



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7524

**Eigenschaftsoptimierung
der nanoskaligen ferritischen
ODS-Legierung
13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂,
metallkundliche
Charakterisierung und
Bestimmung von Struktur-
Eigenschaftskorrelationen**

C. C. Eiselt

Institut für Materialforschung

Januar 2010

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7524

**Eigenschaftsoptimierung
der nanoskaligen ferritischen ODS-
Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂,
metallkundliche Charakterisierung
und Bestimmung von Struktur-
Eigenschaftskorrelationen**

Charles Christopher Eiselt

Institut für Materialforschung

von der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für
Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2010

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-075245

Eigenschaftsoptimierung der nanoskaligen ferritischen
ODS-Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$, metall-
kundliche Charakterisierung und Bestimmung von
Struktur-Eigenschaftskorrelationen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing.

Charles Christopher Eiselt
aus Limburg a. d. Lahn

Tag der mündlichen Prüfung: 12.01.2010

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. O. Kraft

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. A. Wanner

Danksagung

Hiermit möchte ich Herrn Professor Dr. rer. nat. O. Kraft für die Übernahme und wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit danken. Herrn Professor Dr. rer. nat. A. Wanner danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren möchte ich Herrn Dr. A. Möslang und Herrn Dipl.-Ing. R. Lindau für die Möglichkeit besonders danken, diese Arbeit in der Abteilung Metallische Werkstoffe am Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe auf dem zukunftssträchtigen Gebiet der ODS-Entwicklung durchführen zu können, sowie für das Vertrauen, welches mir dabei entgegengebracht worden ist. Die zahlreichen Diskussionen über viele Aspekte der Arbeit, die immer, trotz oftmals hoher Arbeitsbelastung, in vertrauensvoller Atmosphäre stattfinden konnten, trugen zu der effizienten Betreuung der Arbeit bei.

Herrn Dr. M. Klimenkov danke ich für seine tatkräftige Unterstützung im Rahmen der Arbeiten am Transmissionselektronenmikroskop. Herrn Dipl.-Ing. R. Ziegler danke ich für seine maßgebliche Mitarbeit bei der Aufrüstung des ZOZ Attritors zum mechanischen Legieren unter Wasserstoffatmosphäre. Darüber hinaus möchte ich Frau Dipl.-Ing. Materna-Morris für die Einweisung im Bereich der Rasterelektronenmikroskopie, Frau Dipl.-Ing. Jäntschi und Herrn Zimmermann für die Einweisung bei der Präparation transmissionselektronenmikroskopischer und metallographischer Proben danken. Herrn S. Baumgärtner danke ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung der mechanischen Versuche bzw. der Datenaufbereitung und Herrn P. Kurinskiy für seine Hilfe bei den Analysen am Röntgendiffraktometer. Schließlich möchte ich noch Herrn Dr. M. Rieth, Frau S. Heger und Herrn B. Dafferner für die Betreuung der Langzeit-Hochtemperatur Kriechversuche danken. Bei Frau Dr. Adelhelm bedanke ich mich für die Zusammenarbeit im Bereich der chemischen Pulveranalyse und bei Herrn Dr. Nold für die Unterstützung bei der Durchführung der Auger-Analysen. Insgesamt bedanke ich mich bei allen anderen Mitarbeitern und Gastwissenschaftlern der Abteilung metallische Werkstoffe bzw. des Instituts für Materialforschung I für die Möglichkeiten zum Austausch in angenehmer Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt möchte ich mich noch bei Frau Dr. B. Trautwein vom Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) für das erteilte Stipendium danken, welches mir während meiner Promotion die Möglichkeit zu einem Auslandsaufenthalt an der University of California Santa Barbara (UCSB) bot, wodurch die Arbeit thematisch auf dem Gebiet der Bruchmechanik erweitert werden konnte. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch besonders bei Herrn Professor Dr. Odette und seiner Arbeitsgruppe am Materials Department der UCSB für die Möglichkeit zur Durchführung des Auslandsaufenthalts, sowie für die inhaltliche Betreuung auf dem Gebiet der Bruchmechanik und allgemeine Unterstützung während meines Aufenthalts bedanken.

Kurzfassung

Eine wesentliche Grundlage für ein zukünftiges, emissionsfreies Energieszenario sollen neben regenerativen Energiequellen Fusionsleistungsreaktoren bilden. Für solche Reaktoren sind für einen effizienten Betrieb Prozesstemperaturen von über 700°C vonnöten, die neuartige Werkstoffe voraussetzen. Aus heutiger Sicht kommen zur Erfüllung der genannten Kriterien nur hochwarmfeste, reduziert aktivierbare oxiddispersionsgehärtete (ODS-) Legierungen in Frage, die in international abgestimmten Programmen entwickelt werden. Daher ist in dieser Arbeit ein nahezu industrieller Prozess zur pulvermetallurgischen Herstellung der ferritischen ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ iterativ und systematisch optimiert worden. Über Elementanalysen im Rahmen von TEM-Untersuchungen des mechanisch legierten Pulvers ist nachgewiesen worden, dass sich die zulegierten Komponenten Y₂O₃ und TiH₂ während des mechanischen Legierens im Pulver komplett lösen und erst während des HIP-Zyklus die eigentlichen ODS-Partikeln gebildet werden. Detaillierte Untersuchungen der Pulverkontamination während des mechanischen Legierens haben Korrelationen zwischen dem Eintrag verschiedener Elemente und den Mahlparametern ergeben. Ein eigens konzipiertes Verfahren zur Einkapselung der Pulver mit anschließender Versiegelung bewirkt eine erfolgreiche Kompaktierung des Pulvers zum eigentlichen ODS-Werkstoff 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂. Ausführliche TEM-Untersuchungen zeigen zunächst eine bimodale Korngrößenverteilung nach den gefahrenen HIP-Zyklen. Die Ursachen dafür liegen im Rekristallisationsverhalten des Werkstoffs begründet und werden ausführlich diskutiert. Eine äußerst hohe Feinverteilung von ODS-Partikeln als wesentlichem Baustein dieser Legierungsklasse ist in Größenbereichen von einerseits 3-5 nm innerhalb der Körner, andererseits von 12-36 nm an den Korngrenzen herstellungstechnisch erfolgreich erreicht und durch zahlreiche TEM-Elemental Mappings verifiziert worden. Durch Integration von Warmumformung (Flachlängswalzen) ist eine mehr monomodale Kornstruktur unter Beibehaltung der nanoskaligen Feinverteilung an ODS-Partikeln eingestellt worden. Das Gefüge zeichnet sich insgesamt durch eine enorme Stabilität aus, da im Rahmen von Kurzzeit-, sowie Langzeitglühbehandlungen (Alterung) weder eine signifikante Korn-, noch eine ODS-Partikelvergrößerung festgestellt worden ist. Entmischungs- und Segregationsphänomene treten auch nach der Alterungsbehandlung bei den ODS-Partikeln der vorliegenden Legierung im Gegensatz zu ODS-Eurofer nicht auf. Die Legierung weist insbesondere ein hohes Festigkeitsniveau auf, das mit ähnlichen aufgebauten Legierungen vergleichbar ist. Auch bei der Zeitstandfestigkeit ist trotz fertigungstechnischer Limitierungen insbesondere bei der Temperatur T=750°C sogar ein leicht höheres Niveau als bei ODS-Eurofer erreicht worden. Zudem hat sich gezeigt, dass die untersuchte Legierung im Vergleich zur RAFM-Stahl Eurofer 97 bei T=550°C nicht entfestigt. Unter bestimmten Annahmen ist zudem eine Struktur- Eigenschaftskorrelation zwischen der Materialmikrostruktur und dem experimentell ermittelten makroskopischen Kennwert R_{p0,2} abgeleitet worden.

Abstract

Optimization of production and properties of the nanoscaled ferritic ODS-alloy 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ and characterization of structure and property correlations

Fusion power reactors next to renewable energy sources shall form an important basis for a future energy scenario avoiding damaging emissions due to the lack of fossil primary energy carriers. An efficient operation of such reactors necessitate temperatures $>700^{\circ}\text{C}$, which require new kinds of structural materials. Today only reduced activated oxiddispersionstrengthened (ODS-) materials based on iron, which have high strengths at elevated temperatures, offer the possibility to meet those criterias, which are developed in internationally coordinated programs. Therefore a nearly industrial production process based on the powdermetallurgical route is iteratively and systematically optimized to produce the ferritic ODS-alloy 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂. Through TEM elemental analyses of mechanically alloyed steel powder it is confirmed, that the additives Y₂O₃ and TiH₂ dissolve completely in the powder and form the ODS-particles during the HIP-cycle. Detailed studies of powder contamination during mechanical alloying reveal correlations between the contamination behaviour of certain elements and the milling parameters. A specially designed procedure of powder encapsultion and sealing leads to a successful powder compaction to the ODS-material 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂. Detailed TEM studies show a bimodal grain size distribution within the material at first. The alloy's recrystallization behaviour is the main reason for this phenomenon and is therefore discussed in detail. A high dispersion of ODS-particles as the decisive material's component with particle sizes von 3-5nm within grains and 12-36nm at the grain boundaries is successfully reached and verified by numerous TEM-Elemental Mappings. By applying hot rolling as an additional step during production a more even grain structure by equally maintaining the fine nanoskaled particle dispersion is set up. The microstructure is highly stable, since no grain- or ODS-particle coarsening occurs during short term heat treatments as well as long term (aging) experiments. The degree of decomposition and segragtion phenomena at the ODS-particles is weaker than for ODS-Eurofer, even after the aging experiments. The alloy has high strength levels, which are comparable to similar alloys. The creep rupture strength is, especially at a temperature of $T=750^{\circ}\text{C}$ slightly higher compared to ODS-Eurofer, despite certain limitations caused by the production process. Furthermore it is shown, by executing fatigue tests at $T=550^{\circ}\text{C}$, that the produced alloy doesn't have any significant material softening compared to the RAFM-steel Eurofer 97. Under certain assumptions a structure-property correlation between the material's microstrucutre and the experimentally obtained material's yield strength $R_{p0,2}$ is derived.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	V
Symbolverzeichnis.....	VII
Abkürzungen.....	XII
1 Einleitung.....	1
1.1 Hochbelastbare Strukturmaterialien für die Energietechnik.....	1
2 Hintergrund und Literatur.....	2
2.1 Anforderungen für den Einsatz in der Energietechnik.....	2
2.2 Stand der Entwicklung ausgewählter Strukturwerkstoffe.....	7
2.3 Verfestigungsmechanismen.....	16
2.4 Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum.....	20
2.5 Kriechen von ODS-Legierungen.....	24
2.6 Zielsetzung der Arbeit.....	26
3 Versuchsmaterialien und -methoden.....	29
3.1 Ausgangsstoffe.....	29
3.1.1 13Cr-1W.....	29
3.1.2 Pulverzusätze (Dispersionspulver).....	30
3.2 Herstellungsprozess der ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ ...30	30
3.2.1 Mechanisches Legieren.....	31
3.2.2 Heiß isostatisches Pressen.....	36
3.2.3 Vergütungsbehandlungen.....	40
3.2.4 Versuchsprogramm.....	42
3.3 Mikroskopische Untersuchungen.....	44
3.3.1 Probenpräparationsmethoden.....	44
3.3.2 Licht- und Elektronenmikroskopie.....	47
3.4 Analytische Untersuchungen.....	49
3.4.1 Chemische Analyse der mechanisch legierten Pulver.....	49
3.4.2 Verwendete Verfahren zur Pulverpartikel-, Gefüge- und Oberflächenanalyse.	50
3.5 Bestimmung mechanischer Kennwerte.....	54

4	Versuchsergebnisse.....	59
4.1	Strukturanalytik der ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der gewählten Herstellungsparameter.....	59
4.1.1	Mechanisch legierte Pulver und Mahlmedien.....	59
4.1.2	Gefüge des kompaktierten Materials.....	81
4.1.3	Dispersoide.....	92
4.1.4	Entmischungs- und Segregationsphänomene.....	101
4.2	Mechanische Eigenschaften der ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ - 0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der gewählten Herstellungsparameter.....	110
4.2.1	Festigkeit und Duktilität.....	110
4.2.2	Kerbschlagzähigkeit.....	116
4.2.3	Bruchzähigkeit.....	119
4.2.4	Zeitstandfestigkeit.....	125
4.2.5	Ermüdungsbeständigkeit.....	129
5	Diskussion.....	133
5.1	Optimierung des Herstellungsparameter.....	133
5.2	Rekristallisationsverhalten der ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ - 0,3TiH ₂	137
5.3	Struktur- Eigenschaftskorrelationen zwischen der Mikrostruktur und makroskopischen Kennwerten.....	142
5.4	Die ODS-Legierung im Vergleich zu anderen ODS-Legierungen bzw. RAFM-Stählen und abschließende Bewertung.....	148
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	160
7	Literaturverzeichnis.....	164
8	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	173
	Anhang.....	183

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
2_1H	-	Deuterium
3_1H	-	Tritium
4_1H	-	Helium
1_0n	-	Neutron
E_{Fusion}	MeV	Gesamtenergie aus Kernfusionsprozess
E_{Spaltung}	MeV	Gesamtenergie aus Kernspaltungsprozess
T_{Einsatz}	°C	Einsatztemperatur
c_{Cr}	Mass.-%	Chromgehalt
R_{m}	MPa	Zugfestigkeit
A_{K}	J	Kerbschlagarbeit oder Kerbschlagzähigkeit
T_{e}	°C	Eintrittstemperatur
T_{a}	°C	Austrittstemperatur
$T_{\text{Ü}}$	°C	Sprödbruchübergangstemperatur
A_{B}	%	Bruchdehnung
γ	Sv/h	Oberflächen Gamma-Dosisrate
T_{irr}	°C	Bestrahlungstemperatur
d_{T}	m	(ODS-) Teilchendurchmesser
d_{c}	m	kritischer Teilchendurchmesser
τ_{LOK}	MPa	einwirkende lokale Spannung
λ_{T}	m	(ODS-) Teilchenabstand
\vec{b}	m	Burgersvektor
T_{V}	MPa	Versetzungslinienspannung
ρ	nm	Krümmungsradius der Versetzung
G_{M}	N/m ²	Schubmodul
τ_{OROWAN}	MPa	Orowanspannung
f	-	Volumenteil der (ODS-)Teilchen
α	-	Barrierenkoeffizient
ν	-	Poissonzahl
τ_{SCHNEID}	MPa	Schneidspannung
r_{T}	m	durchschnittlicher Teilchenradius im Teilchenzentrum
γ_{APG}	J/m ²	Grenzflächenenergie
$\Delta\sigma_{\text{T}}$	MPa	Betrag zur Spannungserhöhung durch Teilchen
M	-	Taylorfaktor
D_{i}	m	Korndurchmesser
σ_0	MPa	Fließspannung für Werkstoff mit großer Korngröße
k_{y}	N/mm ^{3/2}	Korngrenzenwiderstand

Symbol	Einheit	Bezeichnung
D_K	m	mittlerer Korndurchmesser (aus Hall-Petch Beziehung)
$\Delta\sigma_K$	MPa	Betrag zur Spannungserhöhung durch Körner
β	\sqrt{m}	Konstante
$\Delta\sigma_{Ges}$	MPa	gesamte mögliche Festigkeitssteigerung
$\Delta\sigma_V$	MPa	Betrag zur Spannungserhöhung durch Versetzungen
$\Delta\sigma_{MK}$	MPa	Betrag zur Spannungserhöhung durch Mischkristallbildung
$\Delta\sigma_R$	MPa	restliche Verfestigungsbeiträge (Versetzungen, Mischkristallbildung)
$T_{S,i}$	°C	Schmelztemperatur
$\Delta\sigma_f^0$	kcal/molO ₂	Standardbildungsenthalpie
T_{Test}	°C	allgemein Versuchstemperatur
t_{Satnd}	h	Standzeit bei Kriechversuchen
σ_{Kriech}	MPa	Eingestellte Spannung bei den Kriechversuchen
G	m/s	Durchschnittliche Geschwindigkeit der Korngrenze
M	-	Mobilität der Korngrenze
P	J/m ³	Triebkraft für Kornwachstum
P_p	Pa	Rückhaldedruck
$P_{p,m}$	Pa	maximale Rückhalkraft, die Teilchen auf Korngrenzen ausüben (Zener-Kraft)
γ_{KG}	J/m ²	spezifische Korngrenzenergie
$\dot{\epsilon}_{min}$	h ⁻¹	minimale Kriechrate
S,s	-	Konstante f(Werkstoff und Werkstoffzustand)
n	-	Spannungsexponent
$a_{Y_2O_3}$	m	Gitterkonstante von Y ₂ O ₃
c_{H_2}	Vol.-%	Wasserstoffkonzentration
n_m	m ⁻¹	Drehzahl bzw. Drehzahlintervall des Attritorrotors
t_m	h	Mahldauer, d.h. Prozessdauer des mechanischen Legierens
M/P	-	Gewichtsverhältnis Mahlmedien zu Pulvern
K/P	-	Gewichtsverhältnis Mahlkugeln zu Pulvern
p_m	bar	Mahldruck
T_{HIP}	°C	HIP-Temperatur
p_{HIP}	bar	HIP-Druck
t_{HIP}	h	Haltezeit während HIP-Zyklus
t_{Zyklus}	h	Gesamtdauer HIP-Zyklus
ϕ	-	Umformgrad beim Walzdurchgang
d_1	m	Werkstückdicke vor Walzdurchgang

Symbol	Einheit	Bezeichnung
d_2	m	Werkstückdicke nach Walzdurchgang
A_1	m^2	Stirnfläche des Werkstücks vor dem Walzdurchgang
A_2	m^2	Stirnfläche des Werkstücks nach dem Walzdurchgang
T_{Walz}	$^{\circ}C$	Walztemperatur
d_B	m	Endblechdicke nach Walzen
$T_{Glüh}$	$^{\circ}C$	Temperatur der Wärmebehandlung
$t_{Glüh}$	h	Dauer der Wärmebehandlung
$T_{Alterunb}$	$^{\circ}C$	Temperatur der Alterungsbehandlung
$t_{Alterung}$	h	Dauer der Alterungsbehandlung
D_{Probe}	m	Durchmesser der TEM-Proben
h_{Probe}	m	Dicke der TEM-Proben
ξ	$^{\circ}$	Einfallwinkel der Ionen des PIPS
ϑ	$^{\circ}$	Ablenkwinkel des TEM-Elektronenstrahls
d_{Sieb}	m	Durchmesser der Handpulversiebe
h_{Sieb}	m	Höhe der Handpulversiebe
M_{Sieb}	m	Maschenweite der Handpulversiebe
t_{Sieb}	h	Siebdauer
A_{Sieb}	h	Siebamplitude
d_{50}	m	Mittlerer Pulvepartikeldurchmesser
n_B	-	Ordnung der Bragg-Reflexion
λ_w	m	Wellenlänge des Röntgentrahls
d_G	m	Abstand der Gitterebenen
θ_B	$^{\circ}$	Beugungswinkel
t	m	Mittlere Korngröße
B	$^{\circ}$	Halbwertsbreite
d_{MK}	m	Durchmesser der Mahlkugeln
$G(ASTM)$	-	Korngrößenkennzahl
\bar{L}	m	Mittlere Länge des Liniensegments
m	-	Anzahl Körner je Flächeneinheit
d_{LS}	m	Mittlerer Korndurchmesser (aus Linienschnittverfahren)
$\alpha_{\ddot{O}}$	$^{\circ}$	Öffnungswinkel der Diamantpyramide bei Vickershärtemessung
F_{Zug}	N	Kraft beim Zugversuch
σ_{Zug}	MPa	Spannung beim Zugversuch
ϵ_{Zug}	MPa	Dehnung beim Zugversuch
d_A	m	Zugprobendurchmesser am Anfang
L_A	m	Zugprobenmesslänge am Anfang
ΔL	m	Zugprobenlängenänderung

Symbol	Einheit	Bezeichnung
E	N/m ²	Elastizitätsmodul
X _u	MPa	unterer Punkt der Ausgleichsgerade
X _o	MPa	oberer Punkt der Ausgleichsgerade
L _u	m	Verlängerung von X _u
L _o	m	Verlängerung von X _o
R _{p0,2}	MPa	0,2%-Dehngrenze
R _{es}	MPa	Streckgrenze
A _g	%	Gleichmaßdehnung
A _t	%	Totaldehnung
σ	MPa	Spannung
ε	%	Dehnung
$\dot{\epsilon}_{Versuch}$	s ⁻¹	Verformungsgeschwindigkeit
Δε _t	%	Gesamtdehnungsschwingbreite
N _L	-	Lastspielzahl
N _B	-	Bruchlastspielzahl
F _K	N	Kraft beim Kerbschlagversuch
s ₀	m	Durchbiegung am Anfang
s _m	m	Durchbiegung bei Höchstkraft
P	-	Larson Miller Parameter
c	-	Larson Miller Festwert
K _{Jc}	MPa√m	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor
J _c	N/m	Kritisches J-Integral bei Probenbruch J _e N/m elastischer Anteil des J-Integrals
J _p	N/m	elastisch-plastischer Anteil des J-Integrals
K _e	MPa√m	Spannungsintensitätsfaktor für linear elastisches Material- verhalten
η	-	Konstante
A _p	m ²	plastischer Flächenanteil
B _{DBP}	m	Probendicke Dreipunktbiegeprobe
b ₀	m	verbleibende Probensteglänge
F _{max}	N	Maximalkraft vor "pop-in"
W _{DBP}	m	Probenhöhe Dreipunktbiegeprobe
$f\left(\frac{a}{W_{DBP}}\right)$	-	Geometriefaktor
a	m	Risslänge
a ₀	m	Ermüdungsanrisslänge
A	m ²	Gesamtfläche unter jeweiliger Kraft-Verschiebungskurve
A _e	m ²	elastischer Flächenanteil

Symbol	Einheit	Bezeichnung
C_0	m ² /N	Reziprokwert der Steigung im elastischen Bereich
I	arb.u.	Intensität
x	m	Linienscandistanz
σ_{YY}	MPa	Lokale Spannung
σ_f	MPa	Bruchspannung
$d_{Ausschnitt}$	m	durchschnittlicher ODS-Teilchendurchmesser (bezogen auf bestimmten Ausschnitt)
$r_{Ausschnitt}$	m	durchschnittlicher ODS-Teilchenradius (bezogen auf bestimmten Ausschnitt)
$f_{Ausschnitt}$	-	Volumenteil der Teilchen (bezogen auf bestimmten Ausschnitt)
N	-	Anzahl der ODS-Teilchen im jew. Ausschnitt
$L_{Ausschnitt}$	m	Länge des jew. Ausschnitts
$B_{Ausschnitt}$	m	Breite des jew. Ausschnitts
$D_{Ausschnitt}$	m	Dicke des jew. Ausschnitts
Δ	m	Abstand zwischen dem Zentrum eines Teilchens und dem Zentrum seines nächsten Nachbarn innerhalb eines Volumens
$R_{es\ exp.}$	MPa	experimentell ermittelte Streckgrenze
σ_1	MPa	„Grundfestigkeit“ ohne zusätzliche Beiträge

Abkürzungen

D-T	Deuterium – Tritium (Reaktion)
MeV	Megaelektronenvolt
TOKAMAK	ruß. für Toroidalnaya Kamera Magintnymi Katushkami
ITER	engl. für International Thermonuclear Experimental Reactor
DEMO	Demonstrationsfusionskraftwerk
HCLL	Helium Cooled Lithium Lead (engl. für heliumgekühltes Lithium-Blei Blanket)
HCPB	Helium Cooled Pebble Bed (engl. für heliumgekühltes „Kieselbett“ Blanket)
HEMJ	Helium cooled modular divertor with jet cooling (engl. für heliumgekühlter Divertor mit „Düsenkühlung“)
HEMS	Helium cooled modular divertor with slot array (engl. für heliumgekühlter Divertor mit „Ausparungsanordnung“)
EASY	European Activation System
FISPACT	FISP von FISPIN und ACT von Activation
KeV	Kiloelektronenvolt
V-Cr-Ti	Vanadium, Chrom, Titanlegierungen
SiC _f /SiC	faserverstärktes Siliziumkarbid
DIN	Deutsches Institut für Normung
dpa	Displacements per atom (engl. für Verlagerungen pro Atom)
ORNL	Oak Ridge National Laboratory
PSI	Paul Scherer Institut
APG	Antiphasengrenzfläche
NET	Next European Torus (engl. für nächster europäischer Torus)
JET	Joint European Torus (engl. für gemeinsamer europäischer Torus)
MANET	Martensitic steel for next European torus (engl. für martensitischer Stahl für den nächsten europäischen Torus)
Chg.	Charge
OPTIFER	Optimized Ferrite (engl. für optimierter Ferrit)
JAERI	Japan Atomic Energy Research Institute (engl. für Japan Atomenergieforschungsinstitut)
IMF I	Institut für Materialforschung I
FM	Ferritisch Martensitisch
RAFM	Reduziert aktiviert ferritisch martensitisch
RAF	Reduziert aktiviert ferritisch
ODS	Oxide dispersion strengthened (engl. für oxiddispersionsverstärkt)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
HIP	Heiss isostatisches Pressen
REM	Raserelektronenmikroskopie
OPS	Oxidsuspension
PIPS	Precision Ion Polishing System (engl. für Präzisionsionenpoliersystem)

EDX	Energy dispersive x-ray analysis (engl. für energiedispersive Röntgenanalyse)
HAADF	High angle annular dark field (engl. für Hochwinkliger kreisförmiger Dunkelfeld Detektor)
ADF	Annular dark field (engl. für kreisförmiger Dunkelfeld Detektor)
STEM	Scanning Transmissionselektronenmikroskopie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (engl. für Elektronenergieverlustspektroskopie)
arb. U.	beliebige Einheit (engl. für arbitrary unit)
PtRhPt-	Platin Rhodium Platin- (Thermoelement)
LCF	Low Cycle Fatigue (engl. für niederzyklische Ermüdung)
DBP	Dreipunktbiegeprobe
SEB	Single etched bend „specimen“ (engl. für einfach gekerbte „Probe“)
kfz.	kubisch-flächenzentriert
krz.	kubisch-raumzentriert
Abb.	Abbildung
Kap.	Kapitel
sog.	sogenannt

1 Einleitung

1.1 Hochbelastbare Strukturmaterialien für die Energietechnik

Im Bereich der Energietechnik und des Anlagenbaus erfordern viele Anwendungen den Einsatz spezieller Strukturmaterialien. Eine große Rolle spielen dabei unter anderem der konventionelle und nukleare Kraftwerksbau, der Turbinenbau oder auch die petrochemische Prozessindustrie. Die Konstruktion wichtiger Teilkomponenten in diesen Gesamtsystemen wie z.B. Dampferzeuger bzw. Dampfleitungen, Reaktor-druckbehälter, Turbinengehäuse, -rotoren und -schaufeln oder auch Containments für verschiedene chemische Produkte stehen im Kernpunkt des Interesses. Ganz generell werden solche Strukturen in der Regel bei hohen Temperaturen ($>500^{\circ}\text{C}$) und Drücken (>250 bar) in unterschiedlichen Umgebungen über möglichst lange Standzeiten eingesetzt [1, S.98 ff.]. Um dies technologisch zu vernünftigen ökonomischen Konditionen umsetzen zu können, müssen diese Materialien eine Fülle von Eigenschaften besitzen, die sie für die jeweiligen Einsatzfälle qualifizieren. Dementsprechend ist die allgemeine Entwicklung von Strukturmaterialien ein weites Forschungsfeld mit langer Tradition auf experimenteller wie theoretischer Seite. So sind schon seit Beginn des 20. Jahrhunderts beispielsweise hochchromhaltige rostfreie Stähle mit variablen Gehalten an C, Mo, W, V, Nb, N und anderen Elementen in Europa, Amerika und Japan entwickelt worden [2], da diese sich bei den in der Energietechnik üblichen erhöhten Anwendungstemperaturen durch ausgedehnte Zeitstandfestigkeiten, sowie gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeiten auszeichnen. Im Hinblick auf ein zukünftiges möglichst emissionsfreies globales Energieszenario kommt neben regenerativen Optionen nach wie vor die Nukleartechnik in Form bereits existierender Kernspaltungskraftwerke bzw. noch zu entwickelnder Fusionsleistungsreaktoren in Frage. Das bereits im konventionellen Bereich bestehende Anforderungsprofil an Strukturmaterialien wird dort nochmals durch den Einsatz in hochradioaktiver Umgebung stark ergänzt. Im folgenden Abschnitt wird dieses Anforderungsszenario des Einsatzes solcher Strukturwerkstoffe im Rahmen eines Kernfusionsreaktors als möglichem zukünftigem Anwendungsgebiet erläutert.

2 Hintergrund und Literatur

2.1 Anforderungen für den Einsatz in der Energietechnik

Es existieren generell zwei unterschiedliche kernphysikalische Reaktionen, bei denen Energie freigesetzt wird: Kernfusion [1, S.431 ff., 3, S.8 ff.] und Kernspaltung [1 S. 391 ff., 3, S. 8 ff.]. Basis für das Funktionieren beider Vorgänge ist die Tatsache, dass die Bindungsenergie mittelschwerer Kerne ein Maximum einnimmt. Sowohl bei der Fusion leichter Kerne, wie auch bei der Spaltung schwerer Kerne erhöht sich die Bindungsenergie. Der Differenzbetrag an Energie wird jeweils nach außen abgegeben und kann dann nachfolgend über einen regulären Dampfprozess in Elektrizität umgewandelt werden. Bei der Deuterium - Tritium (D-T) Reaktion als eine von mehreren möglichen Fusionsreaktionen verschmelzen die beiden Wasserstoffisotope Deuterium (${}^2_1\text{H}$) und Tritium (${}^3_1\text{H}$) zunächst zu einem sehr instabilen Zwischenkern und dann schließlich zu Helium (${}^4_2\text{H}$) mit einem weiteren Neutron (${}^1_0\text{n}$) als Endprodukt [1-5]. Die hierbei freiwerdende Gesamtenergie E_{Fusion} beträgt 17,6 MeV, wobei 14,1 MeV auf das sich bildende Neutron entfallen [1, S.432]. Dieser Betrag ist zwar kleiner als derjenige bei der Uranspaltung ($E_{\text{Spaltung}} = 210$ MeV oder 0,9 MeV/Nukleon) [3, S.25-26], auf das einzelne Nukleon bezogen ergibt sich allerdings ein Wert von ca. 3 MeV, weshalb die Fusionsreaktion eine erheblich höhere Ergiebigkeit besitzt [1, S.432, 4]. Demnach ist auch ein wesentlich geringerer Ressourceneinsatz vonnöten, um die gleiche Energieausbeute zu erlangen. Im Vergleich zu fossilen Primärenergieträgern wie Kohle oder Erdöl wirkt sich diese Tatsache noch viel stärker aus [5, S.7-9]. Der Ausgangsstoff Tritium ist ein schwacher Betastrahler mit sehr kurzer Halbwertszeit (12,3 Jahre) [6, S.33]. Tritium kommt, anders als Deuterium, welches aus den Weltmeeren extrahiert werden kann, in der Natur nur selten vor und muss extra für die Fusionsreaktion hergestellt bzw. erbrütet werden. Damit lässt sich aber die nötige Tritiummenge regulieren und genau auf den Prozessbedarf abstimmen. Da nur wenige Gramm der Ausgangsstoffe für die Fusionsreaktion vonnöten sind, bleibt das Inventar an radioaktiven Stoffen vergleichsweise sehr gering. Zudem ist das Endprodukt Helium nicht radioaktiv, allerdings erzeugen die freiwerdenden Neutronen Aktivität im Strukturmaterial des Kernfusionsreaktors, worauf später noch eingegangen wird. Aus diesen und weiteren Gründen ist, trotz weitläufiger Existenz von modernen Kernspaltungsreaktoren, eine Erforschung des Einsatzes der Kernfusion attraktiv.

Eine Erfolg versprechende Realisierungsmöglichkeit des Kernfusionsprozesses zur Stromerzeugung bildet das sogenannte Tokamak Prinzip (ruß. Toroidalnaya Kamera Magintnymi Katushkami), worunter man generell eine torodiale Kammer versteht, die ein Plasma mittels Magnetfeldspulen einschließt [6, S.14]. Auch der im französischen Cadarache geplante Fusionsreaktor ITER [7], der die grundsätzliche Machbarkeit von Fusion als Energiequelle aufzeigen soll, sowie ein eventuelles nachfolgendes Demonstrationsfusionskraftwerk (DEMO) folgen diesem Konstruktionsprinzip.

Abbildung 2.1 zeigt beispielhaft eine solche Anlage.

Damit die DT-Fusionsreaktion stattfinden kann, müssen die Komponenten im Vakuum auf eine Temperatur von 100 Millionen Grad geheizt werden [6], wobei sie in den Plasmazustand übergehen. Es existieren dann keine elektrisch neutralen Atome mehr, sondern vielmehr ein Gemisch geladener Teilchen (positive Atomrümpfe, negative Elektronen). Dabei wird das Plasma durch eine Kombination aus verschiedenen Magnetfeldern in einem bestimmten Abstand zu den Innenwänden gehalten, um diese zu schonen. Zum Erreichen des hohen Temperaturniveaus wird zunächst ein Strom von mehreren Millionen Ampère im Plasma mittels eines Transformators induziert, wodurch die geladenen Teilchen in Bewegung geraten und Reibung entsteht, was zu einem Teil des gewünschten Temperaturlevels führt (Ohmsche Heizung). Es sind darüber hinaus zusätzliche Heizmethoden nötig,

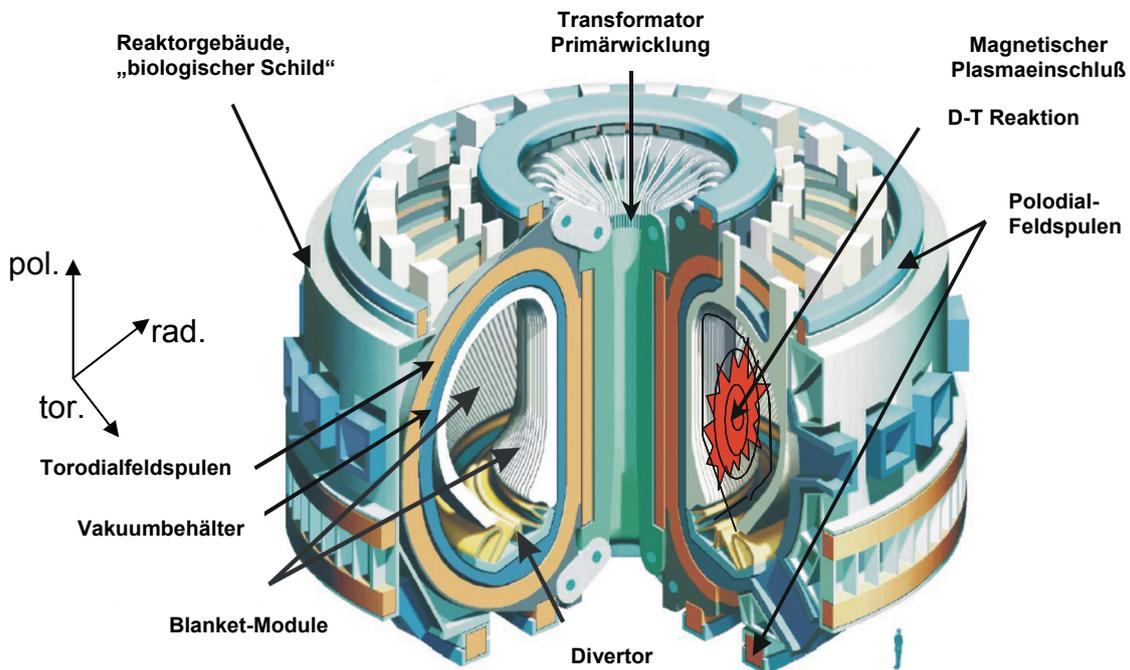
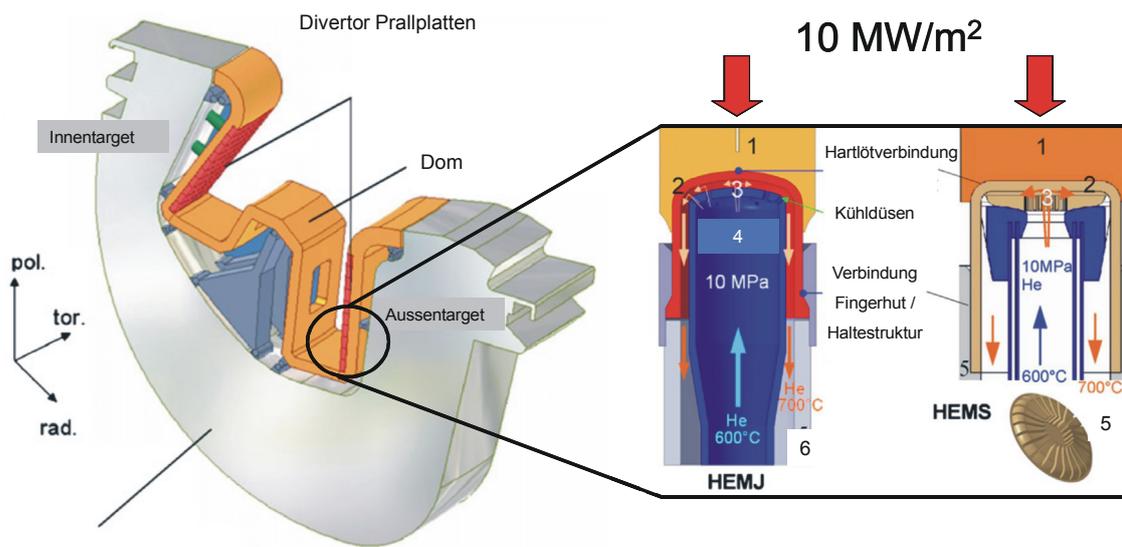


Abbildung 2.1: Tokamak Kernfusionsreaktor [5, S.30]

um zur endgültigen Betriebstemperatur zu gelangen [6, S.19 ff.], auf die in dieser Arbeit aber nicht näher eingegangen wird. Der induzierte Strom bricht allerdings bei der maximalen Magnetfeldstärke zusammen, weshalb der Transformator herunter- und erneut wieder angefahren werden muss. Ein Tokamak kann daher nur „gepulst“ betrieben werden, woraus ein systeminhärenter zyklischer Betriebsmodus der Anlage resultiert.

Nur die Neutronen können das Plasma verlassen, während das Helium mit den anderen Reaktionspartnern im Plasma verbleibt und nach Erreichen der Betriebstemperatur zu deren Aufrechterhaltung verwendet wird. Die kinetische Energie der Neutronen bildet den Hauptumsatz bei der Fusionsreaktion, die durch geeignete Strukturen in Wärme „umgewandelt“ werden muss. Wesentliche Komponenten dafür sind die sog. Blankets bzw. der Divertor, welche die innere „Auskleidung“ des Reaktors bilden und somit die Kontaktstellen für die entwei-

chenden Neutronen darstellen. Abbildung 2.1 zeigt deren Anordnung im Reaktor. International werden verschiedene Ansätze zur Konstruktion dieser Bauteile verfolgt. Bei den Blankets existieren das sog. Helium Cooled Pebble Bed (HCPB) Blanket [8-10], welches eines der beiden europäischen „Brut-Blanket“ Referenzkonzepte darstellt, sowie das alternative Helium Cooled Lithium Lead Konzept (HCLL) [10,11]. Der Divertor als zusätzlichem Bauteil schließt den Reaktorraum nach unten hin ab und ist zur leichteren Austauschbarkeit im Verschleißfall aus einzelnen Kassettenmodulen zusammengesetzt (vgl. Abb. 2.1 und 2.2). Seine Hauptfunktion besteht zum einen darin, das Plasma möglichst „sauber“ und in gleichmäßiger, für die Aufrechterhaltung der Fusionsreaktion nötiger „Zusammensetzung“ zu halten, indem überschüssige Mengen der entstehenden „Fusionsasche“ Helium sowie unverbrannte Ausgangsstoffe bzw. Verunreinigungen über den Divertordom abgepumpt werden. Darüber hinaus muss der Divertor die verbleibende ca. 15-20% thermische Energie aus dem Neutronenbeschuss über geeignete Kühlsysteme abtransportieren. Diese beiden Funktionen führen zu einer extrem hohen thermomechanischen Belastung des Divertors, da es aufgrund der Anordnung des magnetischen Plasma-Einschlusses zu Plasma- Wand Kontakten an den Divertorprallplatten kommt. Dies kann dort zu erheblichen „Sputterprozessen“ führen.



Divertor Kassettenmodul

Abbildung 2.2: Kassettenmodul eines Helium gekühlten Divertors in den zwei optionalen Ausführungen HEMJ und HEMS [6, S.31,12,13]

Tabelle 2.1: Komponenten der beiden Kühlaggregate HEMJ und HEMS [12]

No.	Komponente
1	Prallplatte/ thermischer Schild
2	Fingerhut
3	Kühlmittelfluß
4	Einsatz
5	Aussparungssegment
6	Stützstruktur

Die abzuführende Oberflächenenergie beträgt dort für ITER und DEMO 10 MW/m^2 und übersteigt diejenige der ersten Wand des Blankets um das Zwanzigfache. Zur Erfüllung dieser Aufgaben gibt es ähnlich wie beim Blanket unterschiedliche modulare Konstruktionsansätze [12]. Abbildung 2.2 enthält die am Forschungszentrum Karlsruhe verfolgte Version eines heliumgekühlten Divertors, der bereits für einen Einsatz bei DEMO vorgesehen ist [13]. Generell bestehen dessen Prallplatten aus einzelnen sog. Fingermodulen, die den thermischen Schild des Divertors gegenüber dem Plasma bilden. Für diese Fingermodule gibt es zwei Bauformen, die sich im Wesentlichen durch die Ausgestaltung des Helium Kühlmittelflusses unterscheiden. Beim HEMJ- (**H**elium **c**ooled **m**odular divertor with **j**et cooling) Design strömt das Helium durch einen Einsatz (No.4) mit speziellen Düsenvorrichtungen, prallt auf einen zusätzlichen Fingerhut (No.2), der über eine Hartlötverbindung mit der plasmanahen Prallplatte (No.1) verknüpft ist, welche somit gekühlt werden kann (vgl. Abb. 2.2). Der Fingerhut ist darüber hinaus mit einer Stützstruktur (No.6) verbunden. Beim HEMS- (**H**elium **c**ooled **m**odular divertor with **s**lot array) Prinzip erfolgt die Heliumzirkulation in ähnlicher Art, lediglich dessen Verteilung (Zerstäubung) bei Kontakt mit dem Fingerhut wird anstelle von Düsen mittels eines speziellen Aussparungssegments (No.5) erreicht [12]. Beide Prinzipien sehen einen Heliumfluss unter 10 MPa vor, während sich das Helium durch Abfuhr der Fusionswärme von der Eintrittstemperatur $T_e=600^\circ\text{C}$ auf $T_a=700^\circ\text{C}$ bei Verlassen des Fingermoduls aufheizt.

Der Temperaturbereich für den Divertorbetrieb liegt somit zwischen ca. 800°C - 1200°C [33]. Weitere Details beider Konstruktionsvarianten sind hier aufgeführt [14]. Diese Erläuterungen verdeutlichen die Bedeutung des Divertors bzw. der Teilkomponenten für den Energieumsatz, die Aufrechterhaltung und Reinhaltung bei und von Fusionsreaktionen in einem möglichen Kraftwerk. Es müssen daher geeignete Strukturmaterialien für diese Bauteile entwickelt und qualifiziert werden, die der vorherrschenden komplizierten Überlagerung von zyklischer thermo-mechanischer Belastung bei gleichzeitiger intensiver Neutronen- und Wärmestrahlung über möglichst lange Einsatzzeiten hinweg standhalten. Dies beeinflusst den späteren Gesamtwirkungsgrad, die Verfügbarkeit und Lebensdauer solcher Anlagen entscheidend. Die Entwicklung einer potenziellen ferritischen ODS-Legierung, wie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, zielt insbesondere auf den Einsatz als Strukturmaterial für den in Abbildung 2.2 gezeigten „Einsatz“ (vgl. Tab. 2.1 (No.4)) bzw. die Stützstruktur (vgl. Tab. 2.1 (No.6)) ab.

