowie die schnelle Diffusion bei der Rekristallisation begünstigen den Prozess der Umlösung, so dass sehr grobe  $\gamma'$ -Strukturen entstehen [69].

Für den Prozess der gerichteten Vergrößerung werden hohe Auslagerungstemperaturen und lange Haltezeiten benötigt. Dies ist notwendig, damit die erforderlichen Diffusionsprozesse ablaufen können. Daher muss im Walzprozess mit sehr kleinen Umformgraden gearbeitet werden, um Rekristallisation zu vermeiden.

Die Erholung des Werkstoffes während der Glühung führt dazu, dass ein erneuter Walzschrift durchgeföhrt werden kann, ohne dass Rekristallisation eintritt. Die Verringerung der Verformungsverfestigung beruht auf thermisch aktivierter Auslöschung von Versetzungen mit entgegengesetzten Vorzeichen. Bei erhöhten Temperaturen können an Hindernissen fixierte Stufenversetzungen diese durch Klettern überwinden. Weiterhin föhren die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Diffusionsvorgänge ebenfalls zu einem Abbau der eingebrachten Spannungen. Erholungsvorgänge treten in vielen Fällen, bereits vor einsetzender Rekristallisation, dynamisch auf. Das bedeutet, dass schon während des Walzvorgangs der Abbau der Versetzungsdichte beginnt. Dies liegt darin begründet, dass für das Klettern der Versetzungen Leerstellen benötigt werden, die hauptsächlich während der Umformung laufend erzeugt werden. Daraus folgt, dass die Walztemperatur nicht zu hoch gewählt werden darf, da ansonsten eine zu starke dynamische Erholung auftritt. Diese würde den Aufbau der für die gerichtete Vergrößerung benötigten Versetzungskonfigurationen an den Phasengrenzen unterbinden. Die Umformtemperatur sollte daher so niedrig wie möglich gewählt werden. Für die anschließende Auslagerung kann dann eine höhere Temperatur, in der Regel etwa die Temperatur der Ausscheidungswärmebehandlung, gewählt werden.

### 3.5 Phasenextraktion

Der abschließende Schritt der Membranherstellung hat das Entfernen einer der beiden Phasen zum Ziel. Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten dies zu erreichen. Zum einen kann man auf chemische Ätzmittel, wie sie auch zur metallographischen Analyse der Mikrostruktur eingesetzt werden, zurückgreifen. Zum anderen stehen elektrochemische Extraktionsverfahren zur Verfügung. Abhängig von Parametern und Ätzmittel können beide Phasen selektiv entfernt werden. Im Folgenden soll ein Einblick in die Funktionsweisen beider Verfahren gegeben werden.

#### 3.5.1 Chemische Phasenextraktion

Die rein chemische Extraktion erfolgt mit gängigen, aus der Literatur bekannten, Ätzmitteln [66]. Diese greifen jeweils eine Phase bevorzugt an, wobei die unterschiedliche Passivierung ausgenutzt wird. Diese Verfahren zeichnen sich durch kurze Prozesszeiten und einen geringen apparativen Aufwand aus. Es besteht aber die Gefahr, dass auch die zweite Phase aufgelöst wird. Der Fortschritt der Reaktion ist während des Extraktionsprozesses nicht zu ermitteln. Ein Abbruchkriterium kann lediglich über eine Korrelation des Ätzfortschritts mit der Zeit definiert werden.

#### Ätzmittel

Im Rahmen der metallographischen Analyse von Nickelbasis-Legierungen werden verschiedene Ätzmittel eingesetzt. Im Folgenden werden speziell diejenigen betrachtet, die der Untersuchung der  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur dienen. In der Regel entfernen sie lediglich die  $\gamma'$ -Ausscheidungen, während die Matrix nicht angegriffen wird. In Tabelle 3.2 sind die Zusammensetzungen von drei in dieser Arbeit betrachteten Ätzmitteln aufgelistet. Für die Analyse der Mikrostruktur werden lediglich Ätzzeiten im Bereich weniger Sekunden genutzt. Daher ist zu untersuchen, ob die Selektivität auch während der zu erwartenden Ätzzeiten von mehreren Stunden erhalten bleibt. Die Ergebnisse der entsprechenden Versuche werden in Kapitel 6 dargestellt. Die dabei verwendeten Zusammensetzungen weichen von den in der Literatur beschriebenen im Verdünnungsgrad ab. Die Verdünnung wurde gewählt, um einen zu starken Ätzangriff während langer Prozesse zu verhindern [62].

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der verwendeten chemischen Ätzmittel und die im Folgenden verwendeten Kurzbezeichnungen [66].

Name	Zusammensetzung
Molybdänsäure Ätzmittel	2 Teile H <sub>2</sub> O, 1 Teil HCl, 1 Teil HNO <sub>3</sub> , 0,5 Gew.-% MoO <sub>3</sub>
Kalling	1 Teil H <sub>2</sub> O, 1 Teil C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, 1 Teil HCl, 0,7 Gew.-% Cu <sub>2</sub> Cl
HNO <sub>3</sub> -Ätzmittel	2 Teile H <sub>2</sub> O, 1 Teil HNO <sub>3</sub>

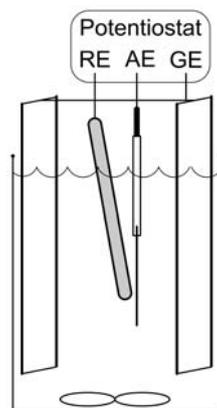


Abbildung 3.7: Aufbau der potentiostatischen Zelle. Dargestellt sind Referenzelektrode RE, Arbeitselektrode AE und die Gegenelektrode GE.

### 3.5.2 Elektrochemische Phasenextraktion

Die elektrochemische Phasenextraktion beruht auf der Elektrolyse von Metallen. Der elektrische Strom wird hierbei benötigt, um die Energie für die Auflösung des Metalls zur Verfügung zu stellen. Der experimentelle Aufbau besteht aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode, Gleichstromquelle bzw. einem Potentiostaten und einer Referenzelektrode (schematische Darstellung des Aufbaus siehe Abb. 3.7). Die Arbeitselektrode, also das zu extrahierende Material, wird als Anode geschaltet.

Bei galvanostatischer Versuchsführung wird eine konstante Stromstärke vorgegeben, die während des Versuchsverlaufs gehalten wird. Dies führt zu einer Veränderung des Potentials mit der Zeit, was die Selektivität des Prozesses stark beeinflussen kann. Aufgrund der schlechten Prozesskontrolle wird dieses Verfahren nicht für die Herstellung nanoporöser Membranen genutzt.

Die potentiostatische Versuchsführung arbeitet mit einem konstanten Potential. Dieses gewährleistet, dass bei korrekter Elektrolytwahl eine sehr gute Selektivität gegeben ist. Weiterhin lässt sich aus dem Verlauf der Stromstärke erkennen, wann die aufzulösende Phase komplett entfernt ist. Nach einem anfänglichen Anstieg der Stromstärke bis zur Auflösung der Passivschichten fällt die Stromstärke kontinuierlich, solange Auflösungsreaktionen stattfinden. Nach Abschluss der Extraktion bleibt sie annähernd konstant. Dieser Aspekt, gepaart mit der sehr guten Einstellbarkeit der Extraktionsparameter, macht das Verfahren attraktiv für die Herstellung nanoporöser Membranen [79, 59].

#### **Polarisationskurven**

Das elektrochemische Verhalten einer Legierung in einer Elektrolysezelle wird über Stromdichte-Potential-Kurven beschrieben. Aufgetragen wird in einem solchen Diagramm die Reaktion der Stromstärke auf eine kontinuierliche Veränderung des Potentials. In Abb. 3.8 ist die Polarisationskurve eines passivierenden Systems mit Kennzeichnung der einzelnen Bereiche dargestellt. Der steile Anstieg bei niedrigen Potentialen (Bereich 1) kennzeichnet die aktive anodische Metallauflösung, diese hält an, bis das lokale Maximum erreicht ist. Der folgende Bereich 2 zeichnet sich durch ein Absinken der Stromdichte bei weiterhin steigendem Potential aus, dies wird durch die Ausbildung einer Passivschicht bedingt. Ist die Oberfläche vollständig passiviert, bleibt die Stromdichte konstant (Abschnitt 3). Der folgende transpassive Bereich ist durch einen erneuten Anstieg der Stromdichten charakterisiert, da bei ausreichend hohem Potential wieder metallische Auflösung einsetzt. Die elektrolytische Auflösung findet bei diesen Potentialen statt. Damit eine Phasenextraktion selektiv erfolgen kann, müssen die Parameter bei einem zweiphasigen System so gewählt werden, dass die aufzulösende Phase bereits im transpassiven Bereich ist, während die zweite Phase noch im passiven Bereich und somit vor Auflösung geschützt ist.

#### **Elektrolyte**

Die Auswahl geeigneter Elektrolyte für die selektive Phasenextraktion wird durch den komplexen Aufbau der Superlegierungen erschwert, so liegen bestimmte Elemente, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, bevorzugt in einer Phase vor. Das Auftreten ist jedoch nicht ausschließlich auf diese Phase beschränkt. Weiterhin treten viele der Metalle in verschiedenen Oxidationsstufen auf, so dass eine Vorhersage der anodischen Reaktion nahezu unmöglich ist.

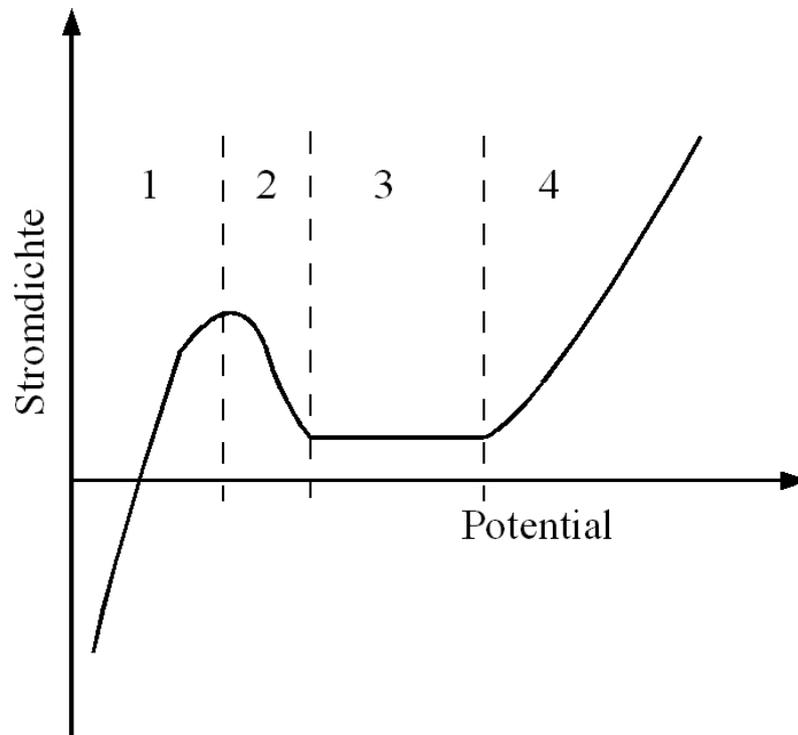


Abbildung 3.8: Exemplarische Polarisationskurve eines passivierenden Systems, die metallische Auflösung findet in Bereich 4 statt.

Für die Auflösung der  $\gamma'$ -Phase haben sich in vorhergehenden Untersuchungen zwei Elektrolyte als vielversprechend herausgestellt. Es handelt sich um die im Weiteren KBr-Elektrolyt [35] und HCl- Elektrolyt [66] genannten Lösungen, deren Zusammensetzungen in Tabelle 3.3 aufgelistet sind. Für Versuche zur Auflösung der  $\gamma$ -Phase wurde der sogenannte AC-Elektrolyt eingesetzt. Dieser ist seit langem bekannt und wurde vor allem in der Phasenseparation bei der Erforschung von Superlegierungen genutzt [43, 42].

Wässrige Kaliumbromidlösungen wurden im Rahmen der Isolierung von Gefügebestandteilen bereits in der Literatur beschrieben [35]. Es wird eine Potentialverschiebung des transpassiven Bereichs zwischen Ausscheidung und Matrix nachgewiesen, der hoch genug ist, eine selektive Auflösung zu gewährleisten. Vor allem das vorwiegend in der Matrix enthaltene Element Chrom trägt zur längeranhaltenden Passivierung bei.

Wässrige Lösungen von Chlorwasserstoff führen bei elektrochemischer Reaktion zu starker Lochkorrosion. Hierbei spielt neben den aggressiven Elektrolyten auch das Lösemittel Wasser eine Rolle. Es beeinflusst zum einen

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte und die im Folgenden verwendeten Kurzbezeichnungen.

Name	Zusammensetzung
KBr-Elektrolyt	2 Gew.-% KBr in dest. H <sub>2</sub> O
HCl-Elektrolyt	0,5 Vol.-% HCl in Ethanol
AC-Elektrolyt	1 Gew.-% Zitronensäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ), 1 Gew.-% Ammoniumchlorid (NH <sub>4</sub> Cl) in dest. H <sub>2</sub> O

direkt die Elektrolyse und löst zum anderen auch einen Anteil an Sauerstoff, der ebenfalls die Auflösung beeinflusst. Daher wurden Experimente mit ethanolischem Chlorwasserstoff durchgeführt, um diese Problematik zu umgehen. Rezepturen mit Chlorwasserstoffkonzentrationen über 10 Gew.-% werden als metallographische Ätzmittel zur Entfernung der  $\gamma'$ -Phase eingesetzt. Für die elektrochemische Phasenextraktion muss der Gehalt stark reduziert werden. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass eine Konzentration von 0,5 Gew.-% HCl in Ethanol ausreichend ist.

## 4 Materialauswahl und Legierungsentwicklung

Die Auswahl einer geeigneten polykristallinen Nickelbasis-Legierung wirft das Problem auf, zwei gegensätzliche Eigenschaften miteinander zu vereinen. Einerseits werden Legierungen benötigt, die einen vergleichsweise hohen  $\gamma'$ -Volumenanteil (größer 40%) aufweisen. Nur dann ist die Einstellung würfelförmiger Ausscheidungen möglich, welche, wie bereits beschrieben, zwingend erforderlich sind, um Floßbildung zu erreichen (siehe auch Abschnitt 3.2). Andererseits wird gute Umformbarkeit verlangt, da Walzprozesse genutzt und die Legierungen im bereits ausgehärteten Zustand gewalzt werden sollen.

### 4.1 Materialauswahl

Eine geeignete Legierung, die beide geforderten Eigenschaften vereint, bietet die besten Rahmenbedingungen für die erfolgreiche Herstellung von polykristallinen Membranen. Um die Auswahl zu vereinfachen, wurden die Eigenschaften verschiedener Guss- und Schmiedelegierungen gegenübergestellt. Hierzu wurde mithilfe der thermodynamischen Simulationssoftware ThermoCalc der Ausscheidungsanteil gebräuchlicher Legierungen beider Klassen bei einer Temperatur von 1273 K simuliert und über der Summe der  $\gamma'$ -Bildner Al, Ti und Ta aufgetragen (siehe Abb. 4.1). Die Temperatur von 1273 K wurde gewählt, da sie eine durchaus übliche Auslagerungstemperatur darstellt. Auf dieser Grafik sticht die Legierung Nimonic 115 heraus. Sie gehört zur Gruppe der Schmiedelegierungen und bietet somit ausreichende Verformbarkeit. Gleichzeitig weist sie einen Ausscheidungsanteil von ca. 40% auf, wie er sonst im Bereich der Gusslegierungen zu finden ist.

Versuche mit dieser Legierung zeigten, dass das Auswalzen von Blechen im lösungsgeglühten Zustand problemlos möglich ist. Das geforderte Gefüge wird durch eine geeignete Wärmebehandlung ebenfalls erreicht (siehe Abb. 4.2).

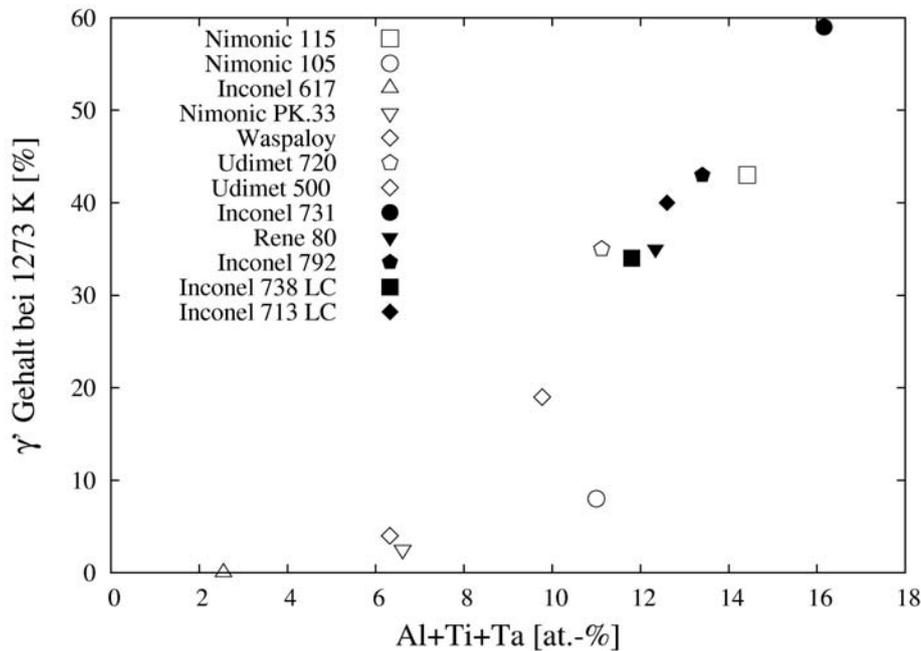


Abbildung 4.1: Auftragung der  $\gamma'$ -Volumenanteile (bei 1273 K) über der Summe der  $\gamma'$ -Bildner verschiedener Gusslegierungen (gefüllte Symbole) und Schmiedelegierungen (offene Symbole).

Wichtig war es, im Folgenden zu klären, ob mit diesem Material generell nanoporöse Strukturen erzeugt werden können. Es wurde beschlossen, hierzu Kriechversuche zu nutzen, wie schon bei der Herstellung nanoporöser Membranen aus einkristallinen Legierungen [62, 79, 74, 77, 75, 76, 73]. Der direkte Vergleich sollte dazu genutzt werden, die Eignung zu überprüfen.

Die Kriechversuche wurden an Blechen durchgeführt. Es ist möglich diese durch Walzen herzustellen. Hierzu wird das Ausgangsmaterial (ein extrudierter Bolzen) durch Funkenerosion in Streifen einer Dicke von 5,5 mm aufgetrennt. Diese werden bei 1473 K für 10 min lösungsgeglüht. Anschließend werden sie in einzelnen Walzschritten mit Zwischenglühungen umgeformt. Für das Auswalzen von 5,5 mm auf 1 mm (Umformgrad 1,72) werden zwölf Schritte benötigt, die Zwischenglühungen erfolgen bei 1473 K. Wird die Umformung pro Einzelschritt erhöht, führt dies zum Einreißen der Bleche. Nachdem gezeigt wurde, dass die Herstellung von Blechen mit dieser Legierung möglich ist, soll im folgenden Schritt gezeigt werden, dass dies auch auf die

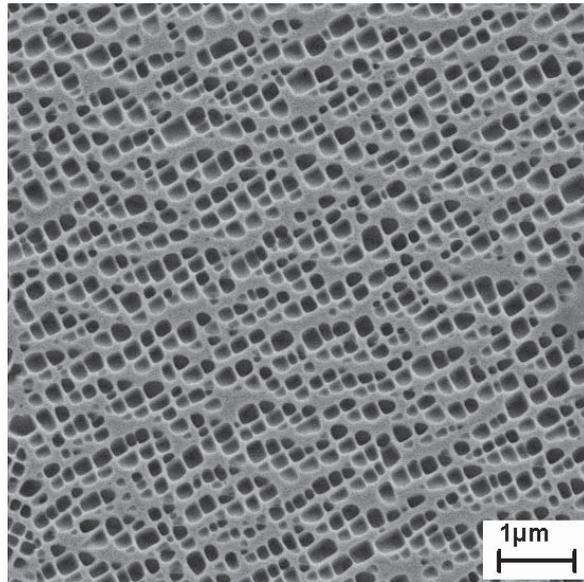


Abbildung 4.2: Mikrostruktur von Nimonic 115 nach Standardwärmebehandlung (1473 K/10 min. Luftabkühlung, 1293 K/4 h Luftabkühlung).

Floßbildung zutrifft. Es wurde zuerst auf das bereits bei der Herstellung ein-kristalliner Membranen etablierte Verfahren zurückgegriffen, die Floßstruktur im Kriechversuch einzustellen.

#### 4.1.1 Kriechversuche

Als Kriechproben wurden gewalzte Bleche mit Abmessungen von 70 mm x 600 mm eingesetzt, die zur Einstellung einer würfelförmigen  $\gamma'$ -Ausgangsstruktur vorher lösungsgeglüht (1473 K/10 min) und ausscheidungswärmebehandelt (1293 K/4 h) wurden. Die Einspannung der Bleche konnte aufgrund ihrer Länge außerhalb des Ofens erfolgen. Daher war eine einfache Klemmung ausreichend für die Fixierung während des Versuchs. Der im Ofen befindliche Teil der Bleche war 70 mm x 300 mm groß. Als geeignete Prozessparameter ergaben sich eine Temperatur von 1223 K und eine Spannung von 70 MPa. Bei Versuchszeiten von ca. 400 h wurden plastische Dehnungen von ungefähr 4% erreicht. Durch diese Kriechexperimente ist die Herstellung einer Floßstruktur möglich (siehe Abb. 4.3). Diese erstreckt sich allerdings nicht über das gesamte Materialvolumen. Wie Abbildung 4.4 zeigt, hat sich die Floßstruktur in einzelnen Körnern noch nicht eingestellt, vermutlich weil diese Körner aufgrund einer ungünstigen kristallographischen Orientierung nicht oder nur geringfügig plastisch verformt wurden. Ähnliche Effekte sind häufig auch an Korngren-

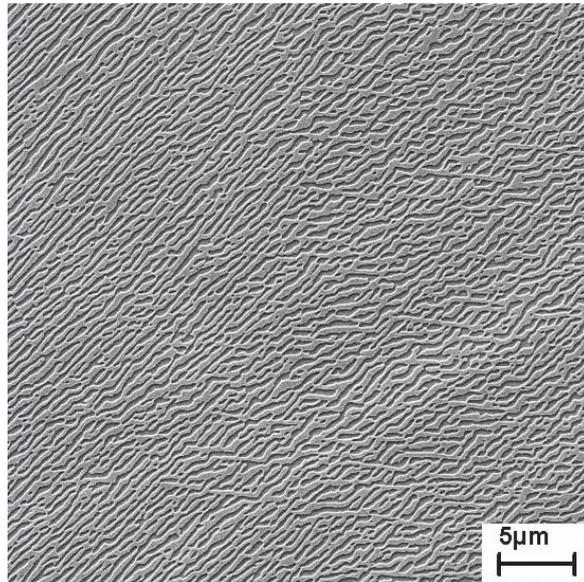


Abbildung 4.3:  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur von Nimonic 115 nach Kriechversuch bei 1223 K/70 MPa.

zentripelpunkten zu beobachten. Außerdem bilden sich auf den Korngrenzen Karbide, die von einem  $\gamma'$ -Saum umgeben sind.

Der Sachverhalt, dass die Floßbildung nicht überall erfolgte und sich zudem ein  $\gamma'$ -Saum entlang der Korngrenzen ausbildet, bereitet für die Membranherstellung durch selektive Phasenextraktion Probleme. Möchte man  $\gamma$ -Membranen durch Auflösen der  $\gamma'$ -Phase herstellen, so zerfällt die Probe entlang der Korngrenzen, da dort ein durchgehender  $\gamma'$ -Saum vorliegt. Das umgekehrte Verfahren, die Entfernung der  $\gamma$ -Phase, führt dagegen zu großen Löchern, da die Bereiche, in denen keine Floßbildung erfolgte, komplett herausgelöst werden.

### 4.2 Modifikation von Nimonic 115

Die Möglichkeit, eine Floßstruktur mit Nimonic 115 herzustellen, besteht, jedoch scheitert die Herstellung nanoporöser Membranen an den  $\gamma'$ -Säumen auf den Korngrenzen. Wären sie nicht vorhanden, könnte eine  $\gamma$ -Membran durch selektives Entfernen der  $\gamma'$ -Phase hergestellt werden. Bereiche unvollständiger Floßbildung würden dann als „Inseln“ aus dem Vollmaterial stehen bleiben und gegebenenfalls sogar zu einer Verstärkung der Membran führen.

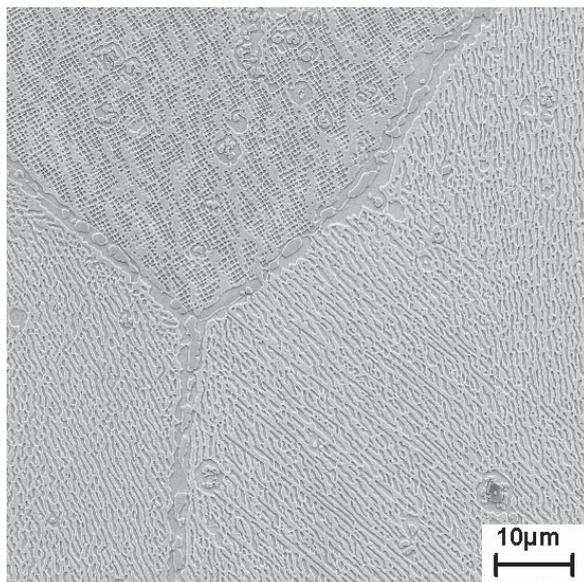


Abbildung 4.4: Nimonic 115 nach Kriechverformung bei 1223 K/70 MPa. Die gerichtete Vergrößerung hat nicht in allen Bereichen stattgefunden.

Tabelle 4.1: Zusammensetzungen der untersuchten Experimentallegierungen, Nimonic 115 dient als Referenz (alle Angaben in Gew.%).

	Ni	Al	Cr	Co	Mo	Ti	V	Zr	B	C
Nimonic 115	bal	5	14,4	13,2	3,3	3,8	0	0,05	0,02	0,1
115 NC	bal	5	14,4	13,2	3,3	3,8	0	0,05	0,02	0
115 NCMoCr	bal	5	18	13,2	2	3,8	0	0,05	0,02	0
115 NCCr	bal	5	22	13,2	0	3,8	0	0,05	0,02	0
115 NCV	bal	5	12	13,2	0	3,8	3,3	0,05	0,02	0

Die  $\gamma'$ -Säume entstehen, da die  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Karbide gemäß des Reaktionsschemas



gebildet werden. Die einzige Möglichkeit, die  $\gamma'$ -Säume zu vermeiden, besteht darin, die Ausbildung der Karbide zu unterbinden. Daher wurde eine kohlenstofffreie Modifikation von Nimonic 115 erschmolzen, die im Folgenden als 115 NC bezeichnet wird. Weitere Modifikationen, die darauf abzielten, eine Legierung mit niedrigem Fließwiderstand zu erzeugen, führten zu Legierung 115 NCV (Zusammensetzungen siehe Tab. 4.1). Mischkristallhärter

wurden hier durch Vanadium ersetzt, so konnte die Festigkeit gesenkt und die gewünschte Ausscheidungsstruktur eingestellt werden.

### 4.2.1 Legierung 115 NC

Die Legierung 115 NC und auch alle weiteren Experimentallegierungen wurden für die Untersuchung der Eigenschaften im Plasmalichtbogenofen erschmolzen und in eine Kupferform mit plattenförmiger Geometrie (Abmessungen 70 x 60 x 3 mm) abgegossen. Daran anschließend wurden die Platten aus Legierung 115 NC in fünf Schritten auf eine Dicke von 0,6 mm ausgewalzt. Zwischen den einzelnen Walzschritten wurde bei 1200°C/10 min zwischengeglüht. Aus diesen Blechen wurden dann Kriechproben mit einer Messstrecke von ca. 30 mm x 8 mm für die Floßbildung hergestellt (Probenform siehe Abb. 4.5). Wie erwartet befinden sich in diesem Fall nach der abschließenden Wärmebehandlung (Lösungsglühung: 1473 K/10 min, Abkühlung mit  $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  auf 1373 K, Abkühlung an Luft; Ausscheidungswärmebehandlung: 1293 K/4 h, Abkühlung an Luft) keine Karbide auf den Korngrenzen und somit entstehen auch keine  $\gamma'$ -Säume. Damit während der Hochtemperaturverformung kein interkristallines Versagen aufgrund verstärkten Korngrenzengleitens eintritt, musste das Fehlen der Karbide auf den Korngrenzen kompensiert werden. Hierzu wurde neben dem Zulegieren der korngrenzenaktiven Elemente Bor und Zirkon auch eine, im Vergleich zu Nimonic 115, modifizierte Wärmebehandlung genutzt. Im Anschluss an die Lösungsglühung wird, wie oben beschrieben, mit  $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  von 1473 K auf 1373 K langsam abgekühlt. Dies hat zum Ziel, die in Abschnitt 3.1.2 auf Seite 11 beschriebene Verzahnung der Korngrenzen zu erreichen.

Stellenweise können an den Korngrenzen solide  $\gamma$ -Säume (siehe Abb. 4.6) beobachtet werden, diese behindern die Herstellung der Membranen nicht, da sie nach Abschluss der Auflösung der  $\gamma'$ -Phase als solide Bereiche verbleiben. Sie verstärken die Struktur und können daher auch vorteilhaft sein.

Die Kriechversuche wurden bei 950°C und 70 MPa durchgeführt, was den Versuchsparametern für Nimonic 115 entspricht. Aufgrund der fehlenden Korngrenzenkarbide reduziert sich die Bruchzeit von 400 - 600 h bei Nimonic 115 auf ca. 200 - 400 h bei 115 NC. Aus Abbildung 4.7 ist ersichtlich, dass dennoch eine zum Großteil gerichtet vergrößerte Mikrostruktur eingestellt werden konnte. Um die Korngrenzen bildet sich entweder eine zweiphasige Mikrostruktur oder ein einphasiger  $\gamma$ -Saum. Wie zu erwarten sind keine  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Korngrenzenkarbide zu finden.

Im Anschluss an die Hochtemperaturverformung erfolgte die Membranherstellung durch Auflösung der  $\gamma'$ -Phase. Wie Abbildung 4.8 zeigt, gelang es

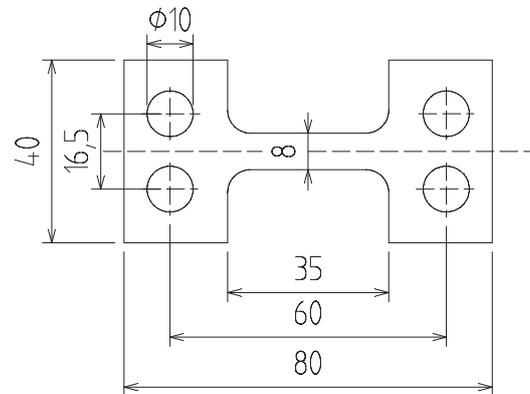


Abbildung 4.5: Geometrie der Kriechproben aus 115 NC.

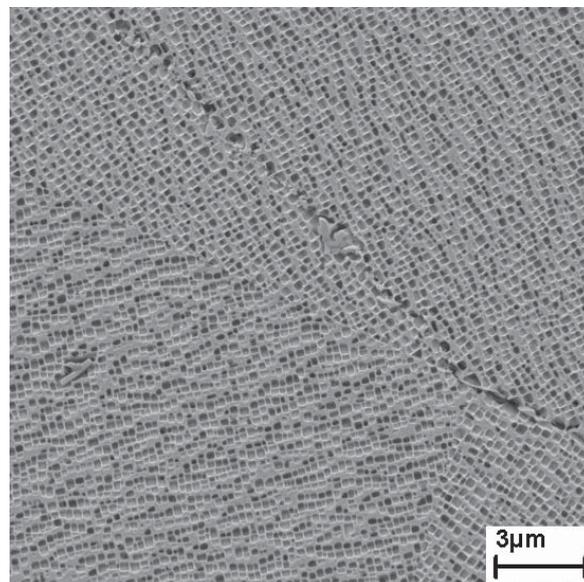


Abbildung 4.6: Mikrostruktur von 115 NC nach Lösungsglühung bei 1473 K/10 min, Abkühlung mit 1 K/min. auf 1373 K und Ausscheidungswärmebehandlung bei 1293 K/4 h.

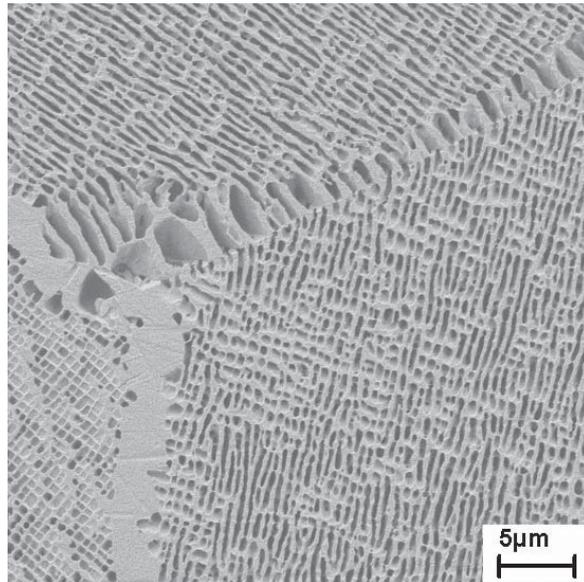


Abbildung 4.7: Geätzte Mikrostruktur von 115 NC nach Kriechverformung für 250 h Stunden bei 950°C und 70 MPa.

dabei, Bereiche mit durchgängiger nanoporöser Struktur zu erzeugen, die von nicht geätztem Vollmaterial benachbart sind. Die Gaspermeabilität der Struktur konnte im Durchflusstest nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 7.2). Mithilfe von Legierung 115 NC konnte folglich gezeigt werden, dass die Herstellung poröser Membranen auch aus polykristallinen Legierungen möglich ist. Somit kann im Folgenden eine Vereinfachung des Herstellungsverfahrens untersucht werden. Die weiterführenden Versuche zur Einstellung gerichteter Vergrößerung in einem Walzprozess werden in Kapitel 5 beschrieben.

### 4.2.2 Legierung 115 NCV

Die Entfernung von Kohlenstoff aus der Legierungszusammensetzung konnte die Ausbildung von Karbiden auf den Korngrenzen unterbinden, eine deutliche Verbesserung der Walzbarkeit ist jedoch nicht zu erwarten, da die weitere Zusammensetzung unverändert geblieben ist. Dies macht deutlich, dass ein weiterer Legierungsentwicklungsschritt erforderlich ist, der zum Ziel hat, durch eine Entfestigung der  $\gamma$ -Matrix zu einem reduzierten Fließwiderstand der Legierung zu kommen.

