



Fabian Schmitz (Autor)

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



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/598>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 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.