Da bei der Kernfusion, im Gegensatz zu den Endprodukten von Spaltungsreaktoren, nur die verwendeten Strukturmaterialien die Hauptquelle der induzierten Radioaktivität bilden, ist bei ihrer Auswahl nicht nur das Betriebsverhalten zu berücksichtigen, sondern es muss auch eine sichere und umweltschonende Handhabung jener nach Einsatzende im Hinblick auf ein nachhaltiges Abfallmanagement gewährleistet sein. Hierbei spielt die Thematik der sog. Aktivierbarkeit von Materialien eine große Rolle. Aus herkömmlichen Metallatomen können durch Neutroneneinfang instabile Kerne als Transmutationsprodukte

hervorgehen, die ihrerseits radioaktiv sind und in stabilere Folgekerne zerfallen [15, 16]. In Europa bildet das sogenannte **European Activation System (Easy)** mit dem Referenzcode FISPACT die theoretische Grundlage für Überlegungen in diesem Zusammenhang, mittels derer Änderungen von Materialzusammensetzungen als Folge von Transmutation und Abklingverhalten berechnet werden [17,18]. Als zusätzliche Ergebnisse erhält man dort neben der Aktivität und Nachzerfallswärme auch die sogenannte γ -Dosisrate in Sievert pro Stunde, welche die Äquivalentdosisrate von γ -Strahlung an der ebenen Oberfläche einer unendlich ausgedehnten Schicht des jeweiligen Materials angibt [17]. Die Größe ist deshalb relevant, da Materialien, die energiereiche γ -Strahlung ($>100\text{KeV}$) aussenden, erst dann ohne größere Schutzmaßnahmen bzw. Abschirmung entsorgt werden dürfen, wenn ihre γ -Dosisleistung unter einen bestimmten Wert, den sogenannten „hands on level“ (10^{-5}Sv/h), abgeklungen ist [18]. Der Zeitpunkt, an dem der „hands on level“ erreicht wird, ist für jedes Element verschieden und daher für eine nachhaltige Auswahl der Legierungskomponenten eines Strukturmaterials im Vorfeld wichtig. Daher sollten Werkstoffe entwickelt werden, die eine geringe bzw. „reduzierte“ Aktivierungsneigung unter Neutronenbestrahlung aufweisen. Darüber hinaus gibt es weitere strahlungsspezifische Schädigungsmechanismen, auf die hier im Detail aber nicht eingegangen wird [19,20].

Aus diesen allgemeinen Randbedingungen und Prozessparametern, die im Rahmen der Kernfusion vorliegen, können jetzt konkrete Anforderungen an potentielle Strukturmaterialien für Blanket- und Divertorbereich im Fusionskraftwerk zusammengefasst werden:

- Hohe Festigkeit, Zähigkeit und Duktilität
- Hochtemperaturkriechfestigkeit
- Einsatzmöglichkeiten in breitem Temperaturfenster (Anlagenwirkungsgrad)
Blanket ($250^{\circ}\text{C} < T_{\text{Einsatz}} < 600^{\circ}\text{C}$)
Divertor ($600^{\circ}\text{C} < T_{\text{Einsatz}} < 1200^{\circ}\text{C}$)
- Hohe Wärmeleitfähigkeit bei geringer Materialausdehnung (für optimalen Transfer der Neutronenenergie bei gleichzeitigem Erhalt der strukturellen Integrität)
- Gute Kurzzeit- Ermüdungseigenschaften, d.h. Ertragen von zyklischen Beanspruchungsmoden (gepulster Betrieb, Wartungsfenster)
- Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit (in Verbindung mit Brut- und Kühlmitteln z.B. beim HCLL-Blanket)

- Resistenz gegenüber strahlungsinduzierten Defekten d.h. Kompatibilität zu fusionsspezifischem Neutronenspektrum (ITER: ~1dpa/a; DEMO ~150dpa/a)
- Möglichst schnell abklingendes Radioaktivitätsinventar nach Einsatz auf den „hands on level“ d.h. günstige radiologische und umweltschonende Eigenschaften
- Gute Verarbeitbarkeit und Verbindungstechnologien
- Effiziente Herstellungstechnologie als Voraussetzung für Anlagenbetrieb zu attraktiven ökonomischen Konditionen

2.2 Stand der Entwicklung ausgewählter Strukturwerkstoffe

Das Ziel, Kernfusion als attraktive Option zur Stromerzeugung nutzbar zu machen, hat international zu einem breiten Ansatz in der Materialentwicklung geführt. Aus zahlreichen Forschungsprogrammen der vergangenen zwei Jahrzehnte haben sich vier Werkstoffgruppen etabliert, die das generelle Potential haben, dem zuvor definierten anspruchsvollen Anforderungsprofil am ehesten gerecht zu werden [21,22]: Diese sind im Wesentlichen Vanadium basierte (V-Cr-Ti) Legierungen, faserverstärktes Siliziumkarbid (SiC_f/SiC), Wolfram basierte Legierungen, und schließlich reduziert aktivierbare ferritisch martensitische (RAFM-) bzw. reduziert aktivierbare ferritische (RAF-) Stähle, speziell verstärkt durch oxidische Dispersoide. [23-28]. Bei den Stählen ist die Datenbasis zur Materialqualifizierung bislang am Größten, wobei sich das Interesse auf hochchromhaltige Stähle wegen ihrer herausragenden Korrosionseigenschaften konzentriert. Dabei werden diese abhängig vom Chromgehalt grob in austenitische ($c_{\text{Cr}} \geq 15$ Gew.-%), ferritische ($11 \text{ Gew.-%} \leq c_{\text{Cr}} \leq 14 \text{ Gew.-%}$), und ferritisch-martensitische ($8 \text{ Gew.-%} \leq c_{\text{Cr}} \leq 11 \text{ Gew.-%}$) Stähle eingeteilt. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf den reduziert aktivierbaren ferritischen oxiddispersionsgehärteten (RAF-ODS-) Stählen als vielversprechendem Strukturmaterial. Einige Meilensteine der Entwicklung bis zum aktuellen Stand werden nachfolgend in kompakter Form aufgezeigt.

Austenitische Stähle

Anfangs sind hauptsächlich austenitische Stähle für Bauteile in der Kerntechnik verwendet worden, wie z.B. der DIN 1.4970 (X10CrNiMoTiB 15-15). Dies ist aus Gründen der einfachen Verfügbarkeit, bereits etablierter Herstellungswege, der guten Verarbeit- bzw. Schweißbarkeit aber auch der Hochtemperaturfestigkeit geschehen

[2, 29]. Dabei sind diese Werkstoffe Temperaturbereichen von 280°C bis 630°C sowie Neutronenflussniveaus von bis zu 150 dpa ausgesetzt gewesen, was allerdings zu erheblichen Problemen geführt hat [30]: Austenitische Stähle neigen besonders unter hohen dpa Dosen zu starkem Schwellen mit anschließendem bestrahlungs-induziertem Kriechen [2, S.2, 29]. Die Einheit dpa (engl. displacements per atom per year) „Verlagerungen pro herausgelöstem Atom pro Jahr“ zeigt an, wie oft ein Atom seinen Platz auf Grund von Stossvorgängen, die durch Neutronenstrahlung induziert werden, in der Matrix wechselt. [19] Zudem kommt es als Folge des neutronen-induzierten Borzerfalls zu Heliumbläschenproduktion, die an die Korngrenzen des Materials diffundieren und dort durch Akkumulation erhebliche Versprödungs-erscheinungen hervorrufen [29]. Das Material versagt frühzeitig durch interkristallinen Bruch. Dadurch wird die Lebensdauer von austenitischen Stählen in radioaktiver Umgebung drastisch reduziert. Trotz erheblichen Anstrengungen bei der Legierungsoptimierung ist es nicht gelungen, diese zentralen Schwächen zu unterbinden [31]. Für den Tokamak Experimentalreaktor ITER sind dennoch austenitische Strukturmaterialien des Typs 316 geplant, da dort mit 3 dpa/Lebensdauer nur eine geringe Verlagerungsschädigungsrate vorliegt [32,33]. Das Abklingverhalten zentraler Legierungselemente der Austenite wie z.B. Ni oder Mo ist ebenfalls ungünstig [18]. Für fortgeschrittenere Fusionsanlagen wie DEMO mit deutlich stärkerer Neutronenlast sind austenitische Stähle als plasmanaher Strukturmaterialien daher nicht geeignet [24,30].

Ferritisch martensitische bzw. reduziert aktivierbare ferritisch martensitische Stähle

Aus diesen Gründen hat sich die international abgestimmte Materialentwicklung parallel auf die Gruppe der ferritisch martensitischen Stähle konzentriert. Verglichen mit den austenitischen Stählen zeichnen sich diese unter Neutronenbestrahlung vor allem durch eine höhere Resistenz gegenüber Schwellen und Versprödungseffekten, einer höheren thermischen Leitfähigkeit bei kleinerer thermischer Ausdehnung und besserer Kompatibilität zu den vorgesehenen Kühlmitteln He und Pb-Li aus [33].

In Europa, aber auch in Japan und den USA hat es daher seit Mitte der sechziger Jahren eine systematische Stufenentwicklung von ursprünglich rein kommerziellen Legierungen zu Stahlvarianten speziell für die Fusion gegeben.

In Europa sind für die konventionelle Kraftwerkstechnik oder auch den Turbinenbau z.B. der X20CrMoV 12-1 (1.4922) oder der X18CrMoVNb 12-1 (1.4914) als erste kommerzielle Legierungen verwendet worden. Nach Optimierung der Zähigkeit ist letzterer Stahl seit Beginn der achtziger Jahre in schnellen Brütern Kernkraftwerken in Temperaturbereichen von 360-550°C bzw. 660°C und maximalen Bestrahlungsniveaus zwischen 115 und 145 dpa zum Einsatz gekommen [24, 30]. Im Rahmen des NET-Projektes, das ursprünglich einen Nachfolger zur bereits in Betrieb befindlichen Fusionsanlage JET darstellen sollte [36], sind dann Mitte der achtziger Jahre neue Legierungen mit weiter verbesserter Hochtemperaturfestigkeit, genannt MANET,

konzipiert worden. Die chemische Zusammensetzung der Version MANET II (Charge 50806) ist beispielhaft in Tabelle 2.2 wiedergegeben.

Das generelle Gebot niedriger Aktivierung führt allerdings zu der Tatsache, dass bestimmte Elemente, die ein sehr langes Abklingverhalten besitzen, durch geeignetere Stoffe ersetzt werden müssen, selbst wenn sie nur in geringen Mengen im Stahl vorhanden sind. Gleichzeitig dürfen aber die mechanischen Eigenschaften

Stahlsorte	Cr	Mn	Ni	Mo	V	Nb	Si	C
MANET II (X10CrMnNiMo 10, Chg. 50806)	10,37	0,76	0,65	0,58	0,21	0,16	0,18	0,1

Tabelle 2.2: Hauptlegierungselemente der Charge 50806 des kommerziellen Stahls MANET II in Mass.% [34]

des Stahls durch diese Maßnahmen nicht beeinträchtigt werden. Berechnungen der γ -Dosisrate für einige charakteristische Metalle und Legierungselemente in Abhängigkeit der Zeit nach der Bestrahlung haben ergeben, dass einige „klassische“ Elemente im Stahl wie Niob, Molybdän aber auch Nickel den zuvor definierten hands on level nach Zeiten von $<10^5$ Jahren nicht erreichen, was einen erheblichen Endlagerungsaufwand dieser Stoffe erforderlich machen würde [17,18]. Elemente wie Eisen, Chrom, Vanadium, Titan aber auch Silizium, Tantal und Wolfram weisen hingegen deutlich früher reduzierte Radioaktivitäten auf [17,18,24].

Basierend auf diesen Aktivierungsrechnungen, aus denen sich für eine Vielzahl von radiologisch unerwünschten Elementen maximale Obergrenzen ergeben haben, ist es daraufhin Anfang der neunziger Jahre am Forschungszentrum Karlsruhe unter wesentlicher Mitwirkung des IMF I zur Entwicklung einer neueren Werkstoffgruppe, den sog. reduziert aktivierbaren ferritisch martensitischen (RAFM-) Stählen gekommen. Erste bedeutende Vertreter sind die OPTIFER Legierungen am IMF I im Rahmen des europäischen Long-term-programs gewesen [35,36]. Der Hauptunterschied zu den MANET Stählen besteht vor allem in der Substitution der kritischen Elemente Mo, Nb und Ni durch W und Ta, sowie der Reduktion des Cr-Gehalts. Viele OPTIFER Chargen mit untereinander leicht variablen Zusammensetzungen und Wärmebehandlungsschritten sind daraufhin produziert worden [35]. Als Beispiel ist die optimierte Komposition von OPTIFER-IVc (Chg. 986778) in Tabelle 2.3 wiedergegeben. Parallel zu der OPTIFER Entwicklung sind auch in Japan und den USA ähnliche Ansätze verfolgt worden.

Den Grundstein des japanischen Entwicklungsprogramms von JAERI bildet demnach der RAFM-Stahl F82H-mod (vgl. Tab. 2.3) [37,38], welcher den japanischen Referenzwerkstoff für potentielle Fusionsanwendungen darstellt [37-39]. In den USA, vor allem am Oak Ridge National Laboratory, hat man darüber hinaus Legierungsmodifikationen an konventionellen Cr-Mo Stählen vorgenommen und sich im Wesentlichen auf die Entwicklung von 9 Gew.-% CrWVTa Legierungen mit ebenfalls variablen Mengen der einzelnen Komponenten konzentriert [40]. Zum Ver-

gleich ist die Konzentration ebenfalls in Tabelle 2.3 gezeigt.

Als Ergebnis der systematischen Parameterstudien bei den OPTIFER Legierungen und unter Berücksichtigung der japanischen und amerikanischen Entwicklungen ist Ende der neunziger Jahre in Europa, bzw. am IMF I des Forschungszentrums Karlsruhe EUROFER-97 als Referenzstrukturmaterial für ein mögliches Demonstrationsfusionskraftwerk (DEMO) spezifiziert worden [24,41].

Stahlsorte	Cr	W	Mn	V	Ta	C	Mo	Nb	Ni
OPTIFER- IVc (X13CrWMnV 9-1, Chg. 986778)	9,05	1	0,52	0,25	0,09	0,13	0,01	-	0,01
F82H-mod. (X9CrWMnV 8-2, Chg. 9741)	8,36	2,04	0,156	0,162	0,009	0,088	101 ppm	<30 ppm	210 ppm
9Cr-2WVTa (X11CrWMnV 9-2)	8,72	2,09	0,43	0,23	0,08	0,11	<0,01	<0,01	<0,01
EUROFER'97 (X11CrWMnV 9-1, Chg. E83698)	8,82	1,09	0,47	0,2	0,13	0,11	<100 ppm	<160 ppm	<0,02

Tabelle 2.3: Zusammensetzung einiger ausgewählter RAFM- Stähle in Gew.-%
[36,39-41]

Die Zusammensetzungen der gezeigten Stähle sind bis auf den Wolframgehalt nicht stark verschieden. Dieser ist bei EUROFER-97 lediglich 1 Gew.-%, da Wolfram die Eigenschaft besitzt, Neutronen in hohem Maße zu absorbieren. Dies hätte eine verkleinerte Tritiumproduktionsrate zur Folge und würde damit zu Verlusten beim Anlagenwirkungsgrad führen.

Die Abbildungen 2.3 bis 2.5 zeigen einige mechanische Eigenschaften der ausgewählten Legierungen im unbestrahlten Materialzustand, wobei die MANET II Legierung als Ausgangswerkstoff mit angegeben ist. Die optimierten Legierungen OPTIFER-IVc, F82H-mod und EUROFER-97 liegen bei der Zugfestigkeit R_m von Raumtemperatur bis 700°C etwas tiefer als MANET II, wobei sich die Werte zu höheren Temperaturen angleichen (vgl. Abb. 2.3). Bei den Bruchdehnungen A_B (vgl. Abb. 2.4) ist der Niveauunterschied deutlich kleiner, die Stähle zeigen bei den Testtemperaturen ein ähnliches Verhalten. Bei der Hochlagenenergie sowie der Spröbruchübergangstemperatur sind sogar erhebliche Fortschritte erreicht worden: Wie Abbildung 2.5 zu entnehmen ist, liegt die Hochlagenenergie der optimierten Stähle im Bereich $180\text{J} \leq A_K \leq 275\text{J}$ und die Spröbruchübergangstemperatur zwischen $-60^\circ\text{C} \leq T_{\dot{U}} \leq -45^\circ\text{C}$ im Vergleich zu ca. 150J und 0°C bei der MANET II Charge. Man sieht somit, dass die Konzentrationsvariationen der Legierungselemente bis auf die Zugfestigkeiten keinen degradierenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben, sondern diese teilweise sogar verbessern.

Schaut man sich das Abklingverhalten der gezeigten Legierungen insgesamt an, so wird der diesbezügliche Effekt der Elementsubstitution deutlich (vgl. Abb.2.6). Im Ver-

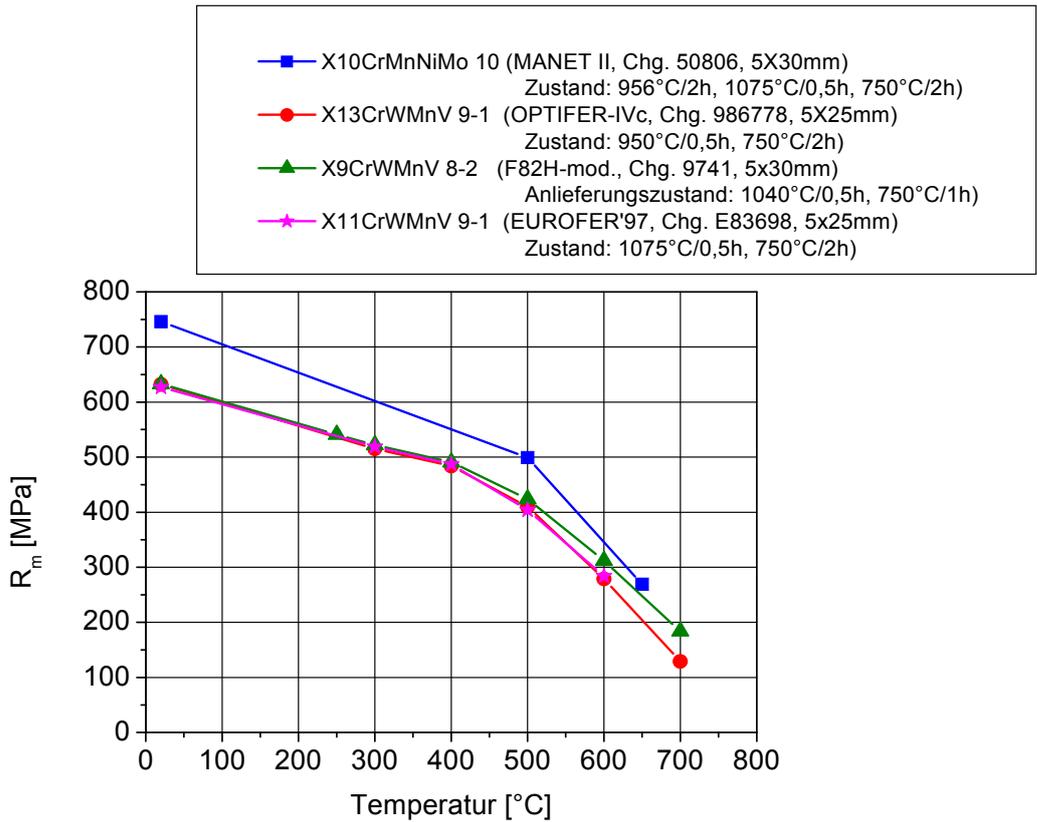


Abbildung 2.3: Vergleich der Zugfestigkeiten einiger FM bzw. RAFM Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur [34,36,39,41]

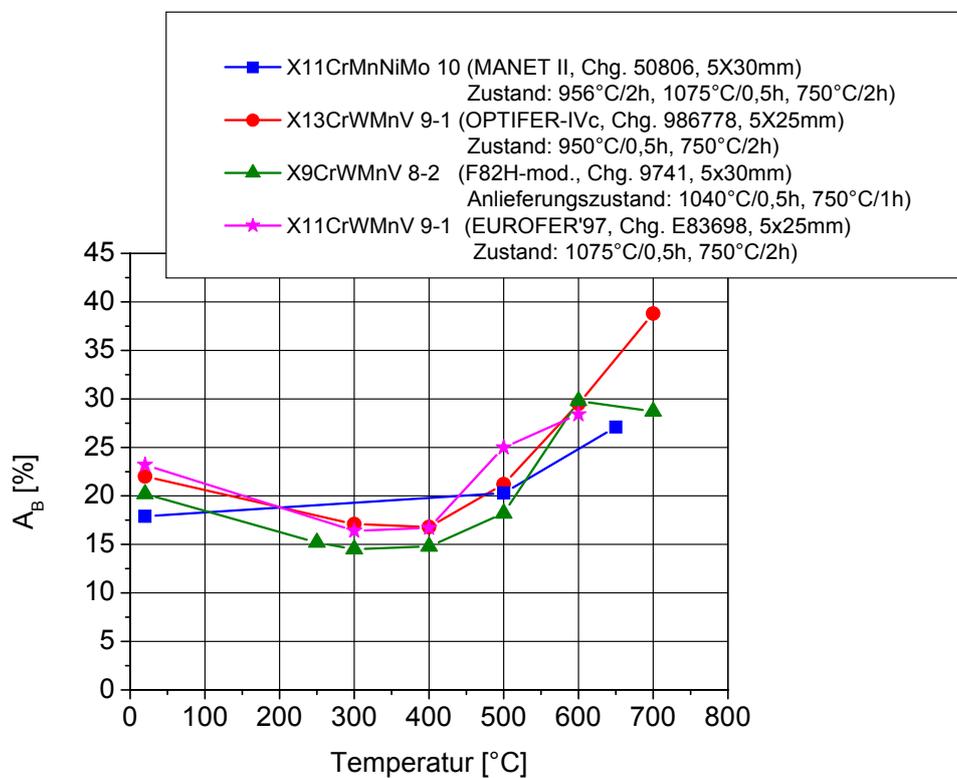


Abbildung 2.4: Vergleich der Bruchdehnungen einiger FM bzw. RAFM Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur [34,36,39,41]

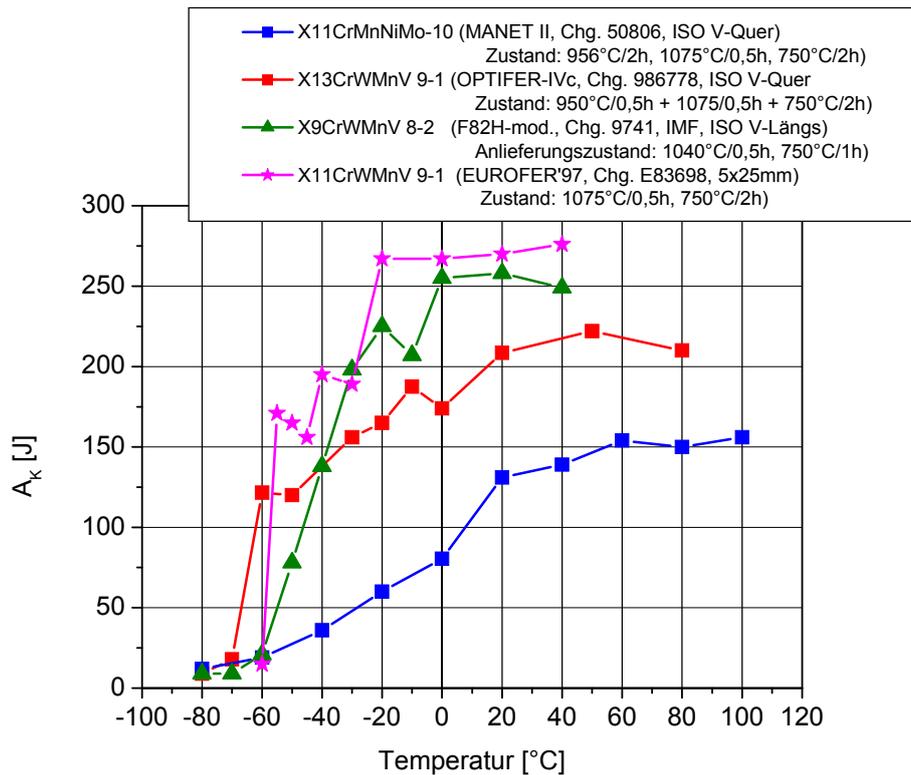


Abbildung 2.5: Vergleich der Kerbschlagarbeiten einiger FM bzw. RAFM Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur [34,36,39,41]

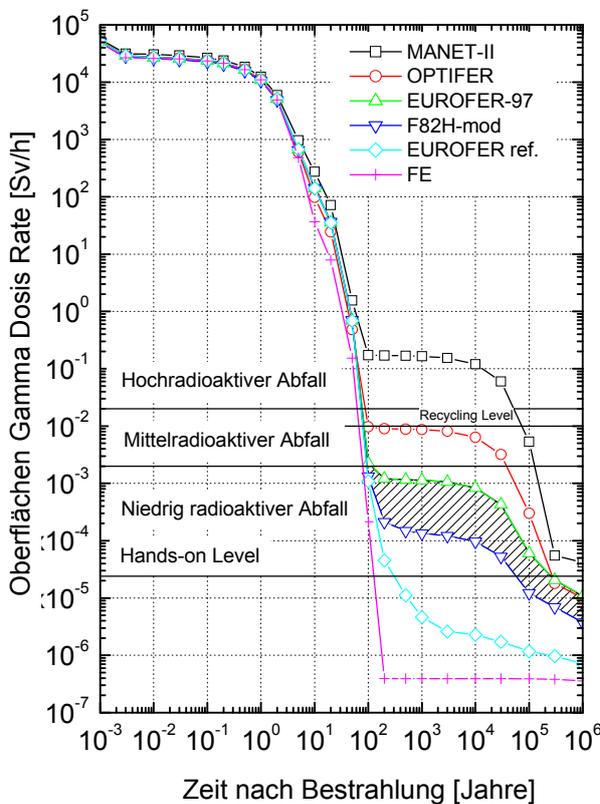


Abbildung 2.6: γ -Dosisrate für einige FM bzw. RAFM Stähle in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bestrahlung [24]

gleich zu MANET II sinkt die γ -Dosisrate von OPTIFER, EUROFER-97 und F82-mod. bereits nach 80-100 Jahren auf das Level recycelbaren, niedrig radioaktiven Abfalls, was einen gewaltigen Fortschritt in Bezug auf die Anwendung in fusionspezifischer Umgebung darstellt. EUROFER-97 klingt auf Grund des höheren Niob Anteils etwas langsamer ab als F82H-mod (gestrichelter Bereich). EUROFER-ref. bezeichnet eine theoretische Legierungszusammensetzung mit weiter verringertem Verunreinigungsgehalt. Daher spricht man bislang auch bei den optimierten

tem Verunreinigungsgehalt. Daher spricht man bislang auch bei den optimierten

Legierungen lediglich von „reduzierter Aktivierung“. Ab Temperaturen von 500°C erkennt man allerdings bei allen gezeigten Legierungen einen starken Abfall in der Festigkeit aufgrund beginnender Rekristallisations- bzw. Erholungsvorgänge, woraus sich das zunächst obere Einsatzlimit von RAFM-Stählen ergibt (vgl. Abb. 2.3). Wie in Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben, sind aber zum effizienten Blanket- und Divertorbetrieb deutlich höhere Einsatztemperaturen vonnöten.

Unter Neutronenstrahlung bei Bestrahlungstemperaturen $T_{\text{irr}} > 400^\circ\text{C}$ und γ -Dosisraten ≤ 10 dpa kommt es darüber hinaus infolge der oben erwähnten Schädigungsmechanismen zu signifikanter Materialverhärtung in Verbindung mit Duktilitätsverlusten, Verringerung der Hochlagenenergie und einer Verschiebung der Spröbruchübergangstemperaturen zu höheren Temperaturen [30,42]. Diese Phänomene wirken sich allerdings bei den verbesserten OPTIFER, EUROFER-97 und F82-mod Legierungen deutlich schwächer aus, als bei MANET II. Dennoch leitet sich daraus das momentane Temperatureinsatzfenster der RAFM-Stähle von $350^\circ\text{C} \geq T \geq 550^\circ\text{C}$ im bestrahlten sowie unbestrahlten Zustand ab. Diese Tatsachen haben in einem weiteren Entwicklungsschritt zu den sog. reduziert aktivierbaren ferritisch martensitischen oxiddispersionsverstärkten (RAFM-ODS-) Legierungen geführt.

Bei diesen Werkstoffen kommt das Prinzip der Teilchenhärtung [43, S.136, 44, S.137, 46, S. 270 ff.], welches im folgenden Abschnitt erläutert wird, zum Einsatz und ist am IMF I mit der Entwicklung von ODS-EUROFER gezielt auf die fusionsrelevanten RAFM-Stähle übertragen worden [51]. Die Komposition dieses speziellen Materials basiert direkt auf EUROFER-97 (vgl. Tab. 2.3), lediglich ergänzt durch 0,3-0,5 Mass.-% Yttriumoxid (Y_2O_3), welches aufgrund seiner enormen thermischen Stabilität ($T_{\text{S},\text{Y}_2\text{O}_3} = 2410^\circ\text{C}$) im Vergleich zu den Hauptmatrixelementen Eisen ($T_{\text{S},\text{Fe}} = 1536^\circ\text{C}$) und Chrom ($T_{\text{S},\text{Cr}} = 1857^\circ\text{C}$) als Teilchenbildner ausgewählt worden ist. Des weiteren weist Y_2O_3 im Vergleich zu anderen Oxiden eine der höchsten Standardbildungsenthalpien ΔG_f^0 auf, d.h. es muss viel Energie aufgewendet werden, um diese Verbindung zu zerstören, was deren Stabilität zusätzlich unterstreicht (vgl. Abb.2.7). Im Ergebnis hat diese Maßnahme nochmals zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften geführt, da die Streckgrenze und Zugfestigkeit von ODS-EUROFER gegenüber EUROFER-97 und F82H-mod im Temperaturbereich $20^\circ\text{C} \geq T \geq 550^\circ\text{C}$ um 35-50 Prozent höher liegen. Durch weitere Optimierung der Produktion und nachfolgende Herstellung einer zweiten Generation ODS-EUROFER ist die anfänglich noch hohe Spröbruchübergangstemperatur von $+120^\circ\text{C}$ bei ODS-EUROFER Chargen der ersten Generation und auch kommerziellen ODS-Legierungen wie PM 2000 auf 0°C abgesenkt worden, während die Hochlagenenergie gleichsam um 40 Prozent gesteigert worden ist [24,51]. Für die Bruchdehnung von ODS-EUROFER haben sich im Vergleich zur ersten Generation von ODS-EUROFER aber auch zu PM 2000 ab Temperaturen größer 400°C deutlich höhere Werte ergeben. Ein weiteres wichtiges Resultat der Anwendung von Teilchenhärtung besteht auch in einer erheblichen

Verbesserung der Hochtemperaturkriecheigenschaften aller ODS-EUROFER Varianten im Vergleich zu RAFM-Stählen ohne ODS-Partikel: So sind in entsprechenden Langzeitkriechversuchen für ODS-EUROFER bei $T_{\text{Test}}=650^{\circ}\text{C}$ und $\sigma_{\text{Kriech}}=100\text{MPa}$ Standzeiten von $t_{\text{Stand}}>20000\text{h}$ im Vergleich zu $t_{\text{Stand}}>200\text{h}$ für die gleichen Bedingungen bei EUROFER-97 erreicht worden [51]. Dadurch ist das obere Einsatzlimit der RAFM-Stähle von $T=550^{\circ}\text{C}$ durch Teilchenhärtung nochmals um 100°C auf ca. 650°C angehoben worden.

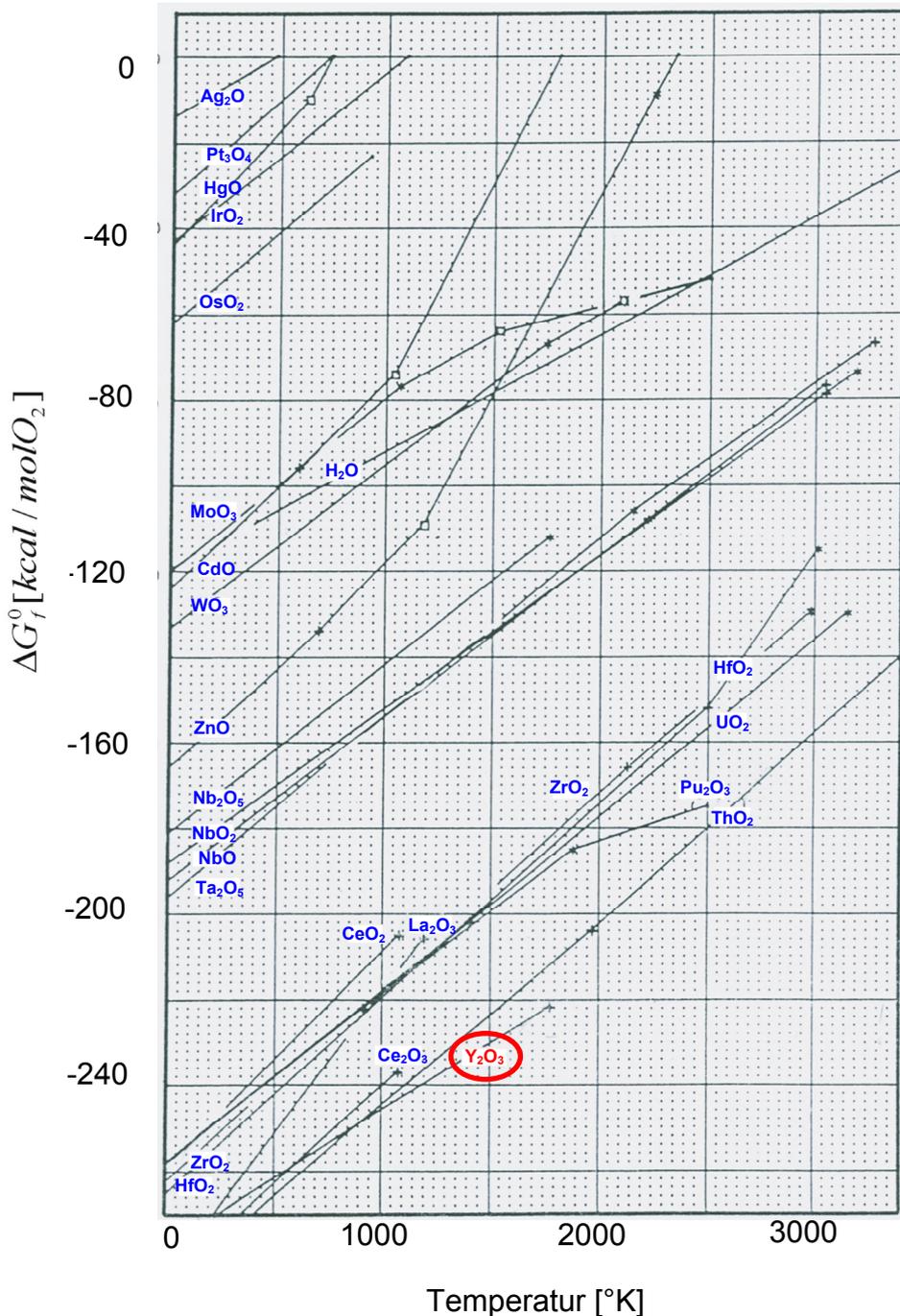


Abbildung 2.7: Vergleich der Standardbildungsenthalpien einiger Oxide [52]

Analysen mit Hilfe eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops (TEM) haben ergeben, dass die Partikel nach Komplettierung des Herstellprozesses

Form vorliegt. Diese Maßnahme führt somit konsequenterweise zu reduziert aktivierbaren ferritischen (RAF-) ODS-Legierungen. Es wird davon ausgegangen, dass dieser ODS-Legierungstyp zu Temperaturen von oberhalb 800°C hinreichend hohe Kriechfestigkeiten erreichen kann, was den Einsatz des Materials als Strukturwerkstoff in fusionstechnischer Umgebung äußerst attraktiv machen würde [54].

Aus diesem Grund sind in bestimmten Entwicklungsprogrammen in den USA oder auch Europa bereits ferritische ODS-Legierungen auf unterschiedliche Art hergestellt und untersucht worden. Vertreter aus diesem Bereich sind beispielsweise die am Oak Ridge National Laboratory (ORNL) konzipierten amerikanischen Versuchslegierungen 12YWT, 14YWT oder auch MA957, welche alle Chromgehalte $c_{Cr} \geq 12\%$ aufweisen und jeweils variable Anteile an Wolfram, Titan und Yttriumoxid besitzen [76-78,98,101-103]. In ähnlicher Art ist auch der ferritische ODS-Werkstoff Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ aufgebaut, der am Paul Scherer Institut (PSI) in der Schweiz produziert und analysiert wird [72]. Diese (und andere) Werkstoffe dienen im Verlauf dieser Arbeit als Referenz, ein ausführlicher Vergleich zu der in dieser Arbeit entwickelten ferritischen ODS-Legierung (vgl. Kap. 2.6, 3) erfolgt dann im Rahmen der Diskussion (vgl. Kap. 5.4).

ODS-Legierungen existieren allgemein auf Nickel-, Aluminium-, Wolfram- oder auch Eisenbasis und finden aufgrund ihrer herausragenden Festigkeitseigenschaften bei hohen Temperaturen vielfältige Anwendungen. So sind beispielsweise nickelbasierte ODS-Legierungen für den Einsatz in Turbinenschaufeln, bei welchen eine Kombination aus hoher Festigkeit bei ausreichender Duktilität sowie Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit eine große Rolle spielen, vorgesehen worden [49]. Aber auch bei anderen thermisch hochbelasteten Komponenten im Zusammenhang mit Überschall- oder Raketentriebwerken, sogar auch als Hitzeschildwerkstoffe für potenzielle hypersonische Flugzeuge, bei Pumpsystemen für Hochtemperaturanwendungen sind ODS-Legierungen als Kandidaten unter den möglichen Materialoptionen mit im Gespräch [2, 49]. Vor allem im japanischen Entwicklungsprogramm spielen hochchromhaltige ODS-Legierungen wegen ihrer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit als Materialvariante für Hüllrohrwerkstoffe der Kernbrennstoffe in Kernspaltungskraftwerken eine wichtige Rolle [50].

2.3 Verfestigungsmechanismen

Verfestigung durch Teilchen

Die Grundlage für diesen Materialtyp bildet das Konzept der Teilchenhärtung, als einem wichtigen Mechanismus zur Festigkeitssteigerung bei Materialien für Hochtemperaturanwendungen [43, S. 136, 44, S. 251 ff.]. Dabei wird prinzipiell eine unlösliche zweite Phase in das Basismaterial integriert, welche idealerweise bis zum Legierungsschmelzpunkt erhalten bleibt und somit auch bei hohen Temperaturen eine enorme Gefügestabilisierung bewirkt. Als solche zweite Phasen werden i.d.R. Oxide verwendet, die während des Herstellungsprozesses nanoskalige Partikel, die

sogenannten ODS-Teilchen, in der Matrix bilden, welche dann als Barrieren gegen die Versetzungsbewegung wirken. Teilchen, die zur Matrix kohärent sind, werden einerseits bis zu einem bestimmten kritischen Teilchendurchmesser d_c von den Versetzungen unter Bildung einer neuen Antiphasengrenzfläche (APG) geschnitten, während Partikel mit $d_T > d_c$ sowie inkohärente Partikel andererseits umgangen werden müssen, da in diesem Fall die Gleitebenen und Burgersvektoren zwischen Teilchen und Matrix verschieden sind [44, S. 255]. Die Abbildungen 2.9 a), b) zeigen den Schneidvorgang von Teilchen durch Versetzungen bzw. den Umgehungs- oder auch Orowanmechanismus, bei dem nach Passieren der Versetzung neue Versetzungsringe zurückbleiben. Aus beiden Vorgängen resultiert lokal eine Spannungserhöhung ($\tau_3 > \tau_2 > \tau_1$), die nötig wird, um die Versetzung trotz der Hindernisse weiter durch das Material zu bewegen. Diese Spannung ist in ihrem Betrag deutlich größer, als diejenige Spannung, die benötigt würde, um die Versetzung durch einen Werkstoff ohne Barrieren zu bewegen. Makroskopisch äußert sich dieser Sachverhalt in einem Beitrag zur Streckgrenz- und damit Festigkeitserhöhung. Folgende Beziehungen verdeutlichen diese Zusammenhänge: Unter Einwirkung der lokalen Spannung τ_{LOK} biegt sich die Versetzung in der Gleitebene

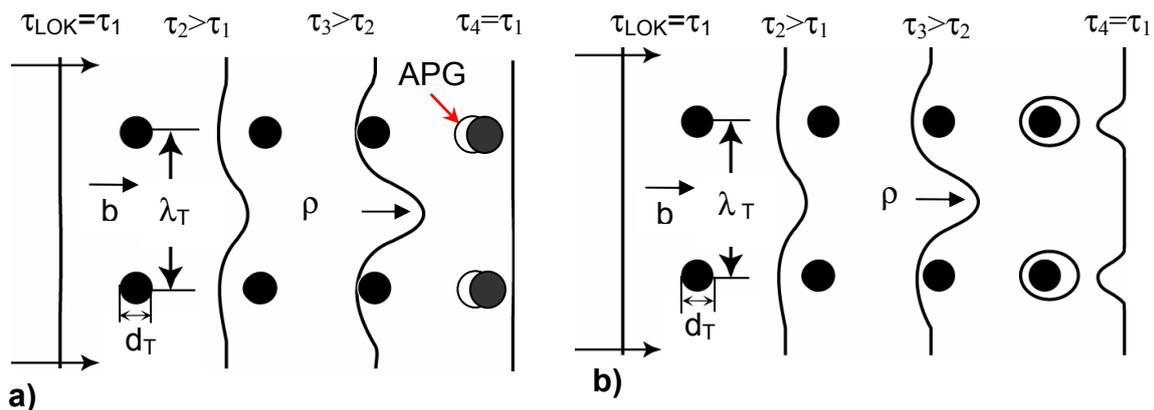


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des a) Schneidvorgangs einer Versetzungen mit kohärenten Teilchen in der Gleitebene und b) des Umgehungs- bzw. Orowanmechanismus von Versetzungen mit inkohärenten Teilchen in der Gleitebene

zunächst um den Betrag ρ zwischen den Teilchen durch (vgl. Abb. 2.12, 2.13) [45, S.61]:

$$\tau_{LOK} = \frac{2T_V}{\vec{b} \cdot \lambda_T} \tag{2.1}$$

mit: τ_{LOK} : einwirkende Spannung, λ_T : Partikelabstand, \vec{b} : Burgersvektor

T_V bezeichnet die Versetzungslinienspannung und wird folgendermaßen erfasst [45, S.61]:

$$T_V = \frac{1}{2} \cdot G_M \cdot |\vec{b}^2| \quad (2.2)$$

mit: G_M : Schubmodul des Materials, \vec{b} : Burgersvektor

Gleichung (2.2) in (2.1) eingesetzt, ergibt die Beziehung [45, S.61], [46, S.273]:

$$\tau_{LOK} = \frac{G_M \cdot \vec{b}}{\lambda_T} = \tau_{OROWAN} \quad \text{bzw.} \quad \tau_{LOK} = \frac{G_M \cdot \vec{b} \cdot \sqrt{f}}{r_T} = \tau_{OROWAN} \quad (2.3)$$

mit: f : Volumenteil der Teilchen, r_T : Teilchenradius

oder:

$$\tau_{LOK} = \alpha \cdot \frac{G_M \cdot \vec{b}}{\lambda_T} \quad (2.4)$$

Hierbei kennzeichnet α in (2.4) einen Koeffizienten, der ein Maß für die Intensität der Barrierenwirkung der Teilchen in der Matrix darstellt [47]. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass einige zur Matrix kohärente Teilchen von den Versetzungen, wie in Abbildung 2.9 a) gezeigt, teilweise geschnitten werden, während sie sich um die Teilchen krümmt. In diesem Fall gilt $0 < \alpha < 1$. Die Versetzungen benötigen, nachdem die Teilchen geschnitten worden sind, eine geringere Energie für ihre Wanderung durch das Hindernisfeld, da die Teilchen durch den Schneidvorgang „beschädigt“ werden. Dies äußert sich dann in einer Reduktion der lokalen Spannung τ_{LOK} . Für nicht scheidbare, inkohärente Teilchen (vgl. Abb. 2.9 b)), die in jedem Fall umgangen werden müssen, ist $\alpha=1$ und es gilt Beziehung (2.3), welche somit die Orowanspannung wiedergibt. Dadurch kann die Thematik schneidbarer und nicht schneidbarer Teilchen in einer Gleichung zusammengefaßt werden. Zusätzlich zieht man aus den Beziehungen (2.3) und (2.4) die wichtige allgemeine Schlussfolgerung, dass der größte Festigkeitsanstieg im Material durch eine Anordnung möglichst kleiner Dispersoide ($d_T \downarrow$) mit geringem Abstand ($\lambda_T \downarrow$) erreicht wird. Die relativ grobe Abschätzung der jeweiligen Spannungen in den Beziehungen (2.3) und (2.4) kann durch folgenden modifizierten Ausdruck verfeinert werden [45, S.62]:

$$\tau_{LOK} = \alpha \cdot \frac{0,81 \cdot G_M \cdot \vec{b}}{2\pi \cdot \sqrt{(1-\nu)}} \cdot \frac{\ln\left(\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{r_T}{\vec{b}}\right)}{\left(\lambda_T - 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot r_T\right)} \quad (2.5)$$

mit: ν : Poissonzahl (0,3 bei Stählen), r_T : durchschnittlicher Teilchenradius im Teilchenzentrum

Für die makroskopische Erhöhung der Spannung durch den Einfluss der Teilchen ergibt sich [47]:

$$\Delta\sigma_T = M \cdot \Delta\tau_{LOK} \quad (2.6)$$

mit: M : Taylorfaktor

Neben der Modifikation des Barrierenkoeffizienten α kann der Festigkeitsbeitrag beim Schneidvorgang der Teilchen auch durch folgende Beziehung erfasst werden [45, S.56]:

$$\tau_{LOK} = \frac{\gamma_{APG}}{2b} \cdot \left[\frac{3\gamma_{APG}f}{\pi T_V} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{r_T} = \tau_{SCHNEID} \quad (2.7)$$

mit: γ_{APG} : Grenzflächenenergie, $\tau_{SCHNEID}$: Schneidspannung

Hierbei wird dann die Grenzflächenenergie der neu entstandenen Antiphasengrenze miteinbezogen. Während die Orowanspannung bei reinem Umgehen der Teilchen mit zunehmendem Teilchenradius in Form einer Hyperbel absinkt, nimmt die Schneidspannung in Form einer Parabel zu [43, S.141].