Für die Verfestigung der  $\gamma$ -Matrix von Nimonic 115 ist hauptsächlich das Legierungselement Molybdän verantwortlich. Es ist deshalb naheliegend, dieses Element zu eliminieren. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass Molybdän

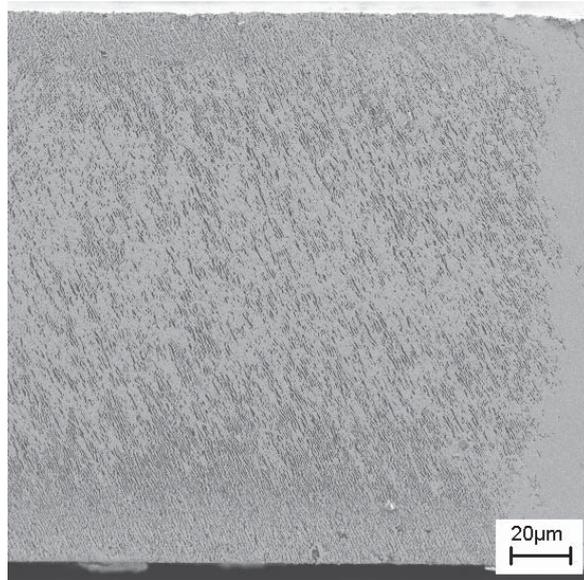


Abbildung 4.8: Aus 115 NC hergestellte Membran im Querschnitt. Poröse Bereiche liegen neben nicht porösen Bereichen vor.

die Gitterfehlpassung zwischen  $\gamma$ -Matrix und  $\gamma'$ -Ausscheidungen stark beeinflusst. Wird es ersatzlos gestrichen, nimmt die Fehlpassung Werte nahe Null an. Aufgrund der geringen Kohärenzspannungen entstehen dann unregelmäßig geformte Ausscheidungen [71], die ungünstig für die Herstellung einer Floßstruktur sind. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurde die Substitution von Molybdän durch Chrom und Vanadium angestrebt. Beide Elemente vergrößern die Gitterkonstante der Matrix, tragen aber in wesentlich geringerem Umfang zur Verfestigung der Matrix bei [86]. Vanadium senkt zudem die Gitterkonstante der  $\gamma'$ -Phase ab [55].

Die Auswirkungen, die diese Maßnahmen auf die Gitterfehlpassung zwischen Matrix und Ausscheidungen haben, wurden berechnet. Dazu wurden mithilfe von Thermo-Calc die Zusammensetzungen von Matrix und Ausscheidungen simuliert. Diese Werte waren dann Startpunkt für die Abschätzung der jeweiligen Gitterparameter [14, 93]. In [55] geben Mishima et al. Faktoren an, die die Berechnung der Veränderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit der zulegierten Legierungselemente ermöglichen (siehe Tab. 4.2). Wie zu erwarten ergaben erste Berechnungen, dass ein ersatzloses Streichen von Molybdän zu einer Verkleinerung der Gitterkonstante der Matrix  $a_\gamma$  führt und sich die Gitterfehlpassung von -0,18% [71] auf einen Wert nahe Null ändert. Die Mikrostruktur wird aufgrund fehlender bzw. zu geringer Kohärenzspannun-

Tabelle 4.2: Einflussfaktoren der einzelnen Legierungselemente (in Å/at-%) auf die Gitterkonstanten von Matrix ( $a_{0\gamma}=3,525$  Å) und Ausscheidung ( $a_{0\gamma'}=3,57$  Å)[55].

Legierungselement	Einflussfaktor auf $a_{\gamma}$	Einflussfaktor auf $a_{\gamma'}$
Cr	0,001	0
Mo	0,0045	0,009
Al	0,002	0
Co	0	0
Ti	0,004	0,001
Zr	0,01	0,005
V	0,0016	-0,0006

gen unregelmäßig und die Ausscheidungsteilchen werden rundlich. Im ersten Lösungsansatz wurde nur ein Teil des Molybdän entfernt und gleichzeitig der Chrom-Anteil erhöht (Legierung 115NCMoCr). Tabelle 4.3 zeigt die Veränderung der Gitterkonstanten sowie der jeweils zugehörigen Fehlpassungen für die betrachteten Experimentallegierungen im Vergleich zu Nimonic 115. Die Substitution eines kleinen Anteils von Molybdän durch Chrom führt zu einem positiveren Misfit. Dies liegt daran, dass zwar die Gitterkonstante der Matrix  $a_{\gamma}$  konstant gehalten werden kann, der Einsatz eines höheren Chrom-Anteils jedoch auch zu Änderungen in der Zusammensetzung der Ausscheidungen führt, die eine Erhöhung der Gitterkonstanten  $a_{\gamma'}$  zur Folge hat. Auch eine weitere Erhöhung des Chrom Gehaltes auf bis zu 22% kann den Wegfall von Molybdän nicht kompensieren, die Gitterkonstante sinkt um 0,001 Å. Die Ausscheidungen zeigen weiterhin ein gegenläufiges Verhalten und  $a_{\gamma'}$  ist bei dieser Zusammensetzung um 0,002 Å erhöht.

Vielversprechend scheint hingegen der Einsatz von Vanadium zu sein. Hier ist sogar eine weitere Abnahme der Fehlpassung im Vergleich zu 115NC zu erwarten. Die Matrix kann effektiv beeinflusst werden. Die Zugabe von 3,3 gew.-% Vanadium führt zu einer Erhöhung von  $a_{\gamma}$  um 0,005 Å. Wie aufgrund der Einflussfaktoren in Tabelle 4.2 zu erwarten war, kann die Zugabe sogar zu einer Erniedrigung von  $a_{\gamma'}$  führen, die Berechnung ergibt hier eine Abnahme um 0,004 Å. Der zu erwartende Wert für den Misfit liegt also bei -0,21%, da der Wert von -0,18 für Legierung 115NC den Berechnungen zufolge um 0,03% reduziert wird.

Tabelle 4.3: Berechnete Veränderungen der Gitterkonstanten gegenüber Nimonic 115 und der resultierenden Änderung der Gitterfehlpassung in Prozentpunkten für die untersuchten Legierungen.

Legierung	$\Delta a_{\gamma} / \text{\AA}$	$\Delta a_{\gamma'} / \text{\AA}$	$\Delta \delta / \%$
115 NC	0	0	0
115 NCMoCr	0	0,001	0,02
115 NCCr	-0,001	0,002	0,02
115 NCV	0,005	-0,004	-0,03

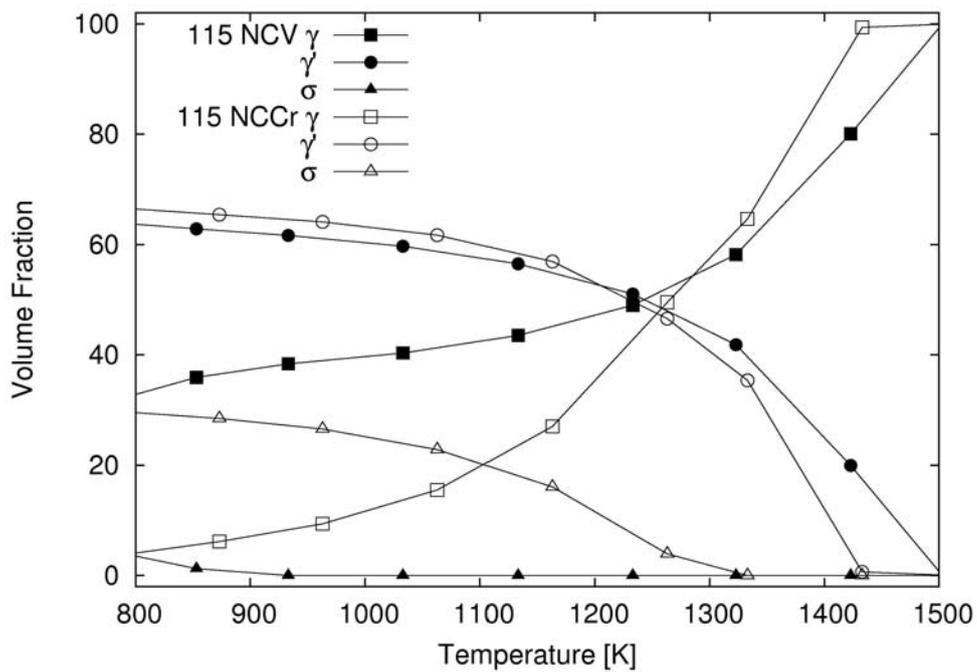


Abbildung 4.9: Berechnete Phasenanteile von  $\gamma$ ,  $\gamma'$  und  $\sigma$  aufgetragen über der Temperatur für die Legierungen 115 NCV und 115 NCCr.

Weitere Berechnungen zur Ausbildung von Sprödphasen zeigten, dass eine starke Erhöhung des Chrom-Gehalts zu verstärkter Ausbildung der  $\sigma$ -Phase führt. Abbildung 4.9 zeigt die Gehalte von  $\gamma$ ,  $\gamma'$  und  $\sigma$  für die Legierung 115NCCr, welche 22% Chrom enthält. Wie erwartet ist ein hoher Anteil an  $\sigma$ -Phase vorzufinden. Durch die Stabilität in einem breiten Temperaturbereich und die hohen Volumenanteile im Bereich der erwarteten Walztemperaturen ist diese Legierungszusammensetzung nicht geeignet. Der Einsatz von Vanadium als Legierungselement scheint vielversprechender. Neben der Einstellung der geeigneten Fehlpassung (siehe Tabelle 4.3) ist auch nur eine geringfügige Ausbildung von Sprödphasen zu erwarten. Wie in Abbildung 4.9 gezeigt wird, ist der zu erwartende Anteil sehr gering, so dass keine Beeinträchtigung befürchtet werden muss. Weiterhin ist die mischkristallverfestigende Wirkung von V sehr gering, so dass die gewünschte Reduzierung der Festigkeit ebenfalls realisiert werden kann.

Die ausgewählten Experimentallegierungen wurden in kleinen Mengen im Plasmalichtbogenofen erschmolzen und einer ersten metallographischen Analyse unterzogen. Dabei zeigte sich, dass vor allem die Legierung 115NCV (Molybdän ersetzt durch Vanadium) die erwarteten Eigenschaften aufweist. Sie bildet eine hoch  $\gamma'$ -haltige Mikrostruktur mit kubischen Ausscheidungen aus (siehe Abb. 4.10). Zudem treten lediglich vereinzelt Sprödphasen an Korngrenzen auf. Es konnte gezeigt werden, dass diese die Herstellung der Membran nicht stören, da sie nur sehr vereinzelt und isoliert auftreten. Bei den Legierungen 115NCMoCr und 115NCCr konnte dagegen wie erwartet kein geeignetes Gefüge eingestellt werden. Die Ausscheidungen sind unregelmäßig geformt (siehe Abb. 4.11), dies verhindert die Herstellung gerichtet vergrößerter Strukturen. Die Festigkeit der Legierung 115NCV ist im Vergleich zu 115NC abgesenkt worden. Da aufgrund der kleinen Probenvolumina keine aussagekräftige Prüfung an Zugproben möglich war, wurde die Vickershärte der Proben gemessen und verglichen. Im ausgehärteten Zustand ist eine Verringerung der Härte von 364 HV10 für 115NC auf 330 HV10 für 115NCV feststellbar.

### 4.3 Legierungen auf Ni-Fe-Al Basis

Neben der Variation bestehender Legierungssysteme wird im Rahmen der Legierungsentwicklung noch ein weiterer Weg eingeschlagen. Hier werden möglichst einfache Zusammensetzungen zugrunde gelegt und auf ihre Eignung untersucht. Die Verwendung weniger Legierungselemente liefert Legierungen mit sehr geringem Verformungswiderstand, was die Membranherstellung durch einen Walzprozess vereinfacht.

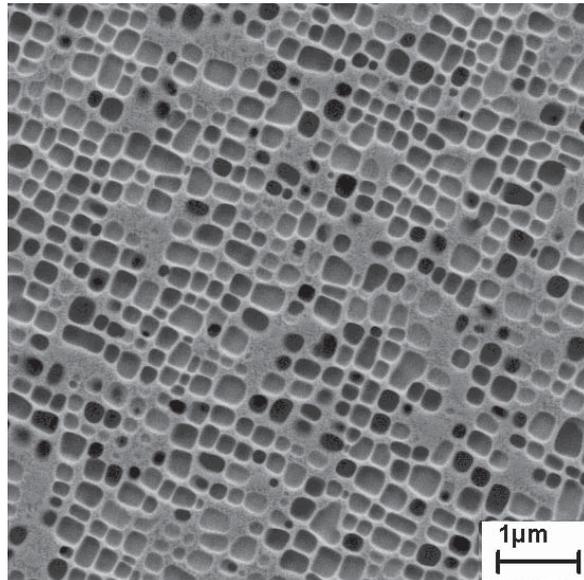


Abbildung 4.10: Mikrostruktur von 115 NCV nach Lösungsglühung bei 1200°C/10 min, Abkühlung mit 1 K/min. auf 1100°C und Ausscheidungswärmebehandlung bei 1020°C/4 h.

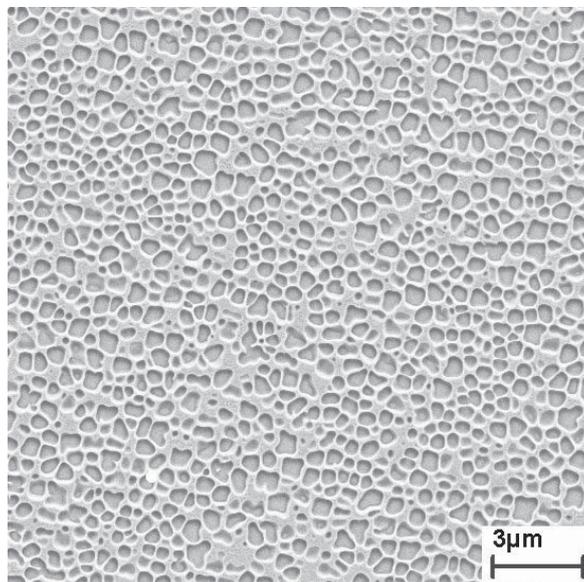


Abbildung 4.11: Mikrostruktur von 115 NCMoCr nach Lösungsglühung bei 1200°C/10 min, Abkühlung mit 1 K/min. auf 1100°C und Ausscheidungswärmebehandlung bei 1020°C/4 h.

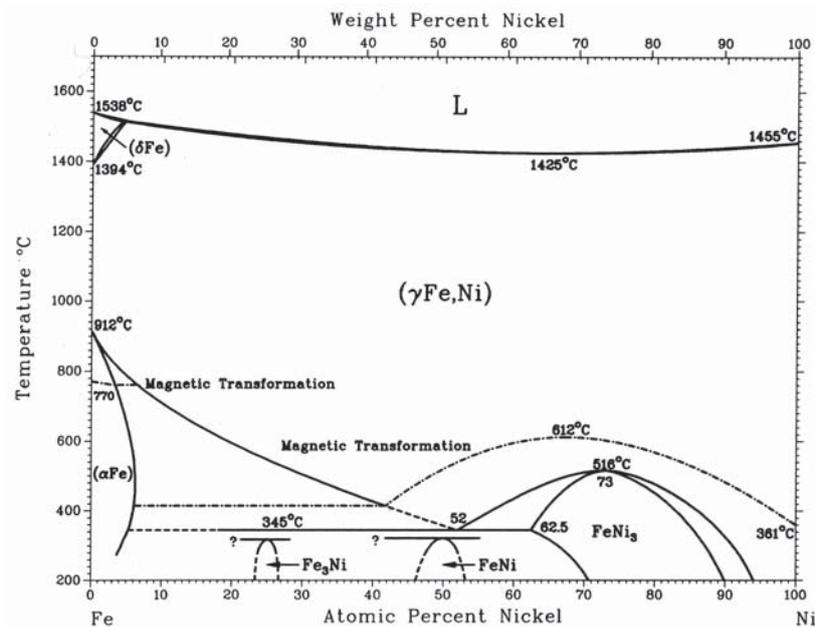


Abbildung 4.12: Binäres Phasendiagramm des Systems Ni-Fe (Angaben in At.-%) [53].

### 4.3.1 Binäre Systeme

Das  $\gamma'$ -bildende System Ni-Al ist in der Literatur schon sehr ausführlich beschrieben worden [87, 25, 65]. Die Forschungsergebnisse zeigen, dass das Materialverhalten relativ spröde ist. Bei mechanischer Belastung tritt in der Regel Versagen durch interkristallinen Bruch ein. Dieses Phänomen ist auch für sehr hoch  $\gamma'$ -haltige Systeme bekannt.

Ein weiteres binäres System, das  $\gamma'$ -Ausscheidungen bildet und daher infrage kommt ist Ni-Fe. Es zeichnet sich durch eine wesentlich höhere Duktilität aus. Die Ausscheidungsphase Ni<sub>3</sub>Fe liegt ebenfalls als L<sub>12</sub> Überstruktur vor und ist somit auch für die Herstellung von nanoporösen Membranen geeignet. Das Zweiphasenfeld im Phasendiagramm Ni-Fe ist jedoch sehr schmal (siehe Abb. 4.12). Zusätzlich erschwert auch eine sehr langsame Ausscheidungskinetik das Einstellen einer definierten Mikrostruktur. Mit diesen Legierungen ist es nicht möglich, eine geordnete Ausscheidungsmorphologie, wie sie für die gerichtete Vergrößerung benötigt wird, zu erzeugen.

### 4.3.2 Ternäre Legierungen

Da ein Einsatz der binären Systeme Ni-Al und Ni-Fe aufgrund der oben geschilderten Limitierungen nicht aussichtsreich ist, wird der Einsatz des ternären Systems Ni-Fe-Al untersucht. Die Legierungen sind isomorph, so dass eine Mischung möglich ist [8, 9, 10, 63]. Die Auswirkungen, die das Zulegieren von Fe zu Ni-Al auf die mechanischen Eigenschaften hat, wurde bereits von Takasugi et al. [88] untersucht. Hierbei wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Legierungselemente auf die Duktilität von Ni-Al betrachtet. Es wurde gezeigt, dass bereits 5 at.% Fe zu einem duktilen Verhalten der Legierung führen. Die Kombination von Nickel mit Eisen und Aluminium, zum System Ni-Fe-Al, stellt also einen aussichtsreichen Kandidaten dar.

Wie bereits bei den vorher beschriebenen Legierungsentwicklungen wurde Thermo-Calc zur Berechnung möglicher Zusammensetzung eingesetzt. Dabei und zur Abschätzung der Grundzüge des Ausscheidungsverhaltens wurden binäre Schnitte des Dreistoffsystems simuliert. Die Verschiebung der Anteile von Fe und Al um die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{Ni}_3(\text{Fe}, \text{Al})$  zeigt ein gut ausgeprägtes Zweiphasenfeld (siehe Abb. 4.13). Diese Berechnungen stimmen mit den in der Literatur verfügbaren Daten über das Dreistoffsystem Ni-Fe-Al überein [19, 52, 33].

Für erste Berechnungen und Untersuchungen wurden Legierungen mit Eisengehalten zwischen 10 at.% und 15 at.% Fe ausgewählt. Aufgrund der Ergebnisse von [88] werden duktile Legierungen erwartet. Weiterhin lässt die Größe des Zweiphasenfeldes darauf schließen, dass in diesen Zusammensetzungsbereich eine kontrollierte Ausscheidung möglich ist. Im Folgenden sollen die Resultate der Legierung Ni-13Fe-12Al (Angaben in At.-%) ausführlicher dargestellt werden.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde zunächst das Ausscheidungsverhalten der Legierung simuliert (siehe Abb. 4.14). Das Diagramm zeigt, dass die Einstellung eines  $\gamma'$ -Phasenanteils von 50% bei einer Ausscheidungstemperatur von 1200 K möglich ist. Neben dem Volumenanteil ist auch die Gitterfehlpassung zwischen Matrix und Ausscheidungen entscheidend für die Ausbildung geordneter würfelförmiger  $\gamma'$ -Teilchen. Wie bereits bei der Modifikation von Nimonic 115 durchgeführt, lässt sich der Misfit mithilfe der Zusammensetzung der Phasen berechnen (siehe Abschnitt 4.2.2).

Die theoretischen Berechnungen ergeben einen Wert von 0,37% für die Fehlpassung, dies spricht dafür, dass eine geeignete Mikrostruktur einstellbar ist. Daher wurde das Material im Plasmalichtbogenofen erschmolzen, anschließend wärmebehandelt und metallographisch untersucht. In einer Serie von Wärmebehandlungen wurden die optimalen Parameter gesucht. Es stellte

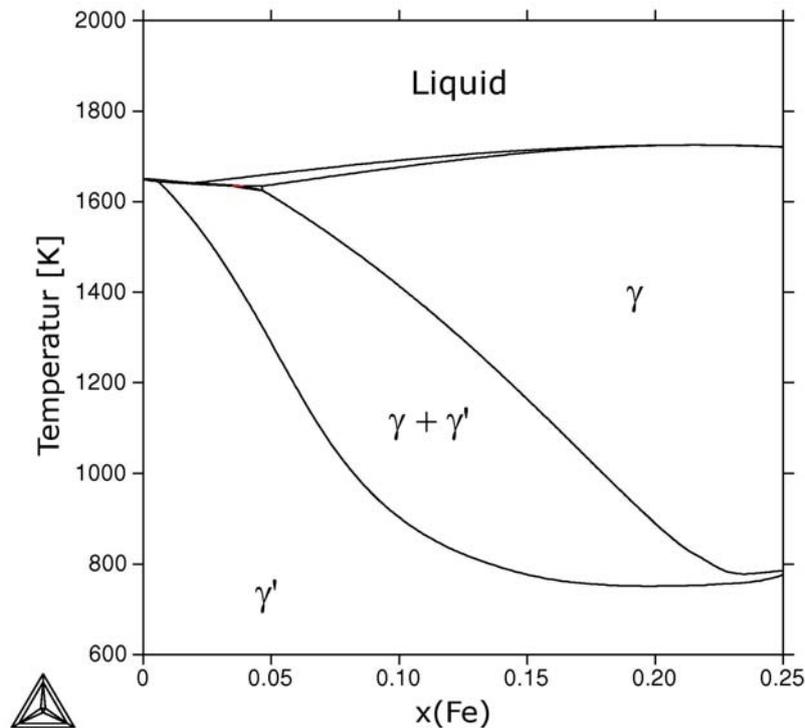


Abbildung 4.13: Quasibinärer Schnitt des Ni-Fe-Al Phasendiagramms bei einem Ni-Gehalt von 75%

sich jedoch heraus, dass die gewünschte Mikrostruktur nicht einstellbar ist. Abbildung 4.15 zeigt ein typisches Gefüge am Beispiel von Legierung Ni-13Fe-12Al. Der Volumenanteil der Ausscheidungen ist wie erwartet hoch, die Ausscheidungen liegen jedoch ungeordnet und in unregelmäßigen Formen vor. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Fehlpassung dieser Legierung, entgegen der Berechnung, nicht ausreichend groß ist [3].

Eine Möglichkeit, die Gitterkonstante ohne eine Verfestigung der Legierung und ohne eine Erhöhung der  $\gamma'$ -Solvustemperatur anzuheben, ist den Eisen-Anteil zu erhöhen. Dies ist möglich, da Fe die Gitterkonstante der Ausscheidungen leicht absenkt und gleichzeitig die der Matrix erhöht [55]. Dies würde zu einem positiveren Misfit führen. Im Vergleich zu anderen Legierungselementen, die zulegiert werden können, ist die zu erwartende Verfestigung gering. Aufgrund der gleichmäßigen Verteilung von Eisen auf Matrix und Ausscheidungen ist eine wesentlich geringere Erhöhung des  $\gamma'$ -Volumenanteils zu erwarten, als bei der Zugabe von Aluminium. Es wurden Versuche mit bis zu 25% Fe durchgeführt. Abbildung 4.16 zeigt das Ergebnis der Legierung

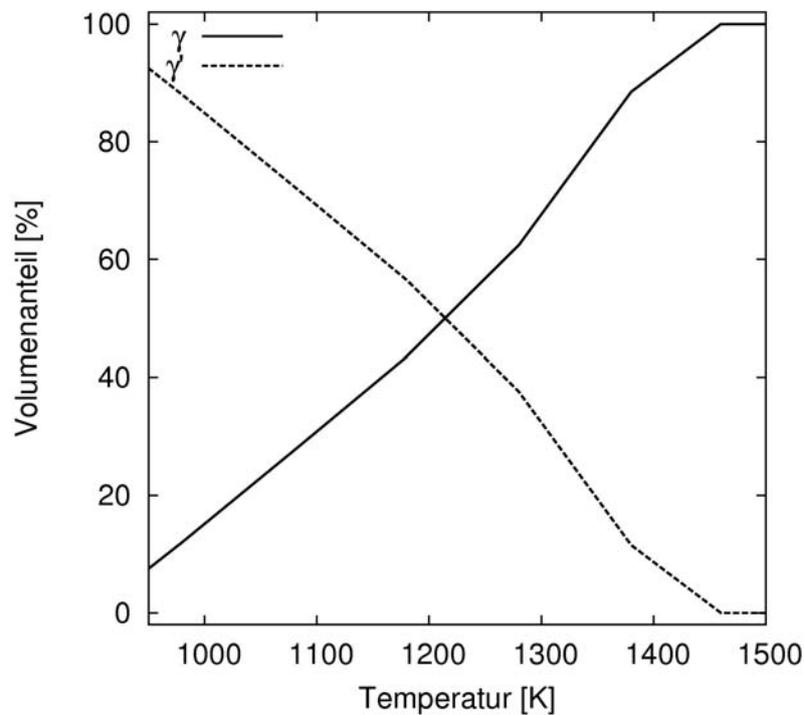


Abbildung 4.14: Phasenanteil über Temperatur aufgetragen für die Legierung Ni-13Fe-12Al

Ni-25Fe-12Al. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Ausscheidungswärmebehandlung bei 1173 K erzielt. Der  $\gamma'$ -Volumenanteil wurde durch die höhere Auslagerungstemperatur im Vergleich zu Legierung Ni-13Fe-12Al gesenkt. Die entstehende Mikrostruktur stellt eine Verbesserung im Vergleich zu den vorher beobachteten Strukturen dar. Es ist jedoch nicht möglich, eine einheitliche, regelmäßig angeordnete Würfelstruktur, wie sie bei den technischen Superlegierungen vorliegt, einzustellen. Die Fehlpassung scheint immer noch nicht ausreichend eingestellt zu sein. Um dies zu ermöglichen werden im Folgenden quaternäre Legierungen untersucht. Die Zugabe weiterer Legierungselemente soll wie beschrieben wird Abhilfe schaffen.

### 4.3.3 Quaternäre Legierungen

Durch das Zulegieren weiterer Legierungselemente lässt sich die Gitterfehlpassung zwischen Matrix und Ausscheidungen effektiver anpassen, wenn diese

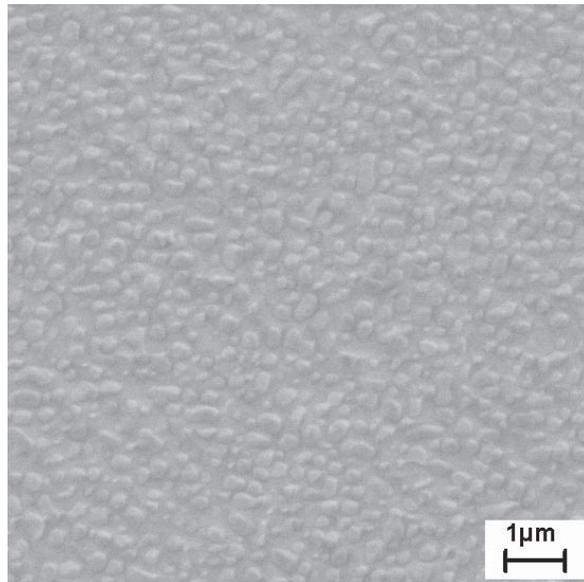


Abbildung 4.15: Mikrostruktur der Legierung Ni-13Fe-12Al nach 1473 K/48h Abschrecken in Wasser (WQ) und 1073 K/2h WQ

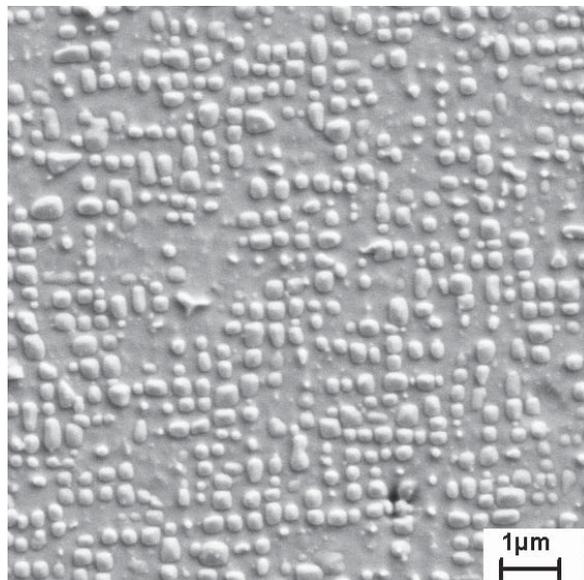


Abbildung 4.16: Mikrostruktur der Legierung Ni-25Fe-12Al nach 1473 K/2 h WQ, 1173 K/24 h

sich in einer der beiden Phasen verstärkt anreichern. Die gewünschte Morphologie kann durch eine Erhöhung der Kohärenzspannung erreicht werden. Hierbei spielt es keine Rolle, ob die Gitterfehlpassung positiv oder negativ wird. Betrachtet man die Formel 3.1 auf Seite 8, wird deutlich, dass eine Erhöhung der Gitterkonstanten der Ausscheidung zu einem größeren positiven Misfit führt, wenn die Matrix unverändert bleibt. Der Umkehrschluss gilt in Bezug auf die Matrix ebenfalls. Dieser Effekt wird bei der Legierungsentwicklung für Superlegierungen flächendeckend eingesetzt, daher ist der Einfluss unterschiedlicher Legierungselemente auf die Gitterfehlpassung bekannt. Im Folgenden sollen sowohl Legierungen mit positiver als auch mit negativer Fehlpassung untersucht werden. Der Betrag soll im Vergleich zum ternären System vergrößert werden. Für die Betrachtung wurden die Elemente Chrom und Titan ausgewählt. Sie reichern sich in der Matrix bzw. den Ausscheidungen an und vergrößern die jeweiligen Gitterkonstanten [51, 37].

### Ni-13Fe-12Al-12Cr

Die Eigenschaften des Legierungselements Chrom wurden bereits im Zusammenhang mit der Modifikation von Nimonic 115 diskutiert. Im Zusammenspiel mit dem Legierungselement Eisen ergibt sich eine weitere Besonderheit. Diese wurde bei der Untersuchung der sogenannten MCrAlY-Schichten aus der Wärmedämmschichttechnologie eingehend untersucht [50]. Bei den hier vorliegenden Chrom-Gehalten, von um 20 Gew.-%, führt eine Zugabe von Eisen zur Einschnürung des  $\gamma'$ -Gebietes. Für den vorliegenden Anwendungsfall bedeutet dies, dass der Chrom-Gehalt begrenzt werden muss, damit bei Zugabe von Eisen ein ausreichend großer  $\gamma'$ -Volumenanteil eingestellt werden kann.

Wie bereits dargestellt, besteht weiterhin die Gefahr der Entwicklung von Sprödphasen, wenn der Chrom-Gehalt zu hoch gewählt wird. Um dieses Risiko abzuschätzen, wurden Thermo-Calc Berechnungen für das quaternäre System Ni-Fe-Al-Cr durchgeführt (vergl. Abschnitt 4.17).

Die Berechnungen bestätigen die früheren Überlegungen, dass mit steigendem Chrom-Gehalt der Anteil der  $\sigma$ -Phase zunimmt und diese vor allem auch bei höheren Temperaturen stabil ist. Bei Gehalten bis 12 At.-% ist die Bildungstemperatur jedoch so gering, dass eine Bildung bei den benötigten Temperaturen und Prozesszeiten nicht zu erwarten ist.

Weitere Thermo-Calc Berechnungen wurden durchgeführt, um die Entwicklung der Gitterkonstanten zu überprüfen und eine geeignete Zusammensetzung auszuwählen. Tabelle 4.4 listet die berechneten Gitterkonstanten und Gitterfehlpassungen auf (Details zur Berechnung siehe Abschnitt 4.2.2 auf

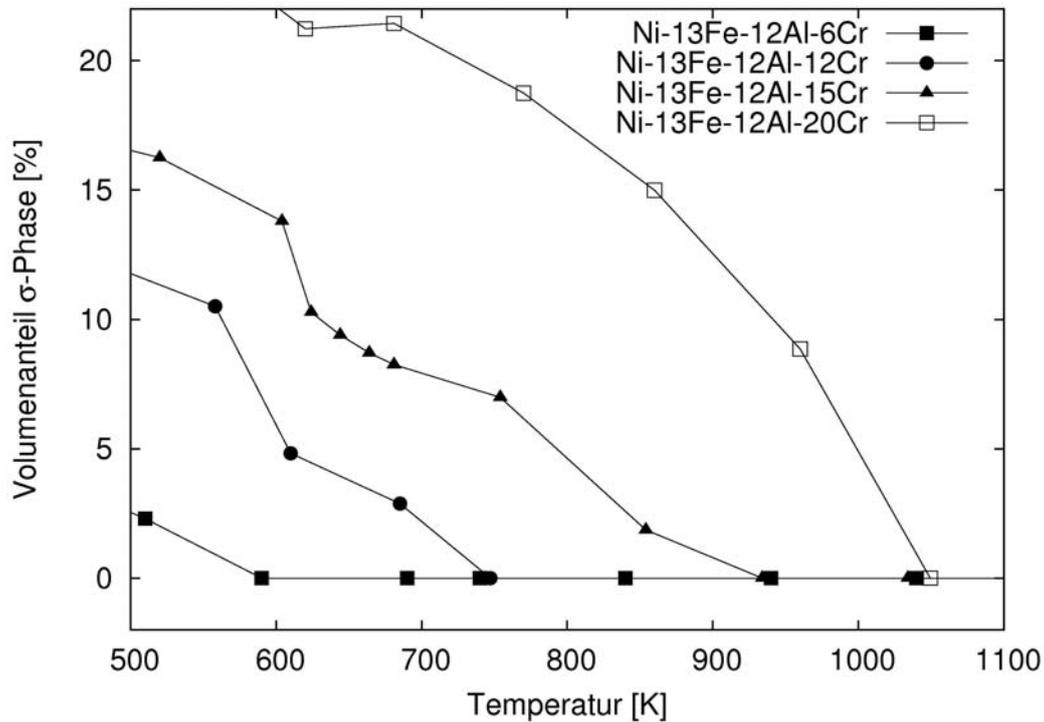


Abbildung 4.17: Anteil der  $\sigma$ -Phase bei Variation der Zugabe von Chrom zu Legierung Ni-13Fe-12Al, Thermo-Calc Berechnungen.

Seite 38). Wie erwartet vergrößert die Zugabe von Chrom die Gitterkonstante der Matrix  $a_\gamma$  und der Misfit  $\delta$  wird dementsprechend negativer.

Die Zugabe der maximal berechneten Menge von 12 At-% Chrom führt den Berechnungen zufolge zu einer deutlichen Absenkung des Misfits. Diese Berechnungen können jedoch nur zur qualitativen Betrachtung herangezogen werden. Die Versuche mit der Legierung Ni-13Fe-12Al haben gezeigt, dass die Berechnungen absolut betrachtet zu hohe Werte liefern. Eine Absenkung um 0,12 Prozentpunkte lässt jedoch eine ausreichend negative Fehlpassung erwarten. Angestrebt wird der Bereich zwischen -0,1% und -0,3%, in dem auch kommerzielle Superlegierungen angesiedelt sind. Weiterhin ist das Risiko der Sprödphasenbildung bei Zugabe von 12% Chrom noch gering. Folglich wurde die Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr im Plasmalichtbogenofen erschmolzen und Wärmebehandlungsexperimenten unterzogen.

Wie bereits bei den ternären Legierungen festgestellt, ist im Anschluss an die Lösungsglühung eine möglichst rasche Abkühlung nötig, daher wurde in Wasser abgeschreckt (Abkürzung WQ für englisch water quenched). Auf-

Tabelle 4.4: Berechnete Veränderungen der Gitterkonstanten und der resultierende Gitterfehlpasungen für die Zugabe von Chrom zur Legierung Ni-13Fe-12Al.

Zusammensetzung	$\Delta a_{\gamma} / \text{\AA}$	$\Delta a_{\gamma'} / \text{\AA}$	$\Delta \delta / \%$
Ni-13Fe-12Al-4Cr	0,002	0,000	-0,06
Ni-13Fe-12Al-8Cr	0,006	0,000	-0,17
Ni-13Fe-12Al-12Cr	0,009	0,000	-0,25

grund der schnellen Ausscheidungskinetik in diesen Systemen würde ansonsten bereits ein stark vergrößertes  $\gamma/\gamma'$ -Gefüge vor der Ausscheidungswärmebehandlung vorliegen. Basierend auf Thermo-Calc Berechnungen, die die Entwicklung der Phasenanteile über der Temperatur darstellen (siehe Abb. 4.18) und der Erfahrungen mit den ternären Ni-Fe-Al Legierungen, wurde 1473 K für die Lösungsglühung gewählt. Die Ausscheidungstemperatur für einen  $\gamma'$ -Volumenanteil von ca. 50% ist laut dieser Berechnungen 1000 K. Während der Auslagerungsexperimente zeigte sich jedoch, dass die Temperatur höher gewählt werden muss. Bei einer Auslagerungstemperatur von 1173 K entsteht eine würfelförmige Mikrostruktur. Jedoch sind die Würfel sehr klein und relativ unregelmäßig angeordnet (siehe Abb. 4.19), so dass das Gefüge nicht für die Einstellung einer gerichteten Vergrößerung geeignet ist.

Zur Überprüfung der Festigkeit der Legierungen wurden Härtemessungen nach dem Vickersverfahren durchgeführt. Die Proben wurden der Standardwärmebehandlung unterzogen und lagen somit in der in Abb. 4.19 gezeigten Mikrostruktur vor. Gemessen wurde eine Härte von 208 HV10. Trotz der Zugabe von Cr ist diese Legierung wesentlich weicher als die untersuchten Superlegierungen 115 NC und 115 NCV, deren Härten im Bereich um 350 HV10 liegen.

### Ni-13Fe-8Al-4Ti

Im Gegensatz zu Chrom findet sich Titan vorwiegend in den  $\gamma'$ -Ausscheidungen wieder. Aufgrund des im Vergleich zu Aluminium höheren Metallradius führt es zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten von  $\gamma'$ . Der zu erwartende Misfit wird folglich bei Substitution von Aluminium durch Titan positiver. Die Legierung Ni-13Fe-12Al wies bereits einen Ausscheidungsanteil von ungefähr 50% auf. Um zu gewährleisten, dass der Ausscheidungsanteil nicht zu stark ansteigt, muss bei der Zugabe von Titan der Aluminium-Anteil entsprechend

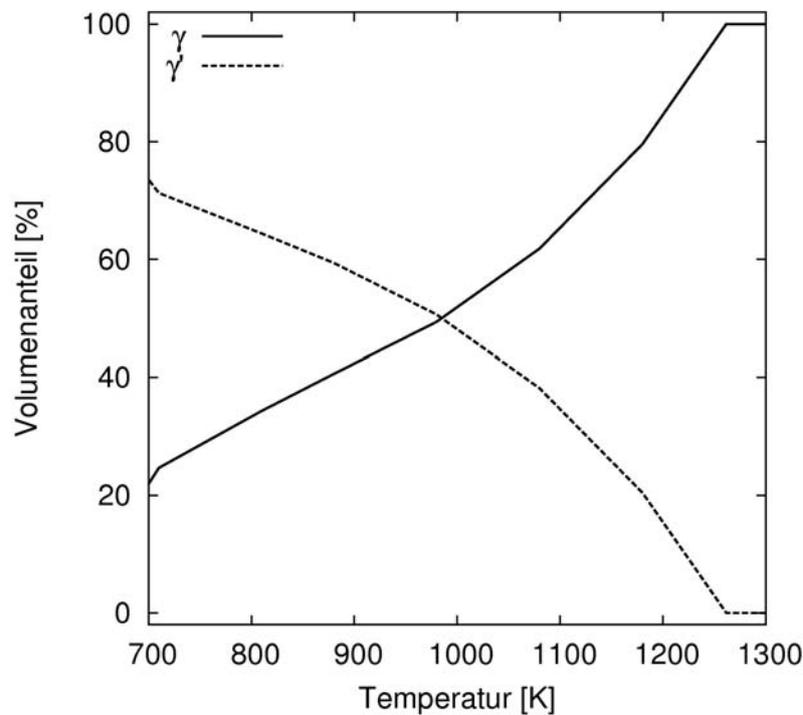


Abbildung 4.18: Thermo-Calc Berechnung der Phasenanteile in Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr in Abhängigkeit von der Temperatur.

abgesenkt werden. Weiterhin führt Titan zu einer Verfestigung der Ausscheidungen und einer Anhebung der  $\gamma'$ -Solvustemperatur [86, 12].

Tabelle 4.5 zeigt die, wie bereits in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, rechnerisch ermittelten Gitterfehlpassungen bei Zugabe von Titan. Um eine zu starke Verfestigung der Ausscheidungen und eine zu starke Erhöhung der  $\gamma'$ -Solvustemperatur zu vermeiden, werden Titan Zugaben in geringen Mengen bis zu 4% untersucht.

Die Zugabe von im Vergleich zu den Ni-Fe-Al-Cr Legierungen geringen Anteilen des entscheidenden Legierungselements genügt den Berechnungen zufolge für eine ausreichende Veränderung der Gitterkonstante  $a_{\gamma'}$ , so dass positive Werte der Gitterfehlpassung angenommen werden. In Anlehnung an das Vorgehen bei der Untersuchung der Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr wird hier die Legierung mit 4% Titan gewählt und erschmolzen.

Abbildung 4.20 zeigt die mit Thermo-Calc berechnete Entwicklung der Phasenanteile mit steigender Temperatur. Aus dieser Grafik wurden die

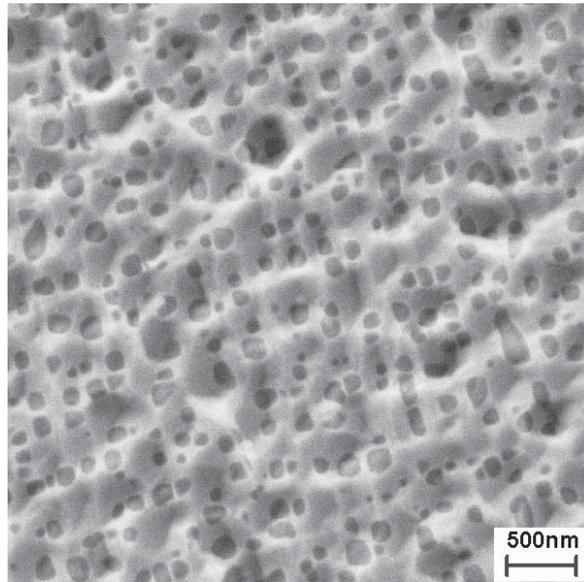


Abbildung 4.19: Mikrostruktur der Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr nach Wärmebehandlung bei 1473 K/2h WQ, 1173 K/24h WQ.

Tabelle 4.5: Berechnete Veränderungen der Gitterkonstanten  $a_x$  und der resultierende Gitterfehlpassungen  $\delta$  für die Zugabe von Titan, bei gleichzeitiger Reduzierung des Aluminium-Gehaltes, zu Legierung Ni-13Fe-12Al.

Zusammensetzung/At.-%	$\Delta a_\gamma /$	$\Delta a_{\gamma'} /$	$\Delta \delta / \%$
Ni-13Fe-11Al-1Ti	0,000	0,002	0,08
Ni-13Fe-10Al-2Ti	0,000	0,005	0,13
Ni-13Fe-8Al-4Ti	0,000	0,009	0,25

Temperaturen 1473 K als Temperatur für die Homogenisierung und 800 K als Temperatur für die Ausscheidungswärmebehandlung als Startwerte für die Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens entnommen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Auslagerungstemperatur wesentlich höher gewählt werden muss.

Die Wärmebehandlungsexperimente für die Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti führten zur Standardwärmebehandlung 1473 K/2h WQ und 1173 K/24h WQ. Im Anschluss liegt die gewünschte Mikrostruktur mit periodisch angeordneten, kubischen  $\gamma'$ -Ausscheidungen vor (siehe Abb. 4.21).

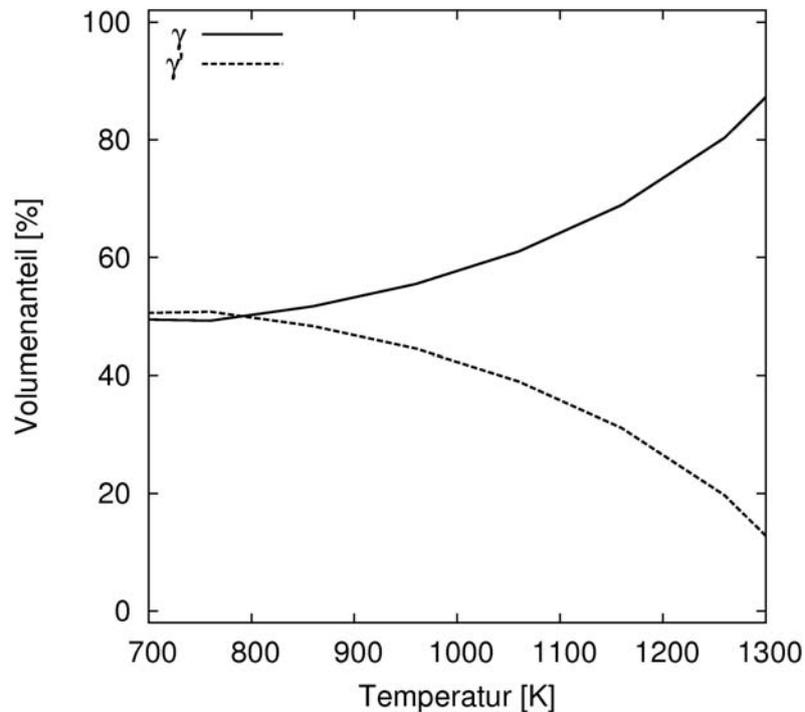


Abbildung 4.20: Thermo-Calc Berechnung der Phasenanteile in Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Härtemessungen dieser Legierung ergaben im ausscheidungsgehärteten Zustand eine Härte von 168 HV10. Durch die geringe Menge an zugegebenem Ti und den vollständigen Verzicht auf mischkristallverfestigende Elemente in der Matrix konnte eine sehr weiche Legierung hergestellt werden. Es ist zu erwarten, dass diese sogar bei Raumtemperatur gewalzt werden kann, was prozesstechnisch eine deutliche Vereinfachung bedeuten würde.

#### 4.4 Eigenschaften der Experimentallegierungen

Die beiden Nimonic Abwandlungen 115 NC und 115 NCV wurden einer Reihe von Analyseverfahren unterzogen, um für die weitere Verwendung wichtige Daten zu erhalten. Mittels quantitativer Gefügeanalyse wurden Größe und Volumenanteil der Ausscheidungen bestimmt. Mit Neutronenbeugung wurden die exakten Werte für die Gitterfehlpassungen untersucht.

Für Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti konnten aufgrund von Problemen während des metallographischen Ätzens keine aussagekräftigen Mikrostrukturanalysen

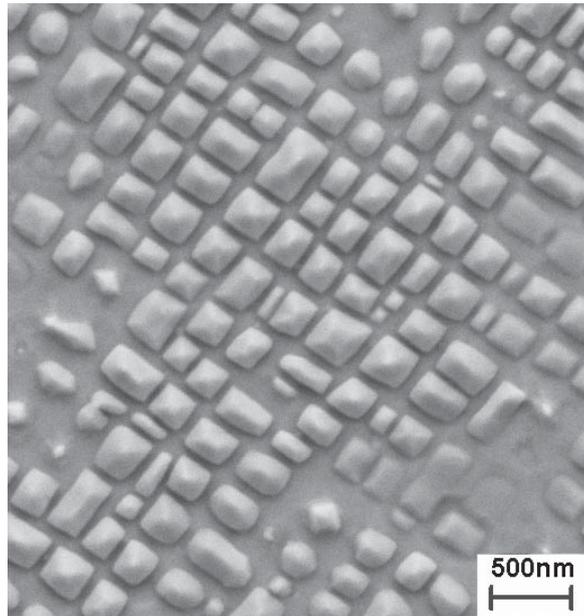


Abbildung 4.21: Mikrostruktur der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nach 1473 K/2 h WQ und 1173 K/24h WQ.

durchgeführt werden. Allerdings konnten sowohl für diese Legierung als auch Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt werden, in denen die Gitterkonstanten von Matrix und Ausscheidungen bestimmt wurden.

### 4.4.1 Charakterisierung der Ausscheidungsmorphologie

Für die Bewertung der Gefügeentwicklung ist die Definition des Grundzustandes der Legierungen wichtig, hieran kann die Entwicklung der Struktur in den folgenden Experimenten besser abgeglichen und die Ergebnisse interpretiert werden. Im Hinblick auf die Gefügemorphologie sind vor allem der Ausscheidungsvolumenanteil ( $f$ ) der Phasen sowie ihre Abmessungen interessant. Tabelle 4.6 listet die jeweiligen Werte für die Legierungen auf.

Die Auswertungen bestätigen den optischen Eindruck, dass die beiden Nimonic-Abwandlungen wie angestrebt sehr ähnliche Ausscheidungsvolumenanteile aufweisen. Dieser ist hoch genug, damit sich ausgerichtete, kubische  $\gamma'$ -Ausscheidungen ausbilden, wie schon die Wärmebehandlungsversuche gezeigt haben.

Tabelle 4.6: Daten der quantitativen Gefügeanalyse. Ermittelt nach Lösungsglü-  
 hung bei 1473 K/10 min, Abkühlung mit 1 K/min. auf 1373 K und  
 Ausscheidungswärmebehandlung bei 1293 K/4 h.

Legierung	f / %	Kantenlänge $\gamma'$ / nm
115 NC	35	417
115 NCV	32	448

#### 4.4.2 Bestimmung der Gitterfehlpassung mittels Neutronenbeugung

Im Laufe der Legierungsentwicklung wurden Berechnungen der Gitterfehlpassung genutzt, um geeignete Legierungszusammensetzungen zu identifizieren. Nach Abschluss der Legierungsentwicklung ist eine exakte Bestimmung sowohl bei Raumtemperatur im ausscheidungsgehärteten Zustand als auch bei erhöhten Temperaturen von Bedeutung. Weiterhin wurde die Entwicklung der Kohärenzspannungen zwischen Matrix und Ausscheidungen bei unterschiedlichen Verformungsgraden untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden genutzt, um geeignete Temperaturen und Verformungsparameter für die Versuche zur Herstellung gerichteter Vergrößerung zu ermitteln.

Die Neutronenbeugung wurde ausgewählt, da sie zum einen die nötige Auflösung bietet, die es ermöglicht, die geringen Unterschiede der Gitterkonstanten zu ermitteln. Zum anderen wird ein großes Probenvolumen angeregt und steht zur Analyse zur Verfügung. Dies ist insbesondere wegen der vergleichsweise großen Körner der erschmolzenen Experimentallegierungen von Vorteil. Textureffekte, die bei Untersuchung weniger Körner auftreten, können so verringert werden. Für die Auswertung steht ein vollständiges Diffraktogramm mit allen Fundamental- und Überstruktureflexen zur Verfügung. Bei der verwendeten Messgeometrie handelt es sich um Pulverdiffraktometrie, für aussagekräftige Messungen werden eine große Anzahl statistisch orientierter Körner benötigt. Sind nur einzelne Körner vorhanden, werden nur einzelne Reflexe gemessen, die aufgrund der Orientierung des Kornes zum Strahl die Bragg Bedingung erfüllen. Diese Tatsache erschwert die Messung grobkörniger Gefüge mittels Röntgenbeugung, da hier zu kleine Probenvolumina angeregt werden. Die Nutzung von Messverfahren zur Analyse von Einkristallen können nicht genutzt werden. Sie beruhen auf exakter Ausrichtung des Kristalls zum Strahl und anschließender Rotation. Bei einem grobkörnigen Polykristall werden bei der Rotation der Probe mehrere Körner unterschiedlicher Orientierung gemessen, was wiederum zur Auslöschung von Reflexen führt.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der gemessenen Gitterkonstanten und Fehlpassungen der Experimentallegierungen.

Legierung	$a_{\gamma} / \text{\AA}$	$a_{\gamma'} / \text{\AA}$	$\delta / \%$
115 NC	3,5957	3,5878	-0,22
115 NCV	3,5926	3,5856	-0,20
Ni-13Fe-8Al-4Ti	3,5629	3,5735	0,30
Ni-13Fe-12Al-12Cr	3,5811	3,5802	-0,03

Das Programm FullProf [72] wird für die Verfeinerung der Diffraktogramme nach dem Rietveld-Verfahren [95] verwendet. Hierbei wird das komplette Diffraktogramm verfeinert, so dass eine möglichst genaue Übereinstimmung zwischen den tatsächlich gemessenen und den berechneten Werten entsteht. Die Startwerte für die Bestimmung der Gitterkonstanten werden durch eine Betrachtung der Einzelpeaks ermittelt.

### Gitterfehlpassung bei Raumtemperatur

Für alle vier Legierungen wurden Messungen am Pulverdiffraktometer SPODI durchgeführt. Es wurde eine Durchstrahlungsanordnung genutzt, weiterhin wurde eine  $\Omega$ -Drehung der zylindrischen Proben, um ihre Längsachse, durchgeführt, um Effekte der vergleichsweise großen Korngröße zu verringern. Das untersuchte Probenvolumen hat ungefähr die Größe von einem  $\text{cm}^3$ .

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind grafisch in den Abbildungen (Angaben in At.-%) dargestellt. Abgebildet sind jeweils das gemessene Diffraktogramm sowie die berechneten Reflexe. Bei allen Messungen werden Abweichungen in der Peakhöhe deutlich. Dies liegt an der groben Kornstruktur, die verhindert, dass ein perfektes Pulverdiffraktogramm entsteht. Die Peakform wird jedoch zuverlässig angenähert. Zusätzlich wurden die Schwerpunkte der Peaks bestimmt. Bei den fundamentalen Reflexen sind sowohl Reflexe der Matrix als auch die Reflexe der Ausscheidungen in einem Peak verschmolzen, so dass eine Trennung vorgenommen werden muss, um die einzelnen Gitterkonstanten zu ermitteln. Die jeweiligen Bragg-Positionen sind ebenfalls in den Grafiken dargestellt. Die berechneten Werte der Gitterkonstanten und der zugehörigen Fehlpassungen sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Es fällt auf, dass Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr eine wesentlich höhere Gitterkonstante für die  $\gamma'$ -Ausscheidungen aufweist als Ni-13Fe-8Al-

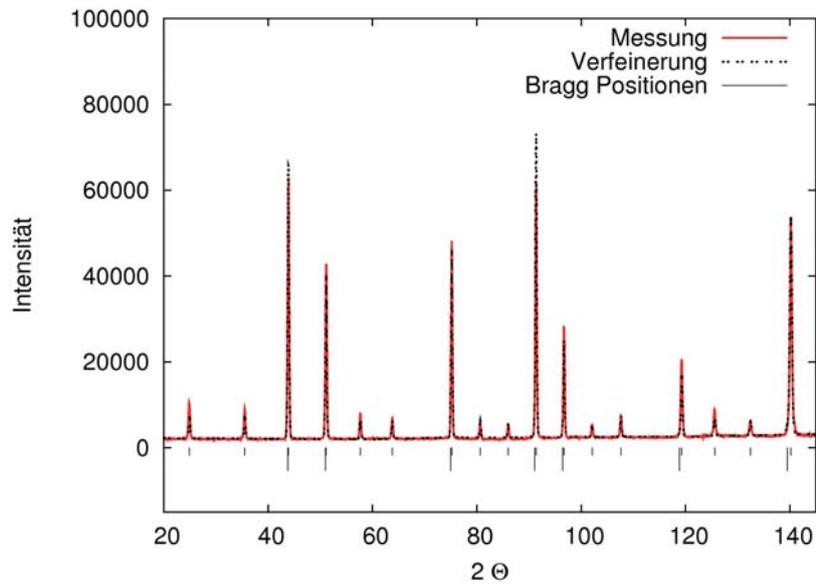


Abbildung 4.22: Diffraktogramm der Legierung 115 NC bei Raumtemperatur, aufgetragen sind die Messwerte sowie die angepasste Kurve und die berechneten Positionen der Reflexe.

4Ti. Dies steht auf den ersten Blick im Widerspruch zu der vorher gemachten Aussage, dass Ti zulegiert wird, um die Gitterkonstante der Ausscheidungen zu erhöhen. Die Betrachtung der Zusammensetzungen der Phasen für die beiden Legierungen (berechnet mit Thermo-Calc) liefert eine Erklärung. Chrom reichert sich zum Großteil in der Matrix an, so enthält die Matrix den Berechnungen zufolge ca. 17 At.-% Chrom. In den Ausscheidungen wird jedoch auch ein Erhöhung des Chrom-Anteils beobachtet. Der Wert steigt auf ca. 7 At.-% und führt somit zu einer signifikanten Erhöhung der Gitterkonstanten der  $\gamma'$ -Phase. In der Folge liegen bei Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr die Werte der Gitterkonstanten beider Phasen deutlich über denen der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti.

Im Vergleich zu den im Vorfeld berechneten Entwicklungen der Gitterfehlpassungen fallen leichte Abweichungen auf. So wurde für Legierung 115 NC keine Änderung der Gitterkonstante im Vergleich zu Nimonic 115 berechnet (vgl. 4.3). Der gemessene Wert der Fehlpassung liegt jedoch bei -0,22%, also 0,04% höher als die Fehlpassung von Legierung Nimonic 115, mit -0,18%. Die Berechnung hatte identische Werte für die Gitterfehlpassung ergeben. Die leichte Erhöhung lässt sich jedoch durch die veränderte Mikrostruktur von Legierung 115 NC begründen. In der Matrix steht aufgrund der fehlenden Karbide nun wieder mehr Cr zur Verfügung, welches dann entsprechend  $a_\gamma$

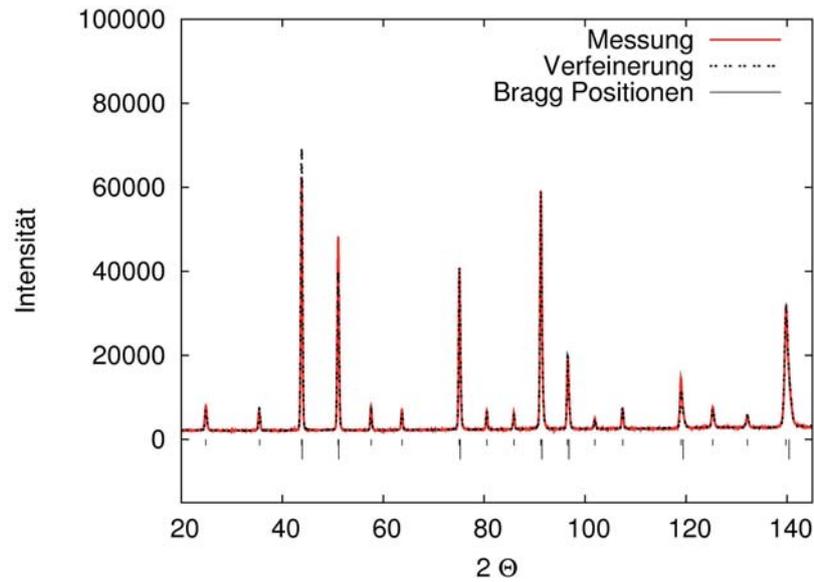


Abbildung 4.23: Diffraktogramm der Legierung 115 NCV bei Raumtemperatur, aufgetragen sind die Messwerte sowie die verfeinerte Kurve und die berechneten Positionen der Reflexe.

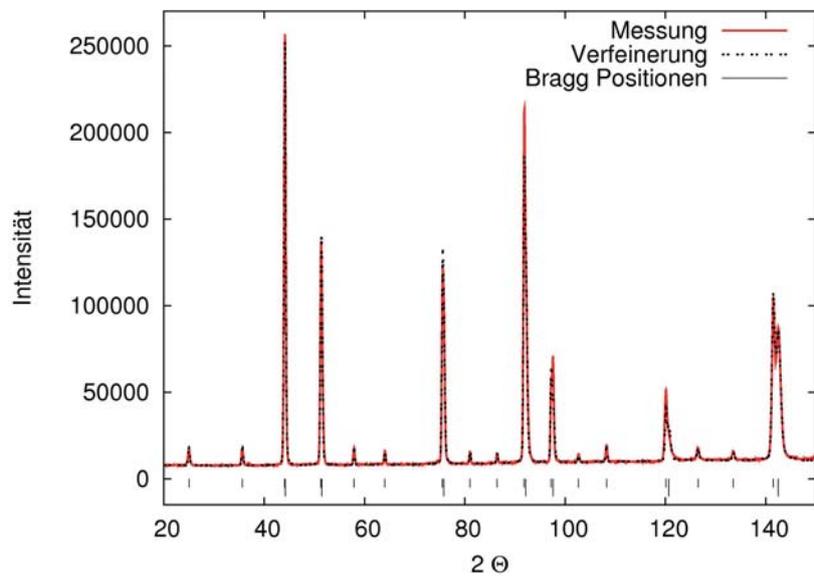


Abbildung 4.24: Diffraktogramm der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti bei Raumtemperatur, aufgetragen sind die Messwerte sowie die verfeinerte Kurve und die berechneten Positionen der Reflexe.

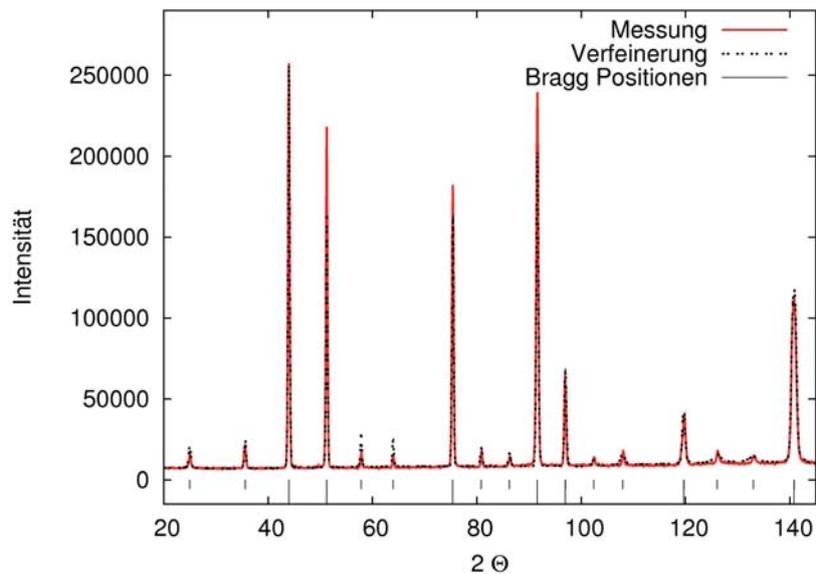


Abbildung 4.25: Diffraktogramm der Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr bei Raumtemperatur, aufgetragen sind die Messwerte sowie die verfeinerte Kurve und die berechneten Positionen der Reflexe.

Karbid nun wieder mehr Cr zur Verfügung, welches dann entsprechend  $a_{\gamma}$  erhöht und somit zu einem negativeren Misfit führt.

Legierung 115 NCV zeigt wie berechnet eine negativere Gitterfehlpassung als Nimonic 115, die jedoch noch leicht unter der von Legierung 115 NC liegt. Allerdings ist, wie auch die Experimente zur Entwicklung der Mikrostruktur zeigen, diese Fehlpassung jeweils ausreichend, um die Einstellung von würfelförmigem  $\gamma'$  zu ermöglichen.

Die Gitterfehlpassung von Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti liegt mit 0,3% betragsmäßig am höchsten. Dies erklärt auch die deutlich stärkere Tendenz zur Vergrößerung, die das Abschrecken nach beiden Wärmebehandlungsstufen erforderlich macht, was bei den Legierungen mit niedriger Fehlpassung nicht nötig ist, hier genügt Luftabkühlung.

Der sehr geringe Wert der Fehlpassung von Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr bestätigt die Ergebnisse aus den Wärmebehandlungsversuchen, in denen kein optimales Gefüge eingestellt werden konnte.

### Entwicklung der Gitterfehlpassung bei erhöhten Temperaturen

Die Entwicklung der Fehlpassung bei hohen Temperaturen ist für die Einstellung der gerichteten Vergrößerung von entscheidender Bedeutung. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, ist der Unterschied in der Gitterfehlpassung in den

Tabelle 4.8: Veränderung der Gitterfehlpassung bei steigender Temperatur. Gemessen für Legierung 115 NC.

Temperatur / K	$a_{\gamma} / \text{\AA}$	$a_{\gamma'} / \text{\AA}$	$\delta / \%$
873	3,6166	3,6165	-0,001299587
1073	3,6281	3,6269	-0,031123445
1273	3,6472	3,6411	-0,165991045

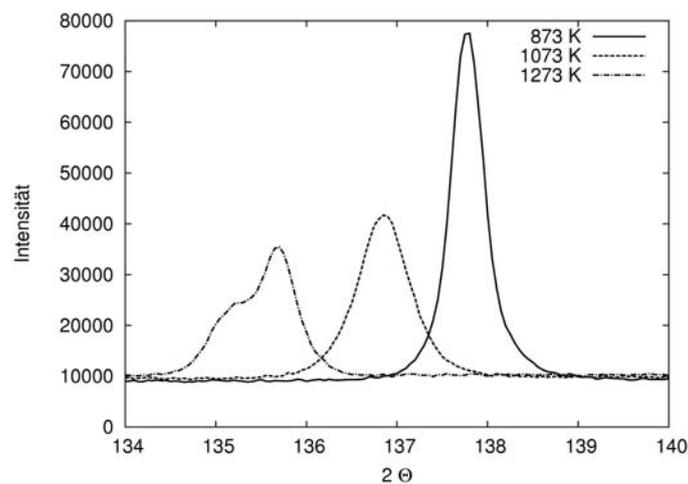


Abbildung 4.26: Verschiebung des 331-Reflexes in Legierung 115 NC mit steigender Temperatur. Zusätzlich ist eine Verbreiterung und letztlich Aufspaltung bei 1273 K zu beobachten.

horizontalen und vertikalen Matrixkanälen verantwortlich für die gerichtete Vergrößerung.

In-situ Untersuchungen am Pulverdiffraktometer SPODI haben gezeigt, dass bei Temperaturen bis 1073 K die Gitterfehlpassung in Legierung 115 NC betragsmäßig abnimmt, erst ab einer Temperatur von 1173 K beginnt sie wieder negativer zu werden (Werte siehe Tab. 4.8). Zur Veranschaulichung der Entwicklung ist in Abbildung 4.26 die Veränderung des Diffraktogramms anhand der Verschiebung des 331-Reflexes der Legierung 115 NC gezeigt. Zu beobachten ist die thermische Ausdehnung und die damit verbundene Vergrößerung der Gitterkonstanten. Dies führt zu einer Verschiebung der Reflexe

zu kleineren Winkeln. Weiterhin ist aber auch eine Auftrennung der Reflexe zu beobachten. Durch eine ungleiche Entwicklung der Gitterkonstanten von Matrix und Ausscheidung verschieben sich die Positionen der jeweiligen Reflexe unterschiedlich. Bei 1273 K zeigt sich dann eine deutliche Aufspaltung in einen  $\gamma$ - und einen  $\gamma'$ -Reflex. In der Literatur wird in der Regel von einer stetigen Abnahme der Gitterfehlpassung zu negativeren Werten mit steigender Temperatur ausgegangen. Dies konnte für Legierung 115 NC durch die vorliegenden Experimente nicht eindeutig betätigt werden. Im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1073 K wird der gemessene Wert für den Misfit zunächst positiver. Die Verwendung von Temperaturen unter 1073 K bei Experimenten zur gerichteten Vergrößerung bestätigten dies. Es konnte keine gerichtete Vergrößerung beobachtet werden, was für zu geringe Kohärenzspannungen spricht. Identische Verformungsparameter und höhere Temperaturen führen dagegen, wie im folgenden Kapitel beschrieben wird, zu einem gerichtet vergrößerten Gefüge. Für Experimente zur Einstellung gerichteter Vergrößerung bedeutet dies, dass Temperaturen oberhalb 1073 K eingesetzt werden müssen, so dass ausreichend große Kohärenzspannungen vorliegen.