Verfestigung durch Körner, Versetzungen und Mischkristall

Neben diesem wesentlichen Konzept der Teilchenhärtung kommen auch bei ODS-Werkstoffen generell weitere Mechanismen zum Tragen, die einen Festigkeitsanstieg bewirken können. In diesem Zusammenhang ist die Verfestigung durch Korngrenzen zu nennen. Korngrenzen wirken als unüberwindliche Barrieren für Versetzungen, welche sich nach Wanderung auf der entsprechenden Gleitebene dort aufstauen, was ebenfalls eine Steigerung der zur weiteren Versetzungsbewegung notwendigen Schubspannung bewirkt (vgl. Abb. 2.10).

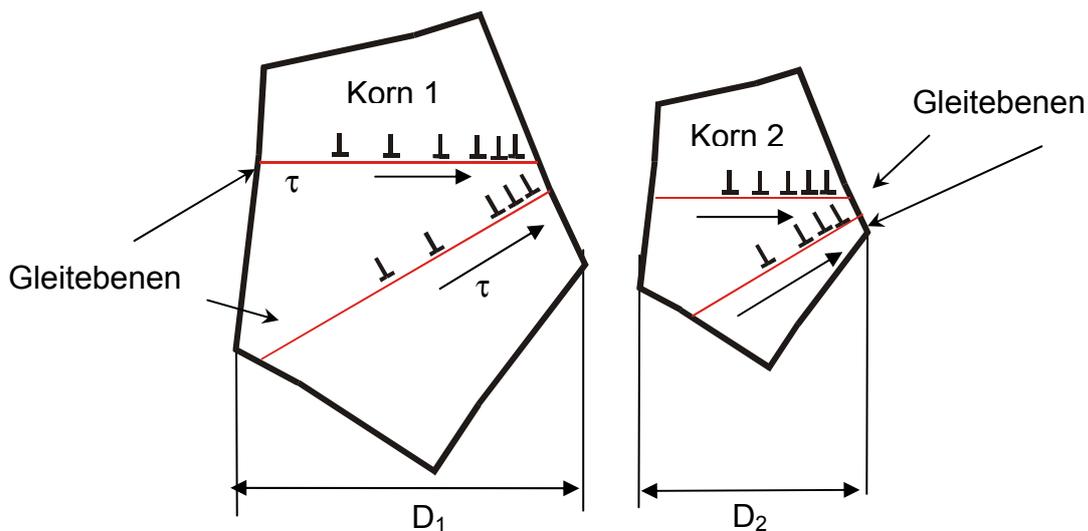


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Verfestigungsmechanismus durch Korngrenzen

Aus Abbildung 2.10 wird noch ein weiterer wichtiger Zusammenhang deutlich: Bei einem Gefüge mit der mittleren Korngröße D_2 existiert insgesamt eine viel höhere Dichte an Hindernissen für die Versetzungen, als dies bei Körnern mit D_1 der Fall ist, was eine Verstärkung des Effekts hervorruft.

Diese Überlegungen fasst die sog. Hall-Petch Gleichung in ihrer grundlegenden Form zusammen [Jäniche et al., S. 263 (1984), Morris, S. 34 (2001), zit. n. Hall, S.747 (1951) und Petch, S.25 (1953)], die zunächst aus empirischen Beobachtungen abgeleitet worden ist:

$$\Delta\sigma_K = \sigma_0 + k_y \cdot \frac{1}{\sqrt{D_K}} \quad (2.8)$$

mit : σ_0 : Fließspannung für Werkstoff mit großer Korngröße, k_y : materialabhängige Konstante, D_K : mittlerer Korndurchmesser

Um den Einfluss des vorliegenden Materials auf die Verfestigung durch Körner direkter zu beschreiben, findet auch folgende Version der Hall-Petch Beziehung Anwendung:

$$\Delta\sigma_K = M \cdot \beta \cdot G_M \cdot \bar{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_K}} \quad (2.9)$$

mit : M : Taylorfaktor (analog zu (2.11)), β : Konstante, D_K : Mittlerer Korndurchmesser, G_M : Schubmodul des vorliegenden Materials, \bar{b} : Burgersvektor

Neben diesen beiden Verfestigungsmechanismen existiert in Werkstoffen zusätzlich noch Verformungsverfestigung durch Versetzungen $\Delta\sigma_V$, sowie die Verfestigung durch Mischkristallbildung $\Delta\sigma_{MK}$ [44, S.134 ff.], die beide zu einem Restterm $\Delta\sigma_R$ zusammengefasst werden. Insgesamt lässt sich dann für die gesamte mögliche Festigkeitssteigerung $\Delta\sigma_{Ges}$ schreiben:

$$\Delta\sigma_{Ges} = \Delta\sigma_T + \Delta\sigma_K + \Delta\sigma_R \quad (2.10)$$

mit : $\Delta\sigma_T$: Verfestigungsbeitrag der Teilchen, $\Delta\sigma_K$: Verfestigungsbeitrag der Körner, $\Delta\sigma_R$: restliche Verfestigungsbeiträge (Versetzungen, Mischkristallbildung)

2.4 Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum

Begriffsdefinition

Aufgrund der herausragenden Bedeutung der Mechanismen Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte ODS-Legierung erfolgt hier zunächst eine grundsätzliche Erläuterung dieser Begriffe. Eine wesentliche Voraussetzung für den Eintritt von Erholungs- und Rekristalli-

sationsvorgängen ist die Existenz eines hohen plastischen Verformungsgrades und damit einhergehend einer hohen Defektdichte im Material [46, S.303].

Die Triebkraft für den Ablauf von Erholung und Rekristallisation ergibt sich aus der gespeicherten Deformationsenergie, die mit der Versetzungsdichte korreliert, und zur Einstellung eines energetisch stabileren Zustands bestrebt ist, ein Minimum zu erreichen [43, S. 38]. Während für die Erholung bereits geringe Verformungsgrade ausreichen, ist für die Rekristallisation ein bestimmter Mindestverformungsgrad einzustellen [43, S. 38].

Durch Erholungsvorgänge, die bei ca. $\sim 0,5 T_S$ einsetzen, werden generell Defekte im Kristallgitter, welche durch die Verformung eingebracht worden, reduziert, bzw. umgeordnet. Einerseits können Schraubenversetzungen über Quergleitvorgänge, andererseits Stufenversetzungen über Kletternvorgänge ihre spezielle Gleitebene verlassen und an energetisch günstigeren Positionen wandern, sich dadurch umgruppieren bzw. sich gegenseitig auslöschen. Da mit der Erholung keine Keimbildung verbunden ist, bleibt das verformte Korngefüge erhalten [43, S. 39]. Ist die Erholung statisch, so geschieht diese ohne Krafteinwirkung von außen, bei dynamischer Erholung wirkt zusätzlich eine Last auf das Material ein. Nicht annihilerte Versetzungen mit gleichem Vorzeichen bilden nach dem Umordnungsprozess (Polygonisation) Kleinwinkelkorngrenzen, indem sämtliche noch vorhandenen Versetzungen aus dem Korninneren an die Grenzen wandern und dort „eingebaut“ werden, was insgesamt zu einer regelmäßigeren Versetzungsstruktur führt. Die Kleinwinkelkorngrenzen formen ein Subkorngefüge, dessen Korngröße bis zu einigen Mikrometern betragen kann [43, S.42].

Wird die Temperatur im Rahmen einer Wärmebehandlung weiter auf ca. $\sim 0,6 T_S$ gesteigert, so kann primäre Rekristallisation einsetzen [43, S.39]. Im Unterschied zur Erholung entsteht bei der primären Rekristallisation ein neues Korngefüge über die Prozesse Keimbildung und Keimwachstum [43, S.44]. In Regionen mit sehr hoher Gitterstörung bilden sich Keime eines neuen Kornes im Rahmen einer Inkubationsphase. Diese Keime wachsen schließlich bis zur gegenseitigen Berührung unter Aufzehrung des zuvor verformten Gefüges und es verbleibt eine defektarme, äquiaxiale Kornstruktur. Der Mechanismus der Keimbildung kann allgemein auf zwei Arten erfolgen [43, S. 48 ff.]:

Es erfolgt lokales „Ausbauchen“ bereits vorhandener Großwinkelkorngrenzen (Mechanismus 1) in eine bestimmte Richtung, welche das Ergebnis aus unterschiedlichen Versetzungsdichten oder auch Subzellengrößen in den anliegenden Körnern darstellt. Die Korngrenze wächst in die stärker verformte Gefügeregion hinein und zerstört dort alle Versetzungen. Dieser Vorgang dauert so lange, bis die wandernden Korngrenzen aufeinandertreffen und das neu gebildete Gefüge zurückbleibt.

Der zweite Mechanismus basiert hingegen auf vorhandenen Subkörnern oder Versetzungssubzellen, die in stark verformten Gefügegebieten mit hoher Versetzungsdichte während der Inkubationszeit der primären Rekristallisation im Rahmen vorangegangener Erholungsvorgänge entstanden sind. Daraufhin wachsen einige der Subkörner selektiv in höherem Maße als andere und verzehren die

kleineren Körner. Auch das Zusammenwachsen von Subkörnern (Subkornkoaleszenz) ist hierbei von Bedeutung. Es können dabei lokal so große Orientierungsunterschiede entstehen, dass sich wiederum bewegliche Großwinkelkorngrenzen neu bilden. Dieser Vorgang dauert ebenfalls bis zur vollständigen Aufzehrung des verformten Gefüges. In diesem Zusammenhang beeinflussen eine Reihe von Parametern die Ausprägung der primären Rekristallisation [43, S.46]:

- Kaltverformungsgrad
- Temperatur
- Zeit
- Ausgangskorngröße
- Konzentration an gelösten Fremdelementen
- Zweite Phasen (z.B. in Werkstoffmatrix verteilte Teilchen)

Auf die Auswirkungen dieser Parameter soll hier nicht im Detail eingegangen werden, dazu sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [43, S.46 ff., 46, S.304 ff.]. Lediglich der Einfluss einer zweiten Phase wird wegen der herausragenden Bedeutung für die vorliegende ODS-Legierung im folgenden Abschnitt etwas genauer behandelt.

Die Rekristallisation kann ähnlich wie bei der Erholung statisch oder dynamisch erfolgen, je nachdem ob während der Glühbehandlung weitere Verformung eingebracht wird. Erholung und Rekristallisation sind generell miteinander konkurrierende Prozesse, die oft nicht scharf voneinander zu trennen sind und ineinander übergehen.

In der Folge der primären Rekristallisation sind die neu gebildeten Körner zusätzlich bestrebt, ihre Gesamtkorngrenzflächenenthalpie zu minimieren [43, S.57-58]. Dabei vergrößern sich größere Körner auf Kosten kleinerer Nachbarkörner. Voraussetzung dafür sind generell das Vorhandensein einer genügend hohen Temperatur und eine entsprechend lange Dauer der Wärmebehandlung [43, S.58]. Am energetisch günstigsten ist es, wenn sich an den Kornecken und -kanten jeweils gleiche Winkel ausbilden (120° beim Treffen von drei, 109° beim Treffen von vier Körnern [43, S. 58]). Die in einem herkömmlichen Gefüge vorherrschenden ungleichen Seitenflächenzahlen führen allerdings zu nach innen gekrümmten Korngrenzflächen. Größere Körner besitzen eine größere Seitenflächenzahl, die nach einer ebenen Ausrichtung streben. Um dies zu bewerkstelligen, muss sich eine gekrümmte Korngrenze in Richtung des Mittelpunkts der Krümmung bewegen, also nach außen, was der Vergrößerung des jeweils größeren Korns auf Kosten des kleineren Vorschub leistet. Dies setzt sich solange fort, bis das kleinere Nachbarkorn völlig verschwunden ist. Die Zunahme der Korngröße muss in diesem Zusammenhang nicht gleichmäßig erfolgen: es kann vorkommen, dass einige wenige Kristallite zu vergleichsweise enormen Größen anwachsen und eine sehr ungleichmäßige Verteilung der Korndurchmesser auftritt. Dieses Phänomen wird auch als bimodale Korngrößenverteilung im Gegensatz zur monomodalen (gleichmäßigen) Korngrößenverteilung bezeichnet [43, S.61]. Der gesamte Vorgang stellt demnach eine

spezielle Form der Kornvergrößerung dar und wird auch sekundäre Rekristallisation, unstete oder diskontinuierliche Kornvergrößerung genannt [43, S.61].

Einfluss zweiter Phasen auf die Rekristallisation

Wird über den Materialherstellungsprozess eine zweite Phase (z.B. in Form von Teilchen) in das Materialgefüge eingebaut, so kann dies die Rekristallisation in starkem Maße beeinflussen. Dabei können die Teilchen einerseits rekristallisationsfördernde oder rekristallisationshemmende Effekte ausüben [86, S. 235]:

- Erhöhung der gespeicherten Energie und damit der Triebkraft für Rekristallisation im Gefüge
- Große Partikel wirken evtl. als Keimzentren für Rekristallisation
- Partikel, vor allem bei hoher Feinverteilung und kleinem Durchmesser, üben einen starken Pinning-Effekt aus, so dass Versetzungen und Korngrenzen in ihrer Bewegung behindert werden

In diesem Zusammenhang sind eine Reihe spezifischer „Partikel-Parameter“, relevant: Dazu gehören im Wesentlichen die Partikelgröße, d.h. Partikelradius bzw. Partikeldurchmesser, der Volumenteil der Teilchen bzw. der Feinverteilungsgrad f , sowie der Partikelabstand [86, S.236]. Der Dominierende der oben genannten Effekte bestimmt im komplexen Zusammenspiel mit diesen Parametern, wie das Gefüge schließlich aussieht. Der Letztere der geschilderten Fälle, wenn also Teilchen als Barrieren gegen wandernde Versetzungen bzw. Korngrenzen wirken, kann durch folgende Beziehung erfasst werden [88, S.159]:

$$G = M(P - P_p) \quad (2.11)$$

mit: G : durchschnittliche Geschwindigkeit der Korngrenze, M : Mobilität der Korngrenze, P : Triebkraft für Kornwachstum, P_p : Rückhaltedruck, den Teilchen auf Korngrenzen ausüben (Pinning)

Zusätzlich ergibt sich die maximale Rückhaltekraft (bzw. der Pinning Druck oder auch Zener-Drag), die Partikel mit bestimmter räumlicher Verteilung und Größe bewirken können, nach Zener näherungsweise zu [86, S.272, 87, S.165, 88, S.159]:

$$P_{p,\max} = \frac{3}{2} \frac{f \cdot \gamma_{KG}}{r_T} \quad (2.12)$$

mit: $P_{p,max}$: maximale Rückhaltekraft, die Teilchen auf Korngrenzen ausüben (Zener-Kraft), f : Volumenanteil der Teilchen, γ_{KG} : spezifische Korngrenzenergie, r_T : Teilchenradius

Bei gegebener Korngrenzenergie wird die Rückhaltekraft dann sehr groß, bzw. maximal, wenn einerseits die räumliche Dichte der Teilchen sehr hoch ist, andererseits die Partikel sehr klein sind. Gemäß Gleichung (2.12) würde das Kornwachstum dann aufhören, wenn die Triebkraft für Kornwachstum und die Rückhaltekraft identisch sind, also $P=P_p$ gilt. Durch dieses Prinzip kann die Rekristallisation in Legierung kontrolliert und ein bestimmtes Gefüge eingestellt werden. Dies führt dann im Umkehrschluss zu der bereits erwähnten Verfestigung durch Teilchen, sowie der Begrenzung der Korngröße, die dann gemäß der vorher schon eingeführten Hall-Petch Beziehung ihrerseits eine Festigkeitssteigerung im Material ermöglicht.

Bei gegebener Korngrenzenergie ist gemäß (2.12) das Verhältnis aus f/r_T für die Höhe der Rückhaltekraft entscheidend: viele kleine, feinverteilte Teilchen bewirken dabei den größten Effekt. Da aber bei angenommenem konstantem Volumenteil die Gesamtoberfläche vieler kleiner Teilchen größer ist, als diejenige weniger großer, befindet sich ein Werkstoff in dieser Konfiguration nicht im stabilen Gleichgewicht [43, S.75-76]. Es wird daher beobachtet, dass bei Wärmebehandlungen mit hinreichend hoher Temperatur und ausreichender Dauer (diese Werte sind materialspezifisch) eine Teilchenvergrößerung einsetzt, bei der sich die kleinen Teilchen zwecks Minimierung der gesamten Grenzflächenenthalpie zu Gunsten der größeren Teilchen auflösen. Dieser Prozess wird Ostwald-Reifung genannt und kann zur Destabilisierung von partikelverstärkten Materialien bei entsprechend hohen Temperaturen führen. Allerdings bieten oxiddispersionsgehärtete Legierungen im Gegensatz zu ausscheidungsgehärteten Legierungen in diesem Zusammenhang den Vorteil einer äußerst geringen Löslichkeit der eingebauten Phase bis kurz vor den Schmelzpunkt, weshalb diese Legierungstypen kaum Ostwald-Reifung aufweisen [43, S.145]. Im Gegensatz zur Ausscheidungshärtung können bei der Dispersionshärtung daher durch Beibehaltung der entsprechenden Teilchenkonfiguration die positiven Auswirkungen der Teilchenhärtung auch bei höheren Temperaturen aufrecht erhalten werden.

2.5 Kriechen von ODS-Legierungen

Kriechen stellt eine der wichtigsten Belastungsformen für Materialien, die im Hochtemperaturbereich eingesetzt werden, dar. Es existieren drei wesentliche mikrostrukturelle Vorgänge, die in diesem Zusammenhang zu nennen sind [43, S.94-130]:

- Versetzungskriechen
- Diffusionskriechen

- Korngrenzgleiten

Das Prinzip der im Rahmen dieser Arbeit verfolgten Teilchenhärtung setzt insbesondere bei ersterem der drei Mechanismen an, daher soll hier nur darauf in Kürze eingegangen werden. Für die anderen beiden Mechanismen sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

Beim Versetzungskriechen wird die Verformung des Materials durch die Bewegung von Versetzungen einerseits über langsames Klettern, andererseits über schnelle Gleitschritte vollzogen [43, S.104]. Während des Klettervorgangs können sich Versetzungen gegenseitig annihilieren, weshalb Erholung ein wesentlicher Teil des Versetzungskriechens ausmacht. Dennoch kann es nach Auslöschung eines Versetzungsteilstücks zur Entstehung eines neuen Teilstücks gleicher Länge kommen. Befindet sich das Material weiterhin unter Last, wird der Verformungsvorgang in dieser Art ständig fortgesetzt.

Eine wichtige Gesetzmäßigkeit beim Versetzungskriechen ist die sogenannte Spannungsabhängigkeit [43, S.107]: Im Bereich des sekundären oder auch stationären Kriechens folgt die Änderung der minimalen Kriechrate bzw. Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{\min}$ bei konstanter angelegter Spannung einem Potenzgesetz, dem sogenannten Norton'schen Kriechgesetz:

$$\dot{\epsilon}_{\min} = S \cdot \sigma^n \quad (2.13)$$

oder :

$$\lg \dot{\epsilon}_{\min} = s + n \cdot \lg \sigma \quad (2.14)$$

mit: S bzw. s: Konstante (f(Werkstoff und Werkstoffzustand)), σ : angelegte Spannung, n: Spannungsexponent

Eine Änderung des Spannungsexponenten n beschreibt zudem den jeweils vorherrschenden Kriechverformungsmechanismus: Ein Exponent von $n \sim 1$ würde in diesem Zusammenhang einen Verformungsmechanismus angeben, der nur auf Diffusion zurückzuführen ist (Diffusionskriechen), während Exponenten deutlich größer 1 auf den erläuterten Mechanismus des Versetzungskriechens hindeutet [43, S.108].

Die Möglichkeit zur erheblichen Steigerung der Kriechfestigkeit durch dispergierte Teilchen beruht darauf, dass die Bewegung der Versetzungen durch die Pinning-Effekte der Teilchen gehemmt wird. Dies bedeutet, dass bei gegebener Spannung im Vergleich zum teilchenfreien Material wesentlich kleinere stationäre Kriechraten realisierbar sind [43, S.145]. Nach Rösler et al. und Arzt et al. kann es neben dem Schneid- und Umgehungsvorgang zu einem weiteren Wechselwirkungsmechanismus zwischen Versetzung und Teilchen, dem sog. „Überklettern“, kommen [108, 109]: In dieser theoretischen Arbeit wird das Kriechen durch Klettern von

Versetzungen über ein Teilchen modelliert. Im ersten Teil der Arbeit wird davon ausgegangen, dass das Teilchen keine „attraktive“ Wechselwirkung mit der Versetzung aufweist. Dabei stellt sich eine natürliche Potenzgesetzabhängigkeit der Versetzungsgeschwindigkeit von der äußeren Spannung ein und die Schwellspannung, ab der Kriechen im Material einsetzt, nimmt nur kleine Werte an [108]. Der zweite Teil des Modells geht hingegen von einer starken Kraftwirkung des Teilchens auf die Versetzung aus, wodurch einerseits das lokale Klettern in einen stabilen Prozess mündet und die Schwellspannung für das „Loslösen“ der Versetzung aus der Verankerung des Teilchens andererseits deutlich erhöht ist [109]. Während der erste Teil der Arbeit das Kriechverhalten von teilchengehärteten Legierungen mit kohärenten Ausscheidungen nachbildet, bietet der zweite Teil Möglichkeiten zum theoretischen Verständnis des Kriechens bei dispersionsgehärteten Legierungen mit inkohärenten Teilchen. Diese Vorgänge sind Gegenstand laufender theoretischer Forschungsarbeiten im Bereich der Versetzungskinetik, wobei der Fokus im Rahmen dieser Arbeit aber auf der experimentellen Ermittlung der Kriecheigenschaften der hergestellten ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ liegt.

2.6 Zielsetzung der Arbeit

Hauptziel dieser Arbeit ist es, eine eigene ODS-Legierung auf rein ferritischer Basis mit der Zusammensetzung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ zu entwickeln, um das Temperatureinsatzfenster der ODS-Stähle nochmals deutlich über 700°C zu steigern. Dabei hat zunächst die Optimierung bzw. Anpassung des pulvermetallurgischen Herstellungswegs zur Erzielung einer möglichst homogenen Verteilung der

Zielsetzung bei der Entwicklung der ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ am IMF I

- Optimierung des Herstellungsweges zur Erreichung einer hohen Feinverteilung von ODS-Teilchen im Werkstoffgefüge, um den dadurch bedingten Festigkeitszuwachs in einem Werkstoff auf ferritischer Basis zu erhalten
- Möglichst gleichmäßige Gefügeeigenschaften
- Effizienter Herstellungsweg
- Eingehende Strukturanalytik

Abbildung 2.11: Hauptziele bei der Entwicklung der ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$

ODS-Partikel Priorität, um die dadurch hervorgerufene Steigerung der Materialfestigkeit ausnutzen zu können (vgl. Abb. 2.11). Dies geschieht über eine systema-

tische Variation von Attritor- und HIP-Parametern, sowie dem Einsatz von Vergütungsbehandlungen. Des Weiteren soll das entstehende Gefüge in den Eigenschaften möglichst gleichmäßig sein. Nicht zuletzt soll der Aufwand bei der Produktion der Legierung soweit möglich in Grenzen gehalten werden. Die Vorgehensweise ist dabei in Abbildung 2.12 wiedergegeben.:

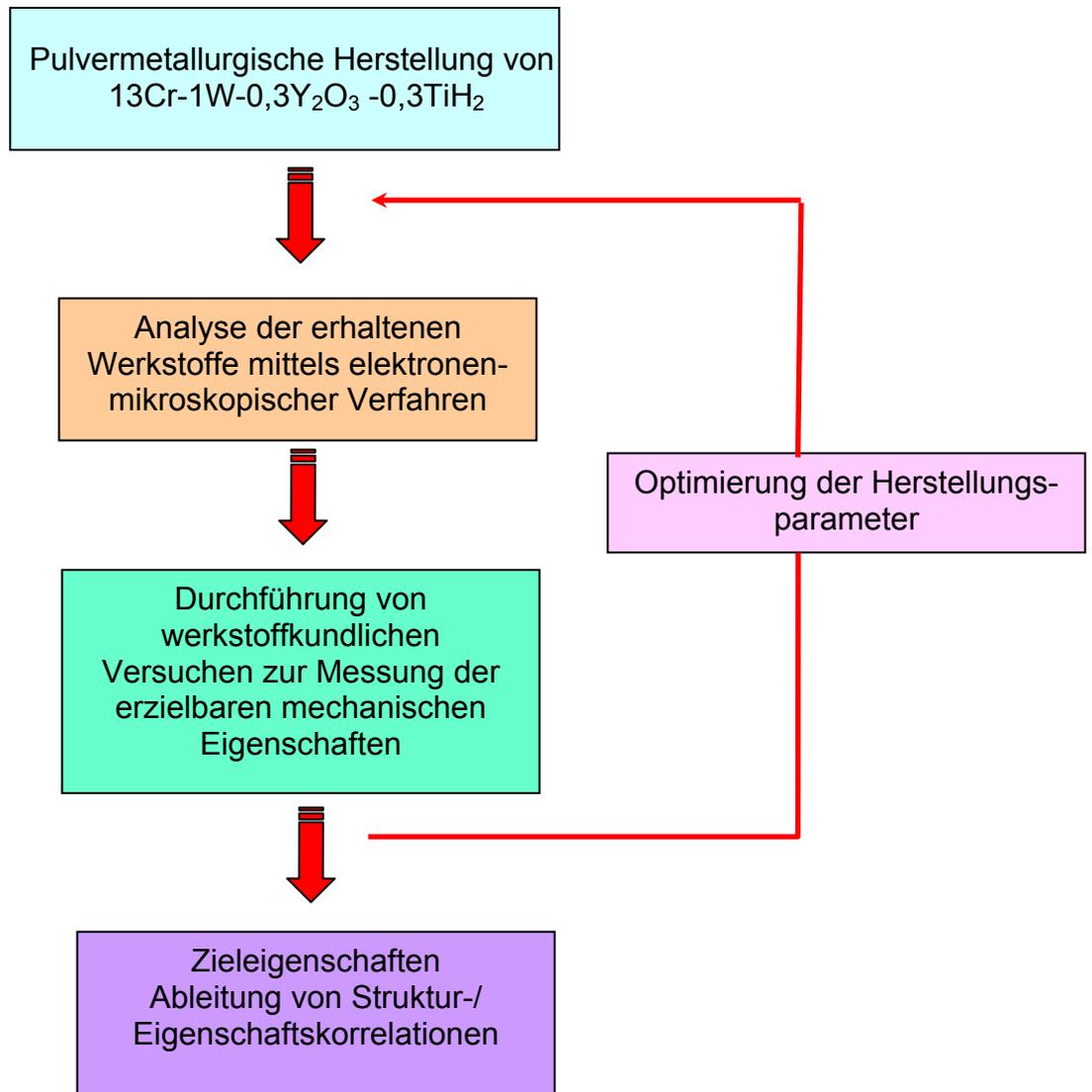


Abbildung 2.12 : Vorgehensweise bei der Entwicklung der ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂

Den wesentlichen Aspekt dieser Arbeit bildet darüber hinaus die Strukturanalytik der produzierten ODS-Legierung an verschiedenen Stationen des Herstellungsweges. In diesem Zusammenhang kommen hochmoderne elektronenmikroskopische Analyseverfahren in einer für diesen Legierungstyp noch nicht vorhandenen Breite zum Einsatz. Im Vordergrund stehen dabei neben der übergeordneten Charakterisierung der Gefüge- bzw. Kornstruktur des Werkstoffs mittels optischer- und Rasterelektronenmikroskopie sowie Röntgendiffraktometrie eine eingehende elementspezifische ODS-Teilchenanalyse mittels transmissionselektronenmikrosko-

pischer Methoden wie STEM in Verbindung mit EDX und HAADF-Untersuchungen auf einer nanoskaligen Ebene. Ein wichtiger Teil der Strukturanalytik besteht darüber hinaus aus der Analyse von Entmischungs- und Segregationsphänomenen der ODS-Partikel infolge von Langzeitalterungsbehandlungen zur Bewertung der Gefüge- und Teilchenstabilität und der Rolle der ODS-Partikel bei eventuellem Einfang von Entmischungselementen mittels EELS-Analysen am TEM. Zudem wird eine strukturanalytische Untersuchung des Rekristallisationsverhaltens in Abhängigkeit der HIP-Parameter und der thermomechanischen Vergütungsbehandlung vorgenommen. Über die Optimierung der Werkstoffherstellung und die elektronenmikroskopische Charakterisierung hinaus erfolgt in einem weiteren Teil der Arbeit die Bestimmung von mechanischen Eigenschaften des Materials, d.h. Festigkeits-, Verformungs- und Duktilitätskennwerte mit Hilfe einer Vielzahl werkstoffkundlicher Versuche. In diesem Zusammenhang fließen auch werkstoffkundliche Ermüdungsparameter wie z.B. etwaige zyklische Ver- bzw. Entfestigung mit ein. Die Erkenntnisse aus den mikrostrukturellen Analysen werden dann mit den makroskopischen Kennwerten der mechanischen Versuche zur gezielten Ableitung von Struktureigenschaftskorrelationen für die Legierung verknüpft. Dieser umfassende Ansatz soll zu einem ganzheitlichen Verständnis des Verhaltens der ferritischen ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ führen, welches alle genannten Gebiete miteinschließt und in dieser Breite bislang so nicht vorliegt.

3 Versuchsmaterialien und –methoden

3.1 Ausgangsstoffe

Für diese Arbeit werden vorlegierte Pulver als Ausgangsmaterialien verwendet. Die Hauptbestandteile sind dabei einerseits 13Cr-1W Stahlpulver, welches die ferritische Matrix des Werkstoffs bildet, andererseits Pulverzusätze aus Y_2O_3 und TiH_2 . Der im Vergleich zu ODS-EUROFER erhöhte Chrom Gehalt von 13% dient einerseits zur weiteren Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit sowie andererseits zur Aufrechterhaltung der Ferritphase bei allen Temperaturniveaus bis in den schmelzflüssigen Zustand. Die Zugabe von Wolfram hat eine Härtung des Eisen-Chrom Mischkristalls zur Folge, die Begrenzung auf 1% trägt der Aufrechterhaltung einer genügend großen Tritiumbrutrate Rechnung. Y_2O_3 dient als Basisstoff zur Bildung der ODS-Partikel, Titan hat einen Teilchen verfeinernden Effekt und ermöglicht die Bildung von ultrafeinen ODS-Partikeln [74]. Der im Metallhydrid TiH_2 gebundene Wasserstoff soll dazu beitragen, überschüssigen Sauerstoff im Material einzufangen und zu H_2O zu reduzieren.

3.1.1 13Cr-1W

Das ferritische Stahlpulver ist von der Firma NANOVAL GmbH & Co. KG bezogen worden und besitzt im Anlieferungszustand folgende Komposition:

Pulver	Cr	W	Mn	V	Ta	C	Mo	Nb	Ni
13Cr-1W (Chg. 846)	13,5	1,08	0,023	0,022	0,0014	0,022	0,0295	0,00009	0,003

Tabelle 3.1: Komposition des ferritischen Stahlpulvers im Anlieferungszustand (Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik)

Weitere charakteristische Kennwerte können Tabelle 3.2 entnommen werden.

Stoffbezeichnung	Pulver aus Fe-13Cr-1W
Aggregatzustand	festes Pulver
Löslichkeit in Wasser	Schwer
Schmelzpunkt [°C]	ca. 1530
Dichte (bei T=20°C) [kg/m ³]	ca. 7,77

Tabelle 3.2: Einige charakteristische Kennwerte des Fe-13Cr-1W Ausgangspulvers im Anlieferungszustand

3.1.2 Pulverzusätze (Dispersionspulver)

Die Pulverzusätze aus Y_2O_3 und TiH_2 stammen von den Firmen Plansee GmbH und Alfa Aesar Johnson Matthey GmbH & Co. KG. Tabelle 3.3 gibt einige charakteristische Kennwerte dieser Materialien wieder.

Stoffbezeichnung	Y_2O_3 (Chg. PO310)	TiH_2 (Art.Nr.89183)
Aggregatzustand	festes Pulver	festes Pulver
Löslichkeit in Wasser	unlöslich	nicht bestimmt
Schmelzpunkt [°C]	2410	600
Dichte (bei $T=20^\circ C$) [g/cm^3]	5	3,91

Tabelle 3.3: Einige charakteristische Kennwerte der Pulverzusätze aus Y_2O_3 und TiH_2 im Anlieferungszustand

3.2 Herstellungsprozess der ODS-Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$

ODS-Legierungen sind grundsätzlich über zwei Prozessvarianten produzierbar, zum einen nach der schmelzmetallurgischen, zum anderen nach der pulvermetallurgischen Route [54].

Die pulvermetallurgische Route bietet allerdings gegenüber ersterer vor allem den Vorteil, dass herstellungstechnisch eine besonders feine und gleichmäßige Verteilung von unlöslichen zweiten Phasen (z.B. Oxiden) erreicht werden kann [44, S. 239 ff.], was bei ODS-Legierungen, wie schon zuvor erwähnt, von entscheidender Bedeutung ist. Während des schmelzmetallurgischen Prozesses, bei dem das Oxidpulver über der Oberfläche des erschmolzenen Matrixmaterials dispergiert wird, kommt es oftmals wegen der Dichteunterschiede der Materialien zu Agglomeration der eingebrachten Oxidpartikel an der Oberfläche des Gussingots. Daraus resultiert eine äußerst inhomogene Partikelverteilung in der erhaltenen Legierung, was in letzter Konsequenz zu stark anisotropen Materialeigenschaften führt.

Aus diesem Grund wird für die Produktion der ferritischen ODS-Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3Ti$ im Rahmen dieser Arbeit die pulvermetallurgische Route angewendet. Das Prinzip dieses Verfahrens setzt sich aus mehreren Stufen zusammen, die in Abb. 3.1 gezeigt sind. Die Ausgangspulver ($FeCr13$, Y_2O_3 , TiH_2) werden zunächst in Schritt 1 mittels mechanischen Legierens miteinander vermischt, danach in eine vakuumdichte Edelstahlkapsel gefüllt und in Schritt 2 durch heiß-isostatisches Pressen darin verdichtet. Thermomechanische Vergütungsbehandlungen (Schritte 3 und 4) schließen den Prozess ab. Um die gewonnene Legierung hinsichtlich ihrer mikrostrukturellen sowie mechanischen Eigenschaften charakterisieren zu können, werden dann entsprechende Proben gefertigt, worauf in den Abschnitten 3.3 und 3.5 näher eingegangen wird.

Zu Beginn der Arbeit ist diese pulvermetallurgische Verfahrensweise nur in allgemeiner Form bekannt gewesen und ist deshalb im Detail ausgearbeitet und iterativ optimiert worden. Der gesamte Herstellungsweg ist generell auf jeder Stufe durch eine Vielzahl unterschiedlicher Parameter beeinflussbar. Im folgenden werden daher die wesentlichen Produktionsschritte mit ihren entsprechend einzustellenden Parametern näher erläutert. Die Auswirkungen der im Rahmen dieser Arbeit gewählten und variierten Herstellungsparameter auf die mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften des Materials werden in Kapitel 4 beschrieben, wobei aufgrund der großen Zahl bei jeder Produktionsstufe eine Beschränkung auf bestimmte Parameter erfolgen muss.

3.2.1 Mechanisches Legieren

Den Grundstein des Herstellungsprozesses bildet das mechanische Legieren, welches Mitte der sechziger Jahre gezielt zur schon erwähnten Produktion von ODS-Legierungen auf Nickelbasis für Gasturbinen entwickelt worden ist [49, S.27, 55, S. 7]. Das mechanische Legieren ermöglicht allgemein die Mischung von elementaren oder bereits vorlegierten Metallpulvern bzw. Metalloxid- oder Metallhydridpulvern in Form feinsten durchlegierter Endpulver [54,55,S.36 und S.83 ff.]. Die Vorteile dieses aufwendigen Herstellungsverfahrens bestehen darin, dass sich gezielt Legierungen aus Stoffen herstellen lassen, die untereinander eine sehr geringe Löslichkeit bzw. sogar Unlöslichkeit aufweisen [43, S.438]. Dieser Aspekt spielt besonders bei der Fertigung von ODS-Werkstoffen eine zentrale Rolle, da somit zweite Phasen (i.d.R. Oxide z.B. Y_2O_3 , ThO_2 , LaO_2) von sehr hoher Stabilität in eine Eisen- oder auch Nickelmatrix eingebaut werden können, woraus die hohe Attraktivität dieser Legierungsklasse für Hochtemperaturanwendungen resultiert [43,S.350]. Aus diesem Grund stellt das mechanische Legieren auch den ersten Herstellungsschritt der ferritischen ODS-Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$ im Rahmen dieser Arbeit dar. Gegenüber früheren ODS-Entwicklungsprogrammen muss heute nicht nur eine hohe Festigkeit sondern auch eine ausreichende Duktilität erzielt werden.