### 4.5 Zusammenfassung Legierungsentwicklung

Im Anschluss an die Legierungsentwicklung stehen die drei Legierungen Ni-13Fe-8Al-4Ti, 115 NC, 115 NCV zur Verfügung, die im Folgenden in Walzexperimenten weiter untersucht werden.

Die Legierungen 115 NC und 115 NCV sind in der Zusammensetzung den kommerziellen Superlegierungen noch sehr ähnlich, somit weisen sie immer noch eine vergleichsweise hohe Festigkeit auf. Es ist also zu erwarten, dass bei der Umformung dieser Legierungen erhöhte Temperaturen benötigt werden.

Der zweite gewählte Ansatz führte zu der quaternären Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti. Sie hat einen sehr niedrigen Fließwiderstand, daher ist zu erwarten, dass sie selbst im ausscheidungsgehärteten Zustand bei Raumtemperatur walzbar ist.

Im folgenden Kapitel wird die Untersuchung der Walzbarkeit der Legierungen 115 NC, 115 NCV und Ni-13Fe-8Al-4Ti beschrieben. Dies beinhaltet die Entwicklung einer Walzroute, die kombiniert mit Glühungen zur Ausbildung gerichteter Vergrößerung führt.

## 5 Walzprozess

Nanoporöser Membranen aus Nickelbasis-Legierungen werden nach aktuellem Stand der Technik mit Hilfe von Kriechprozessen hergestellt (siehe Abschnitt 3.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kriechverfahren lediglich genutzt um die generelle Eignung polykristalliner Legierungen festzustellen. Ziel ist es jedoch einen Walzprozess für die Herstellung zu etablieren, da dieser unter technologischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten Vorteile liefert.

Der Einsatz eines Walzprozesses bedeutet, dass bei der Herstellung Verformung und Auslagerung voneinander getrennt werden. Je nach Material kann der Verformungsschritt bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen erfolgen. Dies ist abhängig vom Verformungswiderstand der jeweiligen Legierung. Die Aufteilung in diese zwei Prozessschritte bringt einige Vorteile mit sich. Vor allem wenn über die Herstellung größerer Membranflächen nachgedacht wird, stößt der Kriechprozess schnell an seine Grenzen, da Zuggestänge und Öfen aufwändig und kostenintensiv angepasst werden müssten. Walzprozesse hingegen sind in der Industrie etabliert und können für ein breites Feld von Materialabmessungen genutzt werden. Auch die Glühung entsprechender Materialmengen an Flacherzeugnissen ist üblich und stellt daher keine Herausforderung dar. Desweiteren ist die Herstellung wesentlich kostengünstiger durchzuführen als in einem Kriechprozess. Die Bleche können direkt auf die benötigte Dicke zur Membranherstellung ausgewalzt werden, so dass zusätzliche Schritte, wie etwa Drahterodieren, entfallen.

Für die Herstellung nanoporöser Membranen hat sich ein zweistufiger Walzprozess bewährt. In einem ersten Schritt werden die Bleche im lösungsgeglühten Zustand gewalzt. Dieser Schritt hat lediglich eine Verringerung der Blechdicke zum Ziel. Im Anschluss werden die Bleche wärmebehandelt und liegen dann im Ausgangszustand für die gerichtete Vergrößerung vor. Diese wird im zweiten Schritt eingestellt. Die Bleche werden dann den bereits beschriebenen wechselnden Verformungs- und Wärmebehandlungszyklen unterworfen.

Tabelle 5.1: Kenngrößen des verwendeten Miniaturwalzwerks.

Durchmesser Arbeitswalze / mm	12,1
Durchmesser Stützwalzen / mm	32,4
Ballenbreite / mm	28
max. Walzkraft / kN	40

Im Folgenden werden der Versuchsaufbau und die Vorgehensweise bei diesem entscheidenden Prozessabschnitt detailliert erläutert.

## 5.1 Das Walzgerüst

Die Walzexperimente wurden auf einem Miniaturwalzwerk durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein Sechswalzengerüst, das am Institut für Werkstoffe der TU Braunschweig für die Umformung metallischer Gläser konstruiert und gebaut wurde [29]. Die zwei Arbeitswalzen werden bei diesem Aufbau durch je zwei Stützwalzen in Lage gehalten (Prinzipskizze siehe Abb. 5.1). Diese Anordnung gewährleistet auch bei hohen Umformkräften eine präzise Zustellung. Durch die geringen Abmessungen des Walzwerks ist es zudem möglich, die Versuche mit einem relativ geringen Materialeinsatz zu realisieren, zudem ist die Walze für die Verarbeitung von Legierungen mit hohen Fließwiderständen geeignet. Der Aufbau ermöglicht das Walzen von Material bis zu 2 mm Stärke. Aufgrund der Gewindesteigung der Zustellschrauben lässt sich eine minimale Zustellung von 0,05 mm einstellen. Die Rotationsgeschwindigkeit der Walzen ist stufenlos zwischen  $6 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$  und  $114 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$  einstellbar, für alle durchgeführten Walzversuche wurde mit einer Walzgeschwindigkeit von  $25 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$  gearbeitet. Die Konstruktionsdaten des Walzwerks sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Für das Erwärmen der Proben auf Walztemperatur ist neben dem Walzwerk ein Röhrenofen platziert, welcher elektronisch geregelt und mit einem Typ R Thermoelement ausgestattet ist. So ist ein schneller Transfer zwischen Ofen und Walze möglich.

## 5.2 Walzexperimente

In Versuchsreihen wurden die geeigneten Umformparameter für die Einstellung der gerichteten Vergrößerung ermittelt. Als Probenmaterial wurden Streifen eingesetzt, die aus den im Plasmalichtbogenofen erzeugten Platten

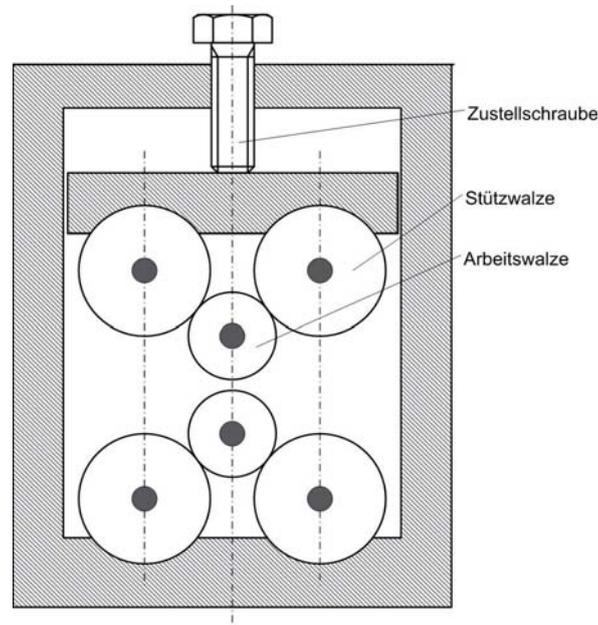


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Walzwerks.

getrennt wurden. Die Breite der Streifen betrug 10 mm, die Länge 60 mm. Es wurden verschiedene Materialstärken zwischen 1,9 mm und 0,5 mm eingesetzt. Erwartungsgemäß ergeben sich in Bezug auf die Walzbarkeit und die erforderlichen Umformparameter deutliche Unterschiede zwischen den Nimonic Abwandlungen und der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti. Daher werden die Experimente für die beiden Gruppen getrennt betrachtet, die Probenvorbereitung war jedoch identisch.

Die Streifen wurden aus den erschmolzenen Platten entweder in Originalstärke oder im vorgewalzten Zustand herausgetrennt und der jeweiligen Standardwärmebehandlung unterzogen. Im Anschluss daran wurden die Kanten abgerundet, um die Bildung von Anrissen während des Walzens zu vermeiden. Die Verwendung vorgewalzter Streifen ist für die Produktion der Membranen in zweierlei Hinsicht vorteilhaft. Zum einen werden im Vorwalzprozess eventuell vorhandene Poren verschlossen, so dass die vorgewalzten Bleche eine geringere Ausfallrate beim Fertigwalzen zeigten. Zum anderen können aufwändige, zeit- und kostenintensive Trennschritte entfallen, da die benötigte Blechdicke gezielt eingestellt werden kann.

Die zu ermittelnden Parameter sind zum einen die Walztemperatur bei der sich das Walzgut optimal verformen lässt. Zum anderen müssen geeignete Umformgrade und Glühtemperaturen gefunden werden, die die Ausbildung

gerichteter Vergrößerung ermöglichen und eine Rekristallisation vermeiden. Um kritische Umformgrade zu vermeiden, ist es unumgänglich, sequentiell zu arbeiten. Dabei wird nach relativ geringen Umformungen ausgelagert und anschließend weiter verformt. Nach jedem dieser Schritte werden Proben entnommen und metallographisch untersucht.

### 5.2.1 Walzparameter 115 NC und 115 NCV

Der Walzprozess besteht aus zwei unterschiedlichen Teilen. Zu Beginn werden die erschmolzenen Platten im lösungsgeglühten Zustand auf eine vorgegebene Dicke gewalzt. Im Anschluss daran folgt die Einstellung der gerichteten Vergrößerung im ausscheidungsgehärteten Zustand. Im Folgenden werden die Parameter für beide Teile getrennt voneinander vorgestellt.

#### Walzen zur Dickenabnahme

Für die Einstellung der Startdicke von 1 mm, die für die Einstellung der gerichteten Vergrößerung in der Regel genutzt wurde, werden die Platten im lösungsgeglühten Zustand ausgewalzt. Die Lösungsglühung erfolgt bei 1473 K für 10 min. Anschließend werden die Bleche an Luft abgekühlt und in 0,5 mm heruntergewalzt. Anschließend ist eine erneute Lösungsglühung erforderlich, um die entstandene Kaltverfestigung rückgängig zu machen. Dieser Ablauf wird bis zum Erreichen der angestrebten Materialstärke wiederholt.

#### Einstellung der gerichteten Vergrößerung

Vor Beginn dieses Schrittes werden die Bleche nach der in Kapitel 4 beschriebenen Wärmebehandlung geglüht, anschließend liegt die bereits diskutierte Mikrostruktur vor.

Aufgrund der immer noch hohen Fließwiderstände dieser Legierungen im ausgehärteten Zustand müssen sie zum Walzen erwärmt werden. Die jeweilige Walztemperatur wird durch Glüh Schritte vor dem Walzen eingestellt, diese Schritte werden als Zwischenglühung bezeichnet. Im Anschluss an den Walzstich werden die Proben ausgelagert, in dieser Zeit bildet sich die gerichtete Vergrößerung aus. Da dieser Prozess nicht in einem Schritt zu realisieren ist, wird die Probe nach der Auslagerung abgekühlt und ein weiterer Walz- und Auslagerungsschritt folgt. Im Weiteren werden der genaue Ablauf und die Parameter der Prozesses detailliert erläutert.

Tabelle 5.2: Parameter für die Erzeugung gerichteter Vergrößerung im Walzprozess, anwendbar für 115 NC und 115 NCV.

Parameter	Wert
Anzahl Walz-/Auslagerungsdurchgänge	4
Umformgrad pro Durchgang $\varphi$	0,06
Walztemperatur	1173 K
Zwischenglühlung	1173 K/2 min
Auslagerung	1273 K/24 h
Gesamtumformgrad $\varphi_{\text{gesamt}}$	0,24

Die Höhe der gewählten Temperatur für den Walzprozess ist, wie bereits beschrieben, limitiert. Dynamische Erholung, Rekristallisation oder eine vollständige Auflösung der  $\gamma'$ -Ausscheidungen durch Überschreiten der Solvustemperatur müssen vermieden werden. Eine Orientierung bietet die Ausscheidungswärmebehandlung, die hier genutzte Temperatur (1293 K) sollte erfahrungsgemäß nicht überschritten werden. Als optimal stellte sich eine Temperatur von 1173 K heraus. Der Prozess läuft sehr zuverlässig ab und es gibt nur einen geringen Ausfall durch Risse im Material. Eine Erhöhung der Temperatur führt hingegen zu einer deutlichen Zunahme der Rissbildung, was in der abnehmenden Festigkeit des Werkstoffes begründet ist. Weiterhin spielt hier aber auch die Beanspruchung des Werkstoffes durch den Kontakt mit den kalten Walzen eine Rolle.

Die zweite entscheidende Temperatur des Prozesses ist die der Auslagerung zwischen den Walzsritten. Aufgrund der Erfahrungen in anderen Arbeiten [62] wurde 1273 K gewählt, Temperaturen knapp unterhalb der Auslagerungstemperatur der Ausscheidungswärmebehandlung haben sich als gut geeignet für die Vergrößerung erwiesen. In diesem Fall ist keine Zunahme des Ausscheidungsvolumenanteils zu erwarten. Die Temperatur muss im Zusammenspiel mit den jeweiligen Umformparametern untersucht werden, da eine ungünstige Kombination zu Rekristallisation führen kann. In den folgenden Versuchen zeigte sich, dass sich in Kombination mit Umformgraden von  $\varphi \approx 0,06$  ein gerichtet vergrößertes Gefüge einstellen lässt. Umformgrade von  $\varphi > 0,1$  führen dagegen zu Rekristallisation (siehe Abb. 5.2). Bei diesen Angaben handelt es sich jeweils um den Umformgrad, der vor einer Auslagerung erreicht wird. Bei den Legierungen 115 NC und 115 NCV wird dieser Umformgrad in einem Walzstich eingestellt.

Wie bereits im Vorhinein vermutet, führt die Begrenzung auf relativ kleine Umformgrade pro Walzschnitt dazu, dass eine Serie von Walz- und Auslage-

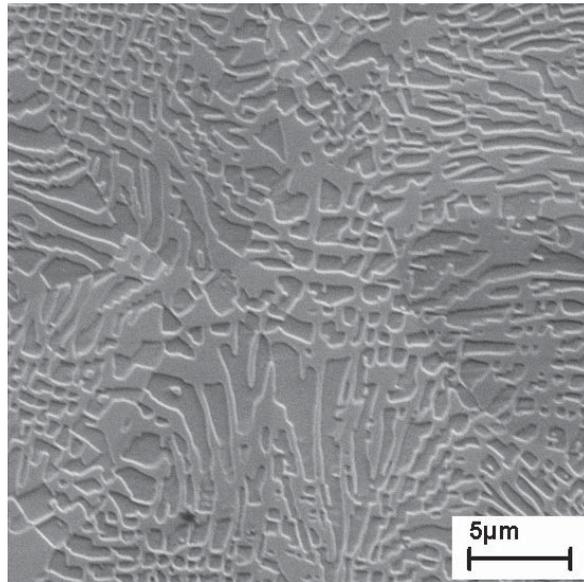


Abbildung 5.2: Mikrostruktur von 115 NCV nach Walzumformung mit einem Umformgrad von  $\varphi=0,7$  und Auslagerung bei 1273 K/24 h

rungsschritten durchgeführt werden muss. In Tabelle 5.2 sind die Parameter aufgeführt, die sich den Experimenten zur gerichteten Vergrößerung bewährt haben. Die Proben werden jeweils auf 1173 K erwärmt, um eine gleichmäßige Durchwärmung zu erreichen, werden sie für 2 min im Ofen belassen. Anschließend erfolgt die Umformung mit einem Umformgrad von  $\varphi = 0,06$ . Dieser lässt sich bei den verwendeten Probendicken zwischen 0,5 und 1,9 mm in einem Walzstich erreichen. Im Anschluss erfolgt die Auslagerung bei 1273 K für 24 h. In dieser Zeit laufen die Diffusionsprozesse ab, die zur gerichteten Vergrößerung führen. In Abbildungen 5.3 und 5.4 ist die Entwicklung der Vergrößerung für 115 NC bzw. 115 NCV im Prozessverlauf dargestellt. Es zeigt sich, dass die gerichtete Vergrößerung in den einzelnen Schritten immer weiter fortschreitet, so dass nach dem letzten Schritt eine vernetzte Struktur vorliegt. Durch die im Zusammenhang mit diesen Vorgängen eintretende Erholung wird die durch die Verformung eingebrachte Verfestigung wieder abgebaut, somit ist die weitere Umformung möglich, ohne dass die Gefahr besteht, ein rekristallisiertes Gefüge zu erhalten.

Die mikroskopische Analyse der gerichtet vergrößerten Strukturen zeigt einen weiteren Vorteil der Herstellung polykristalliner Membranen im Walzprozess auf. Während nach einachsiger Kriechverformung zahlreiche Bereiche unvollständiger Floßbildung vorlagen (siehe Abb. 4.4 auf Seite 35), war dies

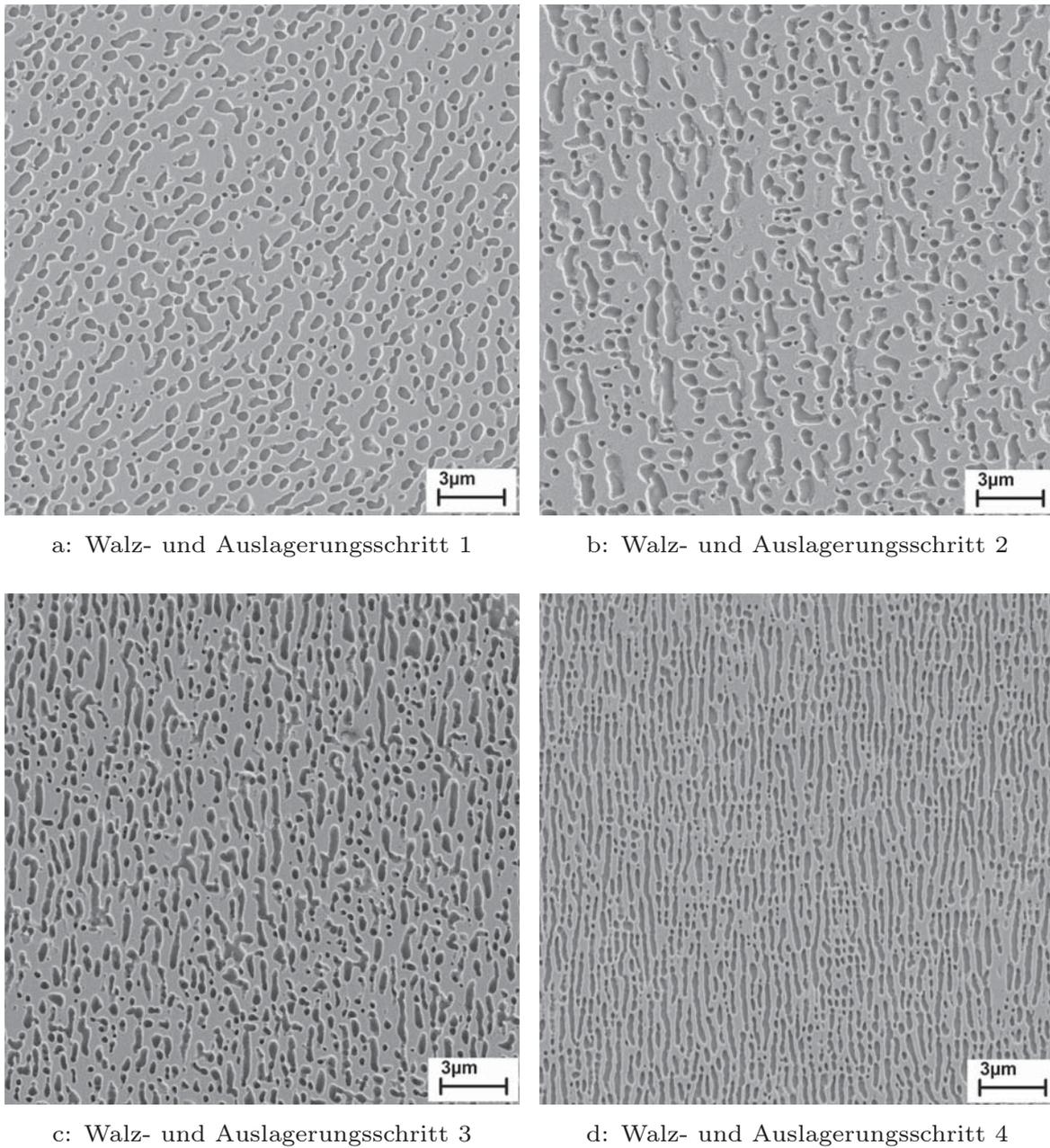
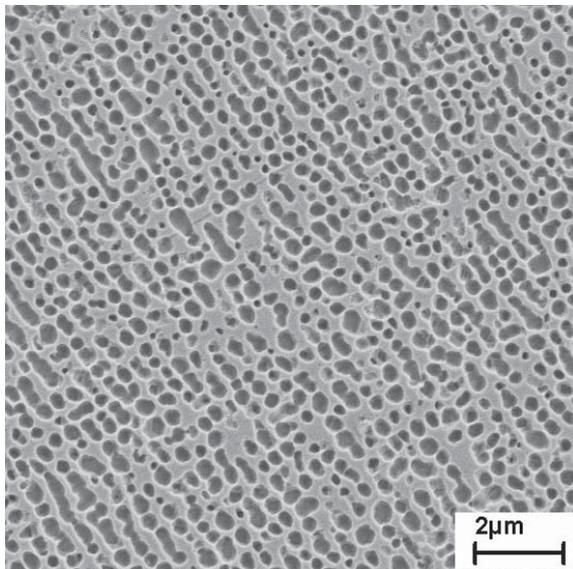
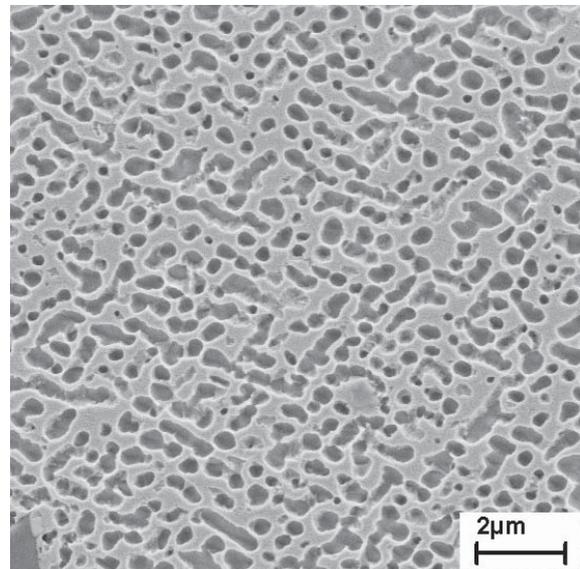


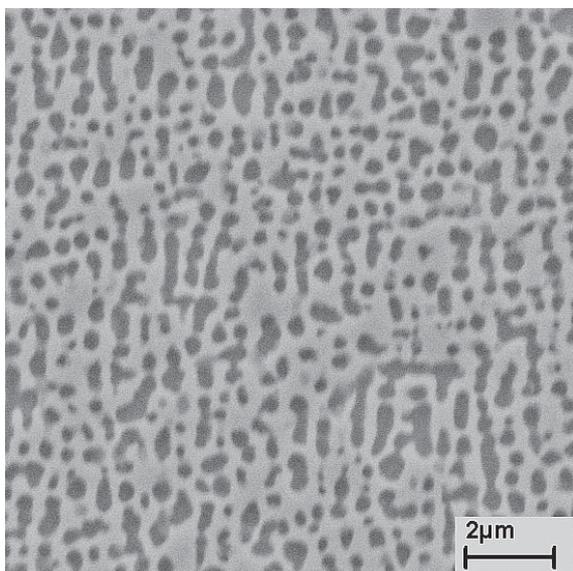
Abbildung 5.3: Schrittweise Entwicklung der gerichteten Vergrößerung einer Probe aus 115 NC, Umformparameter siehe Tabelle 5.2. Dargestellt ist jeweils die Mikrostruktur nach Umformung und Auslagerung.



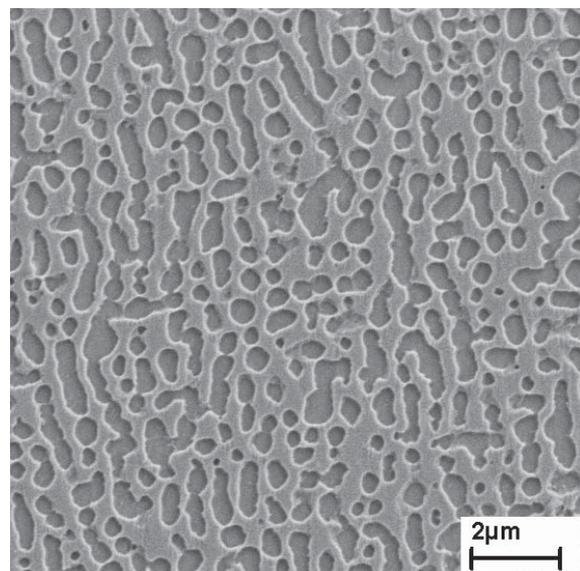
a: Walz- und Auslagerungsschritt 1



b: Walz- und Auslagerungsschritt 2



c: Walz- und Auslagerungsschritt 3



d: Walz- und Auslagerungsschritt 4

Abbildung 5.4: Schrittweise Entwicklung der gerichteten Vergrößerung einer Probe aus 115 NCV, Umformparameter siehe Tabelle 5.2. Dargestellt ist jeweils die Mikrostruktur nach Umformung und Auslagerung.

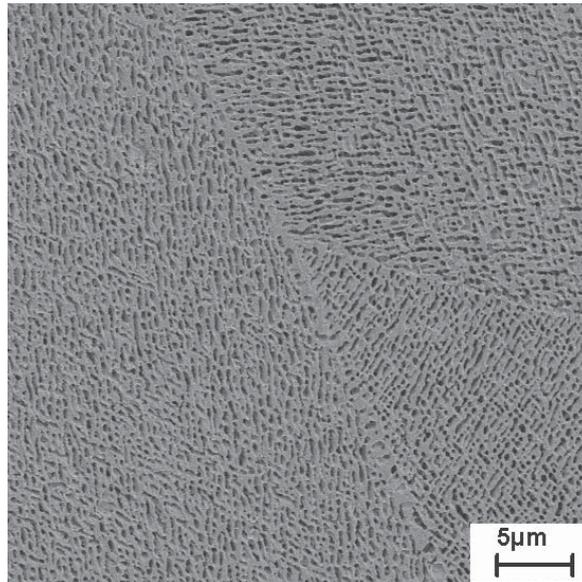


Abbildung 5.5: Vollständig gerafte Struktur von Legierung 115 NC nach thermomechanischem Walzen. Auch in Nachbarschaft zum Korngrenzen-tripelpunkt ist das Gefüge aller Körner gerichtet vergrößert.

nach dem thermomechanischen Walzen in wesentlich geringerem Umfang der Fall. In Tripelpunkten, die nach Kriechversuchen immer noch Bereiche mit würfelförmigen  $\gamma'$ -Ausscheidungen zeigten, tritt nun eine komplett gerafte Struktur auf (siehe Abb. 5.5). Offensichtlich wirkt sich hier der mehrachsige Spannungszustand beim Walzen günstig aus, weil er bei allen kristallographischen Orientierungen für ausreichende Schmidfaktoren sorgt und so die Bildung nicht verformter Bereiche verhindert. Insofern ermöglicht die Floßbildung durch thermomechanisches Walzen nicht nur eine Prozessvereinfachung, sondern auch eine Qualitätsverbesserung der polykristallinen Membranen.

### 5.2.2 Walzparameter der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti

Die geringe Festigkeit dieser Legierung ermöglicht es, die Walzexperimente bei Raumtemperatur durchzuführen. Dies verkürzt die Prozesszeiten und stellt somit einen weiteren Fortschritt bei der Optimierung des Herstellungsprozesses dar.

Analog zur Vorgehensweise, die für die Legierungen 115 NC und 115 NCV erarbeitet wurde, wird ein sequentieller Prozess gewählt, da die Gefahr der Rekristallisation auch bei dieser Legierung gegeben ist. Die bereits nach den Voruntersuchungen vermutete deutlich bessere Umformbarkeit wurde in den

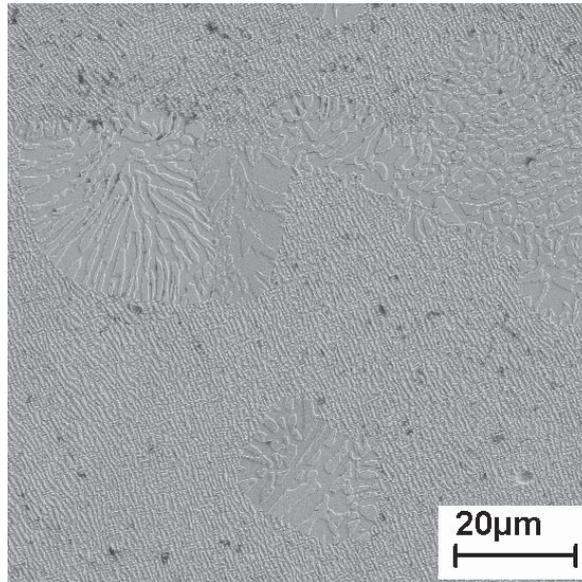


Abbildung 5.6: Mikrostruktur von Ni-13Fe-8Al-4Ti nach Walzumformung mit einem Umformgrad von  $\varphi=0,17$  und Auslagerung bei 1273 K/16 h

Walzexperimenten bestätigt. Hierdurch können deutlich größere Umformgrade pro Walzdurchgang erzielt werden und Rekristallisation tritt erst bei Umformgraden von  $\varphi \geq 0,17$  auf (siehe Abbildung 5.6). Nach Gleichung 3.19 lässt sich die maximal mögliche Dickenabnahme berechnen. Für einen Reibwert  $\mu=0,06$  und dem gegebenen Walzendurchmesser  $D=12,1$  mm ergibt sich eine maximale Zustellung von 0,8 mm. Bezogen auf die Ausgangsdicke des Walzgutes würde dies einen Umformgrad von  $\varphi = 0,5$  ergeben. Allerdings zeigten Versuche, dass schon bei wesentlich kleineren Umformgraden die mechanische Belastbarkeit der Proben erreicht wird und das Material beginnt einzureißen. Das Problem konnte gelöst werden, indem der Umformgrad schrittweise in vier kleinen Walzstichen eingestellt wird. Der pro Walzstich erreichbare Umformgrad liegt bei  $\varphi = 0,03$ . Ist der Gesamtumformgrad von  $\varphi = 0,12$  erreicht, werden die Proben ausgelagert. Wie auch bei den untersuchten Superlegierungen bewährte sich als Glüh Temperatur zwischen den Walzschritten die Auslagerungstemperatur der Standardwärmebehandlung von 1173 K. Der Versuch, den Vorgang durch die Nutzung höherer Temperaturen zu beschleunigen, schlug fehl. Es tritt in diesem Fall starke Rekristallisation auf. Eine Reduzierung des Umformgrads könnte dieses Problem eventuell lösen, da dies jedoch eine Erhöhung der Anzahl benötigter Walzschritte nach sich zieht, kann keine signifikante Verkürzung der Prozesszeit erreicht werden. Die gesamten Parameter des Walzprozesses sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Parameter für die Erzeugung gerichteter Vergrößerung im Walzprozess für die Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti.

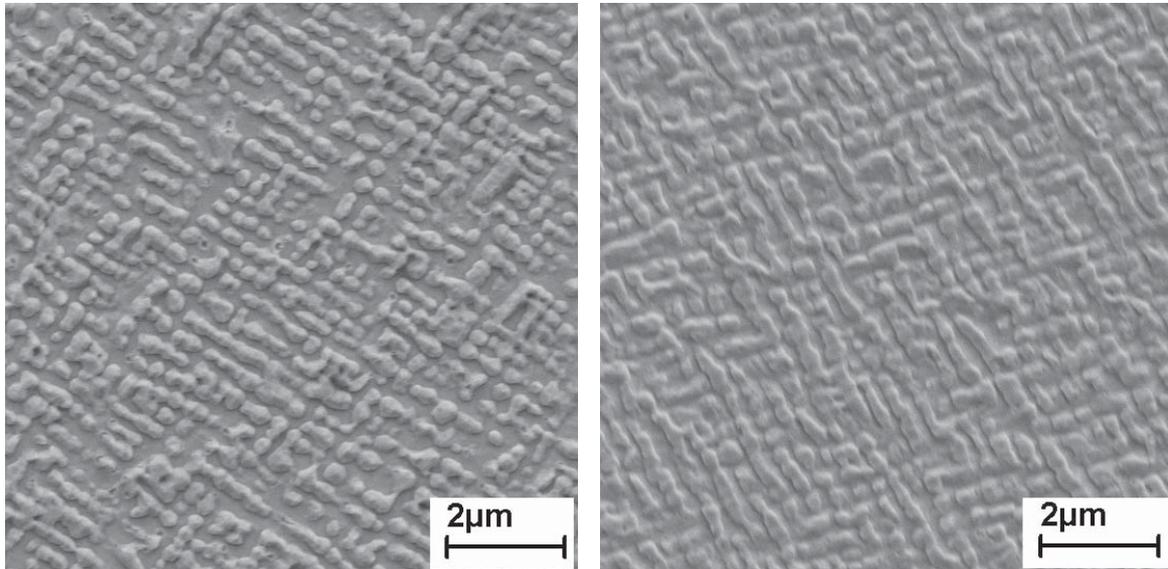
Parameter	Wert
Anzahl Walz-/Glühdurchgänge	3
Umformgrad pro Walzstich $\varphi$	0,03
Umformgrad pro Durchgang $\varphi$	0,12
Walztemperatur	Raumtemperatur
Auslagerung	1173 K/40 h
Gesamtumformgrad $\varphi_{\text{gesamt}}$	0,36

Abbildung 5.7 zeigt die schrittweise Ausbildung der gerichteten Vergrößerung in den einzelnen Walzschritten. Aufgrund der größeren Umformung pro Durchgang reduziert sich die benötigte Anzahl der Glüh Schritte auf drei. Dies gleicht die längere Glühdauer der Zwischenglühungen im Vergleich zur Herstellung von Membranen aus den Legierung 115 NC und 115 NCV nahezu aus. Der gesamte Prozess dauert insgesamt 16 Stunden länger. Als großer Vorteil bei der Erzeugung von Membranen ist jedoch sicherlich anzusehen, dass der Umformvorgang bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Dies vereinfacht die Prozesstechnik und Prozesskontrolle erheblich.