Anlage zum mechanischen Legieren

Zur Durchführung dieses Verfahrens werden Hochenergiemühlen eingesetzt. Einige für Laboranwendungen kommerziell erhältliche Mühlentypen sind z.B. sogenannte Schüttelmühlen, Planetenkugelmühlen sowie Attritoren, die sich alle hinsichtlich Bauform, Prozessprinzip, Ladekapazität und Effizienz sowie durch zusätzlich angebrachte Heiz- oder Kühlsysteme unterscheiden [55,S.37]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein spezieller Attritor der Firma ZOZ GmbH, der Simoloyer CM01, verwendet. Abbildung 3.2 zeigt die äußere Anordnung der gesamten Anlage, wobei der sich Attritor aus Lärmschutzgründen in einer Schallschutzbox befindet. Das eigentliche mechanische Legieren bzw. der Pulvermahlvorgang erfolgt in einem nach außen hin abgedichteten Edelstahlbehälter aus 1.4301 (X5CrNi18-10) mit ei-

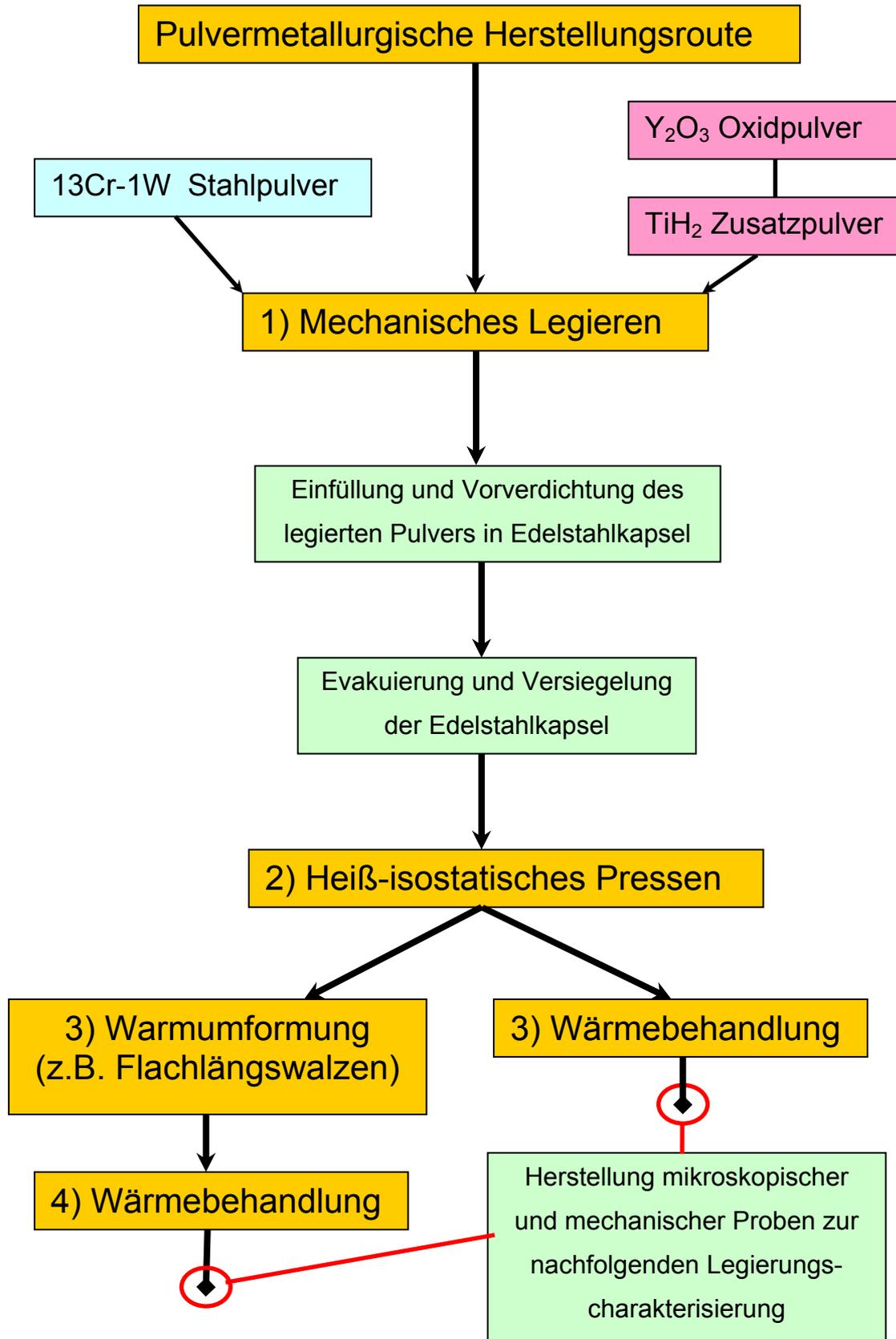


Abbildung 3.1: Flussdiagramm zur pulvermetallurgischen Herstellungsrout der ferritischen ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂

nem Volumen von zwei Litern, der mit dem Attritor während des Prozesses verschraubt wird (vgl. Abb.3.2 c). Er verfügt zusätzlich über ein Wasserkühlsystem zur Temperaturstabilisierung mit einer regelbaren Durchflussmenge von 2-5l/min. Ein Vakuumsystem bestehend aus Vakuumpumpe, -sensor und Zuleitungen erlaubt die Evakuierung des Behälters auf Druckwerte von $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Da der Mahlvorgang zur Vermeidung von Sauerstoffeintrag unter Schutzgas durchgeführt wird, besteht

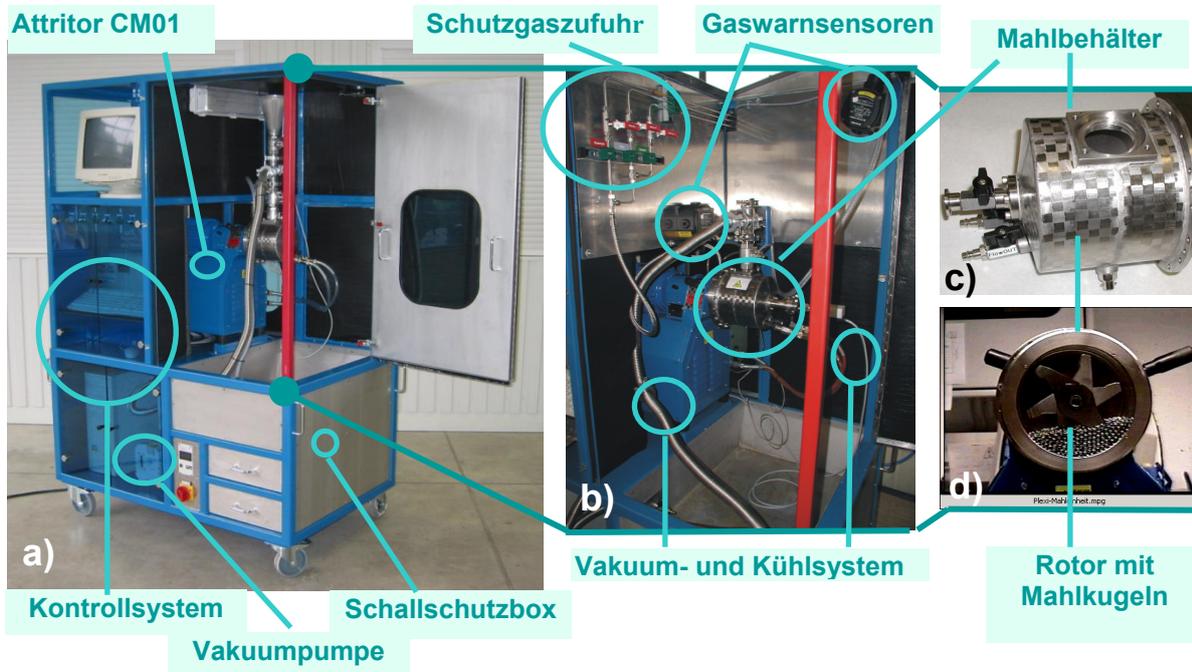


Abbildung 3.2: Verwendeter Hochenergieattritor Simoloyer CM01 der Firma ZOZ
a) Gesamtanlage; b) Innenraum mit Zuleitungen; c) benutzter Mahlbehälter;
d) Demonstrationsmahlbehälter

die Möglichkeit über Zuleitungen bestimmte Mahl Atmosphären einzustellen und diese über die gesamte Prozessdauer aufrecht zu erhalten. Dafür können einerseits Argon als „reaktionsträge“, aber auch Wasserstoff als „reduzierende“ Atmosphäre verwendet werden, wobei der Wasserstoffgehalt zur Vermeidung zündfähiger Gemische außerhalb der sogenannten Explosionsgrenzen zu halten ist, die für Wasserstoff in Umgebungsluft $4 \text{ Vol.-%} \leq \text{CH}_2 \leq 77 \text{ Vol.-%}$ betragen [94]. Die gezeigten Gaswarnsensoren der Firma Honeywell dienen dabei zur permanenten Überwachung der Wasserstoffkonzentration. Die Durchführung des mechanischen Legierens mit verschiedenen Gasen insbesondere Wasserstoff, war im Anlieferungszustand des Attritors so nicht gegeben und ist im Rahmen dieser Arbeit durch aufwendiges Aufrüsten der Kugelmühle ermöglicht worden.

Wie Abbildung 3.2 d) entnommen werden kann, befindet sich innerhalb des Mahlbehälters ein Rotor, welcher über eine Welle mit einem Motor im hinteren Teil der Anlage verbunden ist und variable Drehzahlen (bis maximal 1800 min^{-1}) realisieren kann und somit die für den Prozess benötigte kinetische Energie bereitstellt. Zur Weiterleitung dieser Energie wird beim mechanische Legieren zusätzlich eine abgestimmte Menge sogenannter Mahlmedien gebraucht. Im vorliegenden Fall sind dazu Mahlkugeln ($d=5\text{mm}$) aus dem Werkstoff 100Cr6 verwendet

worden, die zusammen mit den Ausgangspulvern vor jedem Prozessdurchgang mit in den Mahlbehälter geladen werden müssen. Die gesamte Anlage wird über das Computerprogramm MALTOZ 3.2 gesteuert, welches die Vorabeingabe von Rotordrehzahlen und Prozesszeiten erlaubt und wichtige, den Prozess betreffende Daten wie z.B. Leistung, Rotordrehmoment oder Lagertemperaturen permanent anzeigt.

Prozessprinzip

Während des Mahlprozesses wird die kinetische Energie des Rotors auf die Mahlkugeln und dann auf die Pulver übertragen, wodurch dann der Legierungsprozess einsetzt. Abbildungen 3.3 a) und b) zeigen diese Sachverhalte.

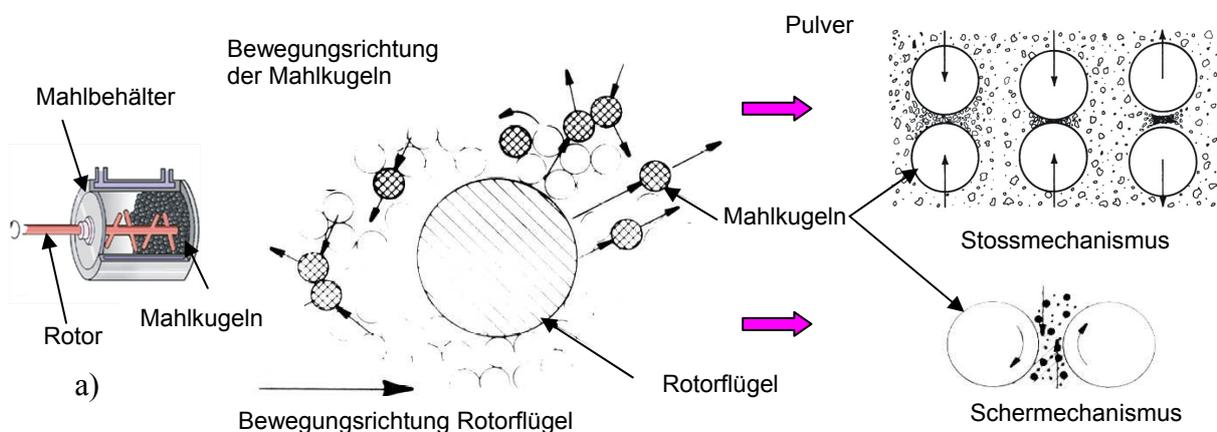


Abbildung 3.3: a) Mahlbehälter mit integriertem Rotor b) Schematische Darstellung der Mahlkugelbewegung nach Anregung durch den Attritorrotor; c), d) Mechanismen bei Pulver-Kugel Zusammenstößen [57,58]

Es kommt zu permanenten Kugel-Pulver Zusammenstößen, bei denen die Ausgangspulver Stoß-, Scher-, Reibungs- und Kompressionskräften ausgesetzt sind. Infolgedessen werden die Pulver kontinuierlich flachgedrückt, kaltverschweißt, gebrochen und wiederverschweißt [55, S. 83 ff.]. Abbildung 3.3 c) zeigt den Vorgang beim Zusammenstoß zweier Kugeln: Eine infinitesimale Menge an Pulver gerät zwischen die beiden Kugeln. Wenn sich die Oberflächen zwischen den Partikeln über Kaltverschweißung oder Adhäsion verbinden entsteht ein größerer agglomerierter Partikel. Dieser bleibt bestehen, insofern die Verbindungskräfte groß genug sind, ansonsten bricht das Agglomerat erneut auseinander. Abbildung 3.3d) zeigt den Schermechanismus, der durch Rotation der Mahlkugeln zustande kommt und ebenfalls zur Zersplitterung der Partikel beiträgt. Im Zuge dieser Vorgänge werden die Pulverzusätze kontinuierlich in das Matrixpulver eingebettet.

Prozessparameter

Das mechanische Legieren wird durch eine große Zahl von Prozessparametern

beeinflusst, die vor jedem Durchgang gezielt zu wählen sind. Einige wesentliche sind im folgenden aufgeführt [55, S.59 ff., 56, S6 ff.]:

- Höhe des Energieeintrags, d.h. im Falle des Attritors die Höhe der Rotordrehzahl n_m
- Prozess- bzw. Mahldauer t_m
- Gewichtsverhältnis der Mahlmedien zu den Pulvern $\frac{M}{P}$, d.h. im vorliegenden Fall das Kugel- Pulververhältnis $\frac{K}{P}$
- Prozessatmosphäre

Das erklärte Produktionsziel dieses ersten Herstellungsschritts besteht in einem möglichst homogen durchlegierten Endpulver mit gleichzeitig geringer Kontamination von unerwünschten Fremdelementen. Die gezeigten Parameter sind daraufhin gezielt zu optimieren. Die gefahrenen Parameter sind Abschnitt 3.2.4 zusammengefasst. Im Hinblick auf eine spätere Adaption der Produktionsparameter lehnt sich der hier gewählte Attrortyp an bereits in der Industrie vorhandene Zylindermühlen an [55, S.41]. Bei jenen erfolgt der Energieeintrag anstelle eines Rotors allerdings über die Rotation des gesamten Zylindertanks und der darin enthaltenen Mahlmedien. Da die eingeführte Energiemenge dadurch geringer als bei Attritoren ist, müssen bei Zylindermühlen generell längere Prozesszeiten eingeplant werden.

Prozessequenz

Nach Beladung des Attritors mit den zu verarbeiteten Ausgangsulvern sowie den Mahlkugeln und der Definition einer gewünschten Prozessdauer sowie Rotordrehzahl wird der Mahlbehälter zunächst mittels der Vakuumpumpe zur Entfernung des Sauerstoffs aus dem Mahlbehälter evakuiert. Bei Erreichen des gewünschten Druckniveaus von $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ mbar wird der Behälter mit Argon wieder bis auf Normaldruck (1 bar) geflutet. Diese Spülprozedur wird insgesamt dreimal durchgeführt, bevor dann das Argon unter 1 bar als Mahlatmosphäre über die gesamte Prozessdauer im Behälter verbleibt. Wenn Wasserstoff als Prozessatmosphäre verwendet wird, erfolgt die Mahlung aus Sicherheitsgründen immer unter leichtem Überdruck ($1,2 \text{ bar} \geq p_M \geq 1,5 \text{ bar}$), damit die gewünschte H_2 -Konzentration von $c_{H_2} \geq 77 \text{ Vol.-%}$ innerhalb des Behälters immer gewährleistet ist. Nach Prozessende werden die Atmosphäregase in die Umgebung abgelassen und das mechanisch legierte Pulver kann dem Attritor entnommen werden.

3.2.2 Heiß-isostatisches Pressen

HIP-Anlage

Nach dem mechanischen Legieren muss das erhaltene Pulver konsolidiert werden, um letztlich das „Vollmaterial“ herstellen zu können. Deshalb wird im Rahmen der Prozesskette das Heiß-isostatische Pressen (HIP) als Folgeschritt angewendet, welches eine spezielle Variante des Sinterns darstellt. Dabei werden die Pulver generell mittels eines Trägergases (z.B. Argon) unter hohem Druck und hoher Temperatur gesetzt, mit dem Ziel, eine Pulververdichtung herbeizuführen und dadurch ein kompaktiertes Werkstück mit möglichst geringer Restporosität zu fertigen. Im Unterschied zum reinen Sintern erfolgt beim Heiß-isostatischen Pressen die Druck- und Temperaturbeaufschlagung parallel. Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Aufbau einer typischen HIP-Anlage [58, S.591]. Sie besteht generell aus einer hermetisch abgedichteten Druckkammer, welche in einen Ofen integriert ist, Gastanks für das Kompressionsmedium Argon, entsprechender Elektrizitätszufuhr sowie aus zusätzlichen Druck- und Energiekontrollsystemen.

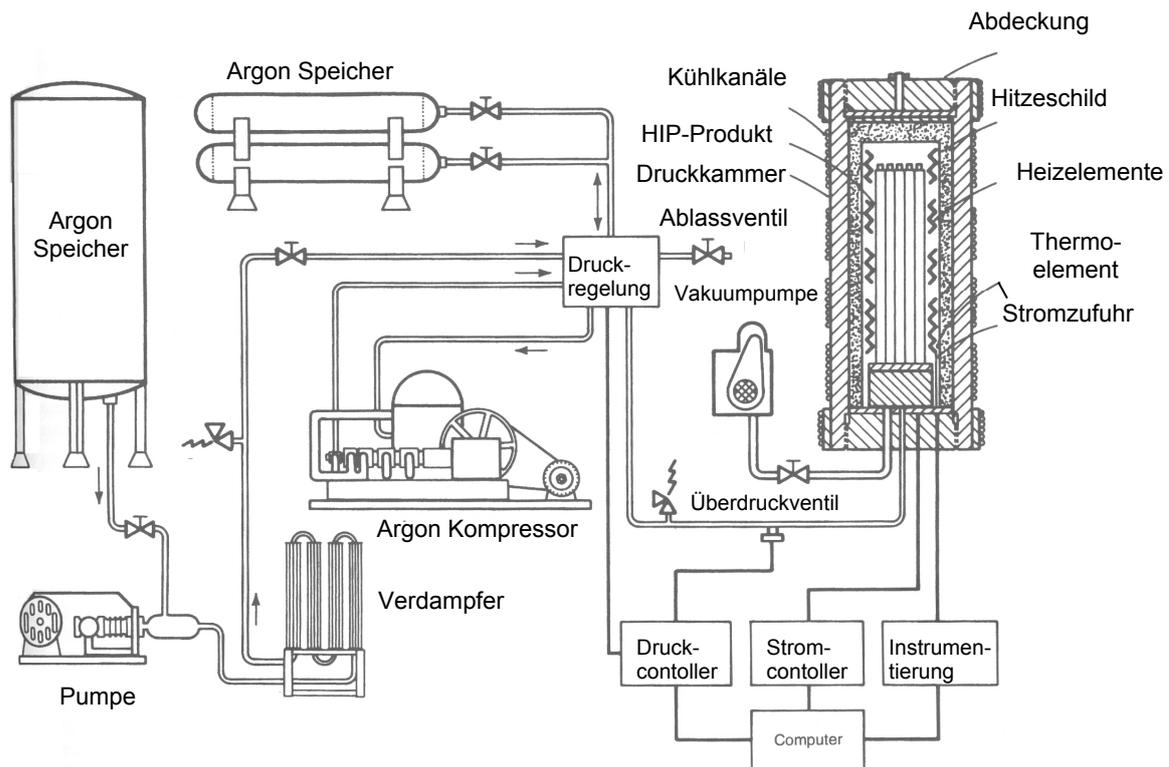


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer HIP-Anlage [58, S.591]

Prozessvorbereitungen

Das legierte Stahlpulver muss zunächst in ein geeignetes Druckgefäß eingefüllt werden. Hierfür sind spezielle Kapseln in zwei verschiedenen Größen aus 1.4301

(X5CrNi 18-10) Edelstahl mit entsprechender Deckel- und Ansaugrohrvorrichtung ausgewählt worden (vgl. Abb. 3.5b)). Die genauen Abmessungen sind dem Anhang A1 zu entnehmen. Bei der Befüllung ist bereits eine möglichst hohe Schütt- bzw. Packungsdichte des Pulvers innerhalb der Kapsel (i.d.R. über 50%) anzustreben, um die Verbindung der Pulverpartikel bzw. den Verschluss der noch vorhandenen offenen und geschlossenen Porosität beim HIP-Zyklus zu erleichtern. Diese Vorverdichtung ist mit mehreren „Pressintervallen“ an einer hydraulischen Pressvorrichtung realisiert worden. Mithilfe einer Verbindungslanze sind alle gefüllten Kapseln in einem Rohrofen bei einer Temperatur von 400°C über 4 Stunden mittels einer Vakuumpumpe bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar entgast worden, um Feuchtigkeit und Restsauerstoff (aus der Umgebungsluft) an den Partikeloberflächen zu entfernen bzw. zu minimieren (vgl. Abb. 3.5).

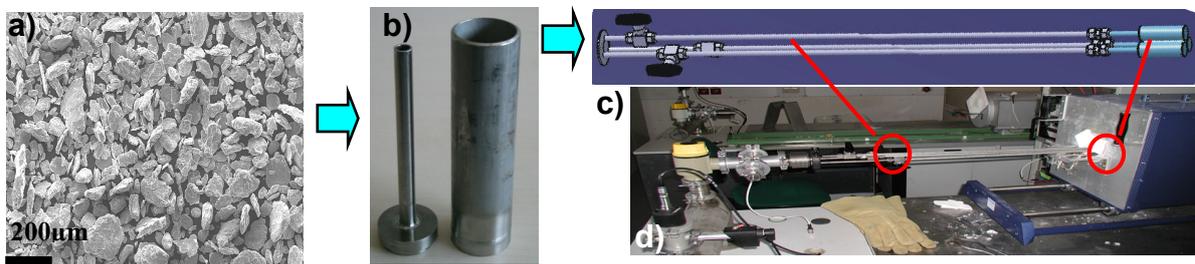


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der HIP-Prozessvorbereitungen, Teil 1: a) REM-Aufnahme von mechanisch legiertem 13Cr-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ Pulver; b) verwendete Edelstahlkapsel; c) Verbindungslanze mit gefüllten Edelstahlkapseln; d) Evakuierung der gefüllten Edelstahlkapseln innerhalb eines Rohrofens

Im nächsten Schritt ist eine vakuumdichte Abtrennung der Kapseln von der Verbindungslanze vorzunehmen, was unter Verwendung einer speziell konstruierten Stempelvorrückung aus Hartmetall in Verbindung mit einer hydraulischen Presse erreicht worden ist (vgl. Abb. 3.6 und Abb. 3.7).

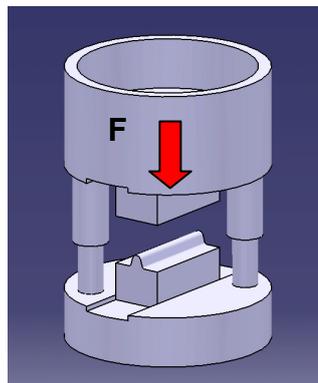


Abbildung 3.6: Konstruierte Stempelvorrückung zum vakuumdichten Abtrennen der Edelstahlkapseln von der Verbindungslanze

Zur Erleichterung der Prozedur ist das Kapselabsaugrohr zunächst mit einer Presskraft von 6 Tonnen flach gedrückt (vgl. Abb. 3.7a), b)) und dann im nächsten

Schritt an dieser Stelle komplett vom Ansaugrohr abgetrennt worden. (vgl. Abb. 3.7 c),d)). Der für das „Abdrücken“ benutzte Stempel hat die Form einer „Hammerfinne“, wodurch die Presskraft linienförmig auf das flache Teilstück des Absaugrohres aufgebracht werden kann.

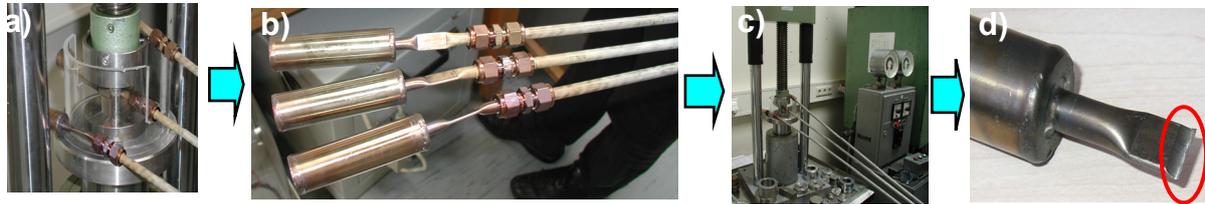


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der HIP-Prozessvorbereitungen, Teil 2
a), b) „Flachdrücken“ des Kapselansaugrohres an hydraulischer Presse; c), d) vakuumdichtes Abtrennen der Edelstahlkapsel

Die Kapsel verschweißt dicht auf der gesamten Länge der Abdrückstelle, was einerseits mittels REM-Untersuchungen, andererseits durch verschiedene Dichtigkeits-tests verifiziert worden ist (vgl. Abb. 3.8a)).

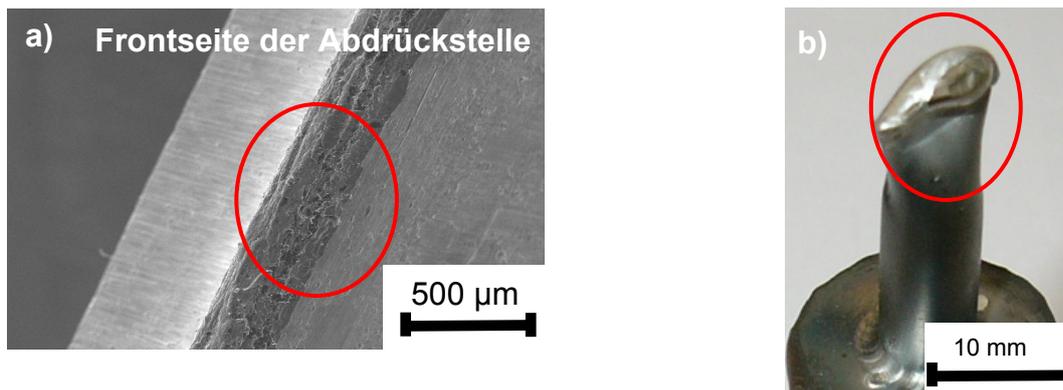


Abbildung 3.8: a) REM-Aufnahme eines Ausschnitts der verschweissten Abdrückstelle am Kapselansaugrohr; b) Stabilisierung der verschweissten Abdrückstelle durch eine Elektronenstrahlschweißnaht

Schließlich ist die Abdrückstelle über eine Elektronenstrahlschweißanlage unter Vakuum nochmals mit einer zusätzlichen Schweißnaht versehen worden (vgl. Abb. 3.8 b), um diese über den gesamten HIP-Zyklus zu stabilisieren. Diese gesamte Vorgehensweise ist während der Arbeit entwickelt worden. Diese ist dann bei jedem durchgeführten Produktionsschritt mehrmals äußerst erfolgreich eingesetzt worden.

Prozessequenz (HIP-Zyklus) und -parameter

Nach dem Einsetzen der Kapseln und Evakuierung des Druckbehälters wird das Druckmedium Argon eingelassen. Druck p_{HIP} und Temperatur T_{HIP} werden gleichzeitig bis auf die gewählten Endwerte erhöht und über die Haltezeit t_{HIP} konstant gelassen. Nach Ablauf der Haltezeit und Druck- bzw. Temperaturreduzierung ist das Werkstück im Falle einer dichten Kapsel kompaktiert. Die Höhe

der aufzuwendenden Drücke und der Temperaturen hängen von den zu verdichtenden Pulvermaterialien ab und liegen typischerweise in Bereichen von $20 \text{ MPa} \leq p_{\text{HIP}} \leq 300 \text{ MPa}$ sowie von $480^\circ\text{C} \leq T_{\text{HIP}} \leq 1700^\circ\text{C}$ bei Prozesszeiten von mehreren Stunden [58, S. 605 ff.]. Es existieren mehrere Zyklustypen mit variabler Druck- und Temperaturführung. Abbildung 3.9 enthält die prinzipielle Zyklusführung bei allen im Rahmen dieser Arbeit gefahrenen HIP-Durchgängen, wobei die Temperaturen für die Mantel- und Bodenzone des Druckofens getrennt angegeben sind.

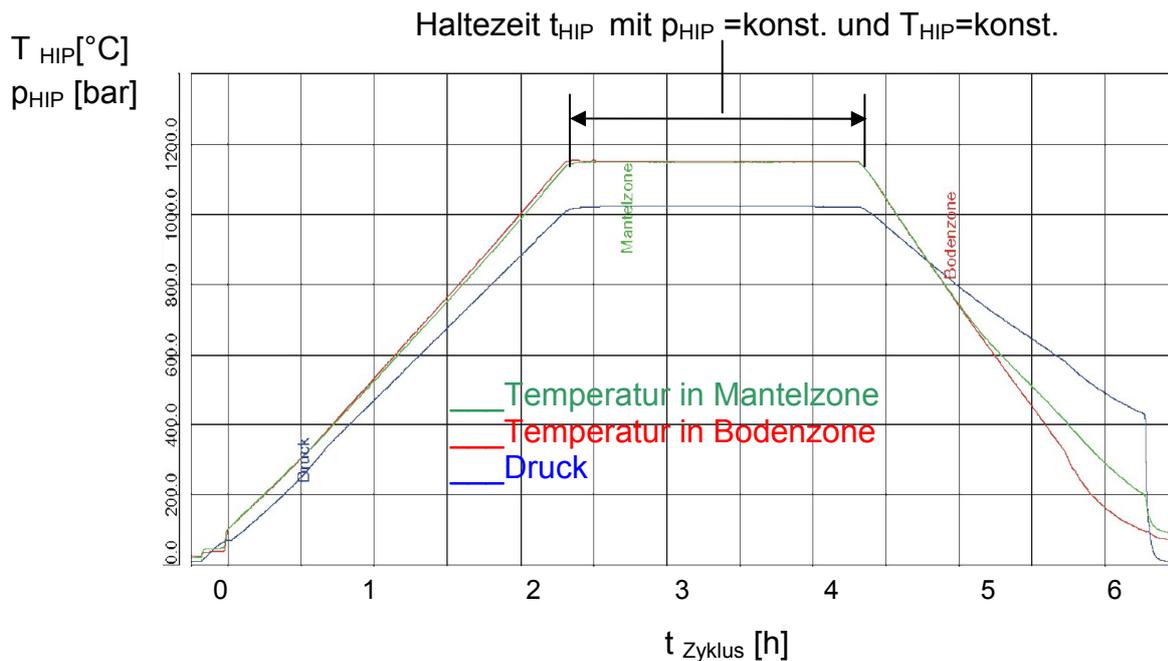


Abbildung 3.9: Prinzipielle Druck- und Temperaturführung bei den gefahrenen HIP-Zyklen

Prozessmechanismen HIP

Der Verdichtungsprozess beim Heiß-isostatischen Pressen besteht allgemein aus drei Stufen, die sich einerseits an der Packungsdichte der Pulverpartikel, andererseits an der Ausprägung und Lage der vorhandenen Porosität zu den Pulverpartikeln orientiert [58, S. 597 ff.]. Stufe 0 geht dabei von noch losen Pulverteilchen aus. Stufe 1 beschreibt das Frühstadium der Verdichtung, wobei die relative Dichte des Materials zu diesem Zeitpunkt kleiner als 90% der theoretischen Dichte ist und die vorhandenen Poren vielfach noch durch offene Porenkanäle miteinander verbunden sind [58, S.597-598]. Stufe 2 kennzeichnet das Endstadium der Kompaktierung, bei dem die erreichte Dichte größer als 90% der theoretischen Dichte ist und noch eine kleine geschlossene Restporosität existiert.

Die Haupttriebkraft für den Verdichtungsprozess stellt generell die Erniedrigung der freien Enthalpie durch die Reduzierung von inneren Oberflächen (Porenwände, Korngrenzen) beim Kompaktieren von Pulverteilchen dar. Die auftretenden Verdichtungsmechanismen in Stufe 1 bestehen einerseits aus plastischer Verfor-

mung der Pulverpartikel, welche sich aus dem eingesetzten Druckmedium Argon ergibt und insbesondere im Anfangsstadium des Zyklusses auftritt, wenn der Gasdruck auf die Pulverpartikel mindestens dreimal so groß wie Streckgrenze des zu verdichtenden Materials ist [58, S.597]. Sie trägt entscheidend zur Kompaktierung des Materials bei. Nach Beendigung der plastischen Verformung setzt sich die Verdichtung unter weiterer Einwirkung des isostatischen Gasdrucks über exponentiell beschreibbare Kriechvorgänge fort. Mit zunehmender Temperatur und Zeit treten dann in Stufe 2 auch diffusionsgesteuerte Mechanismen wie das Nabarro Herring Kriechen zu Tage, welche aber in geringerem Maße zur Verdichtung des Material beitragen [58, S.597]. Man versteht darunter generell einen gerichteten Materieaustausch, der sich aus der Wanderung von Leerstellen ergibt. Unter Einfluss des Binnendrucks innerhalb einer Pore, die hier als Leerstellenquelle dient, diffundieren Leerstellen aus dem Porenraum an die Korngrenzen, welche in diesem Zusammenhang als Leerstellensenken fungieren und dort aufgelöst werden. Gleichzeitig diffundiert eine äquivalente Menge an Atomen in den Porenraum und führt somit zu deren Schluss. Zur letztlichen Bestimmung des im Einzelfall vorherrschenden Kompaktierungsmechanismus hat Ashby et. al ein Modell zur Berechnung sogenannter HIP-Karten entwickelt [58, S.597]. Im Rahmen dieser Arbeit wird aber auf dieses Teilgebiet nicht näher eingegangen.

3.2.3 Vergütungsbehandlungen

Warmumformen (Flachlängswalzen)

Nach dem Heiß-isostatischen Pressen ist an den verdichteten Kapseln eine Warmumformung mittels gesteuertem Warmwalzen (Flachlängswalzen) vorgenommen worden, um infolge dessen gezielt das Rekristallisations- bzw. Umformverhalten der ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ zu untersuchen (vgl. Kap. 3.1.2 und 3.1.5). Zudem soll durch die Verformung etwaige noch vorhandene Restporosität vollständig geschlossen werden. Desweiteren soll die Zeitstandfestigkeit über diese Maßnahme zusätzlich verbessert werden.

Für die Durchführung ist ein Trio-Walzgerüst mit 300 mm Walzdurchmesser und 600 mm Ballenbreite herangezogen worden. Abbildung 3.10 zeigt das Prinzip: Die Walzen übertragen die Energie auf das dazwischenliegende Walzgut durch Reibung,

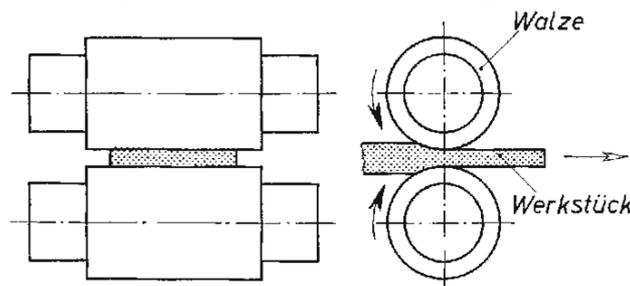


Abbildung 3.10: Prinzip des durchgeführten Flachlängswalzens

wodurch dieses in Längsrichtung bei gleichzeitiger Verminderung der Dicke gestreckt wird. Der vorliegende Fall ist allerdings speziellerer Natur, weil der nach dem HIP-Zyklus erhaltene zylindrische Pressling durch das Warmwalzen in ein quaderförmiges Blech überführt wird (vgl. Abb. 3.11).

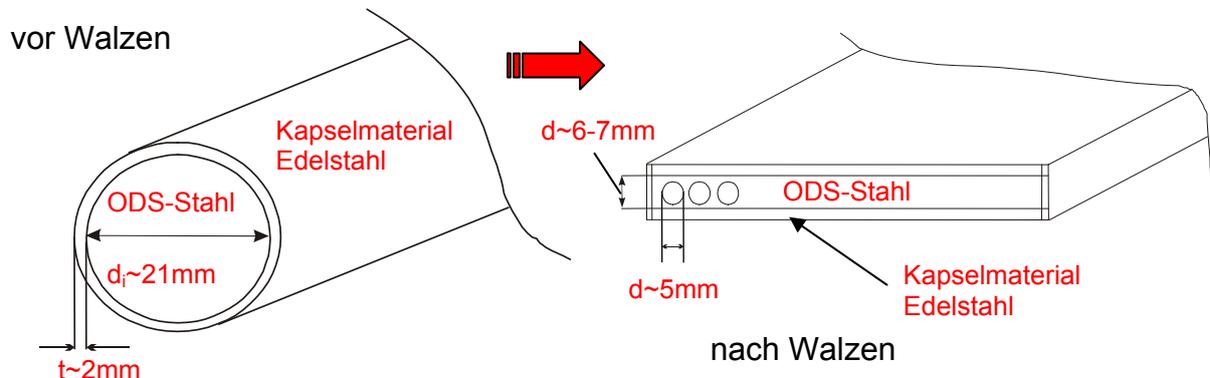


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der durch das Flächlängswalzen induzierten Formänderung des gepressten ferritischen ODS-Stahls

Da aus den umgeformten Werkstücken zusätzlich noch mechanische Zug-, Kerbschlag- sowie Kriechproben mit definierten Abmessungen ($d=5\text{ mm}$) hergestellt werden sollen, muss die Blechdicke nach dem Umformen mindestens $d_B=6-7\text{ mm}$ betragen, wodurch der einstellbare Umformgrad φ von vorneherein begrenzt ist. Jener kann für den gezeigten Fall durch folgenden Beziehung angenähert werden [59]:

$$\varphi = \ln \frac{d_2}{d_1} = \ln \frac{A_2}{A_1} \quad (3.1)$$

mit: d_2 : Werkstückdicke nach Walzdurchgang, d_1 : Werkstückdicke vor Walzdurchgang, A_2 : Stirnfläche des Werkstücks nach dem Walzdurchgang, A_1 : Stirnfläche des Werkstücks vor dem Walzdurchgang

Bei allen gefahrenen Walzdurchgängen ist folgende Vorgehensweise angewendet worden:

- Aufheizen des zylindrischen ODS-Presslings auf 850°C für 45 Minuten
- Flachschiemen des Presslings zur Erleichterung des Walzvorgangs
- Retemperierung auf 850°C für ca. 3 bis 5 Minuten
- Stich in Walze bei ca. 800°C
- Retemperierung auf 850°C für ca. 3 bis 5 Minuten

- 2. Stich in Walze bei ca. 800°C – Restumformung auf Endmaß

Die gewählte Walztemperatur von ca. 800°C stellt sich infolge von Hitzeverlusten bei Entnahme des Werkstücks aus dem Ofen ein und orientiert sich generell an der Rekristallisationstemperatur für technische Legierungen, die im Bereich von $\geq 0,6 \cdot T_s$ liegt [43, S. 39].

Wärme- und Alterungsbehandlungen

Ferritische Chromstähle durchlaufen im festen Zustand keine Umwandlung und ihre mikrostrukturellen bzw. mechanischen Eigenschaften lassen sich prinzipiell durch Wärmebehandlungen im Gegensatz zu austenitischen bzw. ferritisch-martensitischen Stählen nicht weiter optimieren [60, S.236]. Um jedoch bei allen hier untersuchten Proben einen gemeinsamen definierten Endzustand zu erhalten, sind Glühbehandlungen vorgenommen worden. Die Parameter sind in Abschnitt 3.2.4 Tabelle 3.4 aufgeführt.

Darüber hinaus sind mit ausgewählten Proben der hergestellten Legierung Alterungsexperimente gefahren worden, um die chemische Stabilität und Beständigkeit der Komposition der ODS-Teilchen infolge des Alterns zu untersuchen. Die Parameter der durchgeführten Behandlungen sind ebenfalls in Abschnitt 3.2.4 Tabelle 3.7 und 3.8 angegeben.

3.2.4 Versuchsprogramm

Die Tabellen 3.4 bis 3.8 enthalten zusammengefasst sämtliche gewählten Herstellungs- bzw. Wärmebehandlungs-, sowie Alterungsparameter bei den einzelnen Produktions- und Nachbehandlungsschritten für die ferritische ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ (vgl. Abb. 3.1).

Beim mechanischen Legieren ist zudem das Prinzip der Intervallmahlung zum Einsatz gekommen. Darunter versteht man generell die Unterteilung der Mahldauer in fünfminütige Abschnitte, bei denen zwei verschiedene Rotordrehzahlen zum Einsatz kommen. Die gefahrenen Rotordrehzahlpaare sind jeweils 500 min⁻¹ / 300 min⁻¹, 1200 min⁻¹ / 800 min⁻¹ sowie 1600 min⁻¹ / 800 min⁻¹ (vgl. Tabelle 3.4). Im Rahmen dieser fünfminütigen Abschnitte ist bei allen Mahldurchgängen immer die größere der beiden Drehzahlen für vier Minuten, die kleinere Drehzahl für eine Minute aufrecht erhalten worden. Diese Variationen sind experimentell mit dem Ziel erarbeitet worden, ein „Zusammenbacken“ bzw. „Anbacken“ des Pulvers an den Mahlbehälterinnenwänden aufgrund der entstehenden Reibungswärme während des mechanischen Legierens zu verhindern. Die letzten Spalten der Tabellen 3.4, 3.5, 3.6 und 3.8 enthalten den bzw. die variierten Parameter bezogen auf den jeweiligen Ausgangsdurchgang No.1.

No.	Komposition	t_m [h]	n_m [min^{-1}]	K/P	Prozessgas	Var. Parameter
1)*	13Cr-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂	4	1200 / 800	10:1	Argon	-
2	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	4	500 / 300	10:1	Argon	n_m
3	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	7	1200 / 800	10:1	Argon	t_m
4	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	10	1200 / 800	10:1	Argon	t_m
5	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	10	1200 / 800	5:1	Argon	t_m , K/P
6	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	14	1200 / 800	10:1	Argon	t_m
7	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	14	1600 / 800	10:1	Argon	t_m , n_m
8	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	21	1200 / 800	10:1	Argon	t_m
9	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	21	1200 / 800	10:1	Wasserstoff	t_m , Prozessgas
10	13Cr-0,3Y ₂ O ₃	21	1200 / 800	10:1	Argon	t_m , Komposition
11	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	28	1200 / 800	10:1	Argon	t_m
12	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	35	500 / 300	10:1	Argon	t_m , n_m
13	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	42	500 / 300	10:1	Argon	t_m , n_m
14	13Cr-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	49	500 / 300	10:1	Argon	t_m , n_m

Tabelle 3.4: Parametersätze für das mechanische Legieren (vgl. Kap. 3.2.1)

No.	t_{HIP} [h]	T_{HIP} [°C]	p_{HIP} [bar]	Var. Parameter
1)*	2	1150	1000	-
2	2	1050	1000	T_{HIP}

Tabelle 3.5: Parametersätze für das Heiß-isostatische Pressen (vgl. Kap. 3.2.2)

No.	T_{Walz} [°C]	φ	Endblechdicke d_B [mm]
1	800	0,6	6-7

Tabelle 3.6: Parametersatz für das Warmumformen (Flachlängswalzen) (vgl. Kap. 3.2.3)

No.	$t_{\text{Glüh}}$ [min]	$T_{\text{Glüh}}$ [°C]
1)*	30	1050

Tabelle 3.7: Parametersatz für die Wärmebehandlungen (vgl. Kap. 3.2.3)

No.	t_{Alterung} [h]	T_{Alterung} [°C]	Var. Parameter
1	1000	850	-
2	3000	850	t_{Alterung}
3	1000	950	T_{Alterung}

Tabelle 3.8: Parametersätze für die Alterungsbehandlungen (vgl. Kap. 3.2.3)

1)* Referenzparametersatz bei der Herstellung

3.3 Mikroskopische Untersuchungen

3.3.1 Probenpräparationsmethoden

Metallographischer Schliff

Zur Analyse der ferritschen ODS-Legierung sind in einem mehrstufigen Verfahren metallographische Längs- und Querschliffe hergestellt worden, mit dem Ziel, das Gefüge der ferritischen ODS-Legierungen in ausgewählten HIP-Kapselsegmenten, sowie auch aus dem gewalzten Material (vgl. Abb. 3.11) untersuchen zu können. Die jeweiligen Positionen sind in Abbildung 3.12 a)-d) im Einzelnen dargestellt.

Das Präparationsprogramm unterteilt sich dabei in die Schritte Schleifen, Polieren und Ätzen. Dafür sind Probenstücke aus dem kompaktierten Material mit einer Trennmaschine (ATM Brilliant 250) herausgeschnitten und in ein Gemisch aus Araldit, Härter und Tonerde eingebettet worden. Nach Einspannung der ausgehärteten Probenstücke in eine Schleifmaschine vom Typ Struers Pedemax-S erfolgt der Probenschliff in drei Durchgängen mit jeweils feiner werdendem Schleifpapier gemäß dem Programm in Tab. 3.9. Im nächsten Schritt werden die Schliffe in der Poliereinheit ATM Saphir 550 poliert. Die Programmabfolge ist in Tabelle 3.10 wiedergegeben. Zwischen den einzelnen Durchgängen sind die Proben jeweils mit Alkohol gereinigt worden. Die Anätzung der polierten Schliffe zur Sichtbar-

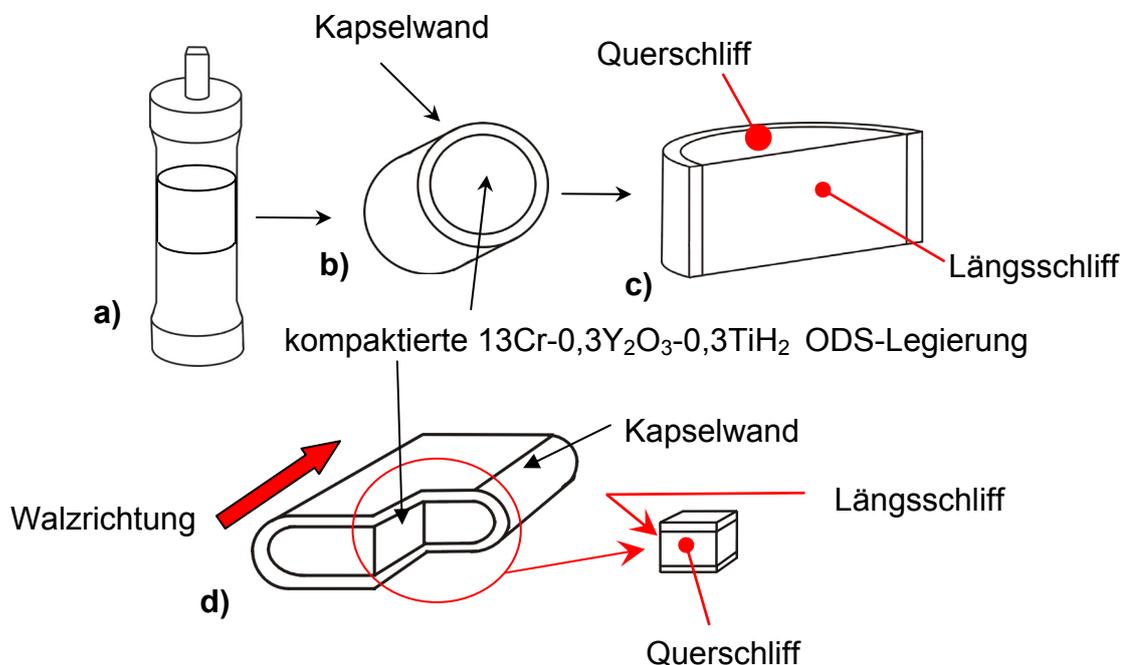


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Positionen von Längs- und Querschliffen a) zylindrisches Segment aus HIP-Kapsel, b) Getrenntes Segment c) Kennzeichnung von Längs- und Querschliffposition, d) Längs- und Querschliffposition im gewalzten Material

machung des Gefüges ist mittels der Substanz „Röchling“ (Gemisch aus 400ml Ethanol, 50ml Salzsäure, 50ml Salpetersäure, 6g nasse Pikrinsäure) durchgeführt worden, in welche sämtliche Schliffe für ca. 30-50s eingetaucht worden sind.

No.	Schleifpapier / Körnung [μm]	Zeit [s]	Kraft [N]	Drehzahl [min^{-1}]
1	120 / 120	30-45	120	300
2	180 / 75	30-45	120	300
3	220 / 65	30-45	100	300

Tabelle 3.9: Schleifprogramm für die Schliffproben der ferritischen ODS-Legierung

No.	Politurtuch Körnung [μm]	Zeit [s]	Kraft [N]	Drehzahl [min^{-1}]
1	25 (läppen)	1,5	180	300
2	9	3,5	180	150
3	6	2	180	150
4	3	2	180	150
5	Endpolitur (OPS)	1,5	120	150

Tabelle 3.10: Politurprogramm für die Schliffproben der ferritischen ODS-Legierung

Proben für Transmissionselektronenmikroskopie

Die Präparation der Proben für transmissionselektronenmikroskopische Analysen erfolgt ebenfalls mittels eines mehrstufigen Verfahrens, dass in Abbildung 3.13 exemplarisch für ein HIP-Kapselsegment dargestellt ist. Die TEM-Probenpräparation aus dem gewalzten Material erfolgt analog.

Zunächst sind aus den drei Kapselsegmenten Plättchen herausgetrennt und mittels 120er Papier auf eine Dicke d von 160-200 μm planparallel geschliffen worden (vgl. Abb. 3.13 a), b)). Danach sind daraus kleinere Scheiben mit einem Durchmesser D_{Probe} von 3 mm herausgestanzt und mit 180/200er Schleifpapier auf die Enddicke h_{Probe} von 150 μm gebracht worden (vgl. Abb. 3.13 c). Als nächstes sind die Scheiben mit Hilfe eines sogenannten zweistrahligen Tenuopol-5 Geräts der Firma Struers elektrochemisch bis zur Bildung eines mittigen Lochs gedünnt worden (vgl. Abb. 3.13 d)). Als Elektrolyt ist dafür ein Gemisch aus Ethanol und Schwefelsäure in Kombination mit einem speziellen TEM-Probenhalter und weiteren Parametern zum Einsatz gekommen. Der Lichtstoppwert ist dabei ein Maß für die Größe des sich bildenden Lochs und sollte nach Bearbeitung für optimale TEM-Untersuchungsbedingungen um die 100 betragen. Der Bereich um das Loch ist nun genügend dünn, um mit dem Elektronenstrahl des TEMs durchleuchtet werden zu können. Im letzten Schritt ist die Probenoberfläche durch ein Ionen-Poliersystem (PIPS) der Firma Gatan gereinigt worden, bei dem Argon-Ionen mittels zweier rotierender

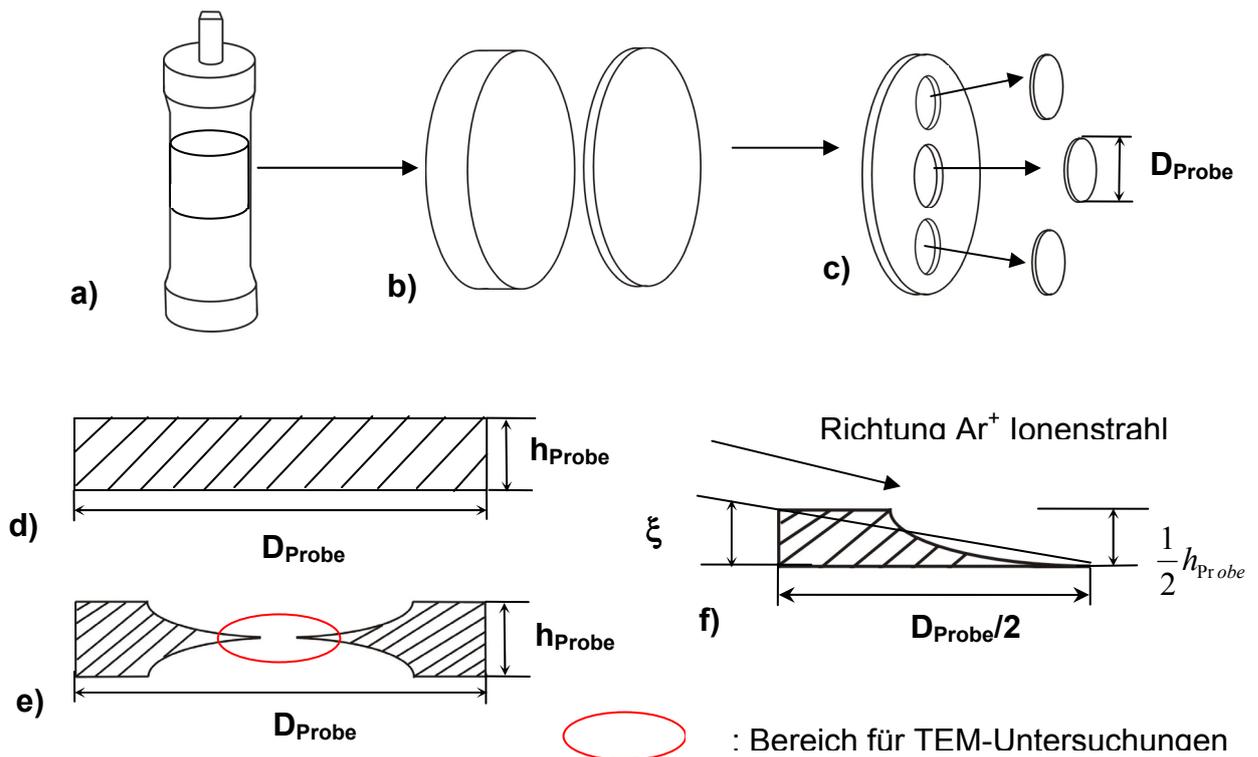


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der TEM-Probenpräparationsschritte a) zylindrisches Segment aus HIP-Kapsel, b) Dünning des Segments mittels Schleifen, c) Heraustanzen der TEM-Proben aus dem Segment, d) Schnittdarstellung der TEM-Probe, e) Schnittdarstellung der Probe nach elektrochemischem Dünnen, f) TEM-Probensegment beim polieren mit Ar^+ Ionen

Elektrolyt	Spannung [V]	Temperatur [°C]	Flussrate	Lichtstoppwert
80% CH_3OH+ 20% H_2SO_4	10,5	17,5-18	12	ca. 100

Tabelle 3.11: Parameter für elektrochemisches Ausdünnen der TEM-Proben mittels eines Tenuopl-5 Geräts

Ionenkanonen im Vakuum unter einem Winkel ξ von 4° auf die Probe geschossen werden (vgl. Abb. 3.13 f)). Im Rahmen dieser Arbeit sind des Weiteren TEM-Proben aus mechanisch legiertem Pulver hergestellt worden. Dazu sind zunächst mittels einer Diamantdrahtsäge der Firma WELL GmbH aus einem Edelstahl Hohlzylinderrohr kleine Scheiben mit den gleichen Abmessungen ($D_{Probe}=3mm$, $h_{Probe}\sim 160\mu m-200\mu m$) herausgetrennt worden. Das Pulver ist dann zusammen mit einem speziellen Klebstoff inmitten des Lochs platziert worden. Die notwendige Ausdünnung erfolgt dann nicht über elektrochemisches Dünnen, sondern direkt unter Einsatz des PIPS. Dabei werden die Ar^+ Ionen unter zunächst steileren Winkeln ($\xi\sim 10^\circ$) auf die Probe geschossen, bis mittig ein Loch entsteht. Danach werden die Lochränder durch Verringerung des Einfallswinkels der Ar^+ Ionen ($10^\circ < \xi < 2^\circ$)

abgeflacht. Die Pulverpartikel innerhalb dieser Zone werden dabei hinreichend dünn für die TEM-Untersuchungen.

3.3.2 Licht- und Elektronenmikroskopie

Optische- und Rasterelektronenmikroskopie

Zunächst ist ein optisches Auflichtmikroskop der Firma Leica mit einer maximalen Vergrößerung von 1000 verwendet worden. Das Mikroskop besitzt eine Digitalkamera zur Bildaufnahme, die mit einem PC verbunden ist. Die Bildauswertung erfolgt mittels der Software a4i docu des Softwarepakets Aquinto der Firma Soft Imaging System.

Darüber hinaus ist ein Rasterelektronenmikroskop (REM) XL30 ESEM der Firma Phillips mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 30 kV bei Vergrößerungen von 30 bis 2000 verwendet worden. Mit beiden Mikroskopen ist hauptsächlich durch Übersichtsaufnahmen von polierten und angeätzten Schlifflinien der Einfluss der eingestellten Herstellungsparameter des Produktionsprozesses auf die Mikrostruktur der ferritischen ODS-Legierung analysiert worden.

Transmissionselektronenmikroskopie

Im Vordergrund dieser Arbeit stehen allerdings Untersuchungen mit zwei Transmissionselektronenmikroskopen, eines vom Typ CM 30 der Firma Phillips mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV, das andere vom Typ Tecnai-2F der Firma FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV, die die Einstellung 25000-100000 facher Vergrößerungen erlauben und somit eine ausführliche Strukturanalytik der produzierten ferritischen ODS-Legierung ermöglichen.

Den Kern bilden dabei einerseits Analysen zur Kornstruktur der ODS-Legierung mit Hilfe von Hellfeldaufnahmen (HF), die im TEM-Mode durchgeführt worden sind. Zahlreiche energiedispersive (EDX)-Analysen sind darüber hinaus zur Elementidentifikation im Rahmen von zweidimensionalen sogenannten Element Mappings, wie auch bei Linienscans über bestimmte Bereiche der TEM-Proben gefahren worden.

Darüber hinaus sind ebenfalls zahlreiche Aufnahmen mittels des sogenannten High Angle Annular Dark Field (HAADF) Detektors im STEM-Mode gemacht worden. Das Bild wird dabei im Vergleich zu den Hellfeld- bzw. Annular Dark Field (ADF) Detektoren nur aus stark gestreuten Elektronen erhalten (vgl. Abb. 3.14a). Diese Methode wird auch Z-Kontrast genannt, da der sich im TEM-Bild einstellende Kontrast von der Massenzahl Z des jeweiligen durchstrahlten Elements abhängig ist und die Darstellung von besonders schweren Elementen gegenüber leichten ermöglicht [61]. Detaillierte Untersuchungen hinsichtlich der Zusammensetzung der ODS-Partikel sind mittels EELS-Analysen zur Aufnahme von EELS-Spektren durchgeführt worden. Abbildung 3.14b) zeigt den Durchgang des Elektronenstrahls durch ein mag-

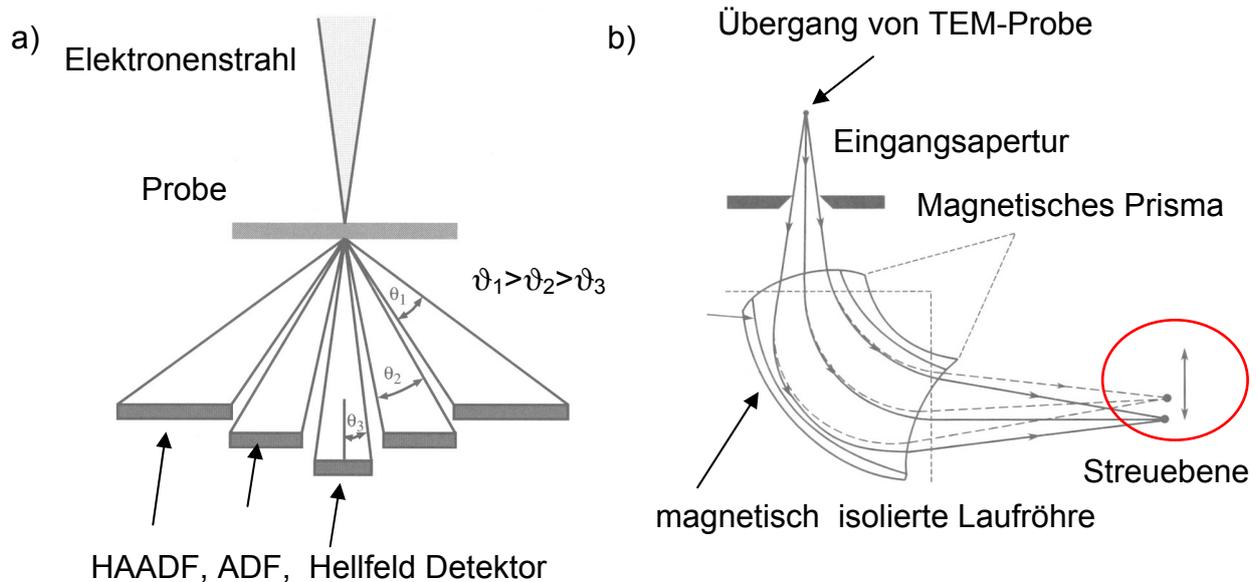


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der a) HAADF, ADF bzw. Hellfelddetektoranordnung im STEM, b) Ablenkung des Elektronenstrahls in einem magnetischen Prisma zur Erzeugung eines elementspezifischen Energieverlustspektrums im Rahmen von EELS-Untersuchungen [61,62]

netisches Prisma als Hauptbestandteil des EELS-Spektrometers [62]. Die Elektronen gelangen nachdem sie die Probe passiert haben über eine einstellbare Eingangsapertur zunächst in eine magnetisch isolierte Laufröhre, wo sie um Winkel $\leq 90^\circ$ abgelenkt werden. Dabei erfahren einige der Elektronen einen Energieverlust. Die Ablenkung dieser Elektronen (gestrichelte Linie) gegenüber den Elektronen ohne Energieverlust (durchgezogene Linie) ist umso stärker, je größer der Energieverlust ausfällt (vgl. Abb. 3.14).

Daraufhin wird in der Streuebene ein sog. Energieverlustspektrum generiert, das allgemein eine Verteilung an Elektronen in Abhängigkeit ihres jeweiligen Energieverlusts ΔE [eV] enthält, welches Rückschlüsse auf die Intensität I [arb. U.] eines bestimmten Elements in der untersuchten Probengegend erlaubt. Die Höhe des Energieverlusts der Elektronen ist für jedes Element spezifisch, wodurch eine genaue Elementidentifikation an der Probenposition ermöglicht wird [62]. Das Spektrum besteht dabei aus drei charakteristischen Segmenten, dem Nullverlustausschlag (Zero Loss Peak) (0eV), dem Niedrigenergieverlustbereich (Low Loss Region) (~ 50 eV), sowie dem Hochenergieverlustbereich (High Loss Region) (> 50 eV). Der Nullverlustausschlag ergibt sich dabei aus Elektronen, die keinerlei Energieverlust aufweisen, der Niedrigenergieverlustbereich enthält Elektronen, die Stossvorgänge mit schwächer gebundenen Elektronen der äußeren Schalen der Elementatome in der Probe durchgeführt haben, während der Hochenergieverlustbereich Stossvorgänge mit stärker gebundenen Elektronen der inneren Schalen der Elementatome widerspiegelt. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf Grund der spezifischen Verlustenergie der interessierenden Elemente auf dem Hochenergieverlustbereich.

3.4 Analytische Untersuchungen

3.4.1 Chemische Analyse der mechanisch legierten Pulver

Zur Bewertung der Kontamination der Stahlpulver mit verschiedenen Fremdelementen im Rahmen des mechanischen Legierens sind umfangreiche chemische Analysen vorgenommen worden. Ziel dieser Analysen ist weiterhin die Überprüfung, ob Korrelationen zwischen der Höhe an Kontamination mit einem bestimmten Fremdelement und den gewählten Mahlparametern existieren. Für die einzelnen Elemente sind dabei verschiedene Verfahren anzuwenden.

Zunächst ist der Kohlenstoff- und Schwefelanteil in den Pulvern über die sog. Infrarotabsorptionsspektrometrie mittels eines Analyseautomaten CSA 5003 der Firma Fischer-Rosemount bestimmt worden [63,64]. Dabei sind die Pulverproben im Hochfrequenzofen unter strömendem Sauerstoff verbrannt worden. Die Infrarotabsorption des daraufhin gebildeten Kohlendioxids bzw. Schwefeldioxids ist in einem entsprechenden Detektor gemessen worden. Für die Quantifizierung der Messsignale sind zertifizierte Referenzmaterialien benutzt worden.

Der Sauerstoff- und Stickstoffanteil in den Pulvern ist über das Trägergasverfahren gekoppelt mit Infrarotabsorption mit Hilfe des Analysegeräts TC 600 LECO gemessen worden [63,64]. Dazu sind die Pulverproben in einem Graphittiegel mit Hilfe des Hochfrequenzofens innerhalb eines Inertgasstroms auf über 2200°C erhitzt und aufgeschmolzen worden. Aus dem im Pulver vorliegenden Sauerstoff bildet sich Kohlenstoffmonoxid. Die Konzentration des Kohlenstoffmonoxids im Trägergas ist dann über Infrarotabsorption auf ähnliche Weise wie bei Kohlenstoff und Schwefel erhalten worden. Der Stickstoffgehalt ist über die Messung der Veränderung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases ermittelt worden [64].

Die Bestimmung des Gehalts von Metallverunreinigungen (Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Vanadium und Wolfram) im Pulver erfolgt nach Auflösen der Probe in einem Gemisch aus Salz-, Salpeter- und Flusssäure. Als Verfahren ist dann die optische Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OE) mittels des optischen Emissionsspektrometers OPITMA 4300DV Perkin Elmer eingesetzt worden [63,64]. Die Methode basiert auf der Eigenschaft der Elemente, aus einem induktiv gekoppelten Plasma Energie aufnehmen zu können. Unter Abgabe einer charakteristischen Strahlung fallen die Atome aus dem angeregten in den Grundzustand zurück, was letztlich sowohl die qualitative als auch die quantitative Analyse der Probe erlaubt.

Wasserstoff- bzw. Gasanalyse

Nach der Durchführung des mechanischen Legierens unter einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre ist es von Interesse festzustellen, ob Wasserstoff während des Mahlens in das Pulver eingebracht wird. Sollte tatsächlich Wasserstoff im Pulver verbleiben, ist es wichtig zu prüfen, bei welcher Temperatur bzw. Temperaturbereich

selbiger wieder entweicht. Die Kenntnis dessen ist für die weitere Temperaturführung bei den HIP-Zyklen relevant, um den Wasserstoff schon während der Herstellung wieder entfernen zu können. Damit soll die Bildung von Hydroxiden in der ferritischen ODS-Legierung vermieden und einer eventuellen späteren Wasserstoffversprödung vorgebeugt werden. Zur Untersuchung dieses Sachverhalts sind mehrere Analysen bezüglich des Wasserstoffgehalts sowie parallel einiger anderer Verbindungen (N_2 , CO_2 , H_2O) in den mechanisch legierten Pulvern durchgeführt worden.

Innerhalb eines Al_2O_3 Behälters einer Thermowaage vom Typ Netzsch STA-409 mit angekoppeltem Massenspektrometer Netzsch Aeolos sind jeweils 4g wasserstoffgemahlenes sowie zum Vergleich 4g argongemahlenes Pulver über ein spezielles Temperaturprogramm erhitzt worden: Von Raumtemperatur sind die Proben auf $1300^\circ C$ erhitzt, dort für 10 Minuten gehalten und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt worden. Die Versuchsdauer beträgt dabei 1h 26 min mit 780 Messzyklen im Falle des wasserstoffgemahlenen Pulvers und 800 Messzyklen im Falle des argongemahlenen Pulvers. Die während des Prozesses entweichenden Gase sind im Massenspektrometer unter Argon-Atmosphäre analysiert und der Massenverlust der Pulver ist bestimmt worden. Im Falle des Entweichens von Gasen sind dann die jeweiligen Temperaturen und der Zeitpunkt somit ebenfalls feststellbar.

In einem weiteren Verfahren ist der Wasserstoffgehalt zusätzlich durch Trägergasheißextraktion mittels eines LECO RH 404 Geräts in wiederum wasserstoffgemahlenem und zum Vergleich argongemahlenem Pulver bestimmt worden [63]. Dazu ist die Probe ähnlich wie bei der Sauerstoff-, Stickstoffanalyse in einen Graphittiegel gegeben und bei ca. $1600^\circ C$ erschmolzen worden. Der freigesetzte Wasserstoff wird dann auch über einen Inertgasstrom aus dem Ofen gespült und der Gehalt über Veränderungen der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases in einer Messzelle bestimmt.

3.4.2 Verwendete Verfahren zur Pulverpartikel-, Gefüge- und Oberflächen-Analyse

Pulverpartikelgröße

Um die nach dem mechanischen Legieren vorliegenden Pulverpartikelgrößenverteilungen zu bestimmen, sind Siebanalysen, speziell Trocken-Siebungen in Umgebungsluft durchgeführt worden [65]. Für die Analysen sind Einzeldrahtsiebe der Firma Fritsch GmbH (mit $d_{\text{Sieb}} = 200 \text{ mm}$ / $h_{\text{Sieb}} = 50 \text{ mm}$) mit den definierten Maschenweiten $M_{\text{Sieb}} = 20\mu\text{m}$, $45\mu\text{m}$, $75\mu\text{m}$, $106\mu\text{m}$, $150\mu\text{m}$, $180\mu\text{m}$, $212\mu\text{m}$ und $250\mu\text{m}$ zur Ermittlung möglichst weiter Größenbereiche eingesetzt worden. Die Analysen mit den Sieben gröberer Maschenweiten $150\mu\text{m} \leq M_{\text{Sieb}} \leq 250\mu\text{m}$ sind zur Beobachtung und Bewertung des Pulverschwunds bzw. der Pulverrückstände im jeweiligen Sieb von Hand durchgeführt worden. Die Untersuchungen mit Sieben kleinerer Maschenweite $20\mu\text{m} \leq M_{\text{Sieb}} \leq 106$ für die feineren Anteile des Pulvers sind dann mit Hilfe eines Siebsatzes innerhalb einer Vibrationssiebmaschine der Firma

Fritsch vorgenommen worden. Die Siebparameter Dauer und Vibrationsamplitude des Geräts sind experimentell zu $t_{\text{Sieb}} = 30$ Minuten und $A_{\text{Sieb}} = 0,4$ mm bestimmt und bei allen Durchgängen angewandt worden, da der Feingutanteil des Pulvers nach Ablauf der Zeit deutlich sichtbar aus den gröbereren Sieben verschwunden ist. Der prozentuale Anteil der einzelnen Pulverfraktionen ergibt sich aus dem Pulvergewicht in jedem Sieb bezogen auf die eingefüllte Gesamtpulvermenge. Zum Vergleich der sich ergebenden mittleren Partikelgröße einzelner Mahlungen ist der Partikeldurchmesser d_{50} bestimmt worden, der angibt, dass 50 % des Pulvers einen kleineren Durchmesser hat, als der angegebene Wert [66]. Dieser Kennwert ist graphisch durch Auftragung des prozentualen Partikeldurchgangs in Abhängigkeit der Siebmaschenweiten erhalten worden [66].

Röntgendiffraktometrie

Zur Analyse der Zusammensetzung der mechanisch legierten Pulver sind röntgendiffraktometrische Analysen mittels eines Röntgendiffraktometers D500 mit Cu-K α_1 Strahlung der Firma Siemens und angeschlossener Auswertesoftware DIFRAC plus EVA durchgeführt worden. Dazu wird eine Menge von ca. 5g der zu analysierenden Pulver zunächst auf einen Probenhalter gefüllt und dann drehbar in der Spektrometerkammer des Diffraktometers platziert. Die untersuchten Pulverpartikel bestehen dabei aus einer hinreichend großen Zahl an Atomen, die dreidimensional periodisch angeordnet das Kristallgitter bilden, wobei bestimmte Kristallgitterebenen $\{h,k,l\}$ parallel zur Partikeloberfläche liegen. Trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl auf diese Ebenen, so wird jener abgelenkt und es ergibt sich eine Spektrallinie mit einer bestimmten Intensität, insofern die Bragg-Bedingung (3.2) erfüllt ist [67, S.82].

$$n_B \cdot \lambda_w = 2d_G \sin \theta_B \quad (3.2)$$

mit: n_B : Ordnung der Reflexion, λ_w : Wellenlänge, d_G : Abstand der Gitterebenen, θ_B : Beugungswinkel

Die Pulverprobe ist im Bereich $10^\circ < \theta_B < 110^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ gedreht worden, um mit Hilfe eines Strahlungsdetektors die elementspezifische Intensitätsverteilung als Funktion von $2\theta_B$ zu bestimmen. Daraus lässt sich der Abstand der Gitterebenen ermitteln und über Referenzmessungen einem Element bzw. einer Verbindung zuordnen. In dieser Arbeit sind Ergebnisse aus den Intensitätsverteilungen mit Hilfe der Scherer-Gleichung (3.3) weiterverarbeitet worden, die eine Abschätzung der mittleren Korngröße in den Pulverpartikeln nach dem mechanischen Legieren erlaubt [67, S.99].

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda_W}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (3.3)$$

mit: t : mittlere Korngröße, λ_W : Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls,
 B : Halbwertsbreite (des Hauptlegierungselements), θ_B : Beugungswinkel

Die Halbwertsbreite B ist mit Hilfe der Software DIFFRAC Plus durch Ausmessen der Peakbreite nach Abzug des Untergrundspektrums der Messung erhalten worden, was für die hier durchgeführten Abschätzungen ausreicht. Eine Korrektur der Halbwertsbreite durch Subtraktion der sog. systemeigenen künstlichen Verbreiterung der Peaks hat hier nicht stattgefunden.

Oberflächenbeschaffenheit der Mahlkugeln

In einem weiteren Schritt sind in dieser Arbeit Mahlkugeln im Ausgangszustand und nach dem mechanischen Legieren hinsichtlich möglicher Veränderungen ihrer Oberflächenbeschaffenheit und -zusammensetzung mittels augerelektro-nenspektroskopischen Analysen untersucht worden. Dazu ist ein Auger Analysegerät der Marke PHI 680 Auger Nanoprobe für die Ermittlung von Auger Spektren zum Einsatz gekommen [64].

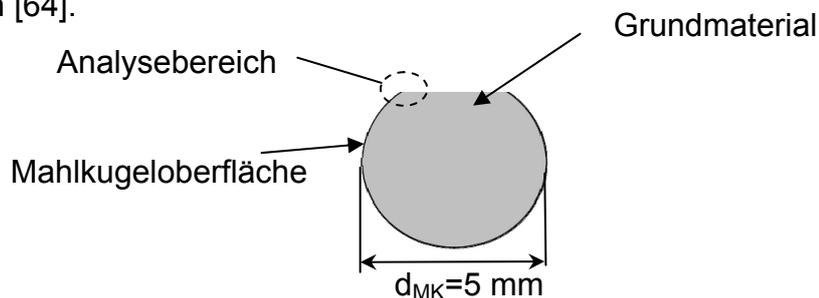


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung einer angeschliffenen Mahlkugel und Bereich der vorgenommenen Auger-Analysen

Zunächst sind die betrachteten Kugeln dafür angeschliffen, poliert und in Kunstharz eingebettet worden. Die Auger Spektren sind danach am äußersten Rand der angeschliffenen Oberfläche aufgenommen worden (vgl. Abb. 3.15).

Porosität

Für die Ermittlung von möglichen Restporositäten nach den HIP-Durchläufen sind lichtmikroskopische Aufnahmen mit der Vergrößerung (63x) der polierten metallographischen Schiffe aus oberen, mittleren und unteren HIP-Kapselteilen herangezogen worden (vgl. Abschnitt 3.3.1). Mittels der Software analYSIS ist dann ein Rahmen definiert worden, der den gesamten, auf Poren zu untersuchenden Bereich der Aufnahme des jeweiligen Schiffs erfasst. Nicht verdichtete Stellen

können innerhalb dieses Rahmens farblich visualisiert werden. Der prozentuale Flächenanteil dieser Stellen bezogen auf die Gesamtfläche des festgelegten Rahmens ergibt dann die Einzelporosität pro Aufnahme. Letztlich wird die Gesamtporosität als Mittelwert aus den ermittelten Einzelporositäten bestimmt.

Korngröße

Die Korngröße ist beim Ausgangsmaterial 13Cr-1W zunächst über das Linienschnittverfahren mit dem Programm a4i MatIA der Aquinto AG bestimmt worden und orientiert sich dabei an der aktualisierten Norm DIN EN ISO 643 [68]. Dazu sind lichtmikroskopische Aufnahmen der angeätzten Schlitze mit insgesamt 10 horizontalen Geraden durchzogen und die Schnittpunkte der Geraden mit den Korngrenzen manuell markiert worden. Entsprechend der Norm wird dann die mittlere Anzahl dieser Schnittpunkte berechnet. Der Kehrwert daraus ergibt die mittlere Länge des Linienschnittsegments. Über folgende in der Norm enthaltene Beziehung wird dann die ASTM-Korngröße bestimmt:

$$G(ASM) = -3,2877 - 6,6439 \cdot \log_{10} \bar{L} \quad (3.4)$$

mit: $G(ASM)$: ASTM Korngrößenkennzahl, \bar{L} : Mittlere Länge des Liniensegments

Diese kann wiederum in die Anzahl der Körner je Flächeneinheit (Quadratmillimeter) umgewandelt werden:

$$G(ASM) = -2,9542 + 3,3219 \cdot \log_{10} m \quad (3.5)$$

mit: $G(ASM)$: ASTM Korngrößenkennzahl, m : Anzahl Körner je Flächeneinheit

Der mittlere Korndurchmesser ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$$d_{LS} = \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (3.6)$$

mit: d_{LS} : mittlerer Korndurchmesser , m : Anzahl Körner je Flächeneinheit

Der mittlere Korndurchmesser ist im Rahmen dieser Arbeit als Durchschnittswert von jeweils fünf Einzelmessungen angegeben. Die Korngrößen der ferritischen ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ sind im Rahmen der transmissions-elektronenmikroskopischen Analysen visuell abgeschätzt worden, da das erläuterte Prinzip aufgrund der äußerst kleinen Korngröße bei 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ so nicht angewendet werden kann.

3.5 Bestimmung mechanischer Kennwerte

Vickershärte

Die Härte der ferritischen ODS-Legierung ist an den polierten Schliften nach dem Vickersverfahren ermittelt worden [69]. Dazu ist ein Härteprüfer der Firma Stiefelmayer genutzt worden. Der Eindringkörper hat die Form einer vierseitigen Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von $\alpha_0=136^\circ$. Zur Ermittlung der Vickershärten HV 30 sind die Schlifflinien bei Raumtemperatur mit einer Kraft von $F_{HV30}=294,3$ N bei einer Einwirkzeit von $t_{HV30}=10$ s belastet worden. Alle Werte sind als Mittelwerte aus mindestens sechs Einzelmessungen angegeben. Zusätzlich sind bei ausgewählten Proben noch Mikrohärtmessungen HV 0,05 mit dem Mikrohärtmesser MICRO DUROMAT 4000E der Firma Leica an einzelnen Gefügekörnern ebenfalls unter Raumtemperatur vorgenommen worden. Dazu sind die Körner mit einer Kraft von $F_{HV0,05}=0,5$ N bei einer Einwirkzeit $t_{HV0,05}=15$ s belastet worden. Auch hier sind die Härtewerte als Durchschnitt aus jeweils drei Einzelmessungen angegeben.

Festigkeits- und Duktilitätskennwerte

Die Zugversuche sind mittels einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick gefahren worden, welche eine Vakuumkammer besitzt, die zur Vermeidung von Oxidation bei Hochtemperaturversuchen auf Drücke von 10^{-5} Pa evakuiert werden kann. Die Kraftmessung erfolgt über eine Kraftmessdose, während die sich einstellende Längenänderung der Probe über einen Dehnungsaufnehmer mit keramischen Messspitzen erhalten wird, welcher von außen an die jeweilige Probe herangefahren werden kann. Beide Komponenten sind mit einem PC verbunden, welcher die Anlage und das Versuchsprogramm steuert. Aus der Kraft-/ Wegkurve sowie den zuvor eingegebenen Probenabmessungen werden die einzelnen Spannungen σ_{Zug} und Dehnungen ε_{Zug} bei den Zugversuchen mittels folgender Beziehungen berechnet:

$$\sigma_{Zug} = \frac{4 \cdot F_{Zug}}{\pi \cdot d_A^2} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_{Zug} = \frac{\Delta L}{L_A} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

mit: F_{Zug} : Kraft beim Zugversuch, d_A : Zugprobendurchmesser am Anfang, L_A : Zugprobenmesslänge am Anfang, ΔL : Zugprobenlängenänderung

Die Elastizitätsmoduln E werden über Definition einer Ausgleichsgeraden durch folgende Gleichung bestimmt:

$$E = \frac{4 \cdot (X_o - X_u) \cdot L_A}{\pi \cdot d_A^2 \cdot (L_o - L_u)} \quad (3.9)$$

mit: X_u : unterer Punkt der Ausgleichsgerade, X_o : oberer Punkt der Ausgleichsgerade, L_u : Verlängerung von X_u , L_o : Verlängerung von X_o , L_A : Zugprobenmesslänge am Anfang, d_A : Zugprobendurchmesser am Anfang

In der Regel liegen X_u und X_o dabei in einem Bereich von 40-200 MPa. Nachfolgend werden dann die Kennwerte R_m , $R_{p0,2}$, A_g , A_t entsprechend bestimmt bzw. aus den Zugversuchsdiagrammen abgelesen. Im Rahmen dieser Arbeit sind zahlreiche Zugversuche bei den Versuchstemperaturen $T_{\text{Test}} = 20^\circ\text{C}$, 200°C , 400°C , 600°C und 700°C durchgeführt worden.

Ermüdungsbeständigkeit

Zur Bestimmung der Wechselfestigkeit sind niederzyklische Ermüdungsversuche (LCF-Versuche) auf der gleichen Maschine wie die Zugversuche ebenfalls unter Vakuum ($<10^{-2}$ Pa) und bei $T_{\text{Test}}=550^\circ\text{C}$ gefahren worden. Sämtliche Versuche sind dabei unter reiner Wechsellast und konstanter Gesamtdehnungsschwingbreite durchgeführt worden. Eine eventuelle zyklische Werkstoffver- bzw. entfestigung wird somit aus sich ändernden Maximalspannungen bzw. variierenden plastischen Dehnungsanteilen ersichtlich [43, S. 205].

Analog zu den Zugversuchen wird die Kraft mittels einer Kraftmessdose und die sich einstellende totale Dehnung über einen Dehnungsaufnehmer kontinuierlich registriert und an einen Computer zur Auswertung weitergegeben.

Kerbschlagzähigkeit

Die Kerbschlagarbeit A_K ist mittels eines instrumentierten Kerbschlagbiegeversuchs ermittelt worden. Bei jedem Versuch wird ein Kraft-Durchbiegungsverlauf durch einen Transientenrecorder aufgezeichnet und an einen PC gesendet, welcher die Anlage steuert. Die Messung der Kraftkurve beim Schlag auf die Probe erfolgt über Dehnungsmessstreifen auf der Hammerfinne des Pendelhammers. Die Messung in direkter Probennähe ist dabei frei von Reibungseinflüssen. Die Kerbschlagarbeit A_K bei Höchstkraft wird über die Integration der Kraft- Durchbiegungskurve erhalten.

$$A_K = \int_{s_0}^{s_m} F_K ds \quad (3.10)$$

mit: F_K : Kraft, s_0 : Durchbiegung am Anfang, s_m : Durchbiegung bei Höchstkraft

Im Rahmen dieser Arbeit sind Kerbschlagbiegeversuche bei $T_{\text{Test}} = -100^{\circ}\text{C}$, 20°C , 100°C , 200°C , 300°C , 400°C und 500°C durchgeführt worden. Die Sprödbrechübergangstemperatur $T_{\text{Ü}}$ als weiterem Kennwert wird danach aus den Kerbschlagzähigkeits- Prüftemperaturdiagrammen abgelesen.

Zeitstandfestigkeit

Die Zeitstandsversuche sind in Einproben-Prüfständen unter Vakuum gefahren worden. Die Belastung erfolgt dabei mittels Gewichten über einen Hebelarm (1:15). Als Heizquelle dient ein Heizofen mit drei separat regelbaren Heizzonen, womit die Temperatur über die Probenlänge konstant gehalten werden kann. Die Kontrolle der Versuchstemperatur erfolgt über drei PtRh-Pt- Thermoelmente, die über die Probenlänge verteilt sind. Die Probendehnung (Kriechverlauf) wird über zwei induktive Wegaufnehmer (Extensometer) erfasst. Zu jedem Extensometerpaar gehört ein Dehnungs-Zeit Schreiber, welcher den Kriechverlauf kontinuierlich bis zum Probenbruch aufzeichnet. Mittels einer Digitalisierungseinrichtung wird der erhaltene Kriechverlauf für die weitere Datenverarbeitung gespeichert.

Im Rahmen dieser Arbeit sind insgesamt achtzehn Kriechversuche bei $T_{\text{Test}} = 650^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{Test}} = 750^{\circ}\text{C}$ sowie bei verschiedenen Spannungen σ_{Kriech} gefahren worden. Die Ergebnisse der Kriechversuche werden unter anderem in Zeitstandshauptkurven, den sogenannten Larson-Miller Diagrammen mit dem Larson-Miller Gesetz $P = (c + \log t) \cdot T$ angegeben, bei dem die Versuchszeit t mit einem Festwert c verknüpft ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden dafür Werte von 30 sowie 25 eingesetzt. Mit Hilfe dieser Beziehung können z.B. höhere Versuchstemperaturen eingestellt werden, was in der Regel zur kürzeren Standzeiten führt. Daraus lassen sich dann aber Standzeiten bei niedrigeren Temperaturen ableiten. Darüber hinaus lassen sich die Larson-Miller Kurven von verschiedenen Werkstoffen in ein Diagramm einzeichnen, was den Vergleich der Werkstoffe erleichtert. Die Herleitung dieser Larson-Miller Beziehung ist hier angegeben [43, S. 174-178].

Bruchzähigkeit

Zur Bestimmung der Bruchzähigkeit sind Dreipunktbiegeversuche mit miniaturisierten Dreipunktbiegeproben (SEB-Proben) durchgeführt worden [70, S.1119 ff., S. ,71, S.434 ff.]. Dafür ist ein servohydraulisches MTS (Material Testing) System der Firma MTS Corporation Technologies zum Einsatz gekommen. Durch Einbezug eines Behälters für die Aufnahme flüssigen Stickstoffs in den Anlagen- bzw. Versuchsaufbau, sind auch Versuche bei tieferen Temperaturen durchführbar gewesen. Vor Testbeginn sind an den Kerben der einzelnen Dreipunktbiegeproben Ermüdungsrisse eingebracht worden, um bei allen Proben gleiche Ausgangstestbedingungen einzustellen. Dies ist über eine Druckschwellbeanspruchung nach 50000 bis 70000 Lastzyklen mit einer Frequenz von 10-20 Hertz erreicht worden, wobei der Ermüdungsrisssfortschritt auf beiden Probenseiten im Wesentlichen

gleichmäßig erfolgt ist. Die Prozedur endet, sobald das Verhältnis aus Ermüdungsanrisslänge und Probenbreite (a_0/W_{DBP}) 0,5 beträgt.

Im Anschluss sind alle Proben im Belastungsfall Mode 1 (Rissöffnung) bei gleichzeitiger Aufnahme der einzelnen Kraft- und Verschiebungskurven bis zum Bruch belastet worden.

Gemäß ASTM E 1921-97 kann die Bruchzähigkeit experimentell über den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Jc} auf Basis der Kraft- und Verschiebungskurven ermittelt werden, der sich im vorliegenden Fall auf das J-Integral stützt [70, S.1127]. Die Anwendung dieses Ansatzes erlaubt im Gegensatz zur klassischen Verfahrensweise den Einsatz miniaturisierter Dreipunktbiegeproben.

$$K_{Jc} = \sqrt{J_c E} \quad (3.11)$$

mit: J_c : kritisches J-Integral bei Probenbruch, E : Elastizitätsmodul

J_c wird als kritisches J-Integral bezeichnet und gibt an, ab wann Rissausbreitung einsetzt. Es besteht aus einem elastischen und elastisch-plastischen Teil :

$$J_c = J_e + J_p \quad (3.12)$$

mit: J_e : elastischer Anteil des J-Integrals, J_p : elastisch-plastischer Anteil des J-Integrals

Für die Teilkomponenten J_e und J_p gilt weiterhin:

$$J_e = \frac{K_e^2}{E} \quad (3.13)$$

$$J_p = \frac{\eta \cdot A_p}{B_{DBP} \cdot b_0} \quad (3.14)$$

mit: K_e : Spannungsintensitätsfaktor für linear elastisches Materialverhalten, E : Elastizitätsmodul, η : Konstante (dimensionslos), A_p : plastischer Flächenanteil, B_{DBP} : Probendicke der Dreipunktbiegeprobe, b_0 : verbleibende Probensteglänge

Für η ist ein Wert von 1,9 zu wählen [70, S.1127]. Der Spannungsintensitätsfaktor für linear elastisches Materialverhalten K_e ergibt sich aus der Beziehung (3.15), wobei F_{max} ist diejenige Maximallast darstellt, die sich unmittelbar vor Eintritt ungleichmäßiger Rissfortführung („pop-in“) während des Dreipunktbiegeversuchs einstellt:

$$K_e = \frac{F_{\max}}{B_{DBP} \sqrt{W_{DBP}}} f\left(\frac{a}{W_{DBP}}\right) \quad (3.15)$$

mit: F_{\max} : Maximalkraft vor „pop-in“, W_{DBP} : Probenhöhe, $f\left(\frac{a}{W_{DBP}}\right)$: dimensionsloser Geometriefaktor abhängig von Probenform, a : Risslänge

Die Risslänge a ist lichtmikroskopisch über Analyse der Probenbruchflächen in vier Einzelmessungen bestimmt worden. Der Mittelwert daraus ist dann für den Ausdruck $f\left(\frac{a}{W_{DBP}}\right)$ benutzt worden (vgl. Anhang A 4). Der plastische Flächenanteil A_p , welcher sich unterhalb der jeweiligen Kraft-Verschiebungskurve einstellt, kann mittels folgender Beziehung berechnet werden:

$$A_p = A - A_e = A - \frac{1}{2} C_0 F_{\max}^2 \quad (3.16)$$

mit: A : Gesamtfläche unter jeweiliger Kraft-Verschiebungskurve, A_e : elastischer Flächenanteil, C_0 : Reziprokwert der Steigung im elastischen Bereich, F_{\max} : Maximallast vor „pop-in“

Mittels der gezeigten Beziehungen (3.11 -3.16) kann der kritische Spannungsintensitätsfaktor für jeden einzelnen Versuch basierend auf experimentellen Daten aus Dreipunktbiegeversuchen bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sind zahlreiche Dreipunktbiegeversuche bei $T_{\text{Test}} = 20^\circ\text{C}, 0^\circ\text{C}, -25^\circ\text{C}, -50^\circ\text{C}, -75^\circ\text{C}, -100^\circ\text{C}, -150^\circ\text{C}$ mit Dreipunktbiegeproben aus zwei gewalzten ferritischen ODS-Stahlplatten (vgl. Abschnitt 3.2.3) in einer charakteristischen Orientierung (LT) gefahren worden (vgl. Abb. A.1). Die Produktionsparameter der beiden Platten unterscheiden sich dabei nur in der Wahl der Prozessatmosphäre beim mechanischen Legieren: das Pulver der einen Platte ist in Argon, das der anderen in Wasserstoff gemahlen worden.

Die Geometrien und Orientierungen sämtlicher im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zug-, Ermüdungs-, Kerbschlag-, Kriech- sowie Dreipunktbiegeproben in der verdichteten Kapsel nach dem HIP-Zyklus, sowie in der flachgewalzten Kapsel (vgl. Abb. 3.11) nach dem Warmumformen sind den Anhängen A1-A3 zu entnehmen.