### 5.2.3 Einsatz von Schmiermitteln

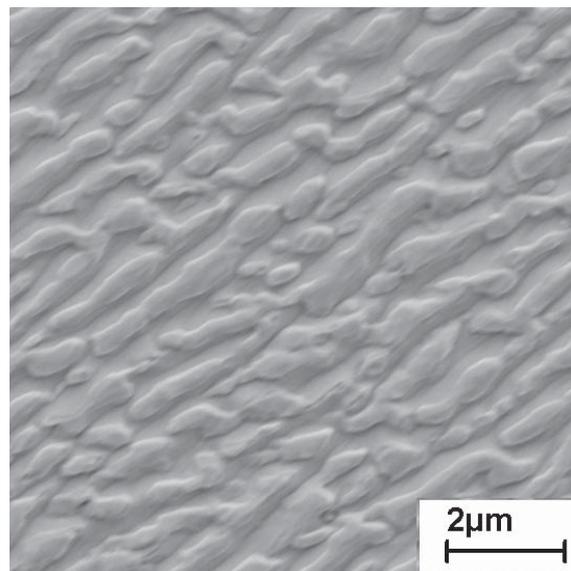
Während des Walzens fiel vor allem bei Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti auf, dass bei der Umformung Risse auftraten. Dies führte teilweise zu einer vollständigen Zerstörung der Bleche (siehe Abb. 5.8 a). Die Risse gingen von der Oberfläche der Probe aus und wurden mit jedem Walzschritt tiefer. Bis zur Feststellung dieser Tatsache wurde ohne Hilfsmittel gewalzt. Das heißt, es ist von einer starken Reibung zwischen Walze und Walzgut auszugehen. In der Randzone kann dadurch das Fließen des Walzgutes behindert werden. Dadurch, dass der Walzprozess bei Raumtemperatur durchgeführt wird, ist die Reibung höher als beim thermomechanischen Walzen. In Kombination mit den hohen Umformgraden tritt früh Materialversagen ein und es kommt zu starker Schädigung der Probe.

In der Walztechnik ist es üblich, Schmierstoffe zu verwenden. Sie werden mit dem Ziel eingesetzt, die Standzeiten der Werkzeuge zu erhöhen und negative Reibungseinflüsse, wie die oben beschriebenen, zu verhindern. Je nach Anwendung stehen eine Vielzahl von Schmierstoffen zur Verfügung. Häufig



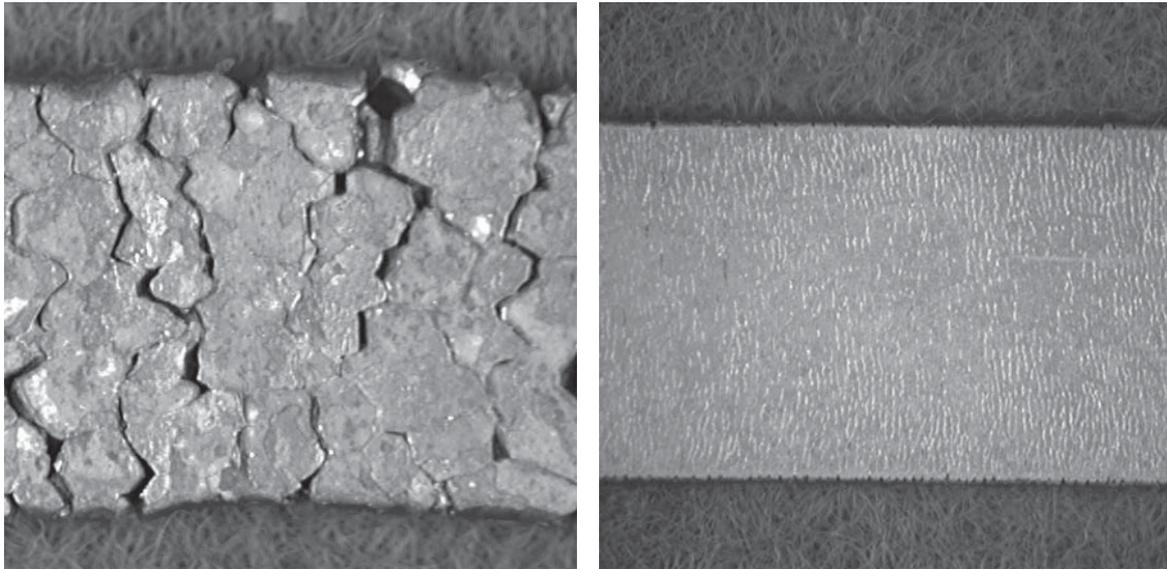
a: Walzschrift 1

b: Walzschrift 2



c: Walzschrift 3

Abbildung 5.7: Schrittweise Entwicklung der gerichteten Vergrößerung während des Walzprozesses in einer Probe aus Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti, Umformparameter siehe Tabelle 5.3.



a: Umgeformt ohne Schmierung

b: Umgeformt mit Schmierung

Abbildung 5.8: Vergleich zweier Bleche aus Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nach Walzumformung. Deutlich wird der positive Effekt des Schmiermittels auf die Oberflächenbeschaffenheit

werden Öle, Emulsionen oder Fette eingesetzt, um das Walzgut zu besprühen oder zu bestreichen. In Spezialverfahren werden auch Folien eingesetzt, in die das Werkstück eingeschlagen wird [39].

Bei den durchgeführten Versuchen wurden die Werkstücke mit einem Wälzlagerfett bestrichen. Diese Art der Schmierung war ohne Modifikation des Walzwerkes am besten zu handhaben. Das Fett wurde vor jedem Walzdurchgang aufgetragen, die Haftung war ausreichend, so dass ein deutlicher Effekt zu sehen war. Abbildung 5.8 b zeigt ein Blech, das in drei Stufen umgeformt wurde ( $\varphi = 0,24$ ). Aufgrund der Schmierung konnte die Entstehung von Rissen minimiert werden. Die noch zu erkennenden kleinen Anrisse an den Kanten und in der Oberfläche werden während des folgenden Schleifprozesses entfernt und stören die Membranherstellung somit nicht. Dieser ist vor der selektiven Phasenextraktion ohnehin vorgesehen und dient der Entfernung der Oxidschichten. Da die Bleche bei Raumtemperatur gewalzt wurden, bestehen keine hohen Anforderungen an die Eigenschaften des Schmiermittels. Der Einsatz spezieller Walzemulsionen, die auch bei großtechnischen Walzprozessen Verwendung finden, könnte zu einer weiteren Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit führen.

### 5.3 Optimierungsmöglichkeiten des Walzprozesses

Der Fokus der bisher durchgeführten Experimente lag auf der Erstellung von Walzkonzepten, die gerichtete Vergrößerung erzeugen. Die entsprechenden Umform- und Glühparameter wurden wie beschrieben erfolgreich definiert. Im Folgenden werden noch einige Beobachtungen zum Walzprozess sowie Anregungen für Verbesserungen des Prozesses und der Werkstückqualität beschrieben, die aus Zeitgründen in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

#### 5.3.1 Bandzüge

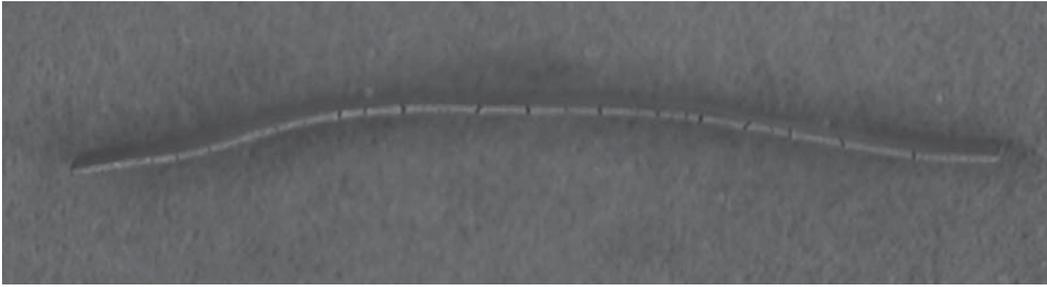
Im bisherigen Aufbau wird das Walzgut in den Walzspalt eingeführt und durch die Walzenbewegung transportiert. In der Walztechnik ist es jedoch üblich, über Brems- und Haspelzüge Einfluss auf die Geschwindigkeit des Walzguts zu nehmen. Der Einsatz von Bandzügen wirkt sich positiv auf die Bandqualität aus [29] und hat die im Folgenden beschriebenen Auswirkungen:

Die Spannungen sind während des Walzvorgangs an der Fließscheide am größten. Durch Überlagerung von Zugspannungen an der Einlaufseite verschiebt sich die Fließscheide und die Belastung der Walzen wird gesenkt [24]. Ein Bremszug führt in diesem Fall dazu, dass das Band im Einlauf unter Spannung steht. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Stichabnahme gesenkt wird.

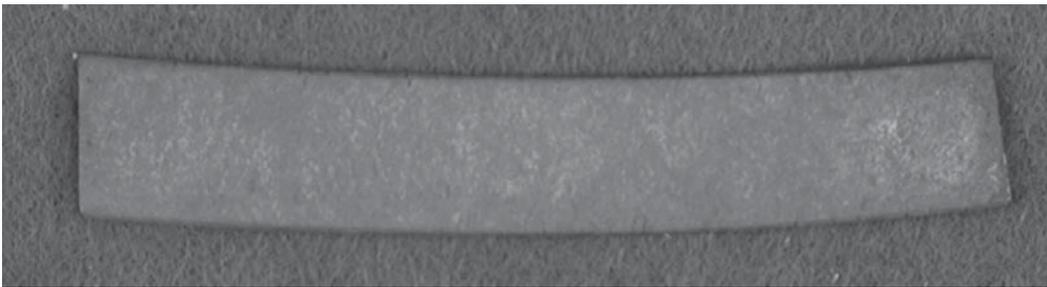
Wird die Zugspannung über einen Haspelzug an der Austrittsseite angelegt, sinkt die Walzenbelastung ebenfalls und die Stichabnahme wird größer. Dies liegt daran, dass die anliegende Zugkraft die Durchziehkraft der Walze vergrößert und sich die Geschwindigkeitsverhältnisse im Walzspalt ändern, was wiederum die Lage der Fließscheide beeinflusst (siehe Abschnitt 3.4.2 auf Seite 20). Die Verringerung der Walzenbelastung hat den Vorteil, dass die Maßhaltigkeit des Bleches über die Breite verbessert werden kann [45].

Die in den Versuchen beobachteten Walzfehler, wie eine starke Welligkeit oder eine Krümmung (siehe Abb. 5.9) des Walzgutes, werden durch Unterschiede in der Materialstärke hervorgerufen. Keilförmige Proben mit Abweichungen normal zur Walzrichtung werden säbelartig gekrümmt (siehe Abb. 5.9b). Der Grund hierfür ist die größere Streckung der dickeren Kante. Zusätzlich zur Krümmung erfolgt der Einzug des Materials nicht mehr gerade, so dass bei längeren Bändern das Walzgut im Gerüst verklemmen kann.

Die Welligkeit des Bandes wird durch Dickenunterschiede entlang der Walzrichtung verursacht. Sie gestaltet die Weiterverarbeitung des Werkstoffs schwie-



a: Gewelltes Blech



b: Blech mit starker Krümmung

Abbildung 5.9: Darstellung der häufigsten Fehler, die beim Walzen auftreten. Eine starke Welligkeit des Bleches wie in Bild a) zu erkennen oder eine Krümmung aus der Walzlinie wie in Bild b) dargestellt.

rig, da ein flächiger Abtrag der Oxidschichten vor der selektiven Phasensextraktion nicht möglich ist.

Beide Fehler können durch entsprechend dimensionierte Brems- und Haspelzüge unterdrückt werden. Die Entlastung der Walzen und die anliegende Zugkraft führt zu einer deutlich verbesserten Bandqualität [45, 29].

Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass wie oben angeführt die Stichabnahme verändert wird. Daher muss bei Verwendung von Bandzügen die Zustellung der Walzen angepasst werden, da ansonsten der Umformgrad zu groß wird und die Gefahr von Rekristallisation besteht.

### 5.3.2 Schmierung bei Hochtemperaturumformung

Für das Kaltwalzen von Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti konnte unter Einsatz eines Schmiermittels bereits eine deutliche Verringerung der im Walzprozess entstehenden Anrisse im Material beobachtet werden. Es ist daher zu überlegen, dieses Verfahren auch für den Prozess mit erhitzten Proben zu nutzen. Allerdings ist dies mit einem Wälzlagerfett nicht möglich, da dieses

aufgrund der hohen Temperaturen verdampfen würde. Der Einsatz spezieller Hochtemperatur-Walzemulsionen oder der Einsatz von Walzfolien könnte Abhilfe schaffen [26].

### 5.3.3 Vorwärmung der Walzen

Ein weiterer Grund für das Auftreten von Rissen ist die thermische Belastung der Probenoberfläche beim Kontakt mit den Walzen. Diese sind im verwendeten Versuchsaufbau nicht beheizt. Aufgrund ihrer großen Wärmekapazität und dem guten Kontakt nehmen sie in der Walzzone schnell Wärme aus der Probe auf, ohne signifikant erwärmt zu werden. Durch eine Vorwärmung der Walzen könnte der Temperaturgradient verringert werden.

Es sind verschiedene Möglichkeiten vorstellbar, die Arbeitswalzen zu erwärmen. Allerdings wird es nicht gelingen, die Walztemperatur zu erreichen, Ziel kann nur die Verringerung des Gradienten sein. Eine einfach zu realisierende Möglichkeit scheint die Umströmung der Walzen mit Heißluft zu sein. In diesem Fall könnte ein Gehäuse um sie gelegt werden, in das heiße Luft eingeblasen wird.

Andere Möglichkeiten, wie die Benutzung vorgewärmten Öls oder die direkte Beheizung der Walzen könnten zwar höhere Temperaturen ermöglichen, sind aber apparativ und konstruktiv schwerer umzusetzen.

## 6 Selektive Phasenextraktion

Der abschließende Schritt der Membranherstellung ist die Einstellung der Porosität durch selektive Phasenextraktion. Polykristalline Membranen können ausschließlich durch Extraktion der  $\gamma'$ -Phase hergestellt werden. Dies ist in der Morphologie der Korngrenzen und der Existenz von Bereichen, in denen die Vernetzung nicht abgeschlossen ist, begründet. In den nicht vollständig gerichtet vergrößerten Bereichen werden in diesem Fall lediglich die  $\gamma'$ -Würfel herausgelöst, die noch diskret vorliegen, die zusammenhängende  $\gamma$ -Matrix bleibt stehen. Dies führt zu stabilen, selbsttragenden Strukturen. Im umgekehrten Fall können Bereiche der Probe komplett zerfallen bzw. es kommt zum Ausbrechen von Körnern (siehe Abbildung 6.1). Dies ist vor allem in den Bereichen der Fall, in denen um die Korngrenzen ein  $\gamma$ -Saum vorliegt. Die Extraktion der  $\gamma'$ -Phase kann sowohl mit rein chemischen Prozessen als auch mit elektrochemischen Prozessen durchgeführt werden. Die chemischen Ätzmittel bieten den Vorteil, dass keine spezielle apparative Ausstattung benötigt wird und die Prozesse vergleichsweise schnell ablaufen. Eine detailliertere Erklärung der Zusammenhänge und eine Auflistung der verwendeten Ätzmittel ist in Abschnitt 3.5.1 auf Seite 26 gegeben.

Die Eignung dieser Ätzmittel für die Herstellung nanoporöser Membranen wurde in den in Abschnitt 6.1 beschriebenen Experimenten untersucht.

Für die elektrochemische Phasenextraktion wird hingegen ein Potentiostat benötigt. Dieser ermöglicht allerdings eine sehr gezielte Prozessführung, da die Prozessparameter exakt einzustellen sind und während der Extraktion ständig kontrolliert werden können. Über die Entwicklung der Stromstärke kann der Abschluss der Phasenextraktion identifiziert werden, da bei beendeter Auflösung die Stromdichte annähernd konstant bleibt.

Für die selektive Auflösung der  $\gamma'$ -Phase stand noch kein geeigneter Elektrolyt zur Verfügung. Deshalb wurden Experimente mit verschiedenen Elektrolytzusammensetzungen durchgeführt. Die geeigneten Prozessparameter

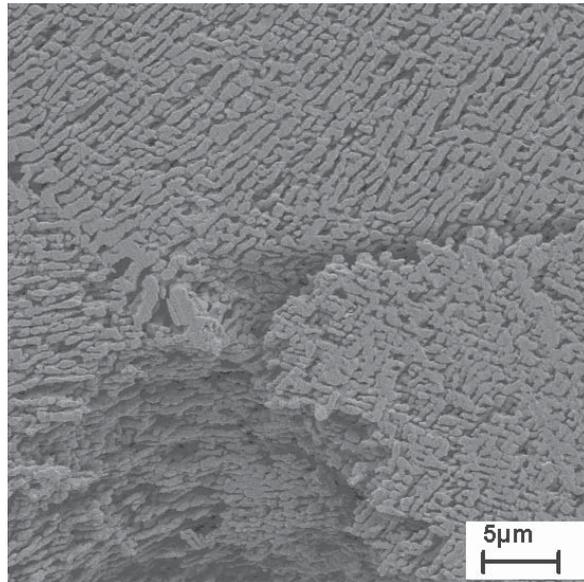


Abbildung 6.1: Legierung 115 NC nach 3 h Extraktion im AC-Elektrolyten (Zusammensetzung siehe Tab. 3.3).

können dabei über Stromdichte-Potential Kurven gefunden werden (siehe 3.5.2). Aufgrund der starken Beeinflussung der Beständigkeit der Legierungen gegen die Ätzmittel und einer starken Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften mit geänderter Legierungszusammensetzung werden im Folgenden die Legierungen einzeln betrachtet.

## 6.1 Chemische Extraktion

### 6.1.1 Legierung 115 NC

Für das chemische Herauslösen der  $\gamma'$ -Phase aus Nickelbasis-Legierungen sind in der metallographischen Analyse verschiedene Ätzmittel bekannt. Für die chemische Extraktion der vorliegenden Legierungen wurden das Molybdän-säure Ätzmittel, das Kalling Ätzmittel und verdünnte Salpetersäure untersucht (Details siehe Tab. 3.2). Die Probe wird zur Extraktion lediglich in die Säure gegeben, wobei die Eindringtiefe des Ätzmittels über die Zeit gesteuert wird. Versuche an einkristallinem Material [62] haben gezeigt, dass die Standardrezepte für metallographische Analyse die  $\gamma$ -Matrix während der langen Prozesszeiten zu stark angreifen. Daher wurde im Folgenden mit den bereits in Abschnitt 6.1 beschriebenen verdünnten Varianten gearbeitet. Dabei zeigte sich, dass für die komplette Entfernung der  $\gamma'$ -Phase das Molyb-

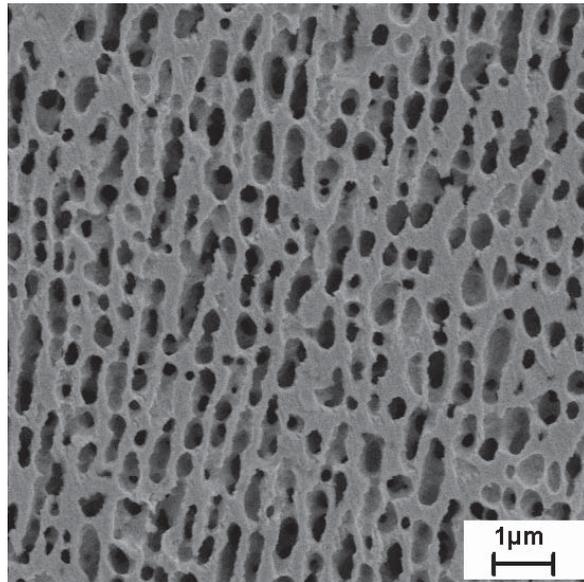


Abbildung 6.2: Oberfläche der Legierung 115 NC nach 4 h chemischer Extraktion in verdünntem Molybdänsäure Ätzmittel. Es wird ausschließlich die  $\gamma'$ -Phase herausgeätzt, die Matrix bleibt unbeschädigt.

dänsäure Ätzmittel am besten geeignet ist. Die  $\gamma$ -Matrix bleibt unbeschadet bestehen und vollständige Permeabilität kann erreicht werden (Ergebnisse der Permeabilitätsuntersuchungen siehe 7.2). Die Mikrostruktur an der Oberfläche ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Lediglich die  $\gamma'$ -Phase wird angegriffen, die  $\gamma$ -Ligamente bleiben unbeschädigt stehen.

Wie bereits beschrieben, erfolgt die Prozesskontrolle für das Durchätzen der Membranen über die Zeit. Untersucht wurden verschiedene Membrandicken zwischen ca. 200 und 400  $\mu\text{m}$ . Als Ätzzeit wurden 4 h gewählt. Zur Begutachtung des Ätzfortschritts und Kontrolle der inneren Struktur wurden Querschliffe der Membranen angefertigt, auf diesen kann zum einen erkannt werden, ob der komplette Querschnitt durchgeätzt wurde. Zum anderen zeigt sich hier auch, ob die Selektivität über die gesamte Zeit gewahrt bleibt. Eine ca. 400  $\mu\text{m}$  dicke Probe kann in dieser Zeit nicht vollständig extrahiert werden. Wie in Abbildung 6.3 gezeigt bleiben stellenweise im Kern noch solide Bereiche zurück. Andere Bereiche des Probenquerschnitts sind jedoch schon komplett durchgängig. Eine Reduzierung der Materialstärke auf ca. 250  $\mu\text{m}$  führt zu einer vollständig extrahierten Struktur nach 4 h im  $\text{MoO}_3$ -Ätzmittel. Der komplette Querschnitt ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Zu sehen ist, dass sich die Porosität über die gesamte Probendicke erstreckt.

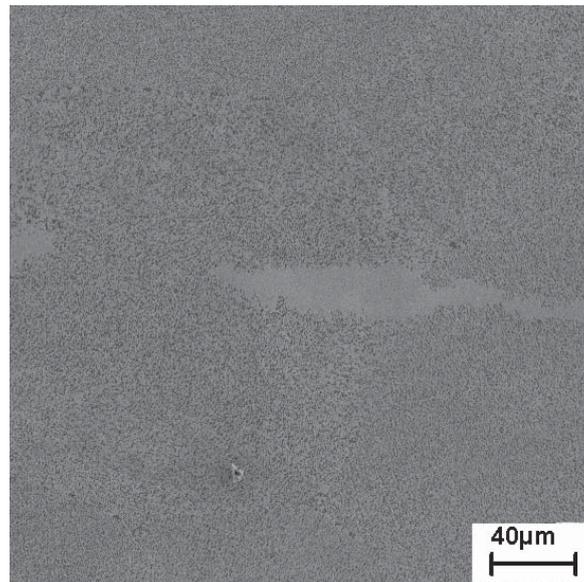


Abbildung 6.3: Querschliff einer ca.  $400\ \mu\text{m}$  dicken Probe aus Legierung 115 NC nach 4 h in  $\text{MoO}_3$ -Säure. Es ist stellenweise noch ein solider Kern zu erkennen.

Eine genauere Betrachtung der Ligamente an der Oberfläche und im Kernbereich der Membran zeigt, dass diese über den gesamten Querschnitt noch in ihrer ursprünglichen Breite vorliegen. Die Selektivität des Prozesses bleibt also auch während der verlängerten Ätzzeiten und im Inneren der Kanäle gewahrt. In weiteren Versuchen wurden Membranen mit einer Dicke bis zu ca.  $350\ \mu\text{m}$  hergestellt. Die Ätzzeit würde für die dickeren Membranen auf 5 h verlängert. Alle Membranen wurden in einem Durchflusstest auf Gasdurchlässigkeit geprüft (siehe Kap. 7).

Bei den Vorüberlegungen zur Verwendung polykristalliner Werkstoffe zur Herstellung nanoporöser Membranen wurde davon ausgegangen, dass Korngrenzen unüberwindliche Hindernisse für die Phasenextraktion darstellen und diese somit „dicht“ bleiben. Die mikroskopischen Untersuchungen der Membranen haben gezeigt, dass die Korngrenzen aufgrund ihrer zweiphasigen Struktur ebenfalls durchgängig werden (siehe Abb. 6.5), die Poren von beiden Seiten der Korngrenze verbinden sich. Dies ermöglicht die Herstellung vollständig poröser Membranen, auch wenn die Körner sich nicht über den kompletten Probenquerschnitt erstrecken. Besonders gut zeigt sich dieses Phänomen bei Körnern, die keinen direkten Kontakt zum Probenrand haben (siehe Abb. 6.6), diese sind ebenfalls porös. Bei undurchlässigen Korngrenzen müssten diese Körner solide bleiben.

Da das chemische Ätzverfahren in den Untersuchungen die zuverlässigste Extraktionsmethode war und gleichzeitig auch noch ein sehr schnelles Verfahren ist, wurde die Verwendung des  $\text{MoO}_3$ - Ätzmittels als Standardverfahren für Legierung 115 NC definiert. Für die Untersuchung der Eigenschaften in Kapitel 7 wurden daher ausschließlich über dieses Verfahren hergestellte Membranen verwendet. Die beiden anderen Ätzmittel eignen sich nicht für die Herstellung von Membranen aus Legierung 115 NC. Für das  $\text{HNO}_3$  Ätzmittel ist kein Angriff der Oberfläche erkennbar. Das Kalling-Ätzmittel greift zwar die  $\gamma'$ -Phase selektiv an (siehe Abb. 6.7), jedoch ist die Auflösungskinetik sehr träge. Auch mit langen Ätzzeiten konnte keine nennenswerte Porentiefe erzielt werden.



Abbildung 6.4: Querschnitt einer vollständig porösen ca. 225  $\mu\text{m}$  dicken Membran aus Legierung 115 NC nach 4 h in  $\text{MoO}_3$ -Säure. Die gerichtete Vergrößerung wurde im Walzprozess eingestellt. Aufgrund der Fixierung der Probe im Präparationsprozess wurden die Oberflächen verformt, daher sehen Ober- und Unterseite der Membran solide aus.

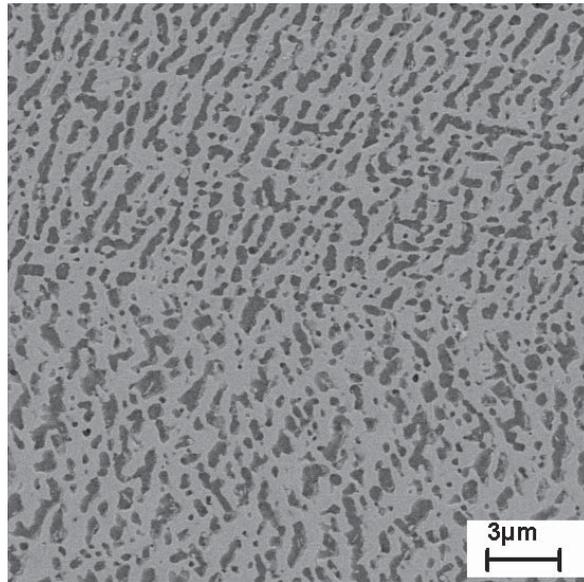


Abbildung 6.5: Vergrößerte Aufnahme einer Korngrenze im Querschnitt einer Membran aus Legierung 115 NC. Die Poren setzen sich auch über die Korngrenze fort.

### 6.1.2 Legierung 115 NCV

Legierung 115 NCV zeigt ein deutlich anderes Ätzverhalten als Legierung 115 NC. Versuche mit dem Molybdänsäure Ätzmittel zeigten keinen ausreichend selektiven Angriff. In Abbildung 6.8 ist deutlich zu erkennen, dass die Matrixligamente bereits nach kurzer Einwirkzeit (10 min) zum Großteil ebenfalls aufgelöst wurden, es sind nur stark angegriffene Kanten zu erkennen. Die Herstellung einer Membran ist mit diesem Ätzmittel also nicht vorstellbar. Durch die signifikante Auflösung der  $\gamma$ -Matrix sind bei mehreren Stunden Ätzzeit keine stabilen Strukturen mehr zu erwarten.

Eine Betrachtung der Legierungszusammensetzung liefert die Erklärung für diesen drastischen Unterschied im Ätzverhalten zu 115 NC. Das Legierungselement Molybdän spielt eine entscheidende Rolle beim Schutz des Werkstoffs vor dem Angriff durch Chloride. Da dieses entfernt wurde, ist ein deutlich stärkerer Angriff auch auf die Matrix durch die Salzsäure, die im Ätzmittel enthalten ist, möglich.

Daher wurden auch Experimente mit dem HCl freien  $\text{HNO}_3$  Ätzmittel durchgeführt. Allerdings gelang es nicht, einen signifikanten Abtrag der  $\gamma'$ -Phase zu erzielen. Die vorhandenen Oxidschichten weisen eine zu starke Beständigkeit gegen  $\text{HNO}_3$  auf. Auch nach Ätzzeiten bis zu einer Stunde konnte keine veränderte Oberflächentopographie festgestellt werden.

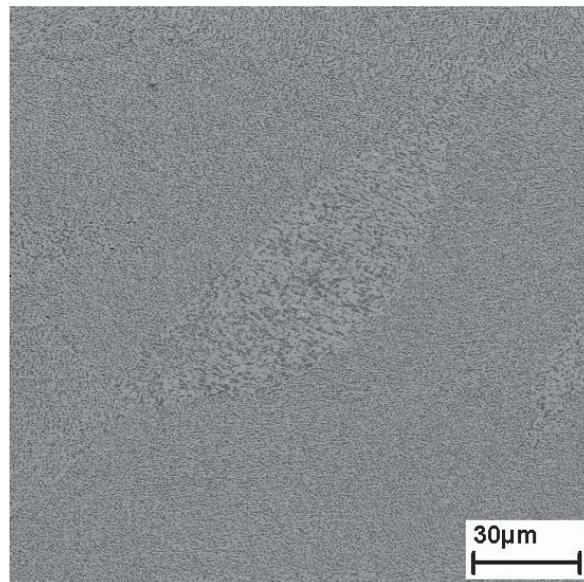


Abbildung 6.6: Korn im Querschnitt einer Membran aus Legierung 115 NC ohne Kontakt zu den Kanten der Probe. Da die Korngrenzen durchgängig sind, schreitet der Ätzprozess auch bis in dieses Korn fort.

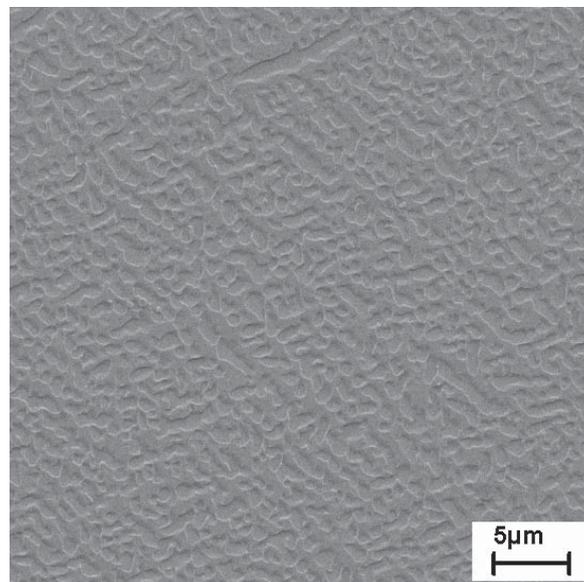


Abbildung 6.7: Legierung 115 NC nach 10 min. Ätzung in Kalling-Ätzmittel.

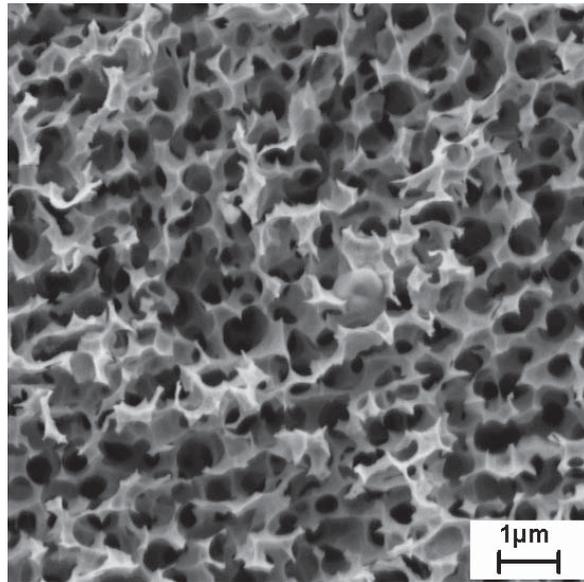


Abbildung 6.8: Legierung 115 NCV nach 10 min. Ätzung in Molybdänsäure, die Matrixligamente sind bereits stark angegriffen.

### 6.1.3 Ni-13Fe-8Al-4Ti

Bereits bei der Untersuchung der Mikrostruktur von Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti zeigte sich, wie in Abschnitt 4.3 bereits beschrieben, dass im Molybdänsäure-Ätzmittel nicht wie bei Standard-Legierungen die Ausscheidungen entfernt werden, sondern sich hier die Matrix auflöst. Versuche mit der verdünnten Variante des Ätzmittels zeigten weiterhin, dass eine Extraktion über einen längeren Zeitraum keine ausreichende Selektivität aufweist (siehe Abb. 6.9). Bereits nach zehn Minuten Ätzzeit ist ein deutlicher Angriff auf beide Phasen zu erkennen.

Das Kalling Ätzmittel ist ebenfalls nicht für die Extraktion dieser Legierung geeignet, der Ätzangriff erfolgt auf beide Phasen. Es ist keinerlei Selektivität erkennbar (siehe Abb. 6.10).

## 6.2 Elektrochemische Extraktion

Die elektrochemische Extraktion ist trotz längerer Prozesszeiten eine interessante Alternative, da der Extraktionsverlauf gut steuerbar ist. Vor allem bei größeren Strukturen und in einem industriellen Umfeld könnte diese Variante Vorteile bieten. Der Einsatz des elektrischen Stroms zum Vorantreiben der Auflösungsreaktionen ermöglicht den Einsatz schwach saurer Elektrolyte,

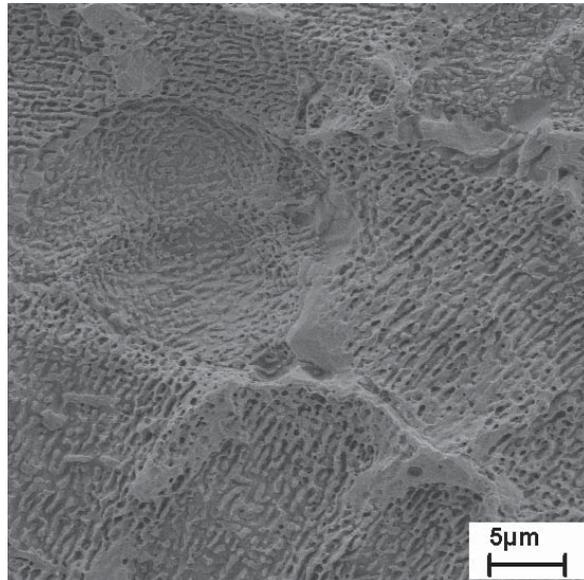


Abbildung 6.9: Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nach 10 min Ätzung in Molybdänsäure, beide Phasen werden stark angegriffen.