4 Versuchsergebnisse

4.1 Strukturanalytik der ferritischen ODS-Legierung in Abhängigkeit der gewählten Herstellungsparameter

4.1.1 Mechanisch legierte Pulver und Mahlmedien

Partikelmorphologie und -größe

Im ersten Schritt sind die verwendeten Pulver hinsichtlich Veränderungen ihrer Morphologie mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht worden. Abbildung 4.1a) enthält zum Vergleich das Ausgangspulver 13Cr-1W bzw. die Zusatzpulver Y_2O_3 und TiH_2 (vgl. Abb. 4.1 b), c)) zur Formierung der ODS-Partikel.

Die Form des 13Cr-1W Pulvers ist zu Anfang sphärisch. Es besitzt laut Herstellerangabe eine mittlere Korngröße von $d_{50}=46,8\mu m$. Das Y_2O_3 sowie das TiH_2 Pulver bestehen im Vergleich dazu aus wesentlich feineren, flockigen Teilchen, die leicht größere Agglomerate bilden. Ihre Partikelgrößen sind jeweils zu $1\mu m$ (Y_2O_3) bzw. zu $1-10\mu m$ (TiH_2) bestimmt worden.

Abbildung 4.2a)-l) zeigt die Morphologie der mechanischen legierten Pulver in Abhängigkeit der Mahlparameter. Die Nummern in der Bildunterschrift beziehen sich dabei auf die Tabelle 3.4, wobei der jeweils variierte Herstellungsparameter mit aufgeführt ist. Der Parametersatz *No.1)**, also Mahl-, HIP- und Wärmebehandlungsparameter (vgl. Tab. 3.4) wird hiermit als Referenzparametersatz definiert, so dass im folgenden nur noch die Vergleiche zu diesem geänderten Parameter angegeben werden. Man sieht deutlich, dass aus dem kugelförmigen 13Cr-1W Startpulver zusammen mit den Dispersionspulvern bei allen eingestellten Mahlparametersätzen unregelmäßige, „asteroidförmige“ Partikel in verschiedenen Größenbereichen entstehen. Die Partikeloberflächen bzw. -ränder sind als Folge der in Kap. 3.2.1 beschriebenen Energieeinwirkung beim mechanischen Legieren stark zerklüftet und scharfkantig im Gegensatz zu den glatten Oberflächen des Ausgangspulvers. Visuell unterscheiden sich die Partikel der einzelnen Mahlungen untereinander nicht stark. In Abbildung 4.3 ist weiterhin der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} in Abhängigkeit der Herstellungsparameter beim mechanischen Legieren gezeigt, wobei sich die Nummern im Diagramm wiederum auf die gefahrenen Parametersätze in Tabelle 3.4 beziehen.

Es ist zunächst im Vergleich zum Ausgangszustand ($d_{50}=46,8\mu m$) eine relativ starke Zunahme der mittleren Partikelgröße des legierten Pulvers bei $n_m=1200\text{ min}^{-1}$ / 800 min^{-1} nach 4 Stunden Mahldauer auf einen Wert von $130\mu m$ feststellbar (vgl. Abb. 4.3). Bei weiterer Erhöhung der Mahldauer unter selbigem Drehzahlintervall tritt hingegen eine starke Abnahme der mittleren Partikelgröße auf, zunächst $108\mu m$ bei $t_m=7\text{h}$, bis hin auf $76\mu m$ nach zehn Stunden Mahldauer. Bei noch weiterer Steigerung

der Prozessdauer bleibt die Partikelgröße bei $t_m=14h$ ($74\mu m$), $t_m=21h$ ($76\mu m$) und $t_m=28h$ ($70\mu m$) relativ konstant (vgl. Abb. 4.3). Das mechanische Legieren ist ein kontinuierlicher Prozess von Kaltverschweißungs- und Bruchvorgängen, die die Partikelgrößen jeweils erhöhen bzw. erniedrigen [55, S. 87, 56, S. 16 ff., 58, S. 80 ff.].

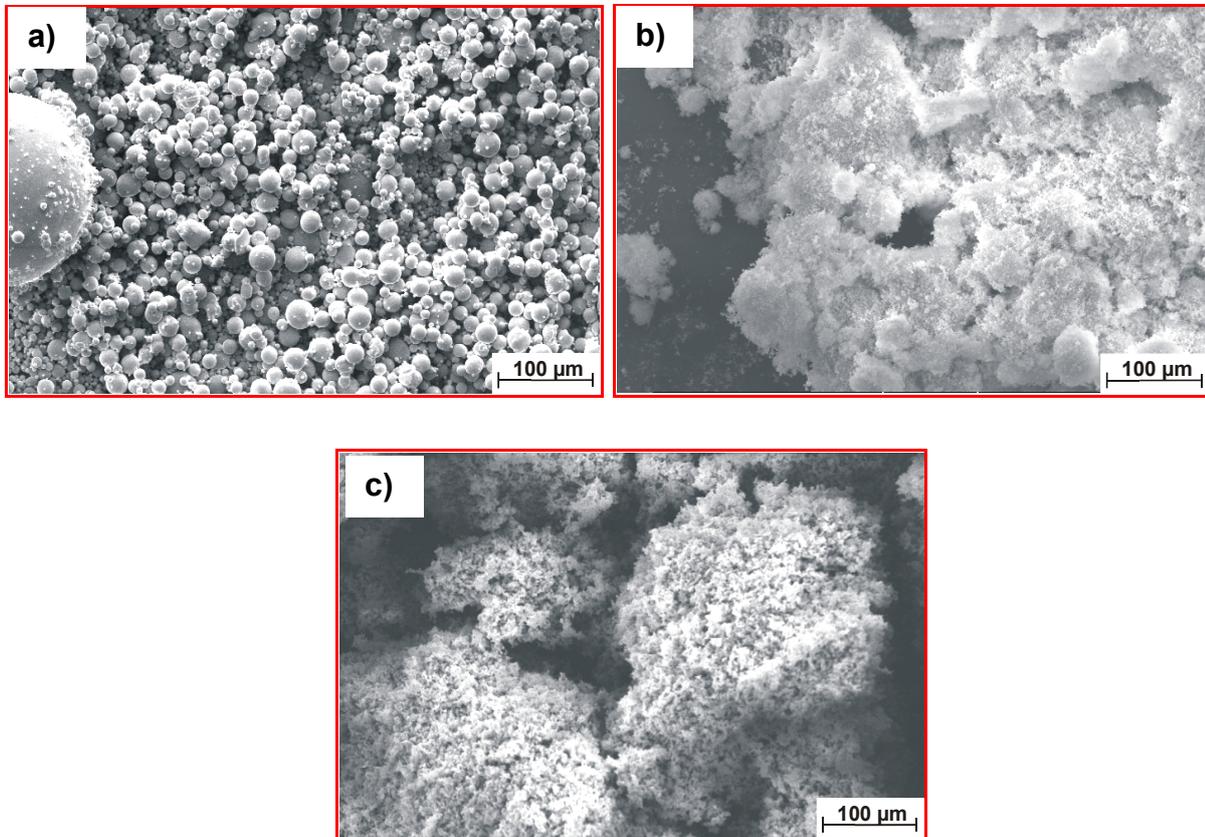
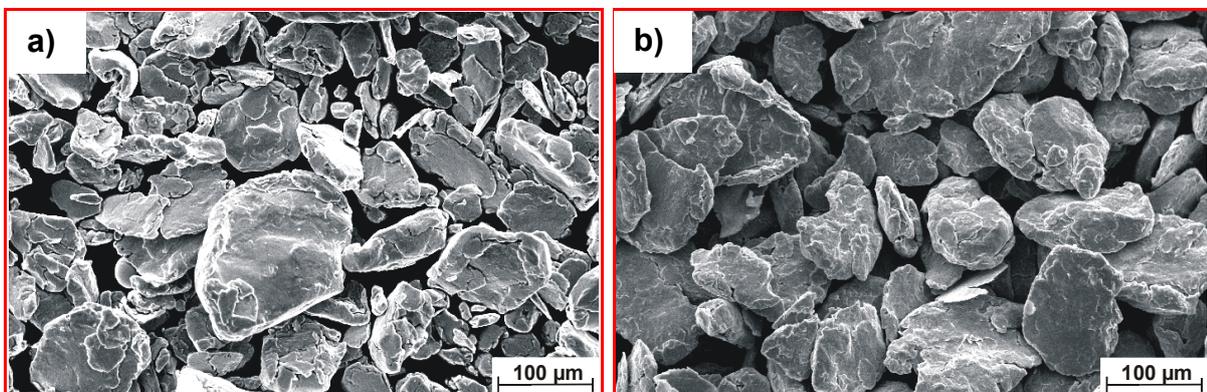
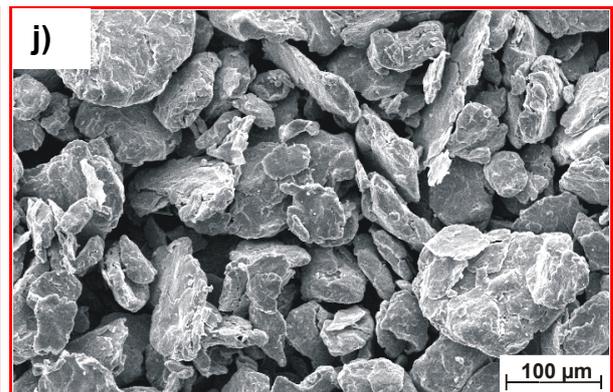
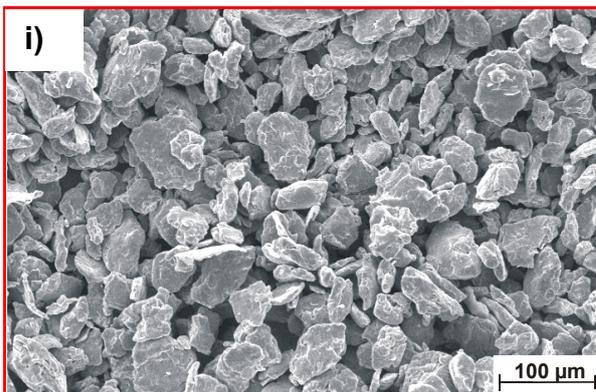
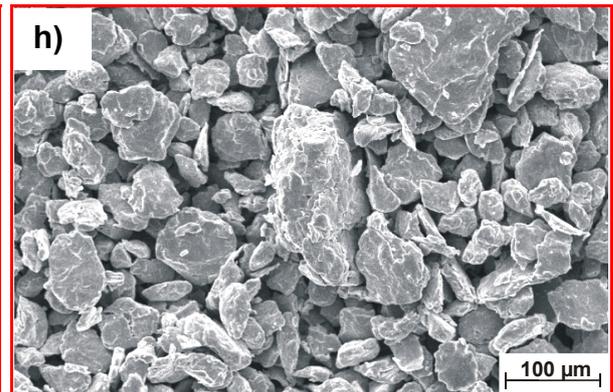
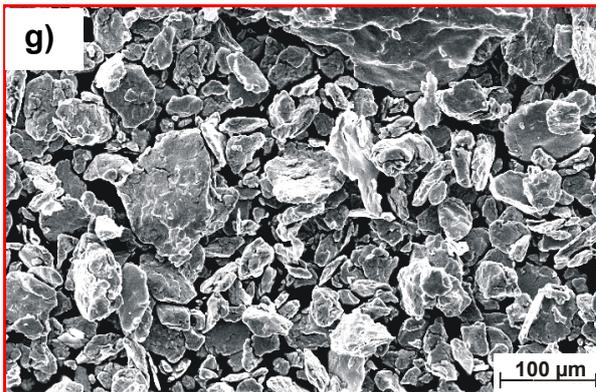
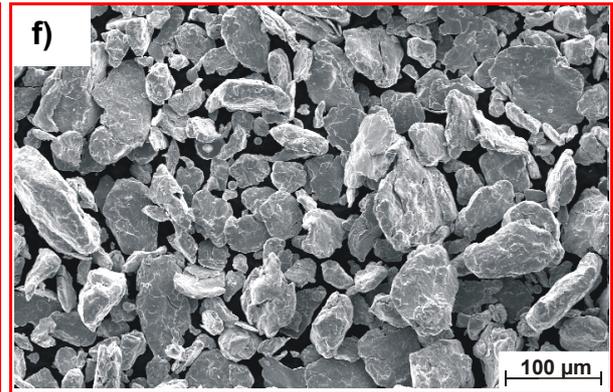
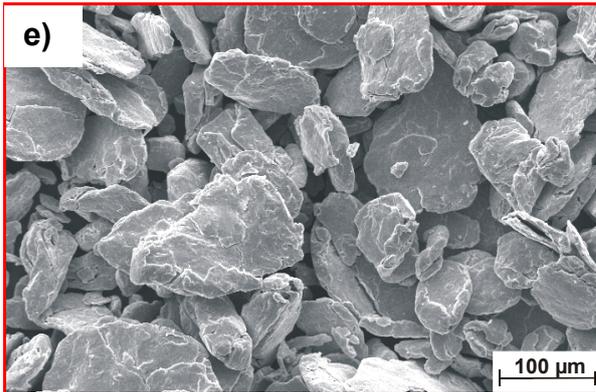
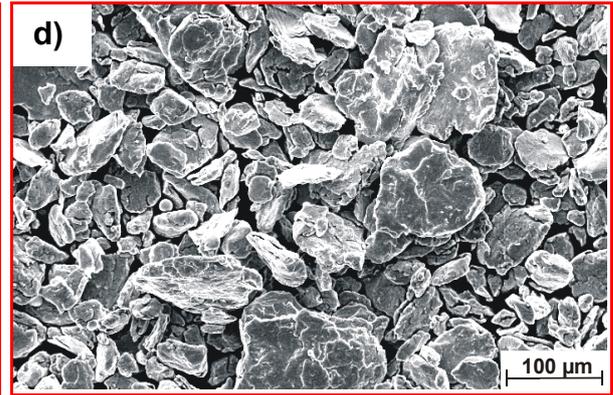
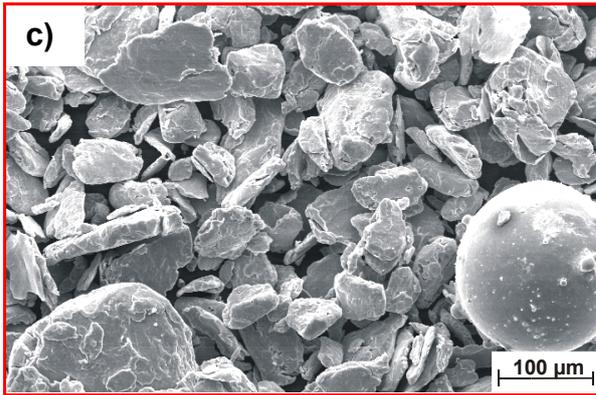


Abbildung 4.1: Morphologie der verwendeten Ausgangspulver a) 13Cr-1W, b) Y_2O_3 , c) TiH_2





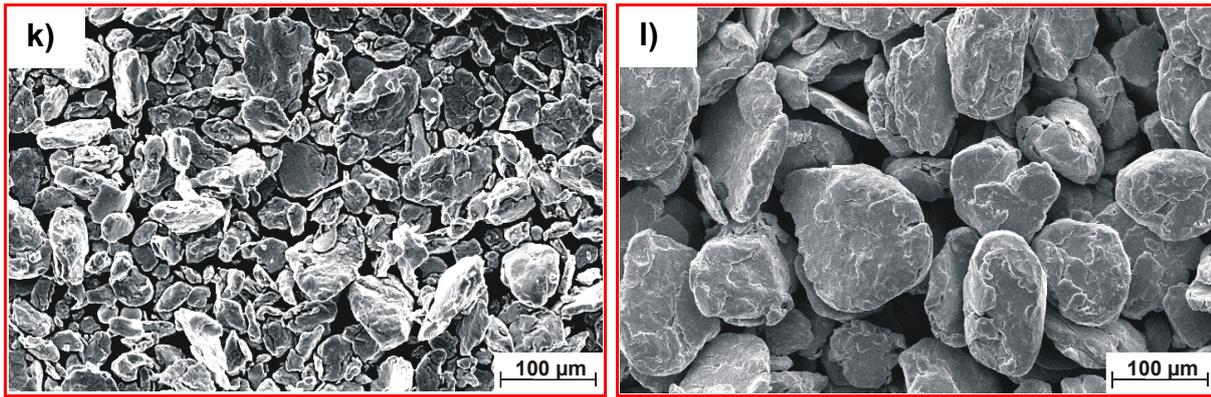


Abbildung 4.2 a)-l): Morphologie der mechanisch legierten Pulver $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3 - 0,3\text{TiH}_2$ und $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit der Mahlparameter (vgl. Tabelle 3.4): a) No.1, b) No.2 - $n_m=500 / 300\text{min}^{-1}$, c) No.3 - $t_m=7\text{h}$, d) No.4 - $t_m=10\text{h}$, e) No. 5 - $t_m=10\text{h}$, $K/P=5:1$, f) No.6 - $t_m=14\text{h}$, g) No. 7 - $t_m=14\text{h}$, $n_m=1600 / 800\text{min}^{-1}$, h) No.8 - $t_m=21\text{h}$, i) No.9 - $t_m=21\text{h}$, Prozessgas H_2 , j). No.10 - $t_m=21\text{h}$, Komposition, k) No.11 - $t_m=28\text{h}$, l) No.14 - $t_m=49\text{h}$, $n_m=500 / 300\text{min}^{-1}$

Der Grund für die Zunahme der Partikelgröße zu Beginn des Mahlprozesses besteht darin, dass die verglichen mit den Mahlkugeln weichen Metallpartikel beim Zusammenstoß zweier Mahlkugeln zunächst abgeflacht werden und kaltverschweißte Agglomerate bilden. Ab einer bestimmten Größe dieser Teilchen können die entstandenen Kaltverschweißungsverbindungen den Energieein- bzw. Übertrag aus Attritorrotor und Mahlkugeln nicht mehr kompensieren, was zum Bruch des Agglomerats führt, weswegen die d_{50} -Kurve mit zunehmender Mahldauer absinkt. Nach einer bestimmten Zeit, die für jeden eingesetzten Mühlentyp bzw. Werkstoff variabel ist, ergibt sich dann ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Prozessen, ab dem sich die Partikelgröße nicht mehr wesentlich verändert und sich folglich ein Sättigungswert einstellt. Dieses Verhalten tritt im vorliegenden Fall bei $t_m > 10\text{h}$ und $n_m = 1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$ auf und ist somit auch für die vorliegende ferritische ODS-Legierung in Zusammenhang mit der verwendeten Kugelmühle nachgewiesen worden.

Es fällt zudem auf, dass bei der vergleichsweise kürzeren Mahldauer von 7h (vgl. Abb. 4.2c) ein sphärischer Partikel den Mahlprozess relativ unverformt und damit unlegiert durchlaufen hat. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich ein Aufenthalt des Partikels in Mahlbehälterwandnähe, an welcher dieser den eingebrachten Kräften weniger stark ausgesetzt ist. Bei höheren Mahldauern sind hingegen solche unlegierten Partikel nicht mehr aufgetreten. Bei längerer Mahldauer ändert ein Pulverpartikel seine Position im Mahlbehälter statistisch viel öfters und gelangt somit deutlich häufiger zwischen Rotor und Mahlkugeln, was die Wahrscheinlichkeit für einen Legierungsvorgang entsprechend erhöht.

Ausgehend von diesen Mahlungen sind weitere Variationen der Herstellungsparameter zur Untersuchung des Einflusses auf die Partikelmorphologie und -größe durch-

geführt worden. Eine Verringerung des Pulver-Kugelverhältnisses von zunächst 10:1 auf 5:1 führt bei sonst gleichen Parametern zu einer Pulververgrößerung (vgl. Abb. 4.2e)). Durch die reduzierte Kugelmenge werden die Möglichkeiten zur Energieweiterleitung und damit das Auftreten von Legierungsvorgängen generell verringert, was eine deutliche Erhöhung der Mahldauer zur Erzielung eines gleichen Endergebnisses wie bei einem K/P von 10:1 nötig werden ließe, oder die Qualität des Gesamtprozesses insgesamt negativ beeinflussen könnte, weshalb keine weiteren Versuche mit dieser Konfiguration gefahren worden sind. Bei einer Erhöhung der Drehzahl von 1200 min^{-1} auf 1600 min^{-1} bei $t_m=14 \text{ h}$ (vgl. Abb. 4.2 f)) wird eine weitere Pulververfeinerung erreicht. Zwar ergeben sich durch den erhöhten Energieeintrag mehr Legierungsereignisse, nachteilig dabei ist allerdings, dass sich die Mahlkugeln

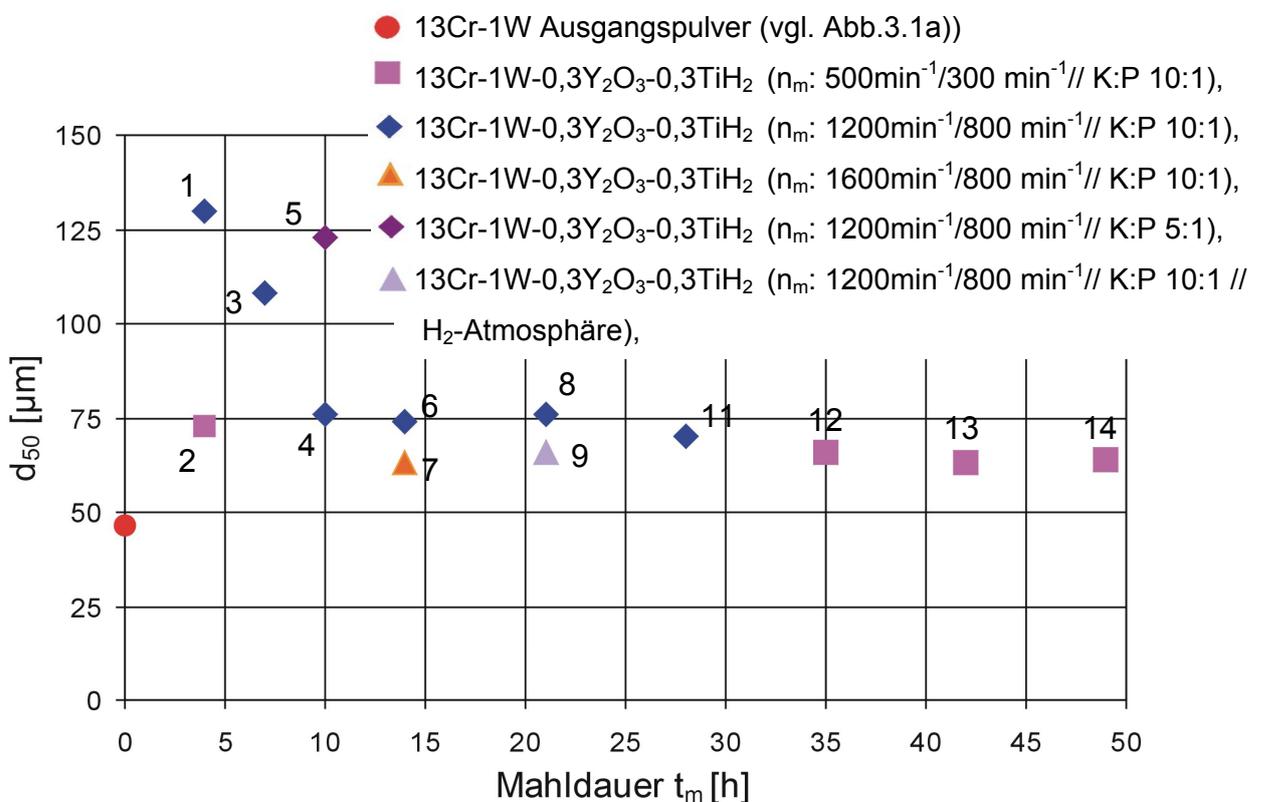


Abbildung 4.3: Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser d_{50} des Ausgangspulvers 13Cr-1W und der gemahlene Pulver 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern beim mechanischen Legieren t_m , n_m , K/P und Prozessgas ermittelt durch Siebanalyse

und der Attritorrotor bei gesteigerten Drehzahlen deutlich stärker abnutzen. Dies wiederum führt im Umkehrschluss zu einer erhöhten Kontamination des Pulvers mit Fremdelementen, worauf etwas später noch im Detail eingegangen wird. Daher ist von Drehzahlen größer 1200 min^{-1} abgesehen worden.

Eine Reduktion des Drehzahlintervalls auf $500 \text{ min}^{-1}/300 \text{ min}^{-1}$ führt bei einer Mahldauer von 4h im Vergleich zu $1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$ nicht zu einer starken Pulververgrößerung (vgl. Abb. 4.3)), was sich aus dem kleineren Gesamtenergieeintrag und

der daraus resultierenden kleineren Kaltverschweißungsrate ergibt. Der d_{50} -Wert beträgt $73\ \mu\text{m}$ (im Vergleich zu vormals $130\ \mu\text{m}$). Die mittlere Partikelgröße sinkt bei den gesteigerten Mahldauern $t_m=35\text{h}$, $t_m=42\text{h}$ und $t_m=49\text{h}$ nur wenig auf jeweils $66\ \mu\text{m}$, $64\ \mu\text{m}$ und $63\ \mu\text{m}$ ab. Somit hat die Wahl der Drehzahl einen erkennbaren Einfluss auf die Entwicklung der mittleren Partikelgröße. Im Anhang A 5 sind noch die d_{10} bzw. d_{90} Größenwerte der ODS-Legierung in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern zum Vergleich angegeben. Die mittlere Partikelgröße für eine Mahlung mit Wasserstoff als Prozessgas liegt bei sonst gleichen Parametern mit $66\ \mu\text{m}$ um $10\ \mu\text{m}$ unter dem d_{50} Wert der Mahlung mit Argon ($76\ \mu\text{m}$). Dieser Unterschied kann aber auch an statistischen Schwankungen liegen und ist nicht zwangsläufig auf das Prozessgas zurückzuführen, was Oksiuta et al. ebenfalls berichtet [72].

Iwata et al. hat ebenfalls die Morphologien bzw. die sich einstellende mittlere Partikelgröße von hochchromhaltigen Pulvern der Zusammensetzung $16\text{Cr}-4\text{Al}-0,3\text{Ti}-1,8\text{W}-0,35\text{Y}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Mahldauer untersucht [73]. Im Unterschied zur vorliegenden Legierung besitzt der japanische Werkstoff höhere Cr, Al und W Gehalte, was dem Wunsch nach einer gesteigerten Korrosionsbeständigkeit und hoher Festigkeit Rechnung tragen soll, die in der Umgebung von superkritischem Druckwasser in entsprechenden Kernreaktoren gefordert ist. Allerdings wird das mechanische Legieren zum einen nicht wie hier mit vorlegierten Pulvern (z.B. Fe-13Cr-1W), sondern mit elementaren Pulvern, die einzeln vor dem Mahldurchgang in der entsprechenden Zusammensetzung vorgemischt werden, durchgeführt. Zudem erfolgt das mechanische Legieren nicht mit einem Attritor, sondern mittels einer Planetenkugelmühle [73]. Die mittlere Ausgangspartikelgröße der Pulvermischung ist mit ca. $9\ \mu\text{m}$ deutlich kleiner als im vorliegenden Fall mit $46,8\ \mu\text{m}$. Bei konsequenter Erhöhung der Mahldauer detektiert Iwata et al. zunächst einen Anstieg der mittleren Partikelgröße, was sich auch bei der vorliegenden Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ bei Einstellung der Drehzahlen $1200\ \text{min}^{-1} / 800\ \text{min}^{-1}$ ergibt. Danach sinkt bei Iwata et al. allerdings die mittlere Partikelgröße auf einen minimalen Wert von ca. $5,9\ \mu\text{m}$ bei einer zwölfstündigen Mahldauer, um dann bei weiter gesteigerter Mahldauer deutlich auf $14\ \mu\text{m}$ (48h) zuzunehmen. Dieses Verhaltensmuster unterscheidet sich daher von (dem z.T. vorlegierten) $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$, bei welchem die Partikelgröße mit zunehmendem t_m ($>10\text{h}$) in der Sättigung verbleibt (vgl. Abb.4.3). Iwata et al. führt dieses Phänomen auf die hohe Duktilität von elementarem Eisenpulver zurück, welche eine konsequente Reduktion der Partikelgröße während des mechanischen Legierens erschwert [73]. Eine solche Duktilität kann bei dem hier verwendeten Ausgangsmaterial Fe-13Cr-1W so nicht ausgemacht werden. Man sieht daher deutlich, dass die Wahl der Ausgangsbedingungen, welche vor dem mechanischen Legieren als erstem Produktionsschritt für ODS-Werkstoffe eingestellt werden, bereits zu recht unterschiedlichen Endergebnissen führen können.

Einfluss ausgewählter Herstellungsparameter auf das Gefüge der Pulverpartikel

Abbildung 4.4 zeigt die gemessenen Intensitätsverteilungen des Ausgangspulvers und einiger mechanisch legierter Pulver der vorliegenden ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ in Abhängigkeit des Beugungswinkels sowie der Mahldauer. Diese röntgendiffraktometrischen Untersuchungen erlauben generelle Aussagen über die Pulverzusammensetzungen, da die Analysen an einer hinreichend großen Zahl von Partikeln gemacht worden sind. Alle gezeigten Spektren stammen aus Pulvern, die mit dem Drehzahlintervall $n_m=1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$ bzw. $K/P=10:1$ hergestellt worden sind. Die drei Reflexionen des Hauptlegierungselements Eisen sind zu erkennen, wobei der $\text{Fe}_{(110)}$ Reflex am stärksten ausgeprägt ist. Unter das ungemahlene 13Cr-1W Ausgangspulver sind auch jeweils 0,3 Gew.-% Yttriumoxid und Titanhydrid von Hand gemischt worden. Jedoch können für diese Pulverzusätze

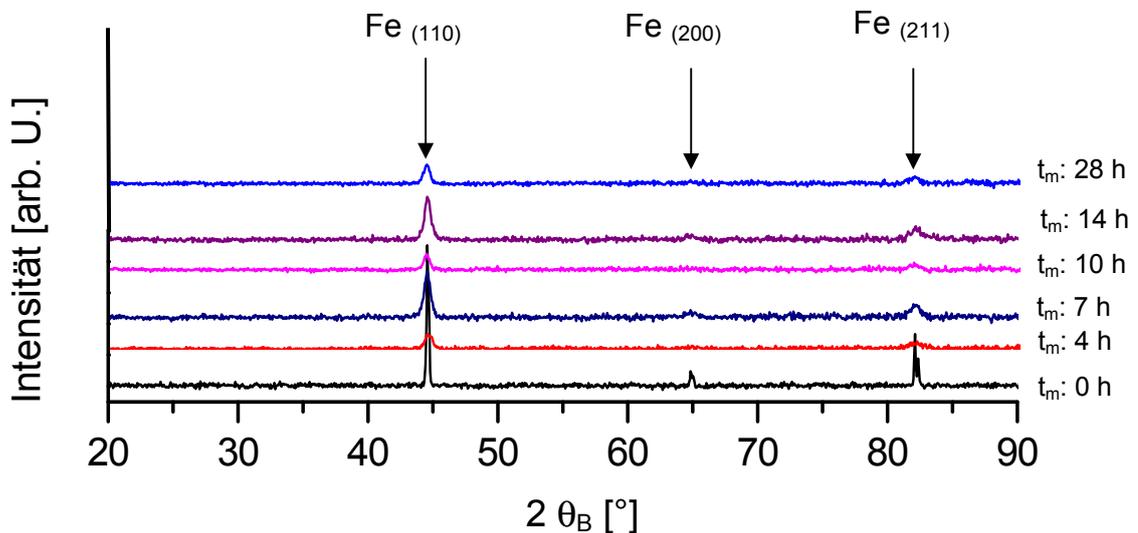


Abbildung 4.4: Vergleich der Intensitätsverteilungen aus röntgendiffraktometrischen Messungen mit Pulvern der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ im Ausgangs- und mechanisch legierten Zustand ($n_m:1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$) in Abhängigkeit der Mahldauer und des elementspezifischen Beugungswinkels $2\theta_B$

keine entsprechenden Signale im Röntgenspektrum gemessen werden (vgl. Abb. 4.4, $t_m:0\text{h}$). Der Grund dafür kann darin bestehen, dass die Mengen der Pulverzusätze zu gering sind. Bei der Durchmischung verteilen sich die Zusätze zu stark in der zu messenden Probe, es verbleiben keine Reste an der Probenoberfläche, so dass der Röntgenstrahl beim zugehörigen Winkel 2θ (z.B. $29,148^\circ$ für Y_2O_3 und $40,995^\circ$ für TiH_2) das Yttriumoxid aufgrund nicht ausreichender Durchdringung nicht erfassen kann. Eine durchgeführte Kontrollmessung mit ca. zehnfach erhöhter Menge an Yttriumoxid (10 Gew.-%) führt deutlich zu einem entsprechenden Signal für Y_2O_3 und bestätigt diese Vermutung. Die Messung ist im Anhang A 6 zum Ver-

gleich aufgeführt. Die Tatsache, dass allerdings nach 4h bzw. weiter zunehmender Mahldauer sowohl für Y_2O_3 als auch für TiH_2 ebenfalls keine Reflexionen detektiert werden, spricht zum einen dafür, dass die Messgenauigkeit des Verfahrens zur Detektion der hinzugegebenen Pulvermengen insgesamt nicht ausreicht, so dass sich die entsprechenden Signale nicht vom „Untergrundrauschen“ abheben. Zum anderen besteht dennoch die Möglichkeit, dass sich die Zusätze komplett im Matrixpulver auflösen. Ramar et al. führt in diesem Zusammenhang bei Untersuchungen zur RAFM-Legierung ODS-Eurofer 97 an, dass innerhalb des Matrixpulvers gelöste Komponenten nochmals deutlich schwächere Signale als Pulver, das an der Oberfläche verteilt ist, aufgrund der geringen Durchdringung des Röntgenstrahls zurückgeben würden [74]. Da die reflektierten Strahlen im wesentlichen aus einer bis zu 5 μ m dicken Schicht unter der Pulveroberfläche stammen, ist es mit diesem Verfahren alleine schwierig, Informationen über die komplette Materialzusammensetzung zu erhalten [74]. Deshalb sind weitere Verfahren zur Untersuchung des Sachverhalts angewendet worden, worauf später eingegangen wird.

Man sieht dennoch weiterhin, dass die Intensität der Eisenreflexionen mit zunehmender Mahldauer insgesamt abnimmt, während es gleichzeitig zu einer Linienverbreiterung oder auch Erhöhung der Halbwertsbreite bei den Eisenreflexionen kommt (vgl. Abb. 4.4). Dieses Phänomen stellt ein Indiz für eine Verfeinerung der Korngröße im Gefüge der Pulverpartikel mit steigender Mahldauer im Vergleich zum Ausgangspulver, sowie für eine generelle Zunahme der Defekt- bzw. Versetzungsdichte im Material dar [67].

Ähnliche Resultate finden sich auch bei Iwata et al., da zwar bei $t_m=0h$ die Elementarkomponenten Al und W mit den im Vergleich zu Y_2O_3 (0,35%) und Ti (0,3%) höheren Gehalten von 4 Mass.-% sowie 1,8 Mass.-% Peaks an den jeweiligen Stellen im Spektrum ausbilden, was bei Y_2O_3 mit 0,35 Mass.-% und Ti mit 0,3 Mass.-% nicht der Fall ist [73]. Gleichsam wird dort auch eine Verringerung der Peak Intensitäten bei Al und W, sowie eine Peak Verbreiterung bei Al, W, Fe und Cr beobachtet, woraus ebenfalls geschlossen wird, dass sich alle Komponenten während des mechanischen Legierens homogen im Pulver lösen [73]. Mithilfe der ermittelten Linienverbreiterung und der Scherer Beziehung (vgl. Kap. 3.4.2) ist eine Abschätzung der Kohärenzlänge (Subzellengröße) des Eisenmischkristalls innerhalb des Gefüges der Pulverpartikel möglich. Abbildung 4.5 zeigt die mittlere Korngröße der ferritischen ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3 Y_2O_3 -0,3 TiH_2 in Abhängigkeit der Mahldauer. Es ist zu sehen, dass die mittlere Korngröße bei der ferritischen ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3 Y_2O_3 -0,3 TiH_2 von anfangs 43 nm bereits nach einem t_m von 4h auf einen Wert von 7nm abnimmt. Bei weiterer Erhöhung der Mahldauer bewegt sich die Korngröße im Bereich von 13-15 nm und ändert sich auch bei 28 stündiger Mahldauer kaum, was auf ein Sättigungsverhalten bei der Korngröße hindeutet. Zur genaueren Untersuchung dieser Begebenheiten ist eine TEM-Probe eines einzigen Pulverpartikels präpariert worden. Abbildung 4.6 a) und b) enthalten TEM-Hellfeldaufnahmen dieses Pulverpartikels, welcher in einem Mahldurchgang mit den Para-

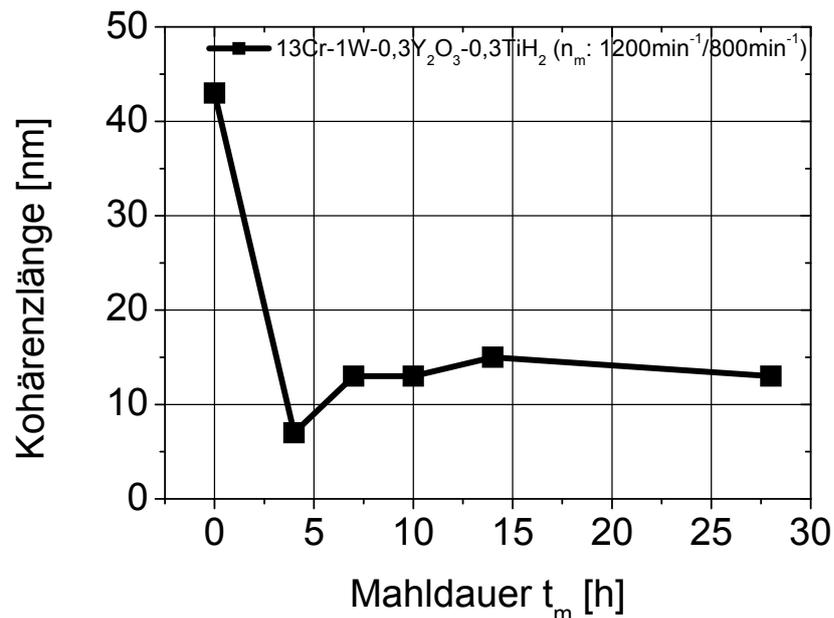


Abbildung 4.5: Abschätzungen der mittleren Korngröße in den Pulverpartikeln der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ in Abhängigkeit der Mahldauer t_m

metern $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$, $K/P=10:1$ aus den Ausgangskomponenten hergestellt worden ist.

Man sieht auf den ersten Blick, dass das Gefüge sehr stark deformiert ist und eine äußerst feine, zeilenförmige Textur bzw. schichtartige Struktur mit einer Breite von ca. 10-30 nm aufweist. Die Gefügestruktur erinnert dabei an einen nadel- bzw. lattenförmigen Martensit. Innerhalb dieser Zeilen lassen sich hingegen nanoskalige Zellen mit Abmessungen weniger Nanometer ausmachen. Diese am TEM visuell ermittelte Zellgröße befindet sich in relativ guter Übereinstimmung mit der zuvor im Rahmen der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen abgeschätzten mittleren Korngröße (Kohärenzlänge) für Pulverpartikel mit diesem Herstellungsparametersatz (vgl. Abb. 4.5). Des Weiteren sind auch sogenannte Moiré-Effekte sichtbar (Kreis), die infolge der Überlagerung einzelner Gitterebenen entstehen und ein Anzeichen für eine hohe Gitterverspannung sind. Die Ausbildung eines solchen Partikelgefüges ist zunächst eine Konsequenz des Partikelabflachens und der kontinuierlichen Kaltverschweißungsvorgänge bei den Mahlkugel-Pulverzusammenstößen mit hoher kinetischer Energie [47,54,64]. Die Abbildungen 4.7a), b) verdeutlichen diese Vorgänge schematisch. Iwata et al. erreicht bei der Entwicklung der Korngröße in den Pulverpartikeln ebenfalls unter Verwendung der Scherer Beziehung ähnliche Resultate: Die Sättigung der Korngröße beginnt allerdings erst bei ca. 12h Mahldauer und nicht wie im vorliegenden Fall bereits nach 7h (vgl. Abb. 4.5) [73]. Auch ist die Sättigungskorngröße mit $\sim 20\text{nm}$ etwas größer als hier mit ca. 15nm [73].

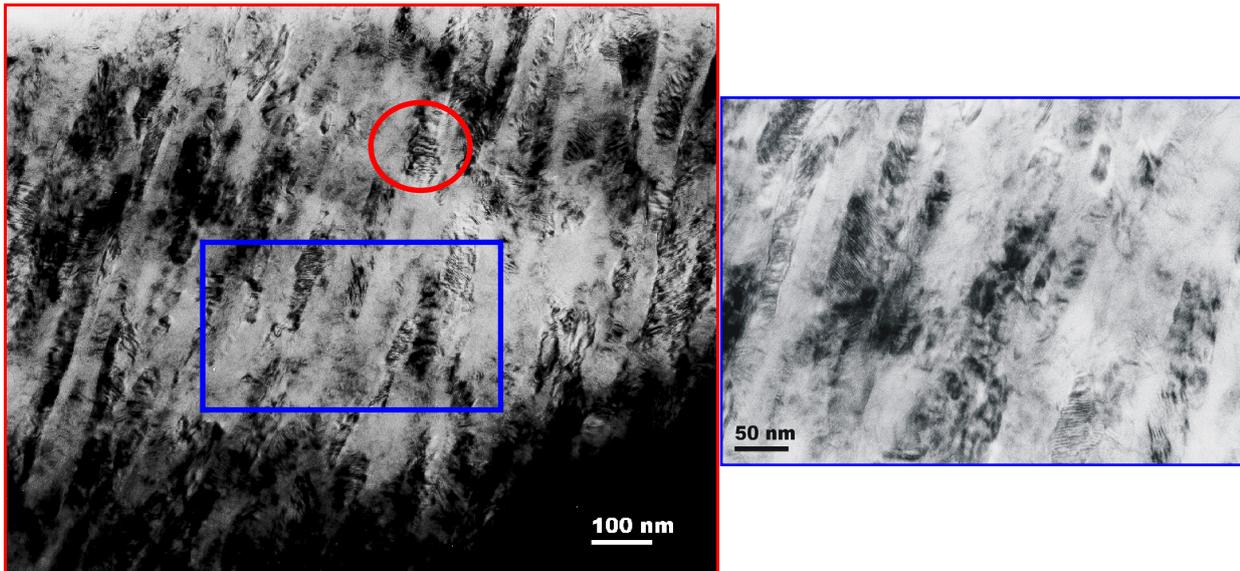
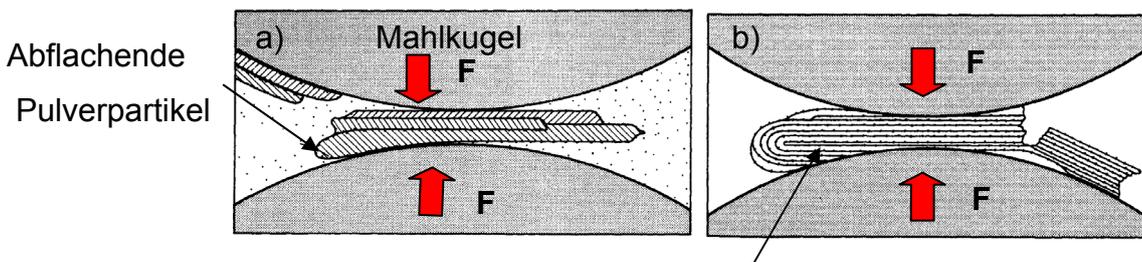


Abbildung 4.6 a), b): TEM-Hellfeldaufnahmen eines mechanisch legierten Pulverpartikels des Werkstoffs $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ ($t_m=10\text{h}$; $n_m=1200\text{ min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$ K/P=10:1)



Verfeinerte, kaltverschweißte Partikel mit ausgeprägter Textur bzw. Schichtstruktur

Abbildung 4.7 a), b): Schematische Darstellung des Pulverabflachens und der kontinuierlichen Kaltverschweißungsvorgänge mit nachfolgender Schichtstruktur infolge der Pulver-Mahlkugelnzusammenstöße beim mechanischen Legieren [47]

Ramar et. al nutzt auch die Scherer Gleichung, stellt dort aber nach zehnstündiger Mahldauer einen Abfall der Korngröße von ursprünglich 55nm auf 41nm fest, die auch nach $t_m=12\text{h}$ unverändert bleibt und somit deutlich größer als bei der Legierung ist, wie in Abb. 4.5 gezeigt [74]. Dies kann unter anderem an der im Vergleich zur vorliegenden Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ größeren Ausgangspulverpartikelgröße von Eurofer 97 ($45\text{ }\mu\text{m-90}\mu\text{m}$) liegen, die für den Mahlprozess eingesetzt worden ist und nach 10h noch nicht hinreichend gemäß der in Abb. 4.7 gezeigten Vorgänge „kleingemahlen“ worden ist.

Fecht et al. hat darüber hinaus Studien zu nanokristallinen Metallen, die mittels mechanischem Legieren hergestellt werden, durchgeführt und die vorherrschenden mikrostrukturellen Mechanismen, die zur Bildung von Strukturen im Nanometerbereich führen, analysiert [75]. Demnach werden über die Verschweißungs- und Bruchvorgänge eine Vielzahl von Defekten ins Pulverpartikelgefüge eingebracht. Im

Zuge starker Deformation bilden sich sog. Scherbänder mit einer Breite von 0,1-1 μ m, die aus einem dichten Versetzungsnetzwerk bestehen und den dominanten Verformungsmechanismus darstellen. Im frühen Stadium des mechanischen Legierens erhöht sich die Gitterverspannung auf atomarer Ebene durch die Steigerung der Versetzungsdichte. Ist eine hinreichend hohe Versetzungsdichte in diesen stark verspannten Körnern vorhanden, so führt dies zur Bildung von Subzellen, die durch Kleinwinkelkorngrenzen hoher Energie getrennt sind, was eine Verringerung der Gitterverspannung bewirkt. Die Fortführung des mechanischen Legierens bewirkt eine Ausdehnung der Scherbänder in unverformte bzw. bislang wenig deformierte Bereiche unter konsequenter, weiterer Verfeinerung der Subkorngröße innerhalb der Scherbänder. Dies setzt sich bis zum Erreichen der endgültigen Subzellengröße fort, die sich für jeden Werkstoff individuell einstellt und ab welcher keine weitere Verkleinerung der Korngröße mehr stattfindet, da die für weitere Versetzungsbewegungen notwendigen Spannungen nicht mehr aufgebracht werden können. Fortgesetzte Verformung geschieht dann nur noch über Korngrenzgleiten, was lediglich eine zufällige Rotation der Subzellen zur Folge hat. Aus diesem Grund kommt es auch zu der in Abbildung 4.5 gezeigten Sättigung bei der mittleren Korngröße. Es kann daher angenommen werden, dass dieses Phänomen auch bei der ferritischen ODS-Legierung vorliegt.

Zur direkten Begutachtung des Legierungsvorgangs ist an dem gleichen Pulverpartikel eine nanoskalige Elementanalyse (Element Mapping) in dem mit „1“ markierten Ausschnitt der HAADF-Aufnahme aus Abbildung 4.8a), die bei 450000 facher Vergrößerung gemacht worden ist, durchgeführt worden. Ganz generell steht beim Element Mapping ein heller Kontrast für eine hohe Elementkonzentration an der jeweiligen Position, während ein dunkler Kontrast auf eine geringe Konzentration des Elements schließen lässt. Aus den Yttrium und Titan Mappings (vgl. Abb. 4.8 b),c)), die jeweils eine relativ gleichmäßige Verteilung an hellen und dunklen Kontraststellen aufweisen, ist noch keine Konzentration bzw. Agglomeration der beiden Elemente, die maßgeblich an der Formierung von nanoskaligen und kugelförmigen ODS-Partikeln beteiligt sind, zu entdecken. Mit den gängigen Einstellungen des TEMs bewegt sich die Nachweisgrenze des Geräts für Agglomerate bzw. Teilchen bei ca. 2-3nm. Damit verdeutlichen die TEM-Analysen zur Elementzusammensetzung die zuvor gezeigten röntgendiffraktrometrischen Untersuchungen bzw. bestätigen die Vermutung, dass sich das Dispersionspulver während des mechanischen Legierens komplett im Matrixpulver löst und die ODS-Teilchen sich somit erst bei erhöhter Temperatur während der Materialverdichtung oder auch Anlassexperimenten bilden. Die gleichen Überlegungen sind bereits anderweitig angestellt worden [78]. Im Rahmen dieser Arbeit ist dies allerdings erstmalig zusätzlich mittels einer nanoskaligen Elementanalyse direkt an einem Pulverpartikel nachgewiesen und somit auch für die vorliegenden Dispersionspulver Y₂O₃ und TiH₂ direkt bestätigt worden.

Ein weiterer Aspekt lässt sich den Eisen-Chrom Mappings entnehmen: Im Eisen Mapping fällt eine länglicher Bereich hellen Kontrasts auf, welcher an derselben Stel-

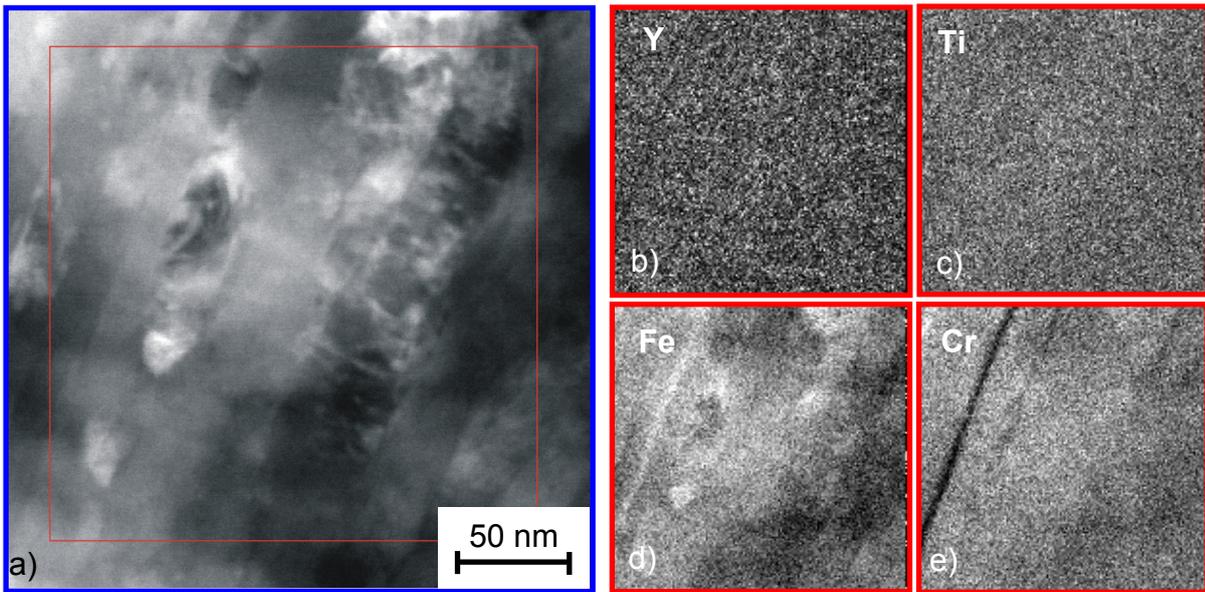


Abbildung 4.8: a) HAADF-Aufnahme eines mechanisch legierten Pulverpartikels der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ ($t_m=10\text{h}$; $n_m=1200\text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$, $K/P=10:1$), b) Yttrium mapping, c) Titan mapping, d) Eisen mapping, e) Chrom mapping

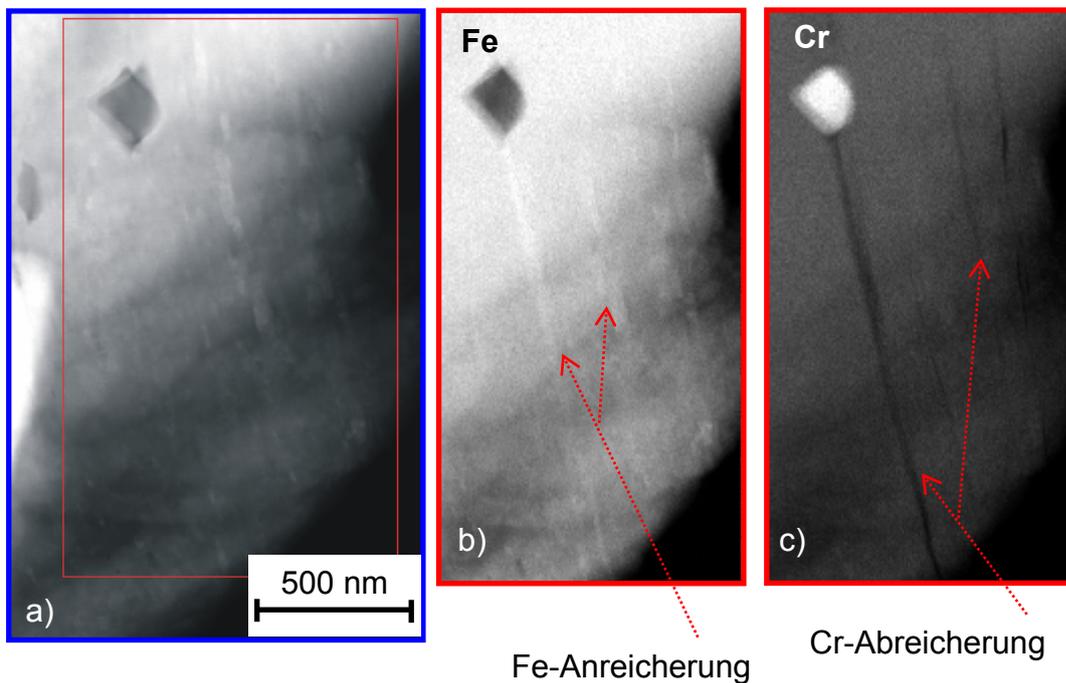


Abbildung 4.9: a) HAADF-Aufnahme eines mechanisch legierten Pulverpartikels der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ ($t_m=10\text{h}$; $n_m=1200\text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$, $K/P=10:1$), b) Eisen mapping, c) Chrom mapping

le im Chrom Mapping dunkel erscheint. Sichtbar sind Chrom Abreicherungen entlang der Grenzflächen an welchen Eisen entsprechend angereichert ist (vgl. Abb. 4.8d,e)). Es liegen also eisenreiche bzw. chromarme Schichten im Pulverpartikel

vor. Das gleiche Phänomen ist auch in Abbildung 4.9 bei kleinerer Vergrößerung an einer anderen Stelle des Pulverpartikels sichtbar. Zudem ist in Abbildung 4.9 b) und c) der umgekehrte Fall einer Eisenverarmung und Chromanreicherung sichtbar. Diese Eisen- und Chromanreicherungen lassen sich eventuell auf Abrieb der Mahlkugeln, die aus 100Cr6 bestehen, zurückführen. Beim Drehzahlintervall $n_m=1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$ tritt Abrieb auf. Dieser kann Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung der Basiselemente bewirken. Es bleibt festzustellen, ob auch im kompaktierten Material solche Konzentrationsgradienten wiederzufinden sind.

Einfluss ausgewählter Herstellungsparameter auf die verwendeten Mahlmedien

Die Abbildungen 4.10a) und b) zeigen zwei Mahlkugeln, die eine im Ausgangszustand, die andere nach dem mechanischen Legieren mit dem Parametersatz ($t_m=14\text{h}$; $n_m=1600 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$). Die vergleichsweise höhere Drehzahl von 1600 min^{-1} ist deshalb eingestellt worden, um mögliche Effekte an den Mahlkugeln unter höherer Belastung besser erkennen zu können. Man sieht zunächst, dass die Oberfläche der gebrauchten Mahlkugel im Vergleich zur selbst bei höherer Vergrößerung relativ glatten Oberfläche im Ausgangszustand deutlich an Kontur gewonnen hat. Die Oberfläche ist zerklüftet und hat Beulen bzw. Dellen erhalten. Zudem erkennt man sogar kleine Teilstücke, die aus der Oberfläche hinausragen. In einem weiteren Experiment sind Mahlkugeln insgesamt siebenmal mit demselben Parametersatz hintereinander bei Mahlungen eingesetzt worden. Nach einer Gewichtszunahme von ursprünglich 2000g (diese Menge entspricht einer gängigen Kugelladung/Durchgang) der Kugeln nach dem ersten Mahldurchgang auf 2005 g, hat bei den sechs Folgedurchgängen eine stetige Gewichtsabnahme der Kugeln auf am Ende insgesamt 1979g, also um 26g stattgefunden. Dies zeigt die generelle Existenz von Abrieb bzw. Kontamination des zu legierenden Pulvers durch die Mahlkugeln und unterstreicht die im vorigen Abschnitt geäußerte Vermutung. Zur genaueren Analyse bzw. Abbildung der Oberflächenbeschaffenheit sind die gezeigten Kugeln gemäß Abschnitt 3.4.2 angeschliffen und im Randbereich untersucht worden. Abbildung 4.11a) und b) zeigt REM-Aufnahmen der angeschliffenen Kugeln im Ausgangszustand sowie im gebrauchten Zustand. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Oberfläche der Mahlkugeln mit einer ca. $2\mu\text{m}$ dicken Schicht überzogen hat, die im Ausgangszustand fehlt. Zudem sind die Positionspunkte der vorgenommenen Auger-Punktanalysen eingetragen. Die Abbildungen 4.12 a)-d) enthalten die korrespondierenden Auger-Spektren, bei denen die charakteristische, differenzierte Energieverteilungskurve am jeweiligen Positionspunkt in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Auger-Elektronen für das jeweilige Element dargestellt ist. Darüber hinaus sind die Konzentrationen der Elemente in Atomprozent angegeben. Im Grundmaterial sind Ausscheidungen dunklen Kontrasts wahrzunehmen (vgl. Abb. 4.11a)). Die dortige Analyse (Punkt 1 in Abb. 4.10a)) zeigt zunächst starke Amplituden bei Kohlenstoff bzw. Eisen und geringe Amplituden bei Chrom, die Konzen-

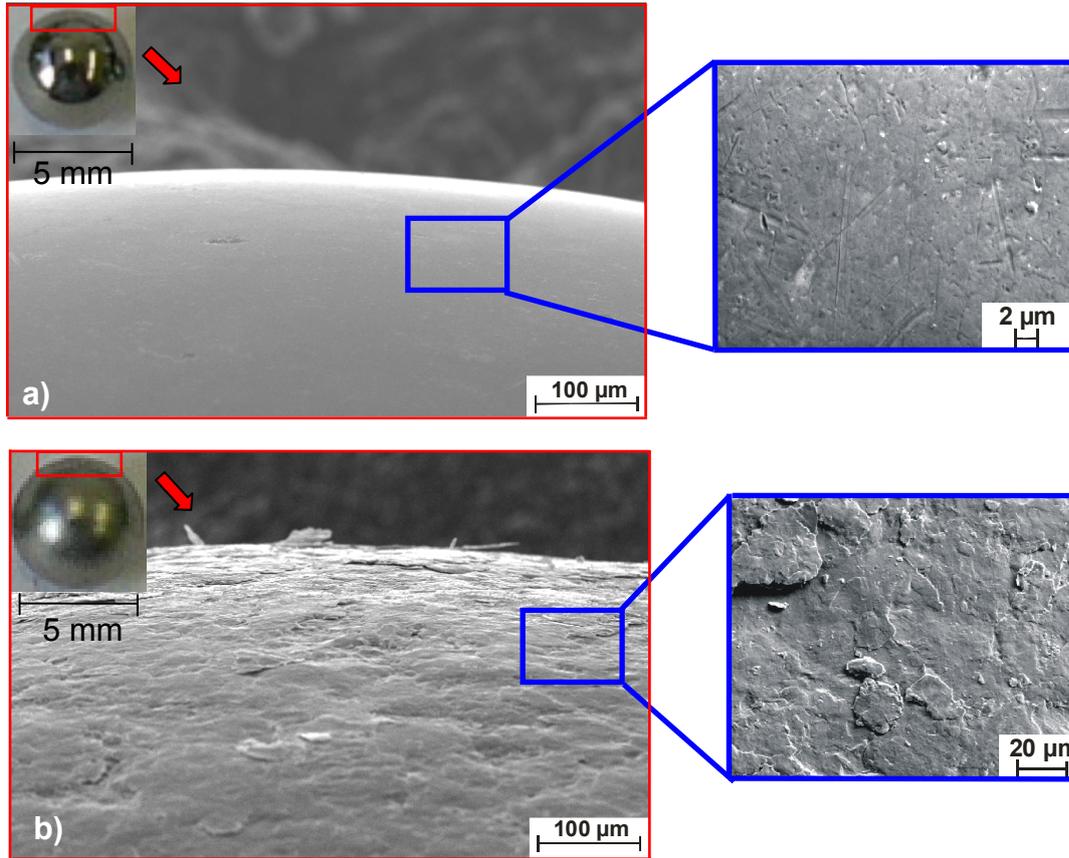


Abbildung 4.10: a) REM-Aufnahmen einer Mahlkugel aus 100Cr 6 im Ausgangszustand b) REM- Aufnahmen einer Mahlkugel aus 100Cr6 nach dem mechanischen Legieren ($t_m=14h$; $n_m=1600 \text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$, K/P=10:1)

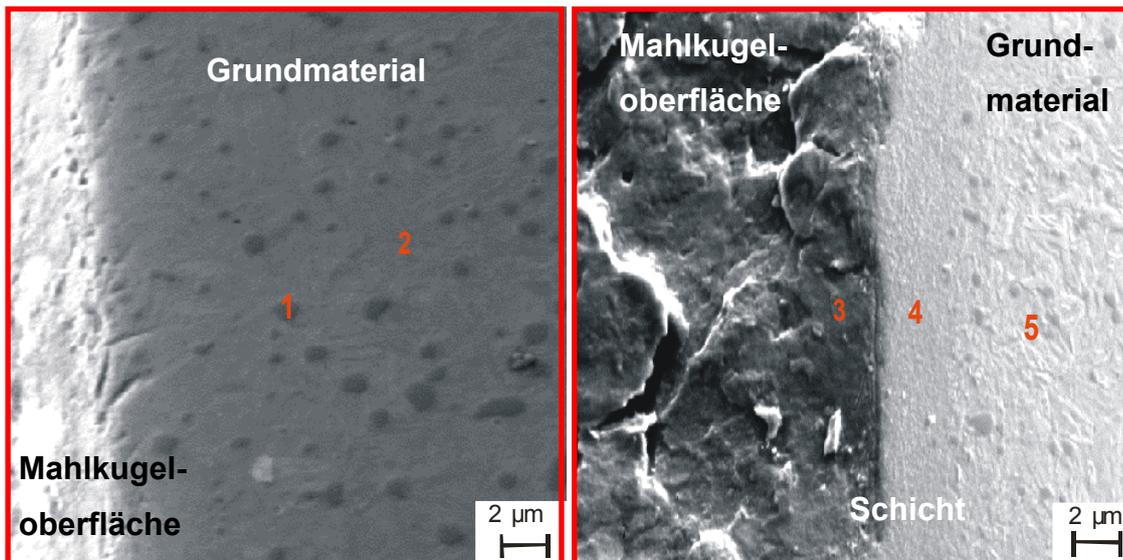


Abbildung 4.11: Randbereich der angeschliffenen Mahlkugel im a) Ausgangszustand, b) nach dem mechanischen Legieren ($t_m=14h$; $n_m=1600 \text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$, K/P=10:1)

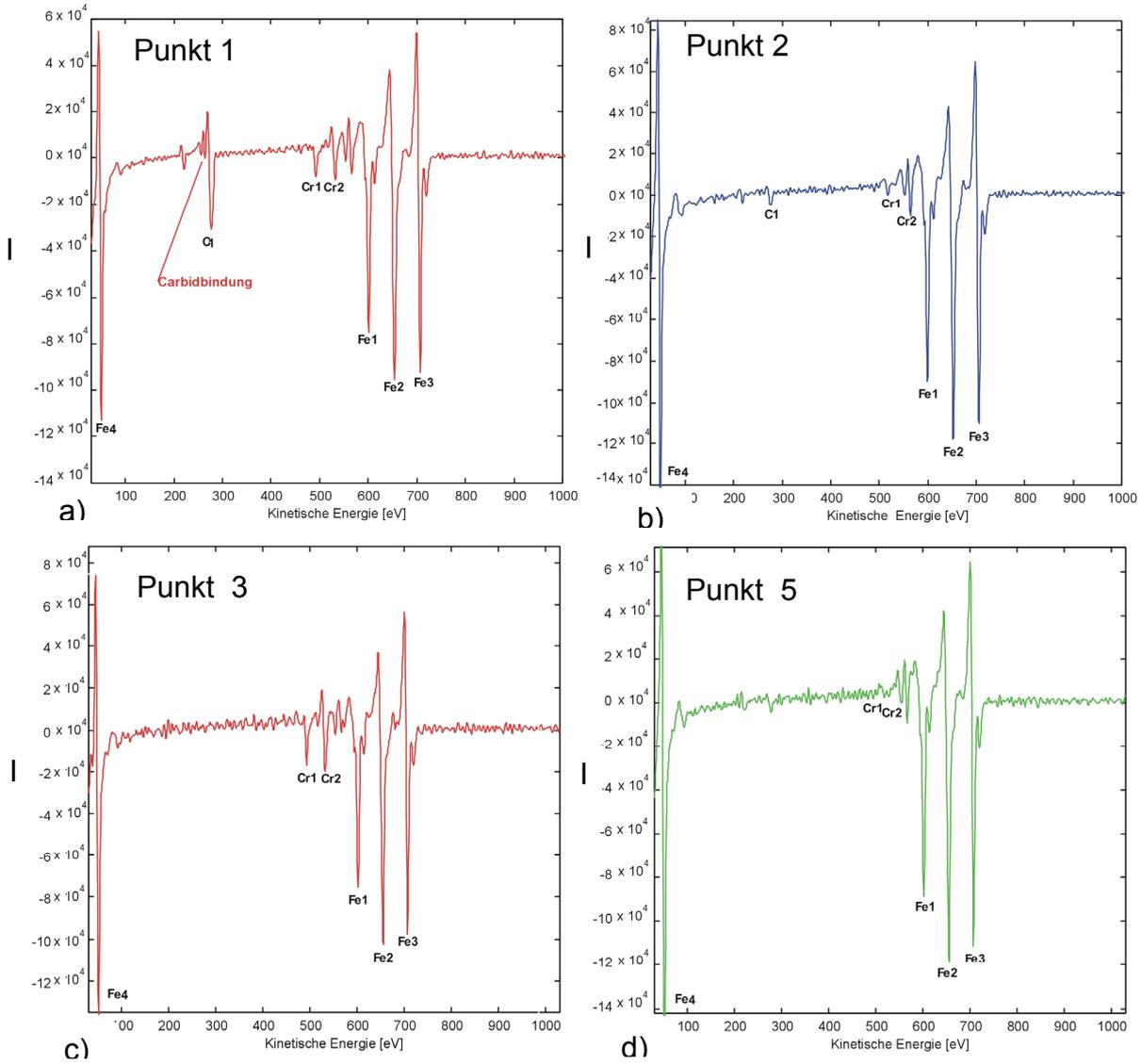
tration der Elemente ist zu 26 At.-%, 68,1 At.-% und 5,9 At.-% bestimmt worden. Die deutet auf das Vorhandensein von Eisen- bzw. Chromkarbiden hin, die zur Steigerung der Härte der Mahlkugeln beitragen. Bei der Analyse in Punkt 2 ist der Kohlenstoffausschlag kleiner, während das Eisensignal überwiegt. Bei der gebrauchten Mahlkugel sind die Analysen auf der Oberfläche (Punkt 3), inmitten der gespreizten Schicht (Punkt 4) sowie im Grundmaterial (Punkt 5) durchgeführt worden. Das Spektrum an Punkt 3 ergibt deutliche Peaks bei Eisen- und Chrom, woraus resultiert, dass die Schicht aus hauptsächlich jenen Elementen besteht, die auch das zu legierende ferritische Ausgangspulver bilden. Bei den Pulver-Kugelzusammenstößen verschweißen also Pulverpartikel mit den Kugeloberflächen. Bei Punkt 4 ist auf Abbildung des Spektrums aufgrund sehr ähnlicher Ergebnisse zu Punkt 3 verzichtet worden (vgl. Abb. 4.11). Die Analyse an Punkt 5 ist mit dem starken Ausschlag bei Eisen und dem sehr geringen Chromsignal wiederum ähnlich zu den Ergebnissen aus Punkt 2 des Ausgangszustands. Das vorliegende Phänomen der Schichtentstehung entspricht den gängigen Erfahrungen mit Mahlmedien beim mechanischen Legieren [55 S. 66 ,58,S. 54]. Die Schicht ist an mehreren Stellen der angeschliffenen Kugel detektiert worden, wobei die Schichtdicke über die Kugeloberfläche variiert, d.h. an manchen Stellen mit 0,5-1 μm im Vergleich zu Abbildung 4.11b) dünner ist. Die Schicht tritt nach jedem Mahldurchgang auf und ist eine direkte Folge des mechanischen Legierungsprozesses. Es besteht daher keine Abhängigkeit zwischen ihrer Bildung und den zuvor eingestellten Mahlparametern. Die Fe-Cr-Schicht kann eventuell einen isolierenden Effekt haben, was den Abrieb reinen Eisens ins Pulver senkt. Eine genaue Quantifizierung solcher Vorgänge ist aber kaum möglich, da Eisen ein Hauptlegierungselement des Werkstoffs darstellt. Dieser Aspekt ist daher im Rahmen der Arbeit nicht weiter verfolgt worden.

Pulverkontamination

Zur Beurteilung des Eintrags von Fremdelementen beim Mahlvorgang sind chemische Analysen (vgl. Kap. 3.4.1) von Pulvern, die mit variablen Mahlparametern gefertigt worden sind, vorgenommen worden. Die Analyseergebnisse können den Abbildungen 4.13 und 4.14 entnommen werden.

Die x-Achsen zeigen dabei einige charakteristische Elemente, deren Gehalt bzw. Eintrag in die Pulver auf den z-Achsen abgelesen werden kann. Die y-Achsen zeigen die Entwicklung des Eintrags in Abhängigkeit der eingestellten Mahlparameter t_m und n_m , wobei in Abbildung 4.13 das Drehzahlintervall $500\text{min}^{-1}/300\text{min}^{-1}$ und in Abbildung 4.14 $1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$ dargestellt ist. Zudem zeigt Abbildung 4.14 noch den Einfluss der Prozessgasvariation von Argon nach Wasserstoff beim mechanischen Legieren. Als Referenz ist in beiden Diagrammen das ungemahlene ferritische Ausgangspulver 13Cr-1W zusätzlich angegeben.

Man sieht in Abbildung 4.13, dass bei Wahl des niedrigeren Drehzahlintervalls der Elementeintrag generell über ein t_m von 4 Stunden über 35, 42 bis 49 Stunden im



Element	Gehalt [At.-%]				
	a)	b)	c)	d)	Punkt 4
Fe1	68,1	93,9	87	99,2	86,4
Cr1	5,9	0,4	13	0,8	13,6
C1	26	5,7	-	-	-

Abbildung 4.12 a)-d): Auger Spektren der angeschliffenen Mahlkugeln aus 100Cr6 an ausgewählten Positionspunkten (vgl. Abb.3.8) mit den zugehörigen Elementgehalten

Vergleich zum unlegierten Ausgangspulver klein geblieben ist. So steigt z.B. der Kobaltgehalt leicht auf 0,0122 Mass.-% (49h) an. Auch der Kohlenstoffgehalt erhöht sich etwas auf schließlich 0,015 Mass.-% (49h) und beim Nickel Gehalt ist ebenfalls ein Anstieg zu verzeichnen von 0 Mass.-% auf 0,01 Mass.-% (49h). Der Sauerstoffgehalt zeigt zusätzlich eine deutliche Steigerung auf 0,221 Mass.-% (49h). Die anderen Elemente Mn, Mo, V, Cu und Nb sind im Gehalt verglichen mit dem Ausgangspulver konstant geblieben oder nur geringfügig angewachsen.

Bei Einstellung des höheren Drehzahlintervalls von $n_m = 1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$ (vgl. Abb. 4.14) und vergleichsweise kürzeren Mahldauern ergibt sich folgendes Bild: Die Sauerstoffgehalte schwanken zwischen 0,06 Mass.-% (Ausgangspulver) und 0,256 Mass.-% (10h). Beim Kobaltgehalt erkennt man wiederum einen Anstieg von 0 Mass.-% auf 0,176 Mass.-% (28h), der hier deutlich ausgeprägter ist.

Ebenso sind Zunahmen bei Kohlenstoff, Nickel sowie Mangan aber auch Kupfer zu verzeichnen. So steigen z.B. die Kohlenstoffgehalte bis auf 0,056 Mass.-% (28h), wobei dieser Anstieg ab einem t_m von 10 Stunden nicht mehr gleichmäßig verläuft. Der Nickel Gehalt nimmt von 0,0056 Mass.-% auf 0,031 Mass.-% (28h) zu, Mangan und Kupfer steigen von jeweils 0,0286 Mass.-% und 0,0012 Mass.-% im Ausgangspulver auf 0,522 Mass.-% und 0,0155 Mass.-% nach 28 Stunden. Schließlich sind auch Steigerungen bei den Vanadium und Niob Mengen zu sehen. Beim Vergleich des Eintragsverhaltens ist festzustellen, dass bei Einstellung des höheren Drehzahlintervalls von $n_m = 1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$ insgesamt größere Mengen an Fremdelementen in das mechanisch legierte Pulver gelangen, was auch den Erwartungen entspricht. Besonders deutlich wird dies bei den Kobalt- und Kohlenstoffgehalten. Der Grund für die vergleichsweise starke Zunahme gerade dieser beiden, aber auch der restlichen Elemente besteht darin, dass sich die an einem Mahldurchgang beteiligten Mahlkugeln, wie im vorigen Abschnitt beispielhaft erläutert, aber auch der Attritorrotor bzw. die Innenseite des Mahlbehälters durch den größeren Energieeintrag stärker abnutzen. Abbildung 4.15 zeigt die Abnutzung des Rotors, insbesondere der Rotorflügelenden nach ca. 10 –15 Mahldurchgängen. Das Grundmaterial des Rotors und die Innenseite des Mahlbehälters bestehen aus Edelstahl (1.4301: X5CrNi18-10) (Härte: 164 HV 30), die Rotorflügelenden sind aus einer Hartlegierung auf Kobaltbasis (Stellit) gefertigt (Härte: 430HV 30). Die Zusammensetzungen beider Werkstoffe sind in Tabelle 4.1 angegeben. Diese Komponenten fungieren daher in Kombination mit den Mahlkugeln (100Cr6) als Kontaminationsquellen. Es kann somit festgestellt werden, dass die jeweilige Kontaminationsmenge pro Element mit den eingestellten Mahlparametern korreliert, wobei bei der Wahl des größeren Drehzahlintervalls von $n_m = 1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$ der größte Anstieg zwischen Mahldauern $0 \text{ h} < t_m < 10 \text{ h}$ vorkommt, während die Eintragsmenge zwischen $10 \text{ h} < t_m < 28 \text{ h}$ leicht schwankt bzw. sich sogar stabilisiert (vgl. Abb. 4.14). Beim kleineren Drehzahlintervall existiert diese Korrelation ebenfalls, wenn auch in schwächerem Maße (vgl. Abb. 4.13). Eine solche Korrelation kann bzgl. des Sauerstoffgehalts nicht ausgemacht werden, da die relativ starke Zunahme

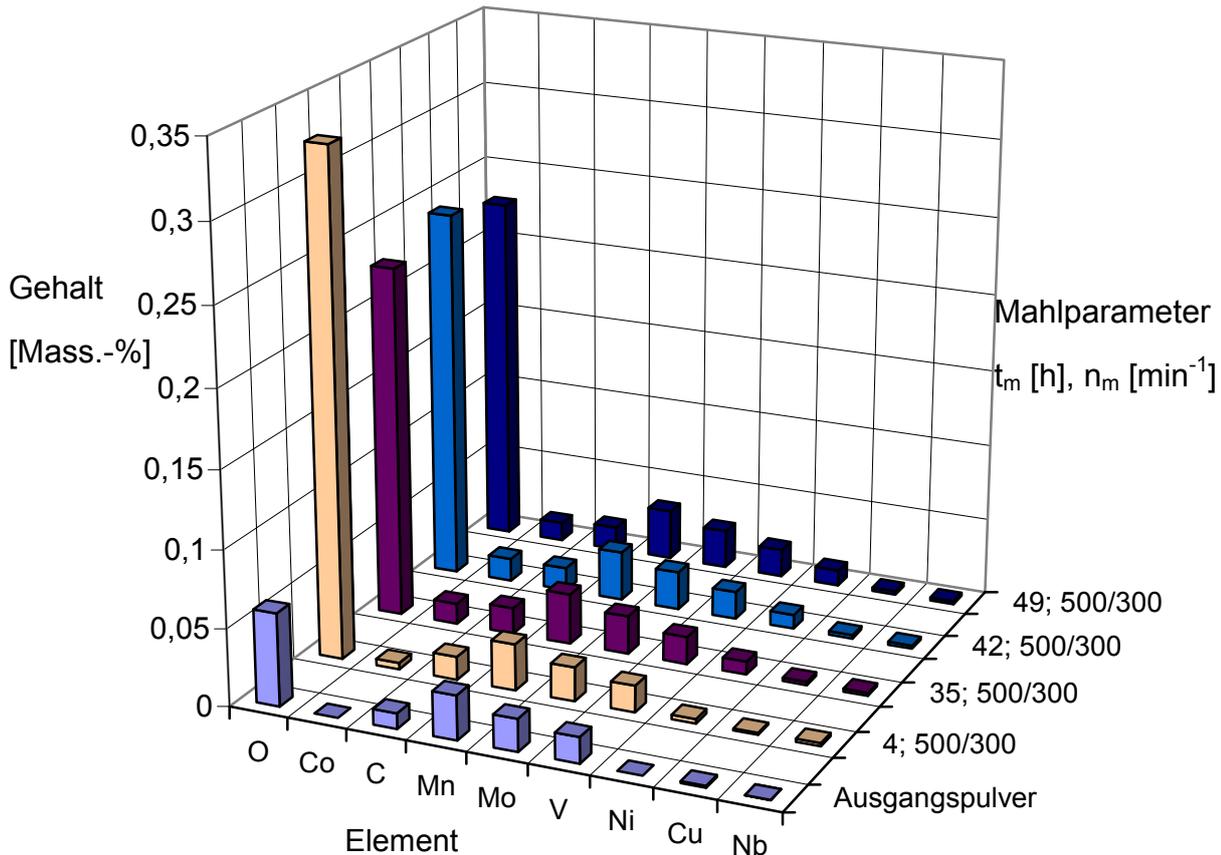


Abbildung 4.13: Vergleich der Element-Anteile in ungemahlenem 13Cr-1W Ausgangspulver und mechanisch legiertem 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ Pulver bei zunehmender Mahldauer t_m und jeweils konstanter Drehzahl $n_m = 500\text{min}^{-1}/300\text{min}^{-1}$ (Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik)

im Vergleich zum Ausgangspulvers unregelmäßig verläuft und daher keine Abhängigkeit zu den eingestellten Mahlparametern aufweist. Alle Pulver sind nach dem mechanischen Legieren unter Argon bzw. Wasserstoff bei Normalatmosphäre entladen bzw. abgefüllt worden, wobei die „frischen“ Partikeloberflächen unterschiedliche Mengen an Sauerstoff aufnehmen können, die hier in die Analyseergebnisse eingegangen sind. Auch die Einstellung von Wasserstoff als reduzierende Mahlatmosphäre ändert an dieser Tatsache nichts, die Kontaminationsergebnisse zwischen der gezeigten Argon bzw. Wasserstoffmahlung sind bei sonst identischen Parametern relativ ähnlich (vgl. Abb. 4.14). Eine Möglichkeit den Sauerstoffgehalt zu reduzieren besteht darin, die Pulverabfüllung in einer Handschuhbox durchzuführen, bzw. die gesamte Kugelmühle während der Mahldurchgänge in einem Behälter mit inerter Atmosphäre (z.B. Argon) zu platzieren [55, S. 387 ff.]. Die Umsetzung dieser zusätzlichen Optionen hätte allerdings einen weiteren erheblichen fertigungstechnischen, zeitlichen und finanziellen Aufwand bedeutet, der im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen werden kann. Der Eintrag sonstiger Elemente außer den gezeigten ist vernachlässigbar klein.

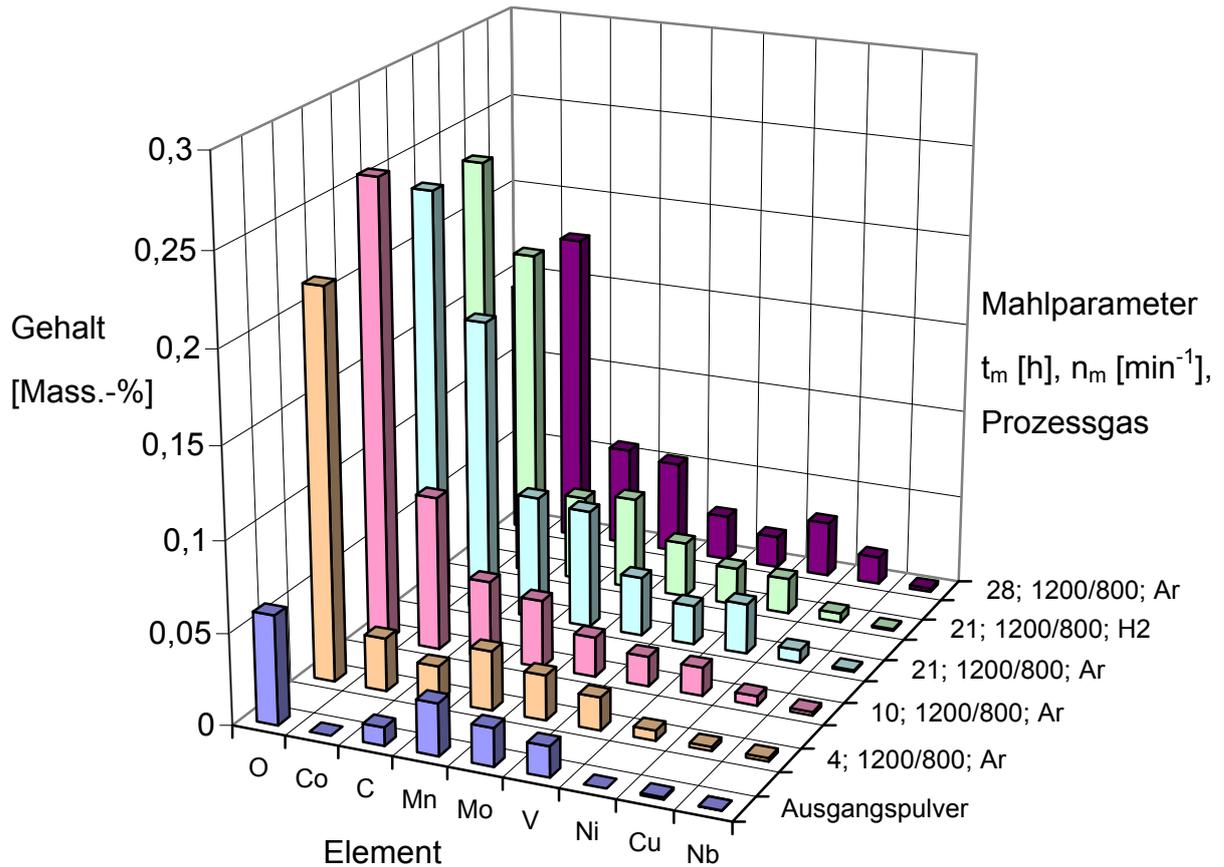


Abbildung 4.14: Vergleich der Element-Anteile in ungemahlenem 13Cr-1W Ausgangspulver und mechanisch legiertem 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ Pulver bei zunehmender Mahldauer t_m , jeweils konstanter Drehzahl $n_m = 1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$ und variablem Prozessgas (Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik)

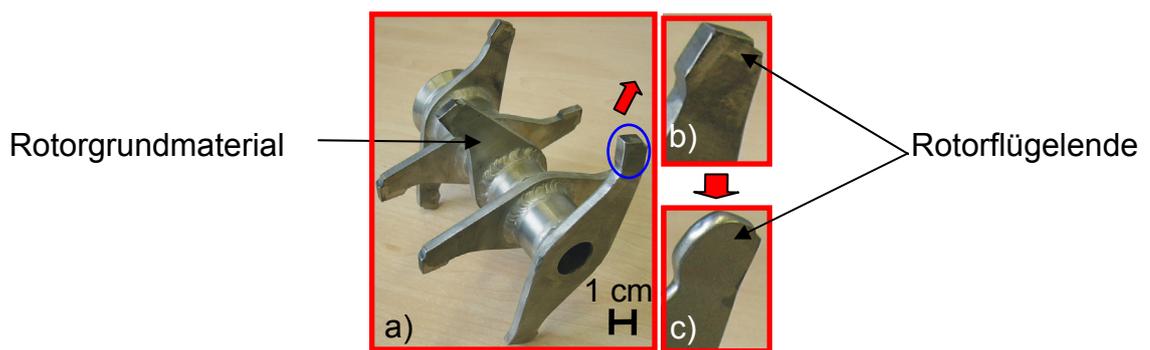


Abbildung 4.15: a) Attritorrotor im Ausgangszustand, b) Rotorflügelende im Ausgangszustand, c) Rotorflügelende nach ca. 10-15 Mahldurchgängen.

Material	Co	Fe	Ni	Cr	W	C	Mn	Cu	Mo	V
Rotorflü- gelenden	*	*	*	25-30	2,9	1,124	0,6	0,04	0,034	0,031
Grund- material	0,051	*	*	*	0,008	0,053	1,35	0,197	0,185	0,041

Tabelle 4.1: Zusammenstzung der Rotorflügelenden des verwendeten Attritorrotors in Mass.-%, (Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik); *: Hauptbestandteil

Wasserstoff- und weitere Gasgehalte

Für diese Untersuchungen (vgl. Kap. 3.4.1) ist jeweils Pulver, das in einer Argon- und einer Wasserstoffatmosphäre mit den Mahlparametern ($t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$) gefertigt worden ist, verwendet worden. Die vergleichsweise längere Mahldauer von 21h ist deshalb eingestellt worden, um den Pulvern die Möglichkeit zu geben, mehr Wasserstoff aufzunehmen und somit diesen Effekt im Ergebnis zu betonen. Die Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen die jeweiligen massenspektrometrischen Aufnahmen der Gasgehalte, die während des Experiments aus den mechanisch legierten Pulvern entweichen in Abhängigkeit der Versuchsdauer und Versuchstemperatur. Erwartungsgemäß stellt sich beim argongemahlenem Pulver kein Effekt bzgl. des Wasserstoffgehalts ein, die Kurve verläuft auf sehr niedrigem Niveau ($\sim 0,01$ Vol.-%) relativ gleichmäßig bis zum Ende des Experiments. Auch die Kurve der H_2O -Messung verläuft ähnlich wie die Kurve beim Wasserstoff und zeigt keinen Effekt. Auch beim CO_2 Gehalt, der quantitativ höher liegt ($\sim 0,03$ Vol.-%), ist erst bei Erreichen der maximalen Temperatur von 1300°C ein leichter Anstieg der entweichenden Menge festzustellen, die dann bei Temperaturabnahme wieder auf das anfängliche Niveau zurückfällt. Lediglich beim Stickstoffgehalt ist eine deutlichere zum Teil mit der Temperaturführung korrelierende Entwicklung zu erkennen: Ein erster Peak ($0,064$ Vol.-%) tritt bereits nach 24 minütiger Versuchsdauer in der Aufheizphase ein, der Hauptpeak von $0,18$ Vol.-% entsteht erst nach Erreichen der maximalen Temperatur von 1300°C bei einer Versuchsdauer von 64 Minuten. Bei Abkühlung sinkt die entweichende Menge wieder auf ein Niveau zurück, dass mit $\sim 0,03$ Vol.-% höher liegt, als dasjenige bei Versuchsbeginn ($\sim 0,006$ Vol.-%). Bei Versuchsende beträgt der gewogene Massenverlust $4,2$ mg und damit ca. $0,1\%$ der für das Experiment aufgewendeten Gesamtpulvermenge.