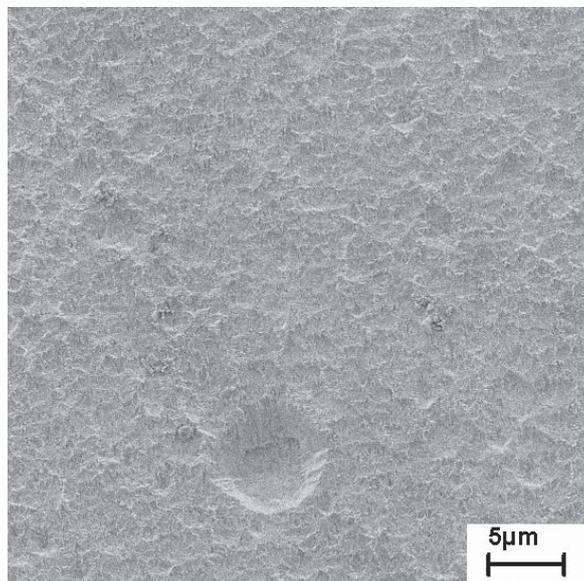


Abbildung 6.10: Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nach 10 min. Ätzung in Kalling-Ätzmittel, es ist kein selektiver Angriff zu erkennen.

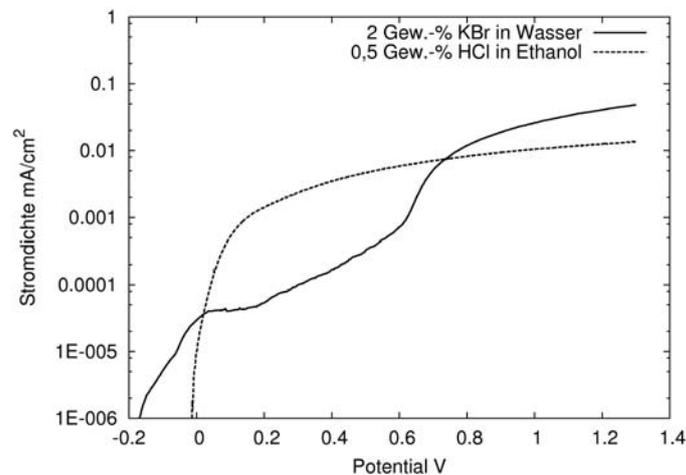


Abbildung 6.11: Gegenüberstellung der Polarisationskurven der Legierung 115 NC in 2%-iger wässriger KBr-Lösung und 0,5%-iger ethanolischer HCl-Lösung.

welche einfacher zu handhaben sind. Weiterhin sind vor allem die eingesetzten wässrigen Elektrolyte wesentlich einfacher herzustellen, da sie lediglich aus zwei Komponenten bestehen.

### 6.2.1 115 NC

Für die bereits in 3.5.2 beschriebenen Elektrolyte, den wässrigen KBr-Elektrolyt und die ethanolische HCl, wurden Experimente an walzverformtem 115 NC Material durchgeführt. Bereits bei der Aufnahme der Polarisationskurven (siehe Abb. 6.11) zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Elektrolyten. Der Verlauf im KBr-Elektrolyten zeigt klar passivierendes Verhalten, so dass eine selektive Extraktion mit diesem Elektrolyten wahrscheinlich ist. Im HCl-Elektrolyten ist hingegen keine Passivierung zu beobachten. Alle Untersuchungen wurden mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode durchgeführt und die im folgenden angegebenen Potentiale beziehen sich immer auch auf diese.

#### KBr-Elektrolyt

Für den KBr-Elektrolyten wurde nach Auswertung der Polarisationskurve ein Auflösungspotential von 0,7 V gewählt. Es wurden unterschiedliche Ex-

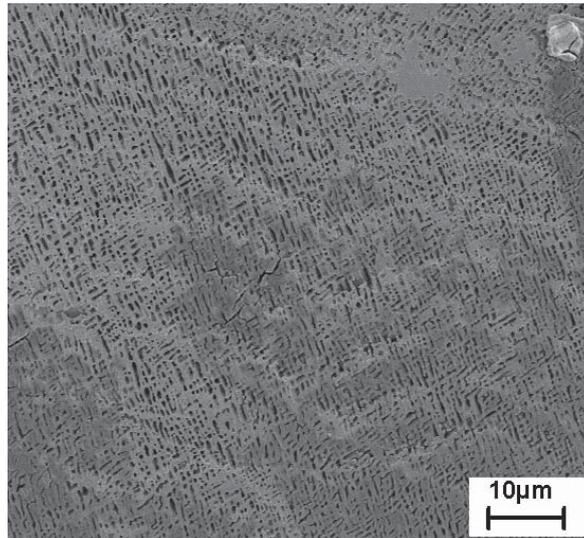
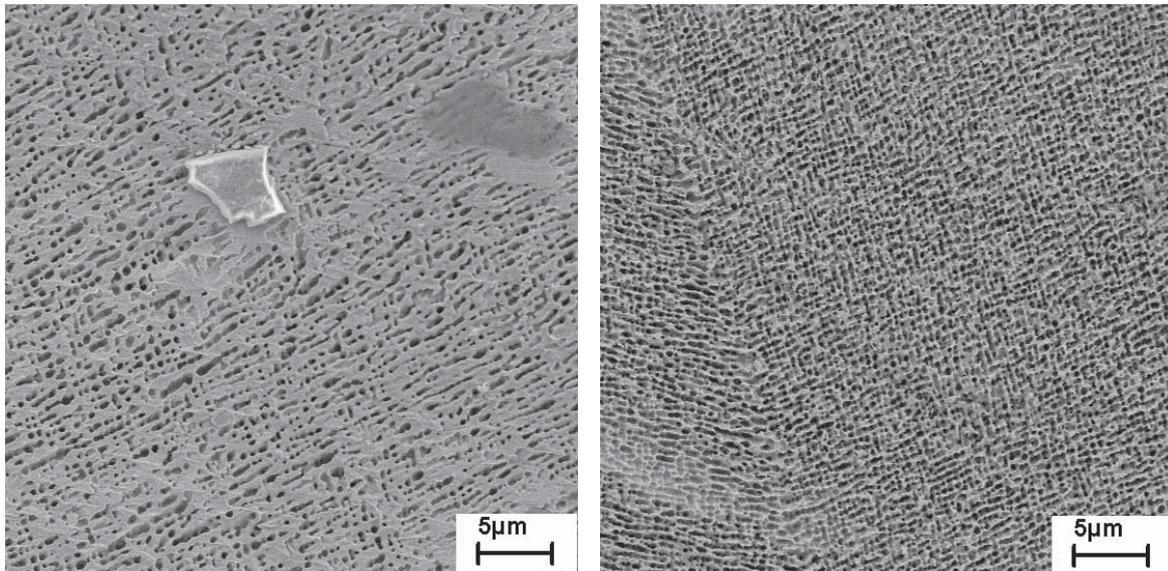


Abbildung 6.12: Oberfläche einer Probe aus Legierung 115 NC nach Extraktion in 2%-iger wässriger KBr Lösung bei 0,7 V für 24h.

traktionszeiten gewählt, bei denen jeweils Oberfläche und Querschnitt der extrahierten Proben untersucht wurden. Oberflächlich zeigt sich ein selektiver Angriff auf die  $\gamma'$ -Phase, die Matrixligamente scheinen nicht angegriffen zu werden (siehe Abb. 6.12). Allerdings sind stellenweise Beläge auf der Oberfläche erkennbar.

Mittels EDX konnten die Ablagerungen als sauerstoffhaltige Titanrückstände identifiziert werden. Durch einen Reinigungsprozess lassen sie sich jedoch entfernen. Hierzu wurden zwei Möglichkeiten untersucht, zum einen eine Ätzung in  $\text{MoO}_3$ -Ätzmittel und zum anderen eine Reinigung in sogenannter V2A-Beize. Das  $\text{MoO}_3$  Ätzmittel greift verstärkt die  $\gamma'$ -Ausscheidungen an, so dass bei einer Ätzung von wenigen Sekunden keine Beschädigung der nanoporösen Struktur zu erwarten ist. Titanoxidschichten werden jedoch effektiv angegriffen. Dies wird bei der Entfernung der  $\gamma'$ -Phase ebenfalls ausgenutzt, so dass die Möglichkeit besteht, die Deckschicht so wegzuzätzen. Die darunterliegende  $\gamma$ -Struktur wird nicht beschädigt, da sie durch die ausgebildete Chromoxidschicht ausreichend gegen den Angriff dieses Ätzmittels geschützt ist. Abbildung 6.13a zeigt, dass eine teilweise Entfernung der Deckschicht gelingt und die Integrität der Struktur gewahrt bleibt. Es verbleiben jedoch noch bedeckte Restbereiche.

Das für die zweite Reinigungsvariante eingesetzte Ätzmittel V2A Beize (Zusammensetzung: 1 Teil  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 Teil  $\text{HCl}$ , 0,1 Teile  $\text{HNO}_3$  und 0,003 Teile Vogens Sparbeize) wird für die Ätzung von hochlegierten Stählen und Nickelbasis-

a: Reinigung mit  $\text{MoO}_3$ -Ätzmittel

b: Reinigung mit V2A-Beize

Abbildung 6.13: Vergleich der Reinigungsvarianten zur Entfernung der während der Extraktion im KBr-Elektrolyten entstandenen Ablagerungen.

Legierungen zur Ätzung der Kornflächen eingesetzt. Der Ätzangriff erfolgt also gleichermaßen auf Matrix und Ausscheidungen. Geätzt wurde bei 323 K für ca. 10 sec.

Bei dieser Reinigungsvariante erfolgt ein deutlicher Angriff der  $\gamma$ -Matrix (siehe Abb 6.13b), die Matrixligamente werden sehr fein. Dieser Angriff ist jedoch lediglich oberflächlich und kann für die erforderliche Reinigung in Kauf genommen werden. Die Abtragung der Schicht erfolgt ebenfalls sehr effektiv, so dass eine komplett gereinigte Oberfläche erzielt wird.

Die Betrachtung der Probenquerschnitte zeigt jedoch, dass der Angriff im Inneren der Proben scheinbar teilweise nicht selektiv erfolgt. Abb. 6.14 zeigt auf der linken Seite einen selektiv extrahierten Bereich aus dem Querschnitt einer 115 NCV-Probe und auf der rechten Seite einen Bereich dieser Probe, in dem starke Ausbrüche zu erkennen sind.

Das Auftreten dieses teilweisen Verlustes der Selektivität konnte nicht abschließend geklärt werden. Vermutlich ist es auf die veränderten elektrochemischen Zustände im Inneren der Probe zurückzuführen. Es muss davon ausgegangen werden, dass durch die Ausbildung der Deckschichten deutliche Änderungen der elektrochemischen Verhältnisse entstehen. Untersuchungen der Randbereiche haben gezeigt, dass diese Schichten nicht wie anfangs ver-

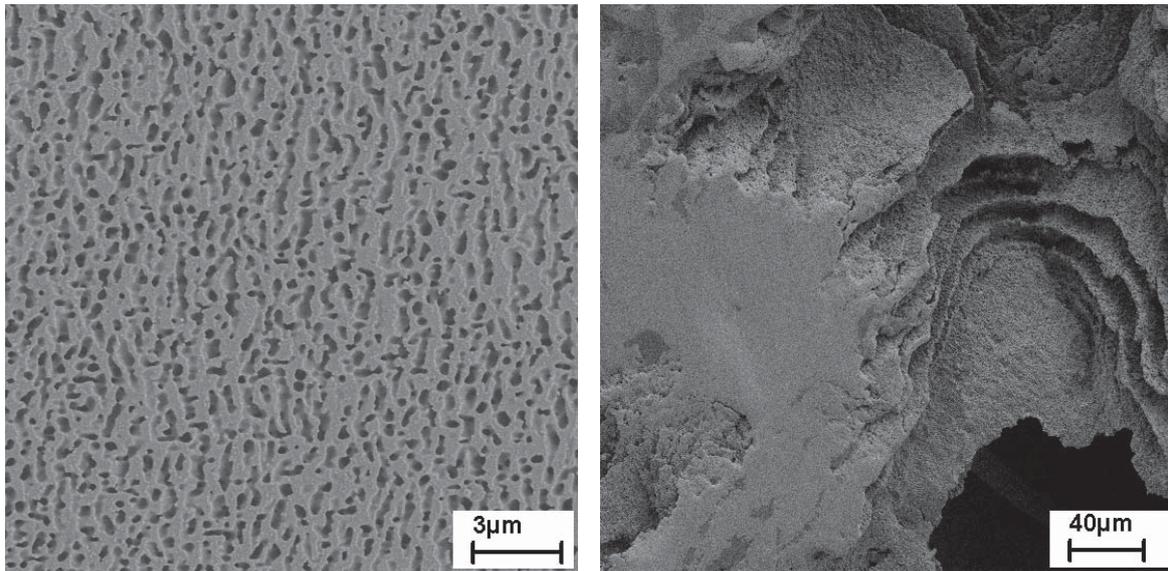


Abbildung 6.14: Bereich selektiver Extraktion aus dem Querschnitt einer mit KBr-Elektrolyt behandelten Probe aus Legierung 115 NC (links). Bereich mit starken Ausbrüchen in der gleichen Probe (rechts)

mutet auf der Struktur aufliegen und vom Elektrolyt unterwandert werden können. Abbildung 6.15 zeigt einen Bereich mit Oberflächenbelag im Querschliff. Direkt unterhalb der Oberfläche ist kein Ätzfortschritt zu erkennen, da die Oberfläche durch die aufliegende Schicht abgeschlossen ist. Der Übergangswiderstand zwischen Elektrolyt und Probe ändert sich durch die Schicht und somit ändert sich dann auch das Extraktionsverhalten.

Damit eine Selektivität des Elektrolyten über die gesamte Prozessdauer erhalten bleibt, muss folglich die Bildung der Deckschicht unterbunden werden. Möglich wäre dies durch Ergänzung eines Komplexbildners, der auch das Titan im Auflösungsprozess abbindet, damit dieses in Lösung geht.

### HCl-Elektrolyt

Die ethanolische HCl-Lösung zeigt wie in der Polarisationskurve zu erkennen ist, keine ausgeprägte Passivierung. Ein Elektrolyseversuch bei 0,3 V für 100 min zeigte, dass beide Phasen angegriffen werden (siehe Abb.6.16). Die  $\gamma'$ -Phase scheint etwas schneller aufgelöst zu werden, die  $\gamma$ -Phase setzt sich noch leicht erhaben ab. Allerdings sind die Matrixligamente auch stark angegriffen, weshalb die Herstellung von Membranen mit diesem Elektrolyten folglich nicht möglich ist.

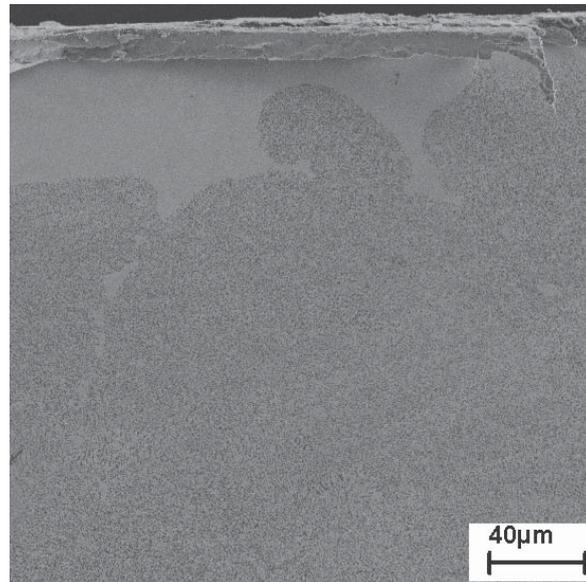


Abbildung 6.15: Randbereich einer mit KBr-Elektrolyt extrahierten Probe. Unterhalb der Ablagerung ist kein Angriff zu erkennen.

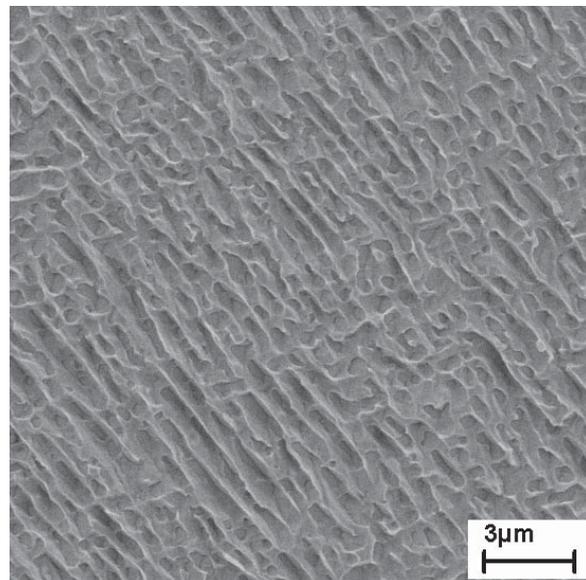


Abbildung 6.16: Legierung 115 NC nach 100 min Extraktion mit HCl-Elektrolyt bei 0,3 V.

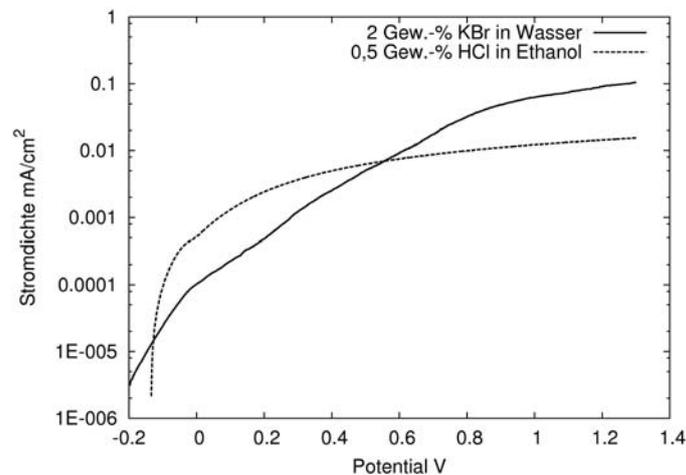


Abbildung 6.17: Gegenüberstellung der Polarisationskurven der Legierung 115 NCV in 2%-iger wässriger KBr Lösung und 0,5%-iger ethanolischer HCl Lösung.

### 6.2.2 115 NCV

Die Polarisationskurven der Legierung 115 NCV in den beiden bereits betrachteten Elektrolyten zeigen ein ähnliches Verhalten, wie es bereits bei Legierung 115 NC beschrieben wurde (siehe Abbildung 6.17). Mit dem wässrigen KBr-Elektrolyten bildet sich ein passivierendes System aus, für die 0,5%-ige ethanolische HCl ist keine Passivierung festzustellen.

#### KBr-Elektrolyt

Im Vergleich zu Legierung 115 NC ist die Passivierung dieser Legierung nicht so stark ausgeprägt. Die Veränderung in der Steigung der Geraden bei ca. 0,3 V deutet einen transpassiven Bereich an, so dass die Untersuchungen bei diesem Potential durchgeführt wurden. Im Vergleich zu Legierung 115 NC ist das Arbeitspotential also auf einen wesentlich geringeren Wert verschoben. Auch hier ist keine ausgeprägte Passivierung zu erkennen, was die Identifikation des geeigneten Auflösungspotentials erschwert.

Ein Extraktionsversuch bei 0,3 V für 2 h zeigte, dass sich ähnlich wie bei Legierung 115 NC Oberflächenschichten bilden. Diese führen zu einem unregelmäßigen Abtrag, die Oberfläche der Probe erscheint schuppig (siehe

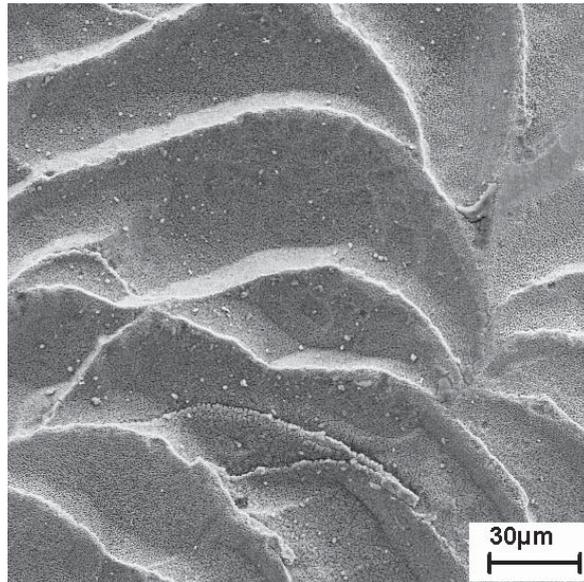


Abbildung 6.18: Legierung 115 NCV nach 120 min. Extraktion im KBr-Elektrolyt bei 0,3 V.

Abb. 6.18). Eine selektive Auflösung einer der beiden Phasen kann nicht festgestellt werden.

### HCl-Elektrolyt

Die Polarisationskurve von Legierung 115 NCV in 0,5%iger ethanolischer HCl lässt keine deutliche Passivierung erkennen. Das Arbeitspotential für die Auflösung lässt sich deshalb nur sehr schwer ablesen. Aufgrund der Erfahrungen mit dem ebenfalls HCl-haltigen  $\text{MoO}_3$ -Ätzmittel der chemischen Ätzroute muss mit einem Angriff der Matrix gerechnet werden. Dementsprechend wird das Potential sehr niedrig angesetzt. Trotz dieser Maßnahme konnten jedoch keine geeigneten Parameter für eine selektive Auflösung der  $\gamma'$ -Phase gefunden werden. Abbildung 6.19 zeigt die Oberfläche einer Probe aus Legierung 115 NCV nach einstündiger Extraktion bei 0,1 V. Es kommt zu unregelmäßigem Abtrag über die gesamte Probenoberfläche, die  $\gamma/\gamma'$  Mikrostruktur ist nicht zu erkennen.

### 6.2.3 Ni-13Fe-8Al-4Ti

Aufgrund der Erfahrungen bei der chemischen Extraktion wurden für die Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nur Versuche mit dem wässrigen KBr-Elektrolyten

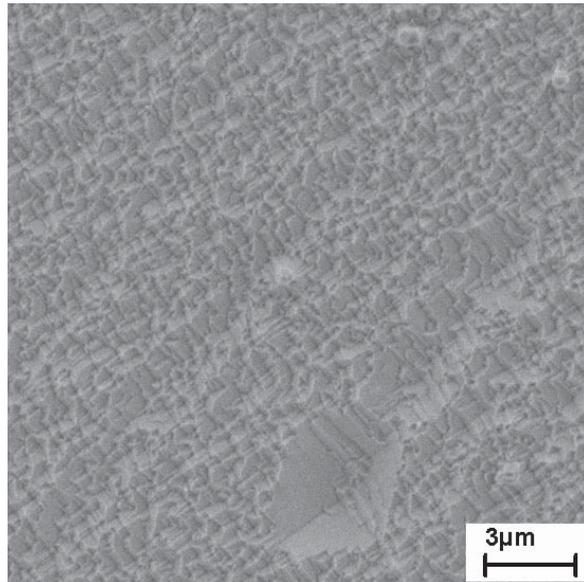


Abbildung 6.19: Legierung 115 NCV nach 60 min. Extraktion mit HCl-Elektrolyt bei 0,1 V.

durchgeführt. Auch für dieses System ist in Abbildung 6.20 keine ausgeprägte Passivierung zu erkennen. Es gibt jedoch leichte Veränderungen in der Steigung, die einen passiven Bereich erahnen lassen. Dies führte zur Auswahl eines Potentials von 0,6 V für die Extraktionsversuche.

Nach 2 h Extraktion sind makroskopisch erkennbare Löcher in die Probenoberfläche geätzt. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, dass sich wie bei den beiden bereits untersuchten Legierungen, eine Deckschicht auf der Oberfläche gebildet hat (siehe Abb. 6.21). An den Stellen, an denen diese aufbricht, erfolgt ein verstärkter Angriff auf die Probe, so dass dort tiefe Löcher geätzt werden.

### 6.3 Zusammenfassung und Optimierungsmöglichkeiten

Für die Herstellung nanoporöser Membranen eignet sich nach den durchgeführten Untersuchung am besten das Molybdänsäure-Ätzmittel. Aus Legierung 115 NC konnten mit dieser Herstellungsrouten in 4 h Membranen aus ca. 250  $\mu\text{m}$  starken Blechen hergestellt werden. Das Verfahren arbeitet sehr selektiv und auch im Querschliff ist kein negativer Einfluss auf die  $\gamma$ -Matrix zu erkennen.

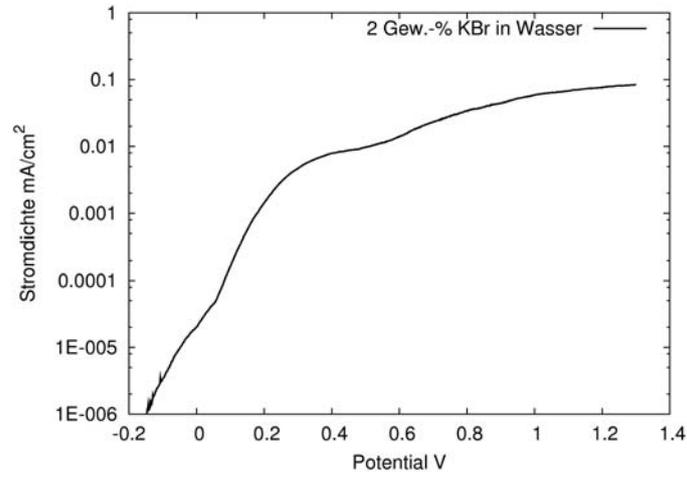


Abbildung 6.20: Polarisationskurve der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti in 2%-iger wässriger KBr Lösung.

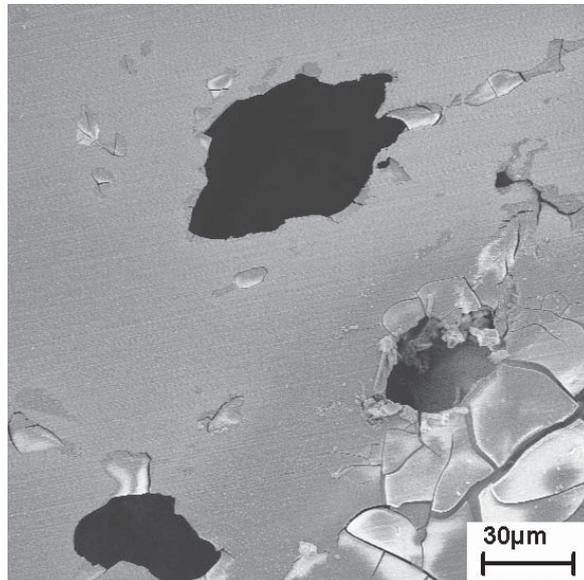


Abbildung 6.21: Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nach 120 min. Extraktion im KBr-Elektrolyt bei 0,6 V.

Die Legierungen 115 NCV und Ni-13Fe-8Al-4Ti konnten mit den untersuchten chemischen Ätzmitteln nicht bearbeitet werden, da aufgrund mangelnder Selektivität beide Phasen stark angegriffen wurden.

Die Einführung eines elektrochemischen Ätzprozesses gelang bisher für keine der verwendeten Legierungen. Im Falle von 115 NC konnte zwar oberflächlich Erfolg bei Verwendung des wässrigen KBr-Elektrolyten erzielt werden. Die ausgebildeten Deckschichten störten jedoch den elektrochemischen Prozess und es kam stellenweise zu einem Verlust der Selektivität. Eine Weiterentwicklung des Elektrolyten muss also auf Unterbindung dieser Schichten abzielen.

## 7 Charakterisierung der Struktur

### 7.1 Quantitative Bildanalyse

Zur besseren Beschreibung der gerichteten Vergrößerung sowie der Ermittlung der Porengröße wurden die geätzten Strukturen quantitativ untersucht, hierzu wurde das Linienschnittverfahren genutzt. Dieses Verfahren wird im Bereich der Beschreibung anisotroper biologischer Verbundmaterialien, wie z.B. Knochen, genutzt und hat sich dort etabliert [89]. Auch als Verfahren zur Beschreibung von Texturen oder sonstiger Materialanisotropie ist das Linienschnittverfahren anerkannt [30, 90].

Ziel der Untersuchung ist es, für einen Bildausschnitt die gemittelten Abmessungen der Poren und Ligamente zu ermitteln. Zur Vermessung werden parallele Linien einem REM-Bild der Struktur überlagert und in  $1^\circ$  Schritten rotiert. Für jeden Schritt wird die Segmentlänge in den einzelnen Phasen gemessen. Damit die Messung funktioniert und die beiden Phasen unterschieden werden können, müssen die REM-Bilder binarisiert und die Strukturen geglättet werden. Die Anwendung des Linienschnittverfahrens für die Analyse gerichteter Vergrößerung wurde in [62] bereits erfolgreich genutzt. Für die im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurden identische Analyseroutinen eingesetzt.

Die polare Auftragung der gemittelten Segmentlängen über dem Überlagerungswinkel liefert die sogenannten Strukturellipsen, die die Verhältnisse in der Struktur sehr gut veranschaulichen. Bei der Untersuchung polykristalliner Strukturen müssen einige Besonderheiten berücksichtigt werden, so ist es lediglich sinnvoll, das Innere einzelner Körner zu betrachten. Zur Verbesserung der Statistik können die Aufnahmen mehrerer Körner ausgewertet und schließlich die Mittelwerte aller Auswertungen gebildet werden. In diesem Fall muss die Ausrichtung der Poren immer einheitlich sein, damit eine Aussage zu Länge und Breite der Poren gemacht werden kann. Die Vorgehensweise bei

der Analyse der Bilder mit dem Linienschnittverfahren und die schematische Darstellung einer Strukturellipse sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Auf-

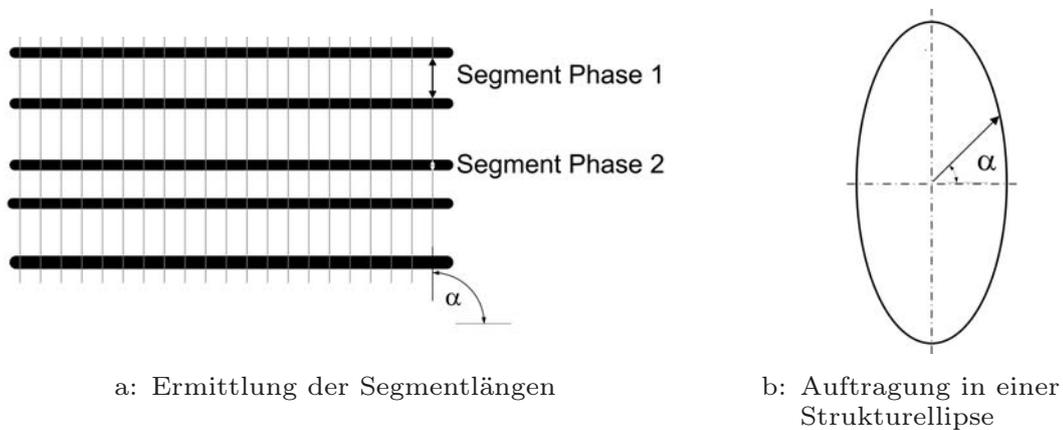


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Erstellung von Strukturellipsen.

nahmen zur Untersuchung der Strukturen wurden bei einer Vergrößerung von 10 000x gemacht, es wurde die höchste Auflösung der CCD-Kamera gewählt (3072x2304 Pixel). Ein quadratischer Bereich der Abmessung 2000x2000 Pixel aus der Mitte des Bildes wurde für das Linienschnittverfahren genutzt.

### 7.1.1 Entwicklung der gerichteten Vergrößerung in Legierung 115 NC

Die Entwicklung der Struktur lässt sich anhand der Strukturellipsen (siehe Abb. 7.2) noch einmal sehr gut nachvollziehen und die Veränderungen der Morphologie können quantifiziert werden. Die Aufnahmen der Mikrostrukturen nach den einzelnen Umformschritten sind in Abbildung 5.3 auf Seite 69 gegeben.

Nach dem ersten Umformschritt verändert sich die Abmessung der  $\gamma$ -Bereiche signifikant. Dies liegt am Aufbrechen der Ordnung der  $\gamma'$ -Ausscheidungen, zudem erweitern sich die sehr schmalen  $\gamma$ -Kanäle, die regelmäßig unterbrochen werden. Dies hat eine drastische Vergrößerung der gemittelten Kanallängen zur Folge. Die Vergrößerung der Ausscheidungen ist auch deutlich sichtbar, allerdings ist die Veränderung relativ isotrop, die Ausscheidungen werden rundlich und längen sich, allerdings findet auch eine Verbindung von Teilchen in Querrichtung statt, so dass die grafische Auftragung annähernd ein Kreis wird. Ein Problem bei der Ermittlung der absoluten Länge ist jedoch die

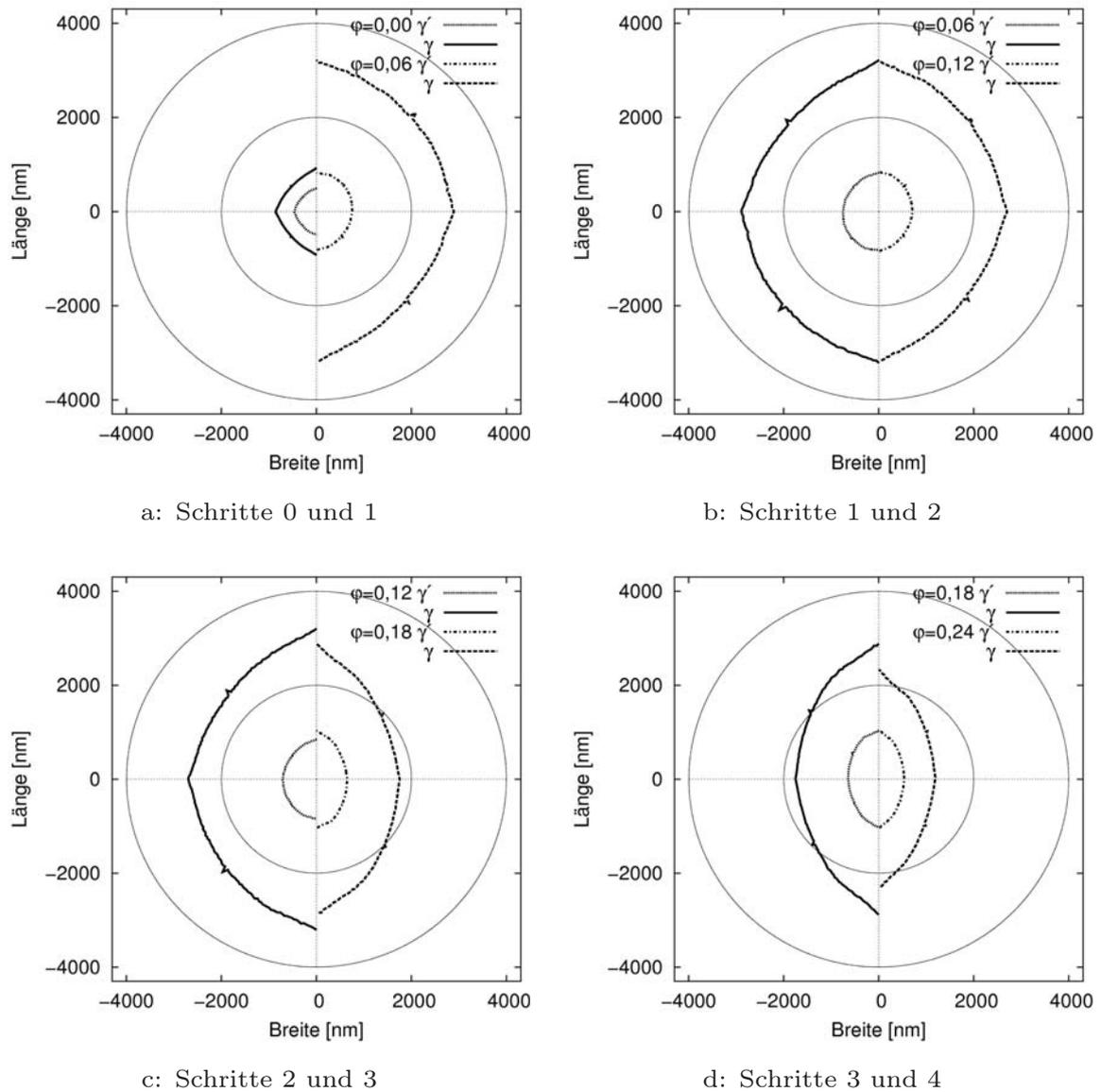


Abbildung 7.2: Gegenüberstellung der Strukturellipsen für die Mikrostruktur nach den einzelnen Umformschritten. Auf der linken Seite ist jeweils der vorhergehende Umformschritt dargestellt.

noch uneinheitliche Ausrichtung und Verteilung der Ausscheidungen. Diese führt zu einer deutlichen Überbewertung bei der Länge der  $\gamma$ -Matrix. Die Zuverlässigkeit dieses Wertes verbessert sich mit zunehmendem Fortschritt der gerichteten Vergrößerung, da in diesem Zusammenhang auch die Anordnung einheitlich wird.

Die folgenden Umformschritte führen zu einer verstärkten Ausrichtung der Struktur und einer weiteren Veränderung des Aspektverhältnisses der  $\gamma'$ -Ausscheidungen. Die Strukturellipsen werden schmaler, da die zeitliche Ausrichtung der Ausscheidungen wieder zu regelmäßigen Unterbrechungen der Matrixbereiche in Querrichtung führen. Auch werden sie geringfügig kürzer, da nun die Ausrichtung zu einer Messung der tatsächlichen Länge führt. Die vorher angesprochene Überbewertung wird abgebaut. Besonders signifikant sind die Änderungen nach den Umformschritten drei und vier. Die gemittelten Werte für die Abmessungen von Matrix und Ausscheidungen sind in Tabelle 7.1 gegeben. Es wurde jeweils der Mittelwert aus vier Bildausschnitten berechnet. Die gerichtete Vergrößerung der  $\gamma'$ -Ausscheidungen erfolgt sehr regelmäßig. Die Poren werden schmaler und ziehen sich in die Länge. Nach einem Umformgrad von  $\varphi = 0,24$  kann eine mittlere Länge von 1048 nm und eine mittlere Breite von 534 nm errechnet werden. Abschließend wurde

Tabelle 7.1: Berechnete mittlere Abmessungen von Poren und Ligamenten. Ermittelt mittels Linienschnittverfahren.

	115 NC $\varphi = 0,00$	115 NC $\varphi = 0,06$	115 NC $\varphi = 0,12$	115 NC $\varphi = 0,18$	115 NC $\varphi = 0,24$
Länge $\gamma$ / nm	$922 \pm 11$	$3212 \pm 330$	$3201 \pm 201$	$2879 \pm 74$	$2328 \pm 103$
Breite $\gamma$ / nm	$861 \pm 33$	$2887 \pm 31$	$2695 \pm 259$	$1752 \pm 96$	$1191 \pm 193$
Länge $\gamma'$ / nm	$417 \pm 21$	$820 \pm 66$	$846 \pm 53$	$1030 \pm 89$	$1048 \pm 269$
Breite $\gamma'$ / nm	$417 \pm 21$	$756 \pm 61$	$714 \pm 36$	$646 \pm 32$	$534 \pm 18$

untersucht, ob ein weiterer Prozessschritt, bestehend aus Walzstich und Glühung, zu einer weiteren Optimierung der Struktur führt. Der letzte Walzstich wurde wie in Abschnitt 5.2.1 auf Seite 66 beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde die Mikrostruktur (siehe Abb. 7.3) aufgenommen und mithilfe des Linienschnittverfahrens vermessen. In Abbildung 7.4 sind jeweils die Hälften der Strukturellipsen aufgetragen. Diese zeigen, dass keine Verbesserung der Struktur erreicht werden kann. Die beobachtbaren Veränderungen sind minimal, vor allem die Breite der  $\gamma'$ -Poren bleibt gleich. Die gerichtete Vergrößerung scheint folglich nach einem Umformgrad von  $\varphi = 0,24$  abgeschlossen zu sein.

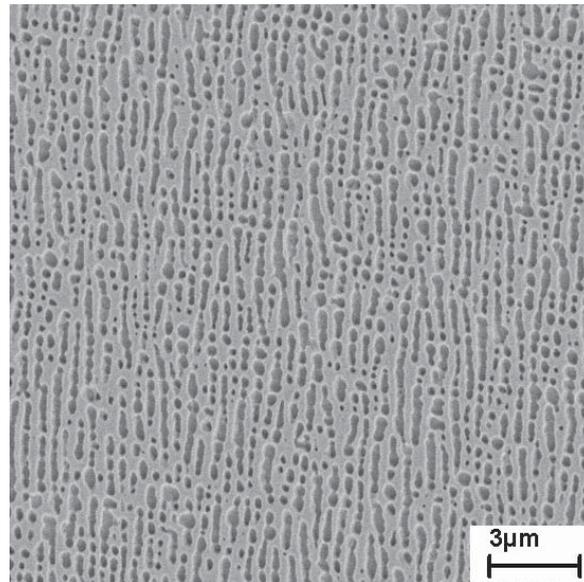


Abbildung 7.3: Mikrostruktur der Legierung 115 NC nach einem zusätzlichen Walzschrift (Gesamtumformgrad  $\varphi = 0,3$ ).

### 7.1.2 Vergleich der Legierungen

Im Folgenden sollen die Strukturen aller drei Legierungen miteinander verglichen werden, um das Potential der einzelnen Legierungen zu vergleichen. Die Vorgehensweise ist für alle Proben identisch zu der bereits beschriebenen.

Die Strukturellipsen sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Die mittlere Porenlänge und die mittlere Porenbreite sind in Tabelle 7.2 gegenübergestellt.

Tabelle 7.2: Berechnete mittlere Abmessungen von Poren und Ligamenten. Ermittelt mittels Linienschnittverfahren.

	115 NC	115 NCV	Ni-13Fe-8Al-4Ti
Länge $\gamma$ / nm	$2328 \pm 103$	$1214 \pm 108$	$720 \pm 137$
Breite $\gamma$ / nm	$1191 \pm 193$	$965 \pm 57$	$600 \pm 51$
Länge $\gamma'$ / nm	$1048 \pm 269$	$1016 \pm 32$	$1533 \pm 128$
Breite $\gamma'$ / nm	$534 \pm 18$	$830 \pm 49$	$1277 \pm 267$

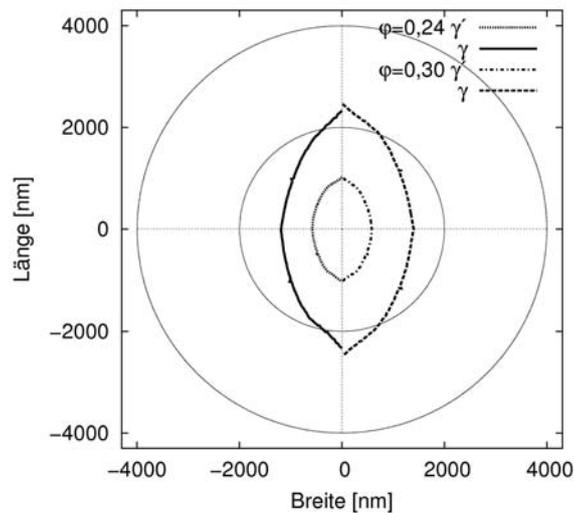


Abbildung 7.4: Vergleich der Struktur gewalzter Proben aus Legierung 115 NC nach einer Umformung mit  $\varphi = 0,24$  (linke Hälfte) und Umformung  $\varphi = 0,3$  (rechte Hälfte).

Der quantitative Vergleich der Strukturen macht deutlich, dass die gerichtete Vergrößerung bei den Legierungen 115 NC und 115 NCV sehr ähnlich verläuft, während sich das Ergebnis für Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti stark unterschiedlich gestaltet.

Die beiden Nimonic Abwandlungen zeigen eine ausgeprägte Dominanz der  $\gamma'$ -Phase, die stehen bleibt und somit die Ligamente ausbildet. Diese sind mit Breiten um  $1 \mu\text{m}$  noch sehr stark ausgeprägt. Die Breite der Poren macht den deutlichen Unterschied zwischen diesen beiden Legierungen aus. Aufgrund des niedrigeren  $\gamma'$ -Volumenanteils und der stärker ausgerichteten Anordnung der Ausscheidung in 115 NC sind die Poren hier mit 534 nm am schmalsten. Die breiteren Poren der Legierung 115 NCV haben eine mittlere Breite von 830 nm. Die von vorneherein gröbere Struktur der Ausscheidungen und der etwas höhere  $\gamma'$ -Anteil dieser Legierung sind ebenso dafür verantwortlich wie die Anordnung der Ausscheidung. In Legierung 115 NCV sind sie weniger gut ausgerichtet, so dass mehr Verbindungen quer zur eigentlichen Vergrößerungsrichtung auftreten. Der Fortschritt der Vergrößerung ist bei beiden Legierungen ähnlich. Als Indiz hierfür kann die Länge der  $\gamma'$ -Bereiche herangezogen werden, sie liegt im Mittel bei ca. 1000 nm.

Abbildung 7.6 zeigt repräsentative Bereiche der Mikrostruktur. Ein Vergleich der beiden Legierungen macht deutlich, dass die Mikrostruktur von Legierung 115 NC sehr gut vernetzt ist. In wenigen Bereichen sind noch

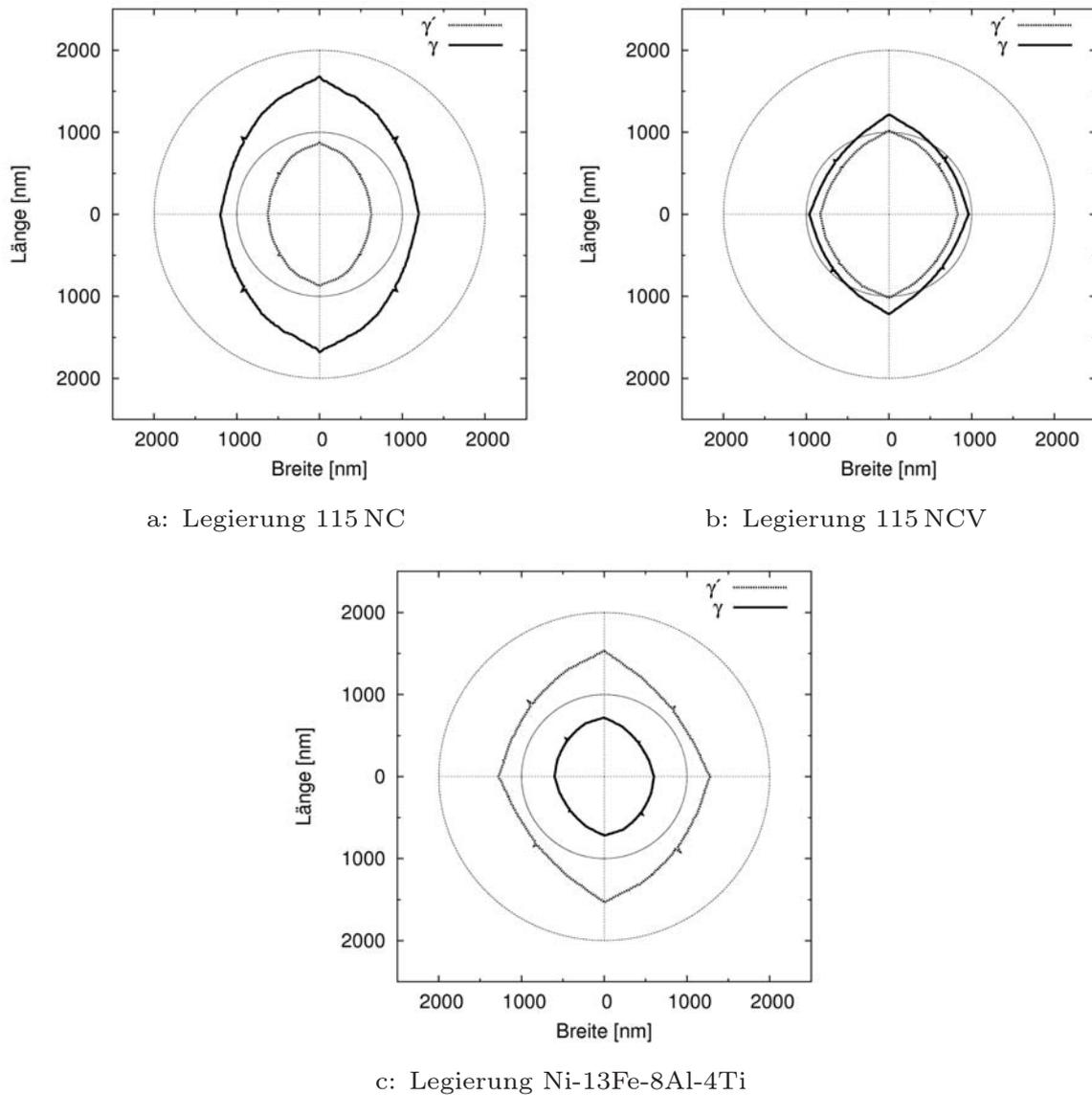
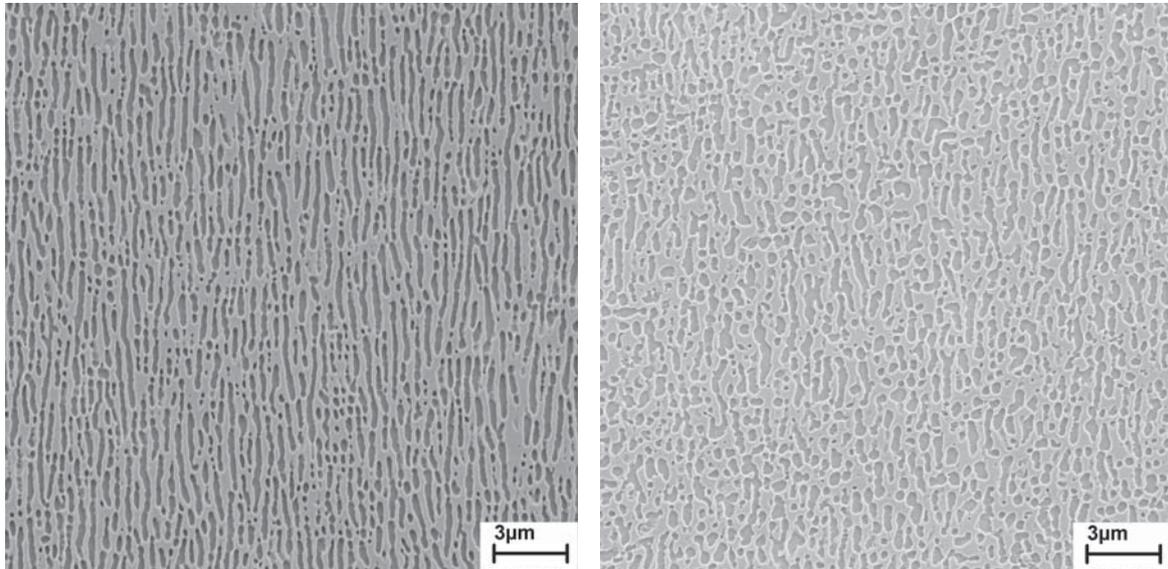
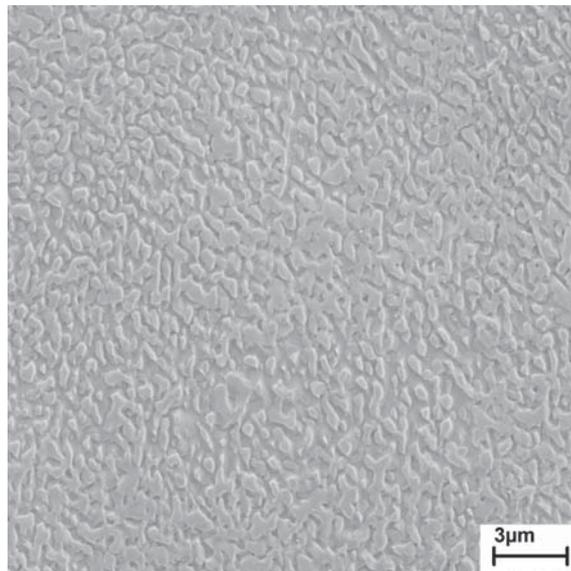


Abbildung 7.5: Vergleich der Strukturellipsen aller Legierungen nach Durchlaufen aller Walz- und Glüh Schritte.



a: 115 NC

b: 115 NCV



c: Ni-13Fe-8Al-4Ti

Abbildung 7.6: Gegenüberstellung der gerichtet vergrößerten Strukturen aller drei untersuchten Legierungen. Durch die Ätzinversion bei Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti ist die erhabene Phase in Bild c)  $\gamma'$ .

vereinzelte  $\gamma'$ -Teilchen zu erkennen, deren Form durch Verformung und Wärmebehandlung lediglich etwas abgerundet wurde. Die Struktur der Legierung 115 NCV erscheint etwas weniger gerichtet, es sind auch Vergrößerungen abweichend von der Längsrichtung zu beobachten. Weiterhin werden die Matrixligamente häufiger unterbrochen, was sich auch daran zeigt, dass die durchschnittliche Länge der Matrixligamente halb so groß ist wie bei Legierung 115 NC.

Die Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti zeigt stark abweichende Werte für die Vergrößerungsparameter. Die Mikrostruktur weist eine klare Dominanz der  $\gamma'$ -Phase auf. Aufgrund der in Kapitel 6.1.3 beschriebenen Ätzinversion beim Einsatz von  $\text{MoO}_3$ -Säure ist in Abbildung 7.6c die  $\gamma'$ -Phase als erhaben zu sehen. Der Volumenanteil liegt deutlich über dem der Ausscheidungen. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Werten für die Abmessungen der jeweiligen Phasen wider. Die Bereiche der  $\gamma'$ -Phase liegen deutlich über  $1 \mu\text{m}$ , so dass die Poren die Struktur stark dominieren würden. Von allen drei Legierungen ist die Ausrichtung bei dieser Legierung am wenigsten stark ausgeprägt. Es ist davon auszugehen, dass eine Erhöhung des  $\gamma'$ -Anteils während der Glühbehandlung eintritt, die zusätzlich ungerichtetes Wachstum der  $\gamma'$ -Ausscheidungen verursacht. Dies liegt darin begründet, dass nach den Auslagerungsschritten, anders als nach der Ausscheidungswärmebehandlung, nicht abgeschreckt wurde. Bei den Experimenten zur Wärmebehandlung der Legierung hatte sich dieses Verhalten bereits gezeigt (vgl. Abschnitt 4.3.3).

## 7.2 Gaspermeabilität

Zur Untersuchung der Gaspermeabilität der produzierten Membranen steht ein Versuchsaufbau zur Verfügung, bei dem die Probe in einem Probenhalter gegen die Umgebung abgedichtet und nur ein zentrales Loch vorgegebener Fläche  $A$  frei gelassen wird. Eine Seite dieses Probenhalters wird an einen gasdichten Behälter und eine Vakuumpumpe angeschlossen. Anschließend wird eine Druckdifferenz durch Evakuierung des Behälters (Volumen  $V$ ) auf einen Druck von  $p_{2,start} = 300 \text{ Pa}$  eingestellt. Während des Pumpvorgangs wird die andere Seite der Membran durch einen Plastikfilm abgedichtet, um einen Druckausgleich während des Evakuierungsvorgangs zu unterbinden. Ist der Druck erreicht, wird der Plastikfilm entfernt, so dass der Umgebungsdruck von  $p_1 = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$  auf die Membranoberfläche wirkt. Gemessen wird die Zeit, die benötigt wird, um den Druck in dem evakuierten Behälter auf  $p_{2,ende} = 1,0 \times 10^4 \text{ Pa}$  ansteigen zu lassen. Durch Normalisierung des Luftvolumens im Behälter auf Umgebungsdruck ergibt sich die Flussrate als:

$$F = V/(At) \cdot ((p_{2,ende} - p_{2,start})/p_1). \quad (7.1)$$

Die Durchflusstests wurden für eine im Kriechversuch hergestellte Membran und für verschiedene im Walzprozess gerichtet vergrößerte Membranen aus 115 NC durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass eine Gaspermeabilität gegeben ist. Die Durchflussrate ist abhängig von der Dicke der Membran.

Für die im Kriechprozess vergrößerte Membran mit einer Dicke von  $185 \mu\text{m}$  beträgt sie  $0,0476 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ , bei  $241 \mu\text{m}$  Dicke  $0,01 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ , bei  $286 \mu\text{m}$  Dicke  $0,009 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  und  $0,005$  bei  $353 \mu\text{m}$  Materialstärke. In Abbildung 7.7 sind diese Werte aufgetragen und zum Vergleich ist der in [62] eingeführte theoretische Verlauf der Flussrate in Abhängigkeit von der Membrandicke aufgetragen. Diese bildet den umgekehrt proportionalen Zusammenhang von Durchflussrate und Durchflussweg ab. Die gemessenen Raten weichen deutlich von der theoretischen Vorhersage ab. Dies ist in der stellenweise nicht vollständig ausgebildeten Floßstruktur und in den Korngrenzen begründet. Der deutliche Sprung zwischen der dünnsten Membran und den drei weiteren tritt aufgrund von Korngrenzen in Durchflussrichtung auf, die bei metallografischen Untersuchungen im Anschluss festgestellt wurden. Diese sind zwar gasdurchlässig, allerdings mindern sie den Durchfluss deutlich. Im Querschnitt der  $186 \mu\text{m}$  dicken Membran wurden keine Korngrenzen nachgewiesen.

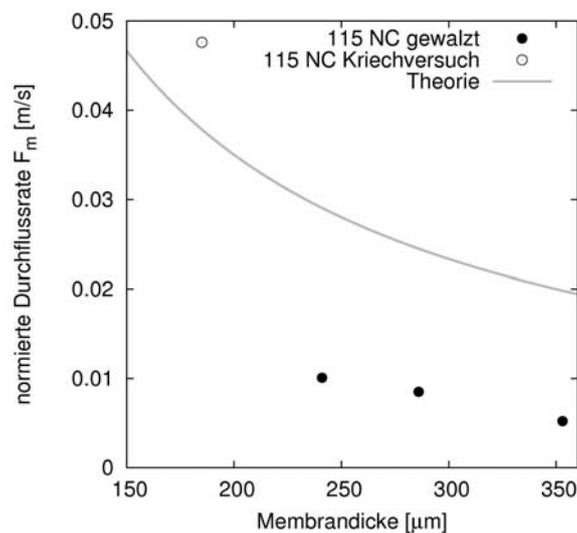


Abbildung 7.7: Normalisierte Flussrate über Membrandicke für die untersuchten Membranen aus Legierung 115 NC.

Die gezielte Einstellung einer Korngröße, die deutlich größer ist als die Membrandicke, könnte die Zahl der Korngrenzen in Durchflussrichtung vermindern. Dies ist durch geeignete Umformgrade und Lösungsglühtemperaturen bei den ersten Walzschritten möglich, die lediglich der Reduzierung der Materialdicke dienen. Hier kann sekundäre Rekristallisation zur Vergrößerung der Kornstruktur genutzt werden.

### 7.3 Mechanische Eigenschaften

Die erfolgreich aus Legierung 115 NC hergestellten Membranen wurden im Zugversuch auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Die Einstellung der gerichteten Vergrößerung erfolgte im Walzprozess, mit den in Kapitel 5 beschriebenen Parametern. Die Zugproben konnten aufgrund der kleinen Materialmengen nicht normgerecht hergestellt werden, die Abmessungen sind in Tabelle 7.3 angegeben. Abbildung 7.8 zeigt exemplarisch eine der Zugproben im zerstörten Zustand.

Die Extraktion der  $\gamma'$ -Phase erfolgte wie bereits beschrieben durch chemische Extraktion im  $\text{MoO}_3$ -Ätzmittel. Die Bereiche der Einspannungen wurden mit einem Abdecklack während der Extraktion geschützt, so dass sie weitgehend im Ausgangszustand vorlagen. Während der Extraktion wurde der Lack unterwandert, der resultierende Angriff war jedoch lediglich oberflächlich.

Die Versuche wurden auf der Elektropulszugmaschine E1000 der Firma Instron durchgeführt. Diese arbeitet in einem Lastbereich bis 1 kN. Die Dehnungen wurden mithilfe der internen Dehnungsmessung der Zugmaschine durchgeführt. Diese nimmt sehr präzise den Verfahrensweg des linearen Antriebs auf. Dies ist für die sehr dünnen und flexiblen Membranen wichtig. Die Benutzung aufgesetzter Dehnungsmesser führen zur Einbringung von Querkräften, so dass keine einachsige Belastung mehr gegeben wäre. Im Zugversuch ist, wie zu erwarten, keine signifikante makroskopische Verformung zu erkennen. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm (siehe Abb. 7.9) zeigt sprödes Bruchverhalten. Das Versagen tritt bei geringen Bruchdehnungen (Werte siehe Tab. 7.3) ein. Aufgrund der porösen Struktur können auch nur sehr geringe Festigkeiten und Steifigkeiten festgestellt werden. Für die Berechnung der Spannungen wurde der Vollquerschnitt der Proben herangezogen.

Die mikroskopische Untersuchung der Bruchflächen zeigte jedoch, dass Matrixligamente plastisch verformt werden. In Abbildung 7.10 ist exemplarisch ein Bereich ausgewählt. Die Kanalwände sind bis zum Versagen gestreckt worden und sind deshalb nun nur noch als schmale Schneiden zu erkennen.

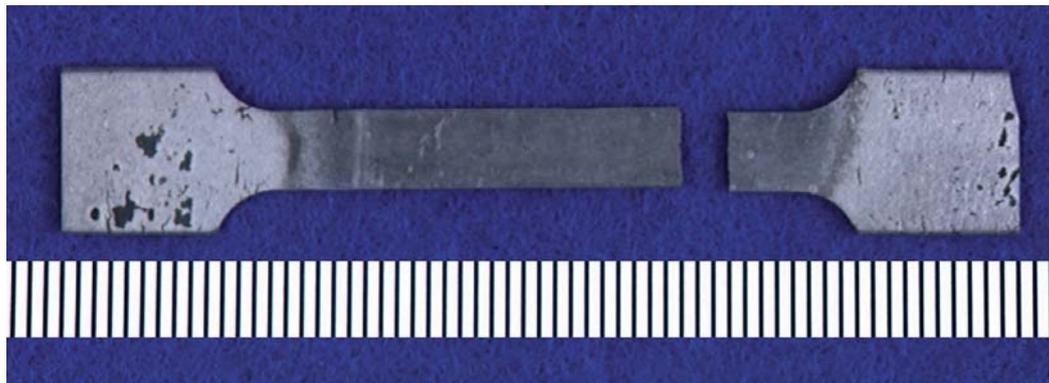


Abbildung 7.8: Zugprobe aus Legierung 115 NC nach dem Versuch. Die Messstrecke wurde vor dem Versuch extrahiert.

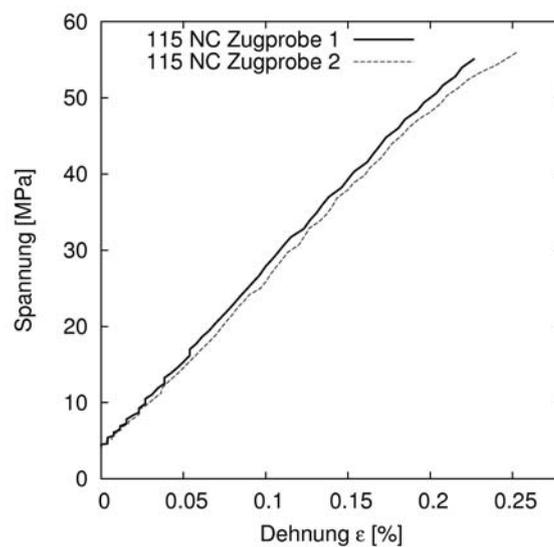


Abbildung 7.9: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Zugproben aus 115 NC Membranmaterial.

Tabelle 7.3: Querschnittsfläche A, Länge der Messstrecke L, sowie mechanische Kennwerte der Zugproben.

Probe	A mm <sup>2</sup>	L mm <sup>2</sup>	Bruchdehnung %	R <sub>m</sub> MPa	E-Modul GPa
115 NC-Z1	7,9 x 0,28	26	0,23	55,58	23
115 NC-Z2	5,0 x 0,4	30	0,26	56,28	22

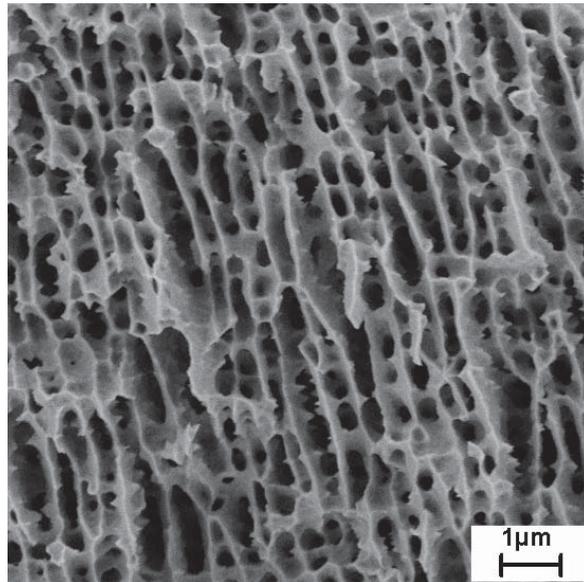


Abbildung 7.10: Bruchfläche einer Membran aus Legierung 115 NC nach dem Zugversuch. Die plastische Verformung der Matrixligamente ist gut zu erkennen.

Der Bruchpfad ist transkristallin, es ist zu beobachten, dass, wie vermutet, solide Bereiche verbleiben und diese deutlich zur Verfestigung beitragen. Abbildung 7.11 zeigt einen Bereich, in dem zu erkennen ist, dass die nicht porösen Bereiche deutlich hervorstehen und stärker verformt wurden.

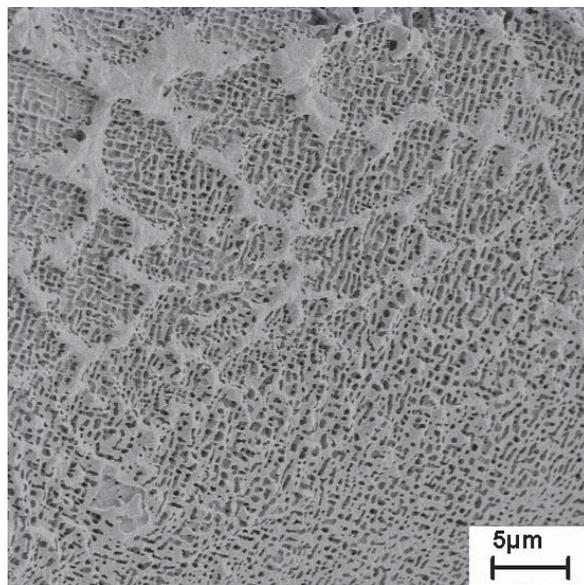


Abbildung 7.11: Bereich der Bruchfläche einer Membran aus Legierung 115 NC. Die stärkere Verformung der soliden Bereiche ist deutlich zu erkennen.

## 8 Anwendungsfelder

Die nanoporösen Membranen aus polykristallinen Nickelbasis-Superlegierungen sind für ein breites Anwendungsspektrum von Interesse. Denkbar ist unter anderem der Einsatz als Filterwerkstoff für die Filtration kleinster Teilchen. Vor allem in Bereichen, in denen mit hohen Drücken bzw. erhöhten Temperaturen gearbeitet werden muss, sind die Superlegierungsmembranen aufgrund ihrer mechanischen Stabilität den Polymermembranen, die momentan in den meisten Feinstfiltern eingesetzt werden, weit überlegen. Weiterhin können sie auch als Trägermaterial für katalytische Prozesse genutzt werden. Hier wird, wie auch bei einer Nutzung für Wärmetauscher, die große Oberfläche ausgenutzt. Besonders interessant ist auch die Möglichkeit, die Membranen durch Beschichtung zu funktionalisieren. So konnte am Beispiel einkristalliner Membranen gezeigt werden, dass die Poren mit dem Pulsed Laser Deposition Verfahren auch im Poreninneren beschichtet werden können [58].

Im Zusammenhang mit den möglichen Anwendungsfeldern bestehen enge Kontakte zu Instituten aus den Bereichen der Biotechnologie und der Luft- und Raumfahrttechnik. Diese Kooperationen eröffnen die Möglichkeit, die funktionellen Eigenschaften der Membranen vertieft zu untersuchen.

### 8.1 Luftfahrt

In der Luftfahrt wird auf zwei Anwendungsfeldern über den Einsatz poröser Membranen nachgedacht, die der Lärminderung dienen. Zum einen wird die Möglichkeit untersucht, den durch Strömungsabrisse an der Hinterkante eines Tragflügels verursachten Lärm zu mindern. In diesem Zusammenhang sind Windkanalexperimente geplant, bei denen nanoporöse Bleche auf eine Tragflügelhinterkante geklebt werden und die Lärminderung im Vergleich zur soliden Hinterkante untersucht wird.

Zum anderen soll im Rahmen des Forschungsverbundes „Bürgerndahes Flugzeug“ ein Einsatz der Membranen zur Lärminderung im Kerntriebwerk von Flugzeugen untersucht werden. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Turbomaschinen und Fluidodynamik der Leibniz Universität Hannover sollen Membranen in ein Versuchstriebwerk eingebaut werden und der Einfluss auf die Geräusentwicklung gemessen werden. Neben dem akustischen Verhalten sind in diesem Zusammenhang auch die Gefügestabilität und das mechanische Verhalten bei erhöhten Temperaturen von Bedeutung.

### 8.2 Bioverfahrenstechnik

Weiterhin plant das Institut für Bioverfahrenstechnik der Universität Stuttgart die Verwendung der Membranen. Sie sollen für die Probennahme aus Bioreaktoren eingesetzt werden. Bisher werden hierzu keramische Filterwerkstoffe eingesetzt. Aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften ergeben sich jedoch einige Probleme. Wegen der geringen mechanischen Stabilität müssen die Filter eine Wandstärke von mehreren Millimetern haben. Bei der Beobachtung der Dynamik der ablaufenden Prozesse führt das dadurch bedingte Totvolumen im Inneren des Filters zu einer starken Vermischung. Eine zeitaufgelöste Betrachtung ist mit der aktuellen Filtertechnik nicht möglich. Die nanoporösen Metallmembranen haben eine Dicke von wenigen  $100\ \mu\text{m}$ , so dass hier keine Probleme zu erwarten sind. Die im Bioreaktor vorliegenden Zellen sind in der Regel Escherichia Coli Bakterien oder Pseudomonaden, die von den Membranen, aufgrund ihres geringen Porendurchmessers, problemlos zurückgehalten werden können. Durch einen Cross-Flow Aufbau wird eine ständige Überspülung der Probenoberfläche gewährleistet, wodurch ein Zusetzen der Struktur durch Bakterien vermieden wird.

## 9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Herstellung nanoporöser Membranen aus polykristallinen Nickelbasis-Legierungen in einem thermomechanischen Walzprozess. Die bereits bei der Erforschung einkristalliner Membranen gesammelten Erfahrungen gaben den Anstoß für dieses Projekt. Sowohl die Auswahl des Legierungstyps als auch des Herstellungsprozesses zielen auf eine wirtschaftlichere und in größerem Maßstab zu realisierende Membranproduktion ab. Es konnte gezeigt werden, dass die Erzeugung dieser Membranen möglich ist. Entscheidend für den Erfolg war die Entwicklung von Legierungen mit für diesen Prozess maßgeschneiderten Eigenschaften.

Entwickelt wurden die drei Legierungen 115 NC, 115 NCV und Ni-13Fe-8Al-4Ti. Ihre Mikrostruktur ist speziell an die Erfordernisse der Einstellung gerichteter Vergrößerung angepasst. Weiterhin sind die Fließwiderstände so gering, dass sie sich in einem Walzprozess, auch im ausscheidungsgehärteten Zustand, umformen lassen. Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti kann sogar bei Raumtemperatur umgeformt werden, die beiden anderen Legierungen müssen erwärmt werden.

Die weitere Untersuchung des Walzprozesses zeigte, dass eine sequentielle Prozessführung, durch Kombination von Walzsritten mit kleinen Umformgraden und Auslagerungssritten, schrittweise zu einer gerichteten Vergrößerung der Mikrostruktur führt. Durch die Glühungen wird eine zu hohe Versetzungsdichte vermieden, die Rekristallisation hervorrufen würde.

Die Herstellung poröser Strukturen aus Legierung 115 NC gelang durch Phasenextraktion in einem chemischen Prozess mit dem sogenannten Molybdänsäure-Ätzmittel. Durchströmbare Membranen mit einer Materialstärke von bis zu  $350\ \mu\text{m}$  konnten in Ätzzeiten von ca. 5 h hergestellt werden. In diesem Verfahren konnte die  $\gamma'$ -Phase entfernt werden, trotz der langen Ätzzeiten fand kein Angriff auf die  $\gamma$ -Matrix statt.

Mithilfe des Linienschnittverfahrens wurde eine quantitative Beschreibung der entstehenden Membranstruktur vorgenommen. Es zeigte sich, dass gerichtete Vergrößerung in Legierung 115NC nach vier Umformschritten und einer Gesamtumformung von  $\varphi = 0,24$  abgeschlossen ist. Eine Verlängerung des Prozesses führt zu keiner weiteren Optimierung der Struktur.

Der Nachweis für die Gaspermeabilität wurde mit einem Durchflusstest erbracht. Bei der Untersuchung von Membranen unterschiedlicher Dicken bis zu  $350\ \mu\text{m}$  konnte eine Durchlässigkeit für Luft festgestellt werden. Dabei zeigte sich der erwartete Zusammenhang einer abnehmenden Flussrate mit zunehmender Membrandicke. Entgegen vorheriger Annahmen ist sogar ein Gasfluss über Korngrenzen hinweg möglich, aufgrund ihrer zweiphasigen Struktur werden sie im Extraktionsprozess ebenfalls durchgängig.

Zugversuche an vollständig porösen Strukturen konnten die mechanische Belastbarkeit der Membranen bestätigen. In Kombination mit den vorangegangenen Analysen bestätigen diese Ergebnisse die erfolgreiche Membranherstellung. Sowohl die funktionalen als auch die mechanischen Eigenschaften entsprechen den Erwartungen.

# Anhang



# Literaturverzeichnis

- [1] ANDERSSON, J.-O., T. HELANDER, L. HÖGLUND, P. SHI und B. SUNDMAN: *Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science*. Calphad, 26(2):273, 2002.
- [2] ANSARA, I.: *Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams*. International Metals Review, 1:20, 1979.
- [3] ARDELL, A. J. und R. B. NICHOLSON: *On the modulated structure of aged Ni-Al alloys*. Acta Metallurgica, 14:1295, 1966.
- [4] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbh, Weinheim, 3 Auflage, 2001.
- [5] BÄKER, M.: *Numerische Methoden in der Materialwissenschaft*. Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Braunschweig, 2002.
- [6] BANHART, J.: *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*. Progress in Materials Science, 46:559, 2001.
- [7] BIERMANN, H.: *Ursachen und Auswirkungen der gerichteten Vergrößerung (Floßbildung) in einkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen*. VDI Verlag GmbH, 1999.
- [8] BRADLEY, A. J.: *Microscopical studies on the Iron-Nickel-Aluminium system part I - $\alpha + \beta$  alloys and isothermal sections of the phase equilibrium diagram*. Journal of the Iron and Steel Institute, Seite 1949, 1949.
- [9] BRADLEY, A. J.: *Microscopical studies on the Iron-Nickel-Aluminium system part II - The breakdown of the body-centered cubic lattice*. Journal of the Iron and Steel Institute, Seite 233, 1951.

- [10] BRADLEY, A. J.: *Microscopical studies on the Iron-Nickel-Aluminium system part III - Transformations of the  $\alpha$  and  $\beta'$  phases*. Journal of the Iron and Steel Institute, Seite 41, 1952.
- [11] BUFFIERE, J.Y. und M. IGNAT: *A dislocation based criterion for the raft formation in nickel-based superalloys single crystals*. Acta Metallurgica et Materialia, 43(5):1791, 1995.
- [12] BÜRCEL, R.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. Vieweg, 2 Auflage, 2001.
- [13] CAMPBELL, R., M. G. BAKKER, C. TREINER und J. CHEVALET: *Electrodeposition of mesoporous Nickel onto foamed metals using surfactant and polymer templates*. Journal of Porous Materials, 11:63, 2004.
- [14] CARON, P.: *High  $\gamma'$  Solvus new generation Nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications*. In: POLLOCK, T. M., R. D. KISSINGER, R. R. BOWMAN, K. A. GREEN, M. MC LEAN, S. OLSON und J. J. SCHIRRA (Herausgeber): *Superalloys 2000*. The Minerals, Metals and Materials Society, 2000.
- [15] CHINO, Y. und D. C. DUNAND: *Creating aligned, elongated pores in Titanium foams by swaging of preforms with ductile space-holder*. Advanced Engineering Materials, 11:52, 2009.
- [16] DA COSTA, J. C. D., G. Q. LU, H. Y. ZHU und V. RUDOLPH: *Novel composite membranes for gas separation: Preparation and performance*. Journal of Porous Materials, 6:143, 1998.
- [17] DANFLOU LOYER, H., M. MACIA, T. H. SANDERS und T. KHAN: *Mechanisms of formation of serrated grain boundaries in Ni-base superalloys*. In: *Superalloys 1996*, Seite 119. TMS, 1996.
- [18] DURAND-CHARRE, M.: *Microstructure of superalloys*. Gordon and Breach Science Publishers, 1 Auflage, 1997.
- [19] ELENO, L., K. FRISK und A. SCHNEIDER: *Assessment of the Fe-Ni-Al system*. Intermetallics, 14:1276, 2006.
- [20] ELLIOT, J. C.: *US 2,983,597: Metal foam and method for making*. United States Patent and Trademark Office.

- 
- [21] FÄHRMANN, M., E. FÄHRMANN, O. PARIS, P. FRATZL und T. M. POLLOCK: *An experimental study of the role of plasticity in the rafting kinetics of a single crystal Ni-base superalloy*. In: *Superalloys 1996*, Seite 191. TMS, 1996.
- [22] FAIN, D. E. und G. E. ROETTGER: *Development of ceramic membranes for gas separation*. In: *Proceedings for the Fourth Annual Conference on Fossil Energy Materials*, Seite 51. Oak Ridge, 1994.
- [23] FERNANDO, J. A. und D. D. L. CHUNG: *Pore structure and permeability of an Alumina fiber filter membrane for hot gas filtration*. *Journal of Porous Materials*, 9:211, 2002.
- [24] FRITZ, A. H. und G. SCHULZE (Herausgeber): *Fertigungstechnik*. Springer Verlag, 8 Auflage, 2008.
- [25] GEORGE, E. P., LIU C. T. und D. P. POPE: *Environmental embrittlement: The major cause of room-temperature brittleness in polycrystalline Ni<sub>3</sub>Al*. *Scripta Metallurgica and Materialia*, 27:365, 1992.
- [26] GESELLSCHAFT FÜR TRIBOLOGIE: *Gft-Arbeitsblatt 2: Schmierung beim Umformen*, 1993.
- [27] GROTE, F. und P. BUSSE: *Ein neues gießtechnisches Herstellungsverfahren für offenporige Metallschwämme*. *Giesserei*, 86:75, 1999.
- [28] GROTE, K.-H. und J. FELDHUSEN (Herausgeber): *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*. Springer Verlag, 22 Auflage, 2007.
- [29] HAESSNER, F. und A. SPEITLING: *Kaltwalzen von Bändern aus amorphen Metallen*. *Zeitschrift für Metallkunde*, 74:763, 1983.
- [30] HARRIGAN, T. P. und R. W. MANN: *Characterization of microstructural anisotropy in orthotropic materials using a second rank tensor*. *Journal of Materials Science*, 19:761, 1984.
- [31] HASSEL, A. W., B. BELLO-RODRIGUEZ, S. MILENKOVIC und A. SCHNEIDER: *Electrochemical production of nanopore arrays in a Nickel Aluminium alloy*. *Electrochimica Acta*, 50:3033, 2005.
- [32] HASSEL, A. W., B. BELLO-RODRIGUEZ, S. MILENKOVIC und A. SCHNEIDER: *Herstellung von Nanostrukturen durch gerichtete Erstarrung von Eutektika*. *Technischer Bericht*, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 2005.

- [33] HIMURO, Y., Y. TANAKA, N. KAMIYA, I. OHNUMA, R. KAINUMA und K. ISHIDA: *Stability of ordered  $L1_2$  phase in  $Ni_3Fe-Ni_3X$  ( $X:Si$  and  $Al$ ) pseudobinary alloys*. Intermetallics, 12:635, 2004.
- [34] IGNAT, M., J.-Y. BUFFIERE und J. M. CHAIX: *Microstructures induced by a stress gradient in a Nickel-based superalloy*. Acta Metallurgica et Materialia, 41(3):855, 1993.
- [35] ILSCHNER-GENSCH, CH.: *Isolierung von Gefügebestandteilen in nickelreichen Legierungen auf Grund elektrochemischer Voruntersuchungen*. Technische Mitteilungen Krupp, 17:130, 1959.
- [36] JANSSON, B., B. JONSSON, B. SUNDMAN und J. AGREN: *The Thermo-Calc project*. Thermochemica Acta, 214(1):93, 1993.
- [37] JIA, C. C., K. ISHIDA und T. NISHIZAWA: *Partition of alloying elements between  $\gamma$  ( $A1$ ),  $\gamma'$  ( $L1_2$ ) and  $\beta$  ( $B2$ ) phases in Ni-Al base systems*. Metallurgical and Materials Transactions A, 25A:473, March 1994.
- [38] JIN, I. und L. D. KENNY: *Us 4,973,358: Method of producing lightweight foamed metal*. United States Patent and Trademark Office, 12 2007.
- [39] KLOCKE, F. und W. KÖNIG: *Fertigungsverfahren 4 - Umformen*. Springer Verlag, 2006.
- [40] KOPP, R. und H. WIEGELS: *Einführung in die Umformtechnik*. Verlag der Augustinus Buchhandlung, 1998.
- [41] KOUL, A. K. und G. H. GESSINGER: *On the mechanism of serrated grain boundary formation in Ni-based superalloys*. Acta Metallurgica, 31:1061, 1983.
- [42] KRIEGE, O. H. und J. M. BARIS: *The chemical partitioning of elements in  $\gamma'$  separated from precipitation-hardened, high temperature Nickel-base alloys*. Transactions of the ASME, 62:195, 1969.
- [43] KRIEGE, O. H. und C. P. SULLIVAN: *The separation of  $\gamma'$  from Udimet 700*. Transactions of the ASME, 61:278, 1968.
- [44] LANGE, K. (Herausgeber): *Umformtechnik Handbuch für Industrie und Wissenschaft - Band 1:Grundlagen*. Springer Verlag, 1984.
- [45] LANGE, K. (Herausgeber): *Umformtechnik Handbuch für Industrie und Wissenschaft - Band 2: Massviumformung*. Springer Verlag, 1984.

- [46] LASALMONIE, A. und J. L. STRUDEL: *Interfacial dislocation networks around  $\gamma'$  precipitates in Nickel-base alloys*. Philosophical Magazine, 32:937, 1975.
- [47] LOUCHET, F. und A. HAZOTTE: *A model for low stress cross-diffusional creep and directional coarsening of superalloys*. Scripta Materialia, 37(5):589, 1997.
- [48] LU, M.-C., S. SATYANARAYANA, R. KARNIK, A. MAJUMDAR und C.-C. WANG: *A mechanical-elektrokinetic battery using a nano-porous membrane*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 16:667, 2006.
- [49] LUKAS, H. L., S. G. FRIES und B. SUNDMANN: *Computational Thermodynamics*. Cambridge University Press, 2007.
- [50] MA, K., F. TANG und J. M. SCHOENUNG: *Investigation into the effects of Fe additions on the equilibrium phase compositions, phase fractions and phase stabilities in the Ni-Cr-Al system*. Acta Materialia, 58:1518, 2010.
- [51] MANIAR, G. N., J. E. BRIDGE, H. M. JAMES und G. B. HEYDT: *Correlation of gamma-gamma prime mismatch and strengthening in Ni/Fe-Ni base alloys containing Aluminum and Titanium as hardeners*. Metallurgical Transactions, 1:31, 1970.
- [52] MASAHASHI, N., H. KAWAZOE, T. TAKASUGI und O. IZUMI: *Phase Relations in the section  $Ni_3Al - Ni_3Fe$  of the Al-Fe-Ni system*. Zeitschrift für Metallkunde, 78:788, 1987.
- [53] MASSALSKI, T. B., J. L. MURRAY, L. H. BENNETT und H. BAKER (Herausgeber): *Binary alloy phase diagrams*. American Society for Metals, 1986.
- [54] MASUDA, H., K. NISHIO und N. BABA: *Preparation of microporous metal membrane using two-step replication of interconnected structure of porous glass*. Journal of Materials Science Letters, 13:338, 1994.
- [55] MISHIMA, Y., S. OCHIAI und T. SUZUKI: *Lattice parameters of  $Ni(\gamma)$ ,  $Ni_3Al(\gamma')$  and  $Ni_3Ga(\gamma')$  solid solutions with additions of transition and B-subgroup elements*. Acta metall., 33:1161, 1985.

- [56] MITCHELL, R.J., H.Y. LI und Z.W. HUANG: *On the formation of serrated grain boundaries and fan type structures in an advanced polycrystalline nickel-base superalloy*. Journal of Materials Processing Technology, 209(2):1011, 2009.
- [57] MUGHRABI, H. und U. TETZLAFF: *Microstructure and high-temperature strength of monocrystalline Nickel-base superalloys*. Advanced Engineering Materials, 2(6):319, 2000.
- [58] MUKHERJI, D., J. LACKNER, N. WANDERKA, N. KARDJILOV, O. NÄTH, S. JÄGER, F. SCHMITZ und J. RÖSLER: *Coating of meso-porous metallic membranes with oriented channel-like fine pores by pulsed laser deposition*. Nanotechnology, 19(6):065706 (8pp), 2008.
- [59] MUKHERJI, D., G. PIGOZZI, F. SCHMITZ, O. NÄTH, J. RÖSLER und G. KOSTORZ: *Nano-structured materials produced from simple metallic alloys by phase separation*. Nanotechnology, 16:2176, 2005.
- [60] MÜLLER, L., U. GLATZEL und M. FELLER-KNIEPMEIER: *Modelling thermal misfit stresses in Nickel-base superalloys containing high volume fraction of  $\gamma'$ -phase*. Acta Metallurgica et Materialia, 40:75, 1992.
- [61] MÜLLER, L., U. GLATZEL und M. FELLER-KNIEPMEIER: *Calculation of the internal stresses and strains in the microstructure of a single crystal nickel-based superalloy during creep*. Acta Metallurgica et Materialia, 41(12):3401, 1993.
- [62] NÄTH, O.: *Nanoporöse Strukturen auf Nickelbasis*. Doktorarbeit, TU Braunschweig, 2008.
- [63] OCHIAI, S., Y. OYA und T. SUZUKI: *Alloying Behaviour of  $Ni_3Al$ ,  $Ni_3Ga$ ,  $Ni_3Si$  and  $Ni_3Ge$* . Acta metallurgica, 42:289, 1984.
- [64] OHASHI, T., K. HIDAKA und S. IMNAO: *Elastic stress in single crystal Ni-Base Superalloys and the driving force for their microstructural evolution under high temperature creep conditions*. Acta Materialia, 45(5):1801, 1997.
- [65] PANK, D. R., M. V. NATHAL und D. A. KOSS: *Microstructure and mechanical properties of multiphase NiAl-based alloys*. Journal of Materials Research, 5(5):942, 1990.

- [66] PETZOW, G.: *Metallographisches, Keramographisches und Plastographisches Ätzen*. Borntraeger, 5 Auflage, 1976.
- [67] PING-FANG, S., A. ENGSTRÖM, L. HÖGLUND, C. QING, B. SUNDMAN, J. AGREN und M. HILLERT: *Computational thermodynamics and kinetics in materials modelling and simulations*. In: *Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium 2007*, Seite 210, 2007.
- [68] POLLOCK, T.M. und A. S. ARGON: *Directional coarsening in in Nickel-Base single crystals with high volume fraction of coherent precipitates*. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42:1859, 1994.
- [69] PORTER, A. und B. RALPH: *The recrystallization of Nickel-base superalloys*. *Journal of Materials Science*, 16:707, 1981.
- [70] RAGHAVAN, V.: *Phase diagrams of ternary iron alloys*. ASM International, Indian Institute of Metals (Materials Park, OH, Calcutta), 1987.
- [71] RICKS, R. A., A. J. PORTER und R. C. ECOB: *The growth of  $\gamma'$  precipitates in Nickel-base superalloys*. *Acta metall.*, 31:43, 1983.
- [72] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.: *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1-2):55, 1993.
- [73] RÖSLER, J., S. JÄGER, O. NÄTH und D. MUKHERJI: *Fabrication of nanoporous Ni-Based superalloy membranes*. In: *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Vienna International Conference on Micro- and Nano-Technology*, Seite 275, 2005.
- [74] RÖSLER, J. und D. MUKHERJI: *Design of nanoporous Superalloy membranes for functional applications*. *Advanced Engineering Materials*, 5:916, 2003.
- [75] RÖSLER, J., O. NÄTH, S. JÄGER und D. MUKHERJI: *Fabrication of Nanoporous Ni-Based Superalloy Membranes*. In: STEPHANI, G. und B. KIEBACK (Herausgeber): *Cellular Metals for Structural and Functional Applications*, Seite 188. Fraunhofer IRB Verlag, 2005.
- [76] RÖSLER, J., O. NÄTH, S. JÄGER, F. SCHMITZ und D. MUKHERJI: *Design of nanoporous Superalloy membranes by self-organisation of the  $\gamma'$ -phase*. In: *Powder Metallurgical High Performance Materials, 16th Internat. Plansee Seminar*, Seite 30, 2005.

- [77] RÖSLER, J., O. NÄTH, S. JÄGER, F. SCHMITZ und D. MUKHERJI: *Nanoporous Ni-based superalloy membranes by selective phase dissolution*. Journal of Materials Science, 57(3):52–55, 2005.
- [78] RÖSLER, J., O. NÄTH, F. SCHMITZ und D. MUKHERJI: *Design of nanoporous Superalloy membranes by self-assembly of the  $\gamma'$ -Phase*. In: *Superalloy 2004*, Seite 501, 2004.
- [79] RÖSLER, J., O. NÄTH, F. SCHMITZ und D. MUKHERJI: *Fabrication of nanoporous Ni-based superalloy membranes*. Acta Materialia, 53:1097, 2005.
- [80] SARRACCO, G., H. W. J. P. NEOMAGUS, G. F. VERSTEEG und W. P. M. VAN SWAAIJ: *Temperature membrane reactors: Potential and problems*. Chemical Engineering Science, 54:1997, 1999.
- [81] SAUNDERS, N.: *Prediction of  $\gamma/\gamma'$  equilibria in multicomponent Ni-based superalloy systems*. In: *Computer Aided Innovation of new Materials II*, Seite 731, 1993.
- [82] SAUNDERS, N.: *Phase diagram calculations for Ni-based superalloys*. In: KISSIN, R. D. (Herausgeber): *Superalloys 1996*. TMS, 1996.
- [83] SAUNDERS, N. und A. P. MIODOWNIK: *Calphad - Calculation of phase diagrams*. Pergamon, 1198.
- [84] SCHMITZ, F. und J. RÖSLER: *Nanoporous membranes produced from polycrystalline Ni-based superalloys*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, in print, 2010.
- [85] SHAPOVALOV, V. I.: *Porous and cellular materials for structural applications*. In: SCHWARZ, D. S., D. S. SHIH, A. G. EVANS und H. N. G. WADLEY (Herausgeber): *MRS Symp. Proc.*, Band 521, Seite 281, 1998.
- [86] SIMS, C. T., N. S. STOLOFF und W. C. HAGEL: *Superalloys II*. John Wiley and Sons, 1 Auflage, 1987.
- [87] TAKASUGI, T. und O. IZUMI: *Electron and structural studies of grain boundary strength and fracture in  $L1_2$  ordered alloys – I. On binary  $A_3$  alloys*. Acta Metallurgica, 33(7):1247, 1985.
- [88] TAKASUGI, T. und O. IZUMI: *Electron and structural studies of grain boundary strength and fracture in  $L1_2$  ordered alloys – II. On the effect of third elements in  $Ni_3Al$  alloy*. Acta Metallurgica, 33(7):1259, 1985.

- [89] TURNER, C. H.: *On Wolff's law of trabecular architecture*. Journal of Biomechanics, 25:1, 1992.
- [90] UNDERWOOD, E. E.: *Quantitative Stereology*. Addison-Wesley, 1974.
- [91] VERON, M., Y. BRECHET und F. LOUCHET: *Directional coarsening of Ni-Based Superalloys: Driving force and kinetics*. In: KISSINGER, R. D. et al. (Herausgeber): *Superalloys 1996*, Seite 181. TMS, 1996.
- [92] VERON, M., Y. BRECHET und F. LOUCHET: *Strain induced directional coarsening in Ni-based superalloys*. Scripta Materialia, 34(6):1321, 1996.
- [93] WATANABE, R. und T. KUNO: *Alloy design of Nickel-base precipitation hardened superalloys*. Transactions ISIJ, 16:437, 1976.
- [94] YOSHITAKE, S., V. NARAYAN, H. HARADA, K. D. H. BHASESHIA und MACKAY D. J. C.: *Estimation of the  $\gamma$  and  $\gamma'$  lattice parameters in Nickel-base superalloys*. ISIJ International, 38(5):495, 1998.
- [95] YOUNG, R. A. (Herausgeber): *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography Oxford Science Publications, 2002.



# Abbildungsverzeichnis

3.1	Typische $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur mit würfelförmigen Ausscheidungen (G06-0310) . . . . .	8
3.2	Spannungsverhältnisse $\gamma/\gamma'$ . . . . .	9
3.3	Karbidausscheidungen auf Korngrenzen in Nimonic 115 (G08-0769) . . . . .	10
3.4	Verzahnte Korngrenzen in Legierung 115 NCV (G08-4498) . .	12
3.5	Ablauf gerichtete Vergrößerung . . . . .	15
3.6	Schema Walzprozess . . . . .	21
3.7	Potentiostatische Zelle . . . . .	27
3.8	Exemplarische Polarisationskurve . . . . .	29
4.1	$\gamma'$ -Volumenanteile verschiedener Legierungen über der Summe der $\gamma'$ -Bildner. . . . .	32
4.2	Nimonic 115 nach Standardwärmebehandlung (G08-0765). . .	33
4.3	Mikrostruktur Nimonic 115 nach Kriechverformung (G05-3026)	34
4.4	Nimonic 115 nach Kriechverformung (G05-2609) . . . . .	35
4.5	Geometrie der Kriechproben aus 115 NC. . . . .	37
4.6	Mikrostruktur von 115 NC nach Standardwärmebehandlung (G05-2199) . . . . .	37
4.7	Mikrostruktur von 115 NC nach Kriechverformung (G06-0517)	38
4.8	Querschnitt einer Membran aus 115 NC (G06-0890) . . . . .	39
4.9	Berechnete Phasenanteile von $\gamma$ , $\gamma'$ und $\sigma$ aufgetragen über der Temperatur für die Legierungen 115 NCV und 115 NCCr. . .	41
4.10	Mikrostruktur von 115 NCV nach Standardwärmebehandlung (G08-4707) . . . . .	43
4.11	Mikrostruktur von 115 NCMoCr nach Wärmebehandlung (G06-2121) . . . . .	43
4.12	Phasendiagramm Ni-Fe . . . . .	44

---

4.13	Quasibinärer Schnitt Ni-Fe-Al . . . . .	46
4.14	Phasenanteil über Temperatur für Ni-13Fe-12Al . . . . .	47
4.15	Mikrostruktur der Legierung Ni-13Fe-12Al (G07-1571) . . . . .	48
4.16	Mikrostruktur der Legierung Ni-25Fe-12Al (G07-3010) . . . . .	48
4.17	Berechneter Anteil der $\sigma$ -Phase für verschiedene Chrom-Gehalte	50
4.18	Phaseanteile in der Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr . . . . .	52
4.19	Mikrostruktur der Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr . . . . .	53
4.20	Phaseanteile in der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti . . . . .	54
4.21	Mikrostruktur der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti (G07-1805) . . . . .	55
4.22	Diffraktogramm Legierung 115 NC bei Raumtemperatur . . . . .	58
4.23	Diffraktogramm Legierung 115 NCV bei Raumtemperatur . . . . .	59
4.24	Diffraktogramm Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti bei Raumtemperatur	59
4.25	Diffraktogramm Legierung Ni-13Fe-12Al-12Cr bei Raumtemperatur . . . . .	60
4.26	331-Reflex der Legierung 115 NC bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	61
5.1	Schematische Darstellung des Walzwerks. . . . .	65
5.2	Mikrostruktur von 115 NCV nach Walzumformung mit einem Umformgrad von $\varphi=0,7$ und Auslagerung bei 1273 K/24 h . . . . .	68
5.3	Entwicklung der gerichteten Vergrößerung während des Walzprozesses in 115 NC(G10-1255,G10-1251,G10-1262,G10-0753)	69
5.4	Entwicklung der gerichteten Vergrößerung während des Walzprozesses in 115 NCV(G09-0181,G09-0198,G09-0275,G09-0319)	70
5.5	Vollständig gerastete Struktur von Legierung 115 NC nach thermomechanischem Walzen. Auch in Nachbarschaft zum Korngrenztripelpunkt ist das Gefüge aller Körner gerichtet vergrößert. . . . .	71
5.6	Mikrostruktur von Ni-13Fe-8Al-4Ti nach Walzumformung mit einem Umformgrad von $\varphi=0,17$ und Auslagerung bei 1273 K/16 h	72
5.7	Entwicklung der gerichteten Vergrößerung während des Walzprozesses in Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti (G08-3298,G0-3305,G08-3321) . . . . .	74
5.8	Vergleich zweier Bleche aus Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nach Walzumformung. Deutlich wird der positive Effekt des Schmiermitteleinsatzes auf die Oberflächenbeschaffenheit . . . . .	75
5.9	Walzfehler . . . . .	77
6.1	Legierung 115 NC nach AC-Extraktion (G10-0946) . . . . .	80
6.2	Oberfläche der Legierung 115 NC chemisch extrahiert. . . . .	81

---

6.3	400 $\mu\text{m}$ Probe aus Legierung 115 NC. . . . .	82
6.4	Querschnitt einer Membran aus Legierung 115 NC (G10-0366)	84
6.5	Korngrenze in einer Membran aus Legierung 115 NC (G10-0362)	85
6.6	Isoliertes Korn in Legierung 115 NC (G10-0363) . . . . .	86
6.7	Legierung 115 NC nach Ätzung in Kalling Ätzmittel(G09-3711)	86
6.8	Legierung 115 NCV nach Ätzung in $\text{MoO}_3$ Ätzmittel(G09-7829)	87
6.9	Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nach Ätzung in $\text{MoO}_3$ Ätzmittel(G10-0943) . . . . .	88
6.10	Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nach Ätzung in Kalling Ätzmittel(G09-3709) . . . . .	88
6.11	Polarisationskurven Legierung 115 NC . . . . .	89
6.12	Legierung 115 NC nach Extraktion in KBr-Elektrolyt (G09-2911)	90
6.13	Reinigungsversuche nach KBr-Extraktion 115 NC (G09-7818/G09-7823) . . . . .	91
6.14	Querschnitte KBr-Extraktion 115 NC (G09-7850/G09-7889) .	92
6.15	Randbereich nach KBr-Extraktion (G09-7888) . . . . .	93
6.16	Legierung 115 NC nach HCl-Extraktion (G10-0810) . . . . .	93
6.17	Polarisationskurven Legierung 115 NCV . . . . .	94
6.18	Legierung 115 NCV nach KBr-Extraktion (G09-6525) . . . . .	95
6.19	Legierung 115 NCV nach HCl-Extraktion (G10-1562) . . . . .	96
6.20	Polarisationskurven Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti . . . . .	97
6.21	Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti nach KBr-Extraktion (G10-1560)	97
7.1	Erstellung der Strukturellipsen . . . . .	100
7.2	Schrittweise Veränderung der Strukturellipsen . . . . .	101
7.3	Mikrostruktur 115 NC nach Umformung $\varphi = 0,3$ (G10-0743) .	103
7.4	Vergleich der Strukturellipsen 115 NC . . . . .	104
7.5	Strukturellipsen aller Legierungen . . . . .	105
7.6	Gegenüberstellung der gerichtet vergrößerten Strukturen (G10-0753,G10-0605,G10-0603) . . . . .	106
7.7	Normalisierte Flussrate über Membrandicke . . . . .	108
7.8	Poröse Zugprobe aus Legierung 115 NC (m_20100316_009431)	110
7.9	Spannungs-Dehnungs-Diagramm 115 NC-Membran . . . . .	110
7.10	Bruchfläche Membran aus Legierung 115 NC (G10-1581) . . .	111
7.11	Bruchfläche Membran aus Legierung 115 NC (G10-1576) . . .	112



# Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich empirischer Breitungsgleichungen [40]. . . . .	23
3.2	Zusammensetzungen chemischer Ätzmittel . . . . .	27
3.3	Zusammensetzungen der Elektrolyte . . . . .	30
4.1	Zusammensetzungen der untersuchten Experimentallegierungen, Nimonic 115 dient als Referenz (alle Angaben in Gew.%). . . . .	35
4.2	Einflussfaktoren der einzelnen Legierungselemente . . . . .	40
4.3	Berechnete Veränderungen der Gitterkonstanten gegenüber Nimonic 115 und der resultierenden Änderung der Gitterfehlpassung in Prozentpunkten für die untersuchten Legierungen. . . . .	41
4.4	Berechnete Veränderungen der Gitterkonstanten und der resultierende Gitterfehlpassungen für die Zugabe von Chrom zur Legierung Ni-13Fe-12Al. . . . .	51
4.5	Berechnete Gitterkonstanten Ni-13Fe-12Al-XTi . . . . .	53
4.6	Daten der quantitativen Gefügeanalyse. Ermittelt nach Lösungsglühung bei 1473 K/10 min, Abkühlung mit 1 K/min. auf 1373 K und Ausscheidungswärmebehandlung bei 1293 K/4 h. . . . .	56
4.7	Zusammenfassung der gemessenen Gitterkonstanten und Fehlpassungen der Experimentallegierungen. . . . .	57
4.8	Veränderung der Gitterfehlpassung bei steigender Temperatur. Gemessen für Legierung 115 NC. . . . .	61
5.1	Kenngrößen des Walzwerks . . . . .	64
5.2	Parameter des Walzprozesses . . . . .	67
5.3	Parameter des Walzprozesses der Legierung Ni-13Fe-8Al-4Ti . . . . .	73
7.1	Berechnete mittlere Abmessungen von Poren und Ligamenten. Ermittelt mittels Linienschnittverfahren. . . . .	102

7.2	Berechnete mittlere Abmessungen von Poren und Ligamenten. Ermittelt mittels Linienschnittverfahren. . . . .	103
7.3	Kennwerte Zugproben . . . . .	110