Bei Betrachtung der Analyseergebnisse des wasserstoffgemahlenen Pulvers stellt sich eine ähnliche Entwicklung ein (vgl. Abb. 4.17): Die gemessene Menge des entweichenden Wasserstoffs ist vergleichbar zur derjenigen beim argongemahlenen Pulver und liegt im Bereich von $\sim 0,01$ Vol.-%. Bei keiner Temperatur ist eine signifikante Veränderung des Kurvenverlaufs ausmachbar. Nach anfänglich höheren

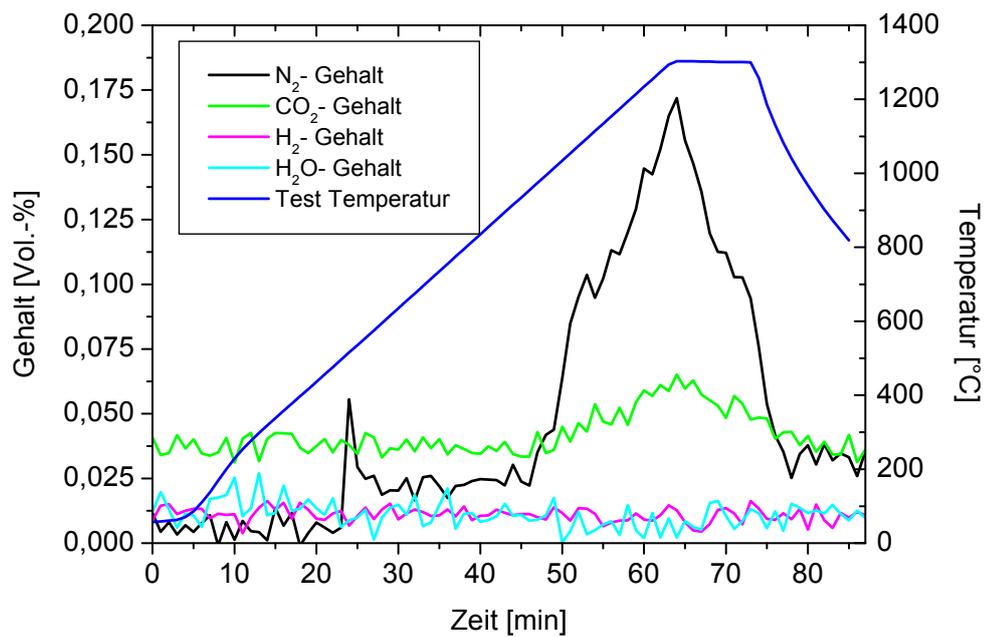


Abbildung 4.16: Vergleich der massenspektrometrischen Analysen der entweichenden Gasmengen bei mechanisch legiertem Pulver des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ (Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$, **Argonatmosphäre**) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer bzw. von der Versuchstemperatur

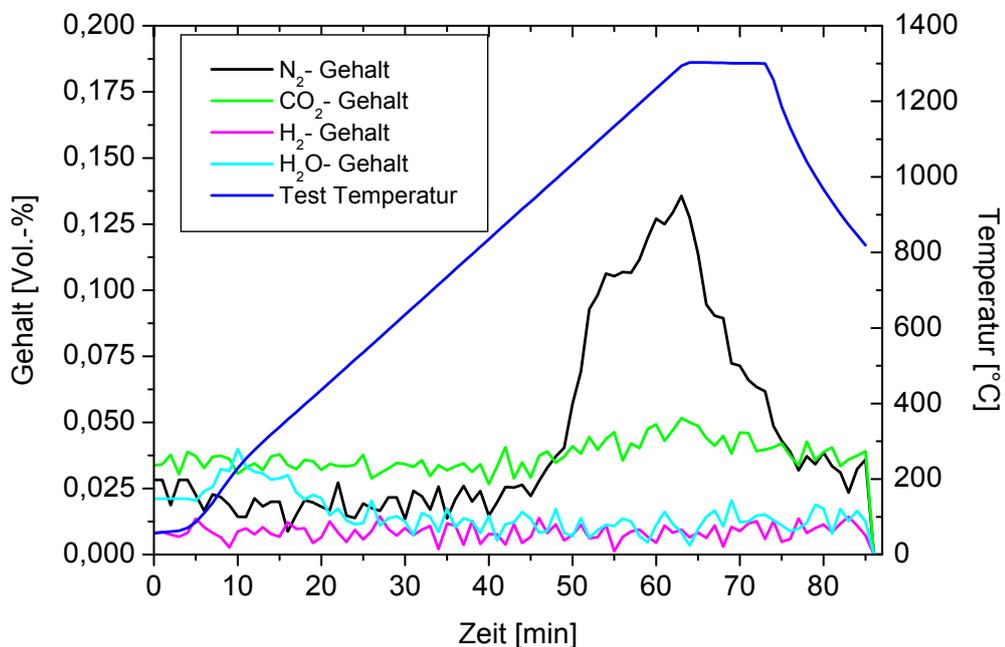


Abbildung 4.17: Vergleich der massenspektrometrischen Analysen der entweichenden Gasmengen bei mechanisch legiertem Pulver des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ (Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$, **Wasserstoffatmosphäre**) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer bzw. von der Versuchstemperatur

Werten ($\sim 0,07$ Vol.-%) bei H_2O sinkt die Kurve nach ca. 26 Minuten auf das Level der Wasserstoffkurve. Für den CO_2 Gehalt ergibt sich der bereits beim argongemahlene Pulver beobachtete Verlauf auf dem Niveau von $\sim 0,03$ Vol.-% und der leichte Anstieg auf $0,05$ Vol.-% bei Erreichen der Maximaltemperatur. Beim Stickstoff zeigt sich auch ein Anstieg nach ca. 45 minütiger Versuchsdauer, der Hauptpeak von $0,13$ Vol.-% bildet sich bei Erreichen der Maximaltemperatur nach ca. 60 Minuten. Der gewogene Masseverlust liegt mit 3 mg ($0,075\%$) sehr ähnlich zum vorhergehenden Versuch. Das CO_2 Signal in beiden Versuchen basiert aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff auf den Partikeloberflächen. Der Stickstoff hat sich nach dem Mahldurchgang aus der Umgebungsluft auch an den Partikeloberflächen angelagert und entweicht bei genügend hoher Temperatur. Die detektierten Massenverluste sind hauptsächlich darauf zurückzuführen.

Basierend auf diesen beiden Experimenten läßt sich in Bezug auf den möglichen Eintrag von Wasserstoff ins Pulver infolge der Einstellung einer Wasserstoffatmosphäre beim mechanisch legierten Pulver feststellen, dass ein solcher Effekt gar nicht, oder wenn nur in sehr geringem Maße auftritt. Der leicht erhöhte H_2O Gehalt in Abb. 4.17 kann eventuell ein Anzeichen dafür sein, dass Restwasserstoff mit Sauerstoff, der sich auf den Partikeloberflächen befindet, eine Verbindung zu H_2O eingeht und dann entweicht. Allerdings ist der Effekt gering und bei weiterer Temperaturerhöhung nicht mehr auszumachen. Darüber hinaus sind die Massenverluste bei beiden Versuchen nicht sehr verschieden.

Um sicher zu gehen, sind beide zuvor beschriebenen Pulver in einem weiteren Versuch (vgl. Kap. 3.4.1) auf den Wasserstoffgehalt untersucht worden, wobei sich Gehalte von $0,0015$ Vol.-% für das argongemahlene und $0,0013$ Vol.-% für das wasserstoffgemahlene Pulver ergeben haben. Diese Gehalte sind somit noch kleiner als die zuvor ermittelten Mengen. Auf Grund dieser Resultate beider Experimente existieren keine Anzeichen für eine Wassertstoffeinlagerung in die mechanisch legierten Pulver bei dem untersuchten Parametersatz, wobei die Erkenntnisse auf Pulver, die bei kürzeren Mahldauern gefertigt worden sind, übertragen werden können. Eine Hydroxidbildung im verdichteten Material sowie eine etwaige spätere Wasserstoffversprödung sind daher sehr unwahrscheinlich, weswegen diesbezüglich im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Analysen mehr vorgenommen worden sind.

Oksiuta et al. hat ebenfalls Gewichtsverlustexperimente bei verschiedenen Entgasungstemperaturen an in Argon und Wasserstoff mechanisch legierten ferritischen ODS-Pulvern der Zusammensetzung $14Cr-2W-0.3Ti-0.3Y_2O_3$ durchgeführt [72]. Für das wasserstoffgemahlene Pulver ist dort bei einer Entgasungstemperatur von $850^\circ C$ ein Gewichtverlust von ca. $0,045$ Mass.-% festgestellt worden, der beim argongemahlene Pulver nicht auftritt. Dieses Phänomen ist bei den hier durchgeführten Untersuchungen so nicht vorgekommen, da die Massenverluste wie zuvor gezeigt, bei beiden Pulvern ähnlich sind.

4.1.2 Gefüge des kompaktierten Materials

Bevor die sich einstellenden Gefügevarianten der vorliegenden ferritischen ODS-Legierung beschrieben werden können, muss im Vorfeld bewertet werden, ob eventuell Abhängigkeiten der Gefügeart von den Positionen innerhalb der HIP-Kapsel existieren. Dazu sind im Anhang A 7 beispielhaft lichtmikroskopische Aufnahmen von angeätzten Längsschliffen an drei verschiedenen Kapselpositionen (oberer, mittlerer, unterer HIP-Kapselteil) dargestellt. Zum Vergleich sind sowohl Gefüge von unlegiertem, verdichtetem 13Cr-1W Ausgangspulver, als auch von mechanisch legiertem, verdichtetem 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ Pulver mit den jeweils gewählten Mahl- und HIP-Parametern aufgeführt (vgl. Anhang A.2-A.4). Um auch mögliche Einflüsse nicht nur in Richtung der Kapsellänge, sondern auch des Kapseldurchmessers zu beschreiben, sind auf jeder der drei gezeigten Ebenen jeweils Gefüge im Rand- sowie mittleren HIP-Kapselbereich wiedergegeben.

Schaut man sich zunächst das kompaktierte 13Cr-1W Ausgangspulver an (vgl. Abb. A.2-A.4), so erkennt man ein ferritisches Gefüge mit überwiegend globularen Körnern. Bezüglich der mittleren Korndurchmesser ergibt sich allerdings in Richtung des Kapseldurchmessers ein kleiner Gradient: So ist der mittlere Korndurchmesser im Randbereich zu ~49 µm bestimmt worden, während er in Kapselmitte ~32 µm beträgt. Da dieses Phänomen gleichzeitig auf jeder Ebene vorkommt, kann nur von einer leichten Ungleichmäßigkeit des Gefüges in Richtung des Kapseldurchmessers, nicht aber in Längsrichtung ausgegangen werden. Eine mögliche Ursache besteht in sehr geringen Temperaturunterschieden innerhalb der Kapsel beim HIP-Zyklus: die Randbereiche sind in der Aufheizphase leicht erhöhter Temperatur ausgesetzt, so dass die nach der primären Rekristallisation einsetzende Kornvergrößerung zwecks Minimierung der Gesamtkorngrenzflächenenthalpie dort früher einsetzt, als in der Mitte.

Bei Betrachtung der kompaktierten 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ ODS-Legierung fehlt dieses Phänomen gänzlich. Der mittlere Korndurchmesser hat verglichen mit dem Ausgangsmaterial 13Cr-1W deutlich abgenommen, worauf aber noch eingegangen wird. Die Gefüge sind auf jeder Ebene sowohl im Randbereich als auch in mittlerer Kapselposition identisch, es besteht kein Gradient bezüglich des mittleren Korndurchmessers. Dies ist bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schliffen der ferritischen ODS-Legierung der Fall, so dass generell davon ausgegangen werden kann, dass die Art des Gefüges unabhängig von der jeweiligen Kapselposition ist. Ganz generell tritt dieses Verhalten nicht nur in Längs-, sondern auch in Querrichtung auf. Aus diesem Grund wird auf die explizite Darstellung von Gefügaufnahmen aus Querschliffen verzichtet. Es kann weiterhin gefolgert werden, dass keine Temperaturgradienten in der Kapsel vorliegen und damit das Temperaturprofil innerhalb der HIP-Anlage keinen Schwankungen unterliegt. Die Gefügehomogenität bleibt somit gewahrt. Dies ist für die Analyse des ODS-Werkstoffs von großer Bedeutung. Bei allen weiteren Betrachtungen werden daher nur

Gefügeaufnahmen aus mittlerer Kapselposition unter Voraussetzung des zuvor gezeigten Verhaltens diskutiert.

Einfluss der Zusammensetzung, Mahl-, HIP- und Warmumformparameter

Abbildung 4.18 a),b) enthält jeweils eine lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs sowie eine TEM-Hellfeldaufnahme des Ausgangsmaterials 13Cr-1W, welches ungemahlen und ohne Zusätze kompaktiert worden ist (vgl. Abb. 4.18 a). Im Schliff-, sowie im TEM-Bild ist ein ferritisches Gefüge mit polygonalen Körnern zu erkennen, dessen mittlerer Korndurchmesser, wie zuvor angegeben, zwischen $32\mu\text{m}$ und $49\mu\text{m}$ liegt. An der Korngrenze sind einige Poren zu sehen, die auf eine unvollkommene Verdichtung des Materials während des HIP-Zyklus hindeuten (vgl. Abb. 4.18 b). Die länglichen Bereiche dunklen Kontrasts im TEM-Bild sind Biegekonturen, die sich aus kleinen Verformungen während des TEM-Probenpräparationsprozesses ergeben. Die Härte des Materials ist zu $125\text{ HV }30$ bestimmt worden (vgl. Abb. 4.26).

Die Abbildungen 4.19 a),b) bis 4.22 a),b) zeigen jeweils das Gefüge der ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$ nach dem HIP-Zyklus in Abhängigkeit der jeweils mit aufgeführten Mahl- und HIP-Parameter. Zum besseren Verständnis ist zunächst nur die Mahldauer t_m beim mechanischen Legieren variiert worden, während die Rotordrehzahl n_m mit $1200\text{min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$ sowie die HIP-Parameter im Folgeschritt mit $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$ konstant bleiben.

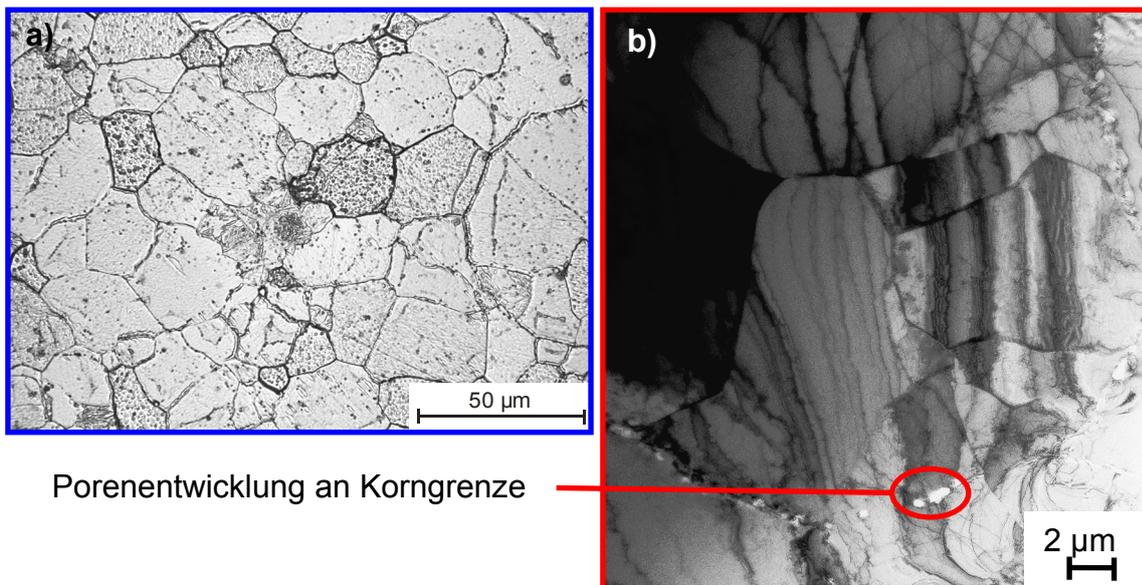


Abbildung 4.18: a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W; Mahlparameter: **ungemahlen**; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

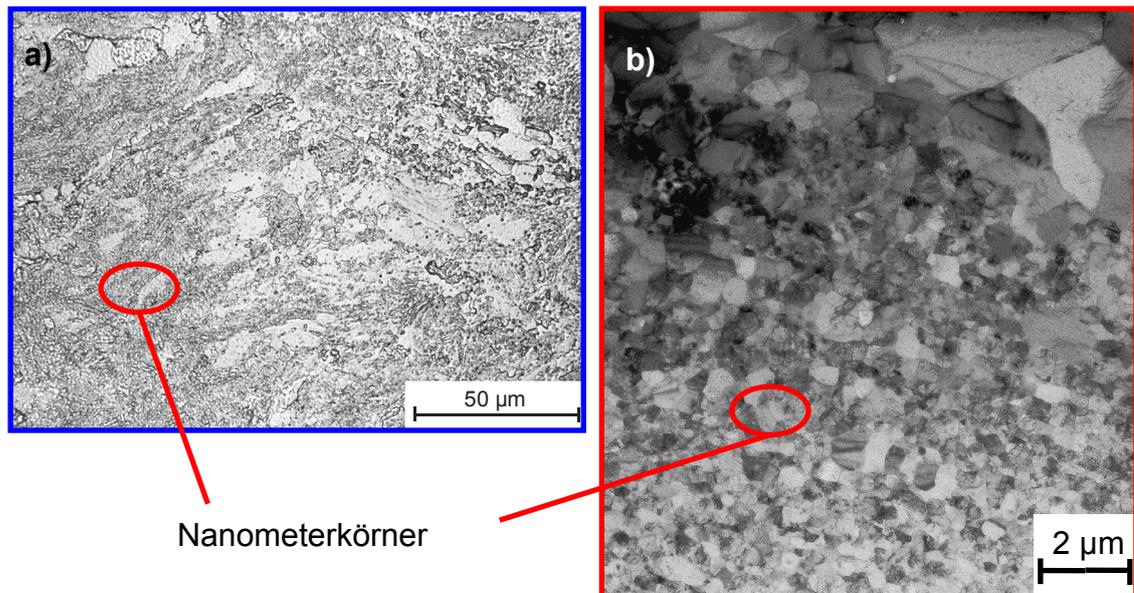


Abbildung 4.19:a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$; Mahlparameter: $t_m=4\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

Abbildung 4.19 a),b) zeigt das Gefüge von $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$, dass nach vierstündiger Mahldauer komplexer aufgebaut ist. Neben ferritischen Körnern, deren Größe im Mikrometerbereich ($2\mu\text{m}-20\mu\text{m}$) liegt, sind weite Bereiche mit teilweise dunklerem Kontrast auszumachen, die aber im Schlibfbild keine eindeutigen Strukturen bzw. Konturen aufweisen. Erst die TEM-Aufnahme verdeutlicht, dass es sich dabei um Bereiche mit einer großen Anzahl von Körnern, die deutlich kleinere Abmessungen aufweisen, handelt. Im oberen Teil der Aufnahme sieht man angrenzende Mikrometerkörner ($\geq 1\mu\text{m}$). Die Körner haben eine rundliche Form und sind ebenfalls Teil der Ferritphase. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist eine starke Kornverfeinerung festzustellen. Auf Grund dieser Tatsachen ist das herkömmliche Linienschnittverfahren zur Ermittlung der Korngröße ungeeignet. Diese kann wiederum nur visuell im TEM bestimmt werden und beträgt im vorliegenden Fall ca. $50-200\text{nm}$. Eine Porenentwicklung, wie zuvor gezeigt, hat es an Korngrenzen sowie im Korninneren nicht gegeben, was auf einen hohen Verdichtungsgrad und damit erfolgreichen HIP-Zyklus schließen lässt. Auch die Materialhärte nimmt stark zu und beträgt 351HV_{30} . Man kann also generell von zwei unterscheidbaren Korngebieten im Gefüge des produzierten ferritischen ODS-Stahls ausgehen. Dieses Phänomen wird allgemein als bimodale Korngrößenverteilung bezeichnet. Auch Hölzer et al., Miao et al. und Kishimoto et al. haben ferritische ODS-Legierungen der Zusammensetzungen $14\text{Cr}-3\text{W}-0,4\text{Ti}-0,25-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ auf ähnlichem Herstellungswege aber mit zum Teil verschiedenen Parametern gefertigt und sind ebenfalls auf dieses Phänomen gestoßen [76-78]. Bei weiterer konsequenter Erhöhung der Mahldauer auf 10 und 21 Stunden bei sonst

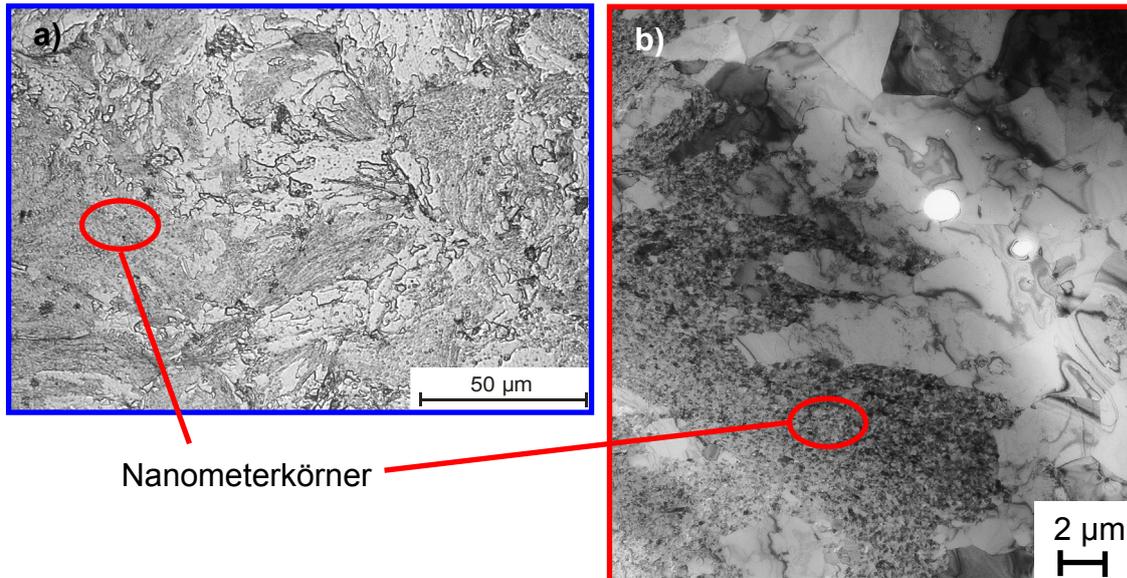


Abbildung 4.20: a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$; Mahlparameter: $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

unveränderten Herstellungsparametern bleibt das Phänomen einer bimodalen Korngrößenverteilung einerseits, sowie eine drastische Kornverfeinerung im Vergleich zum Ausgangsmaterial andererseits, prinzipiell bestehen (vgl. Abb. 4.20 bis 4.21). Bei beiden Parametervarianten treten die Gebiete mit Mikrometer- und Nanometerkörnern im einzelnen auf. Während aber nach 10h Mahldauer vergleichsweise relativ großflächige Gebiete mit Nanometerkörnern existieren, nimmt ihr Anteil im Gefüge mit zunehmender Mahldauer ab. Nach $t_m=21\text{h}$ sind sie fast nur an den Rändern der Mikrometerkörner zu erkennen (vgl. Abb. 4.21). Eine Quantifizierung dieser Anteile in Abhängigkeit der Mahldauer gestaltet sich allerdings auf Grund der undeutlichen Konturen im Schliffbild über größere Materialbereiche als schwierig.

Die Porositäten nach dem HIP-Zyklus sind äußerst klein ($<1\%$) und selten. Vereinzelt treten Poren mit Abmessungen $<2\mu\text{m}$ in den Mikrometerkörnern auf, wie Abb. 4.20 b) beispielhaft zeigt. Die Härtewerte verbleiben auf ähnlichem Niveau mit 344 HV30 (10h) und 358 HV30 (21h) (vgl. Abb. 4.26). Es besteht somit keine Beziehung zwischen den ermittelten Härtewerten und der Mahldauer. Auch eine weitere Erhöhung der Mahldauer auf 49h bei dem kleineren Drehzahlintervall von $n_m=500\text{min}^{-1}/300\text{min}^{-1}$ zeigt keine Veränderung im Gefügebau, da beide Korngebiete vorkommen (vgl. Abb. 4.22). Die Porositäten sind mit $<1\%$ ebenso gering, die Härte liegt mit 379 HV30 etwas über den zuvor gezeigten Varianten, aber noch in vergleichbarem Rahmen.

Zur weiteren Untersuchung der ferritischen ODS-Legierung ist in einem nächsten Schritt ausgehend von einem $t_m=21\text{h}$ die HIP-Temperatur von 1150°C auf 1050°C

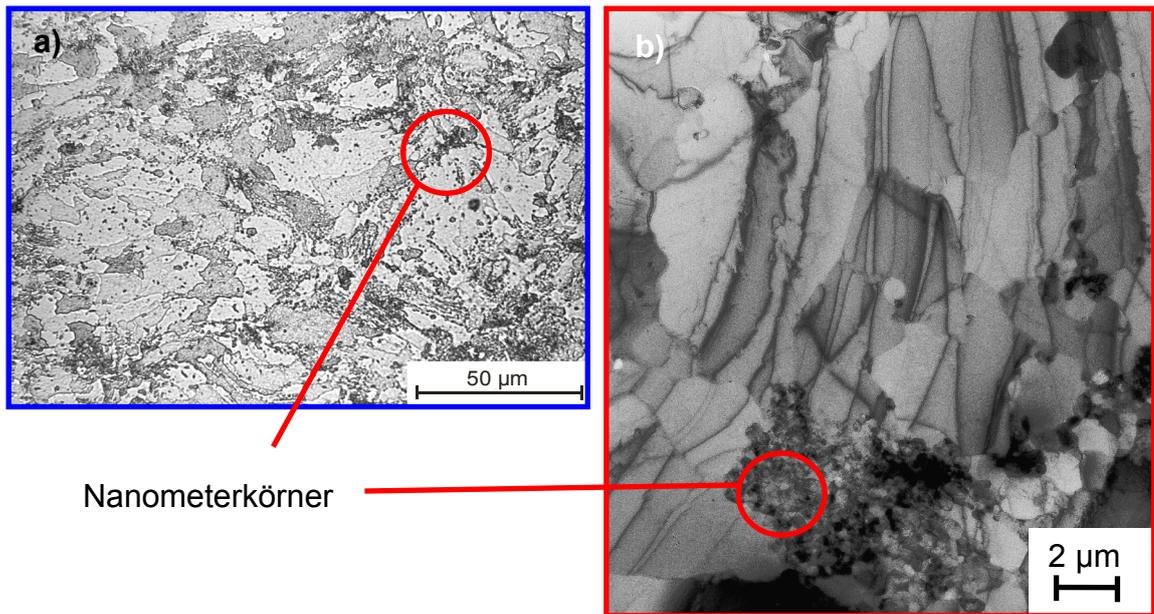


Abbildung 4.21:a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃; Mahlparameter: $t_m=21h$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2h$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

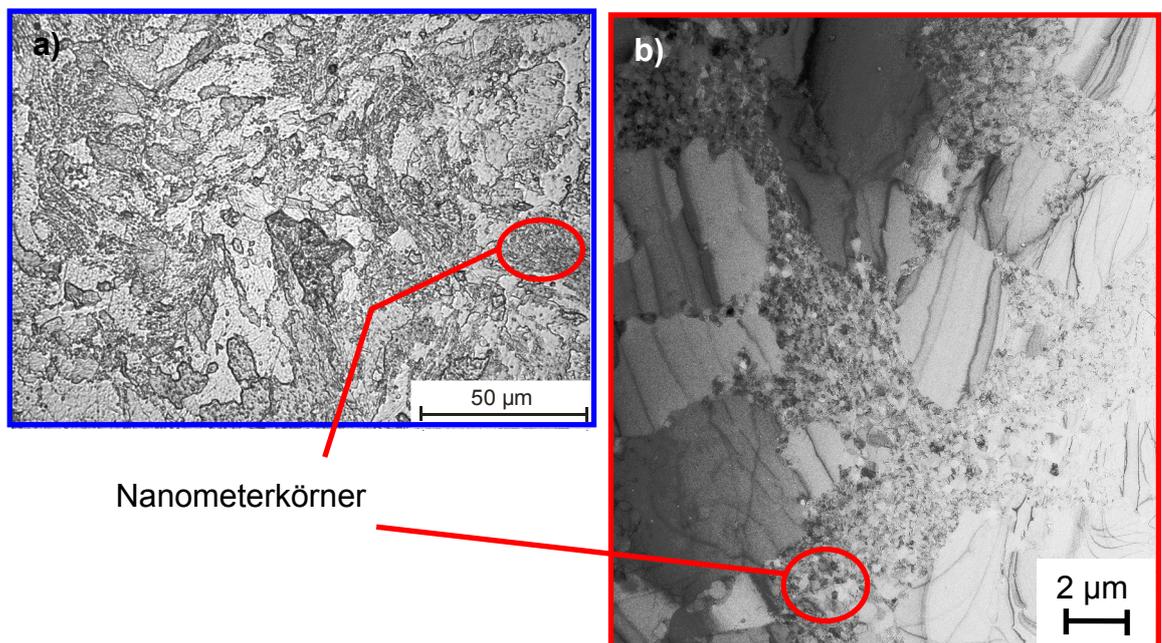


Abbildung 4.22:a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃; Mahlparameter: $t_m=49h$, $n_m=500\text{min}^{-1}/300\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2h$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

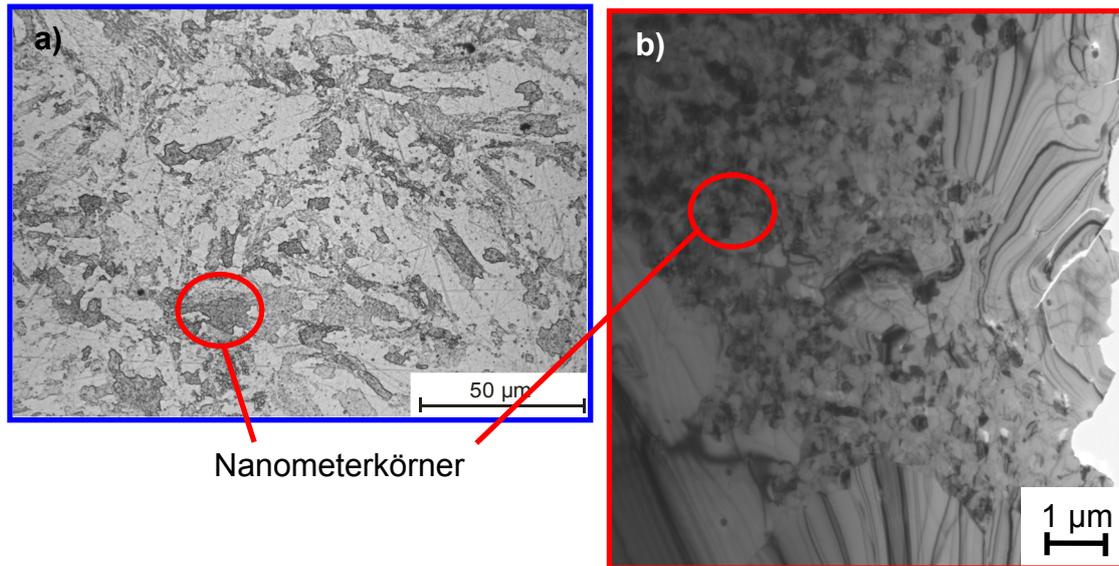


Abbildung 4.23:a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$; Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1050^\circ\text{C}$

gesenkt worden, um auch den Einfluss der HIP-Temperatur auf das Gefüge zu beschreiben (vgl. Abb. 4.23). Doch auch diese Maßnahme zeigt keine signifikanten Auswirkungen auf das Gefüge, die Bimodalität ist gleichsam vorhanden, die Porosität ist $<1\%$ und die Härte beträgt 384 HV_{30} (vgl. Abb. 4.26).

In einem zusätzlichen Schritt des Herstellungsprozesses sind einige der HIP-Kapseln mit dem Parametersatz $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$, sowie $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$ warmumgeformt (gewalzt) worden (vgl. Kap. 3.2.3). Da aus dem gewalzten Material auch mechanische Proben gefertigt werden, ist nur ein begrenzter Umformgrad von $\varphi=-0,5$ realisierbar gewesen. Die Abbildungen 4.24 und 4.25 zeigen jeweils das Gefüge in Längs- und Querrichtung. Erwartungsgemäß ergibt sich eine eindeutige Orientierung der Körner in Walzrichtung (vgl. Abb. 4.24a), während auch in Querrichtung eine leichte Streckung der Körner zu beobachten ist (vgl. Abb. 4.25a). Im Unterschied zu den vorangegangenen Aufnahmen ist sowohl in Längs-, als auch in Querrichtung eine deutlich gleichmäßigerere Kornstruktur sichtbar (Abb. 4.24b). Die Korngröße ist deutlich feiner, Körner mit mehreren Mikrometern Durchmesser existieren nicht mehr. Die Korngröße liegt demnach ca. bei $100\text{nm}-1\mu\text{m}$. Die Bimodalität ist im Vergleich zu den vorangegangenen Zuständen nicht mehr in der Art vorhanden, das Gefüge ist im Aufbau deutlich homogener. Nach dem Walzen sind keine Poren mehr auffindbar, die Härte beträgt jeweils in Längs- und Querrichtung 378 HV_{30} sowie 383 HV_{30} und unterscheidet sich somit nicht allzu stark von den vorangegangenen Härteangaben (vgl. Abb. 4.26).

Die Härtesteigerung der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ mit variablen Herstellungsparametern im Vergleich zum Ausgangsmaterial $13\text{Cr}-1\text{W}$ lässt an dieser Stelle bereits auf zwei grundlegende Verfestigungsmechanismen schließen: Die Verfesti-

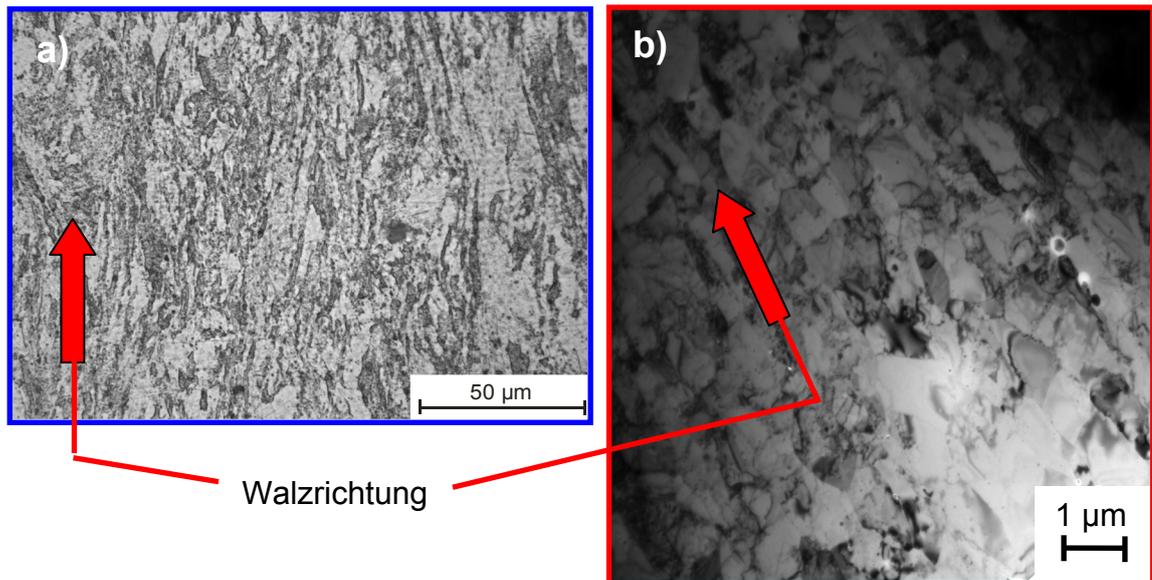


Abbildung 4.24: a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$; Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$; Walz-Parameter: $T_{\text{Walz}}=800^\circ\text{C}$, $\varphi=-0,5$

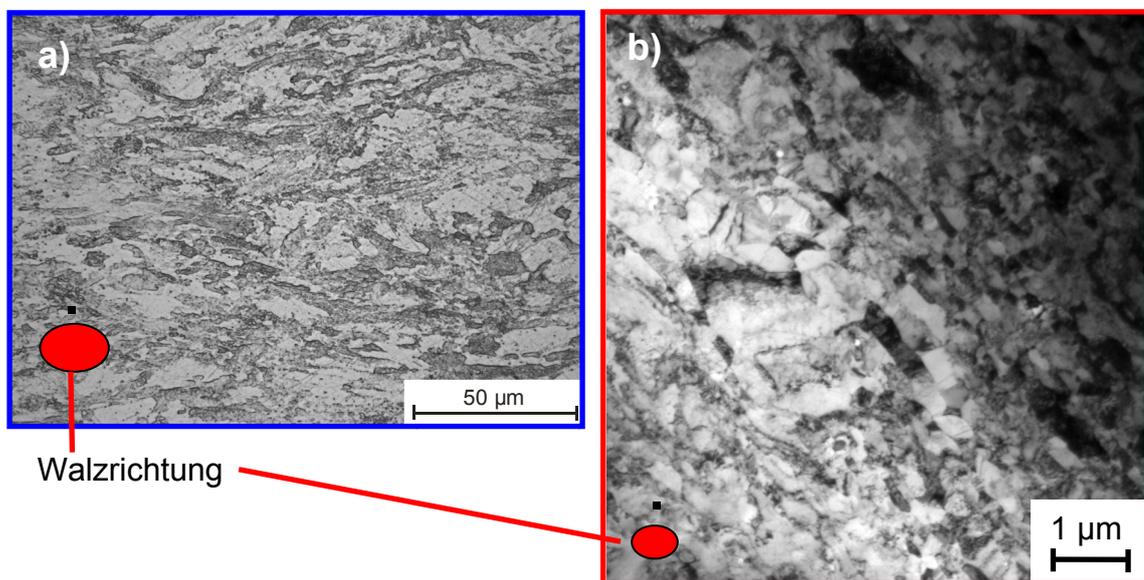


Abbildung 4.25: a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Querschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$; Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$; Walz-Parameter: $T_{\text{Walz}}=800^\circ\text{C}$, $\varphi=-0,5$

gung ergibt sich durch die eingetretene Kornverfeinerung, welche wiederum durch die gebildeten ODS-Teilchen bedingt wird. Durch die ODS-Partikel selber liegt Verfestigung durch Teilchen vor. Auf mögliche Ursachen für die bimodale Korngrößenverteilung bzw. ihre reduzierte Ausprägung nach dem Walzen wird in Kapitel 5.2 näher eingegangen.

Alle gezeigten Varianten der ferritischen ODS-Legierung sind beim mechanischen Legieren in einer Argon-Atmosphäre gefertigt worden. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Einstellung einer Wasserstoffatmosphäre keinen Effekt auf das sich einstellende Gefüge, sowie die Härte hat, weswegen hier nur die in Argon gemahlene Varianten wiedergegeben sind. Da der Herstellungsprozess, wie in Abschnitt 3.2 erläutert, von einer Vielzahl an Parametern abhängt, sind natürlich weitere Variationen der Produktionsparameter beim mechanischen Legieren, HIP-Zyklen und Walzdurchgängen möglich und auch zum Teil in dieser Arbeit durchgeführt worden (vgl. Tabelle 3.4). Die dargestellten Gefüge der vorliegenden ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$ stellen demnach eine begrenzte, aber repräsentative Auswahl der im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Parametervariationen dar.

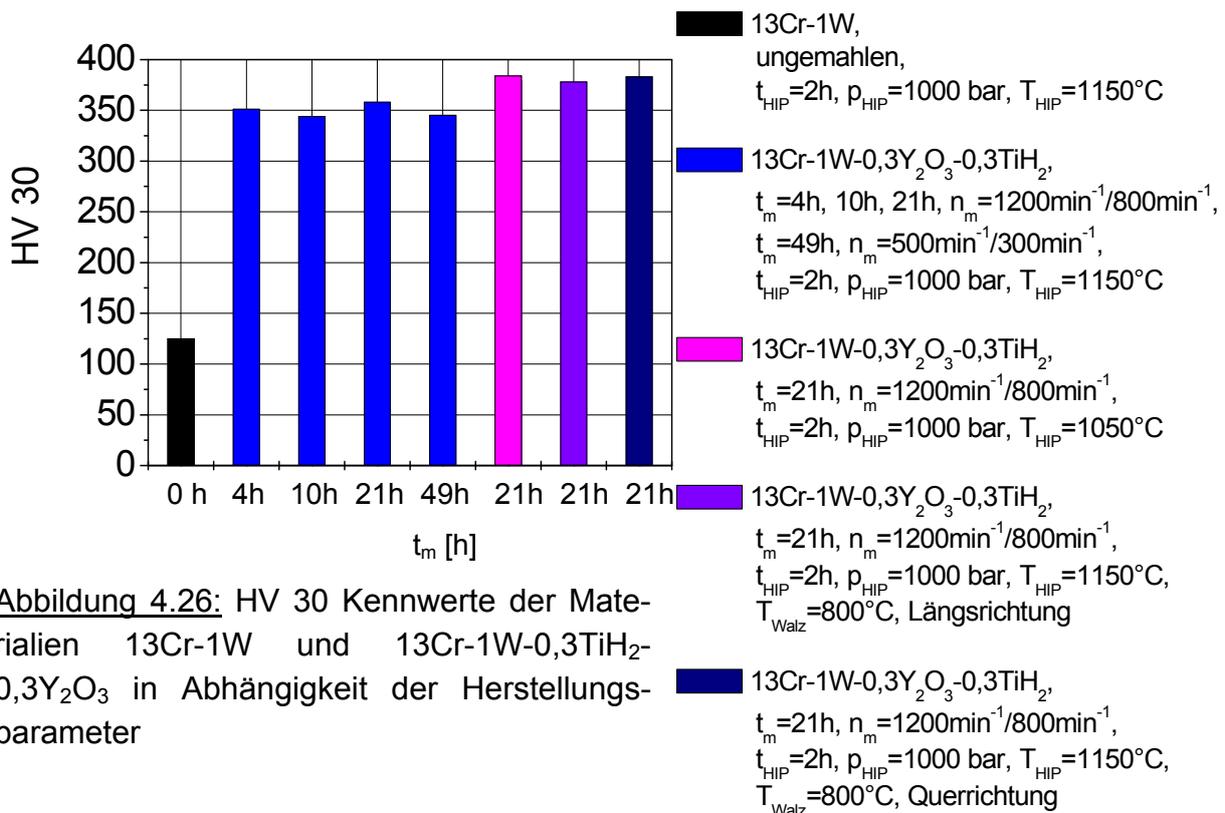


Abbildung 4.26: HV 30 Kennwerte der Materialien 13Cr-1W und 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ in Abhängigkeit der Herstellungsparameter

Einfluss von Kurzzeitglühbehandlungen

Im Abbildung 4.27 a)-f) sind weitere Gefügaufnahmen der ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ mit den jeweiligen Herstellungsparametern ($t_m=10h$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$, $t_{\text{HIP}}=2h$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$) sowohl nach dem HIP-Zyklus, als auch nach weiteren Wärmebehandlungen bei $T_{\text{Glüh}}=1050^\circ\text{C}$ für $t_{\text{Glüh}}=0,5h$, 1h, 2h, 3 h und 4h angegeben.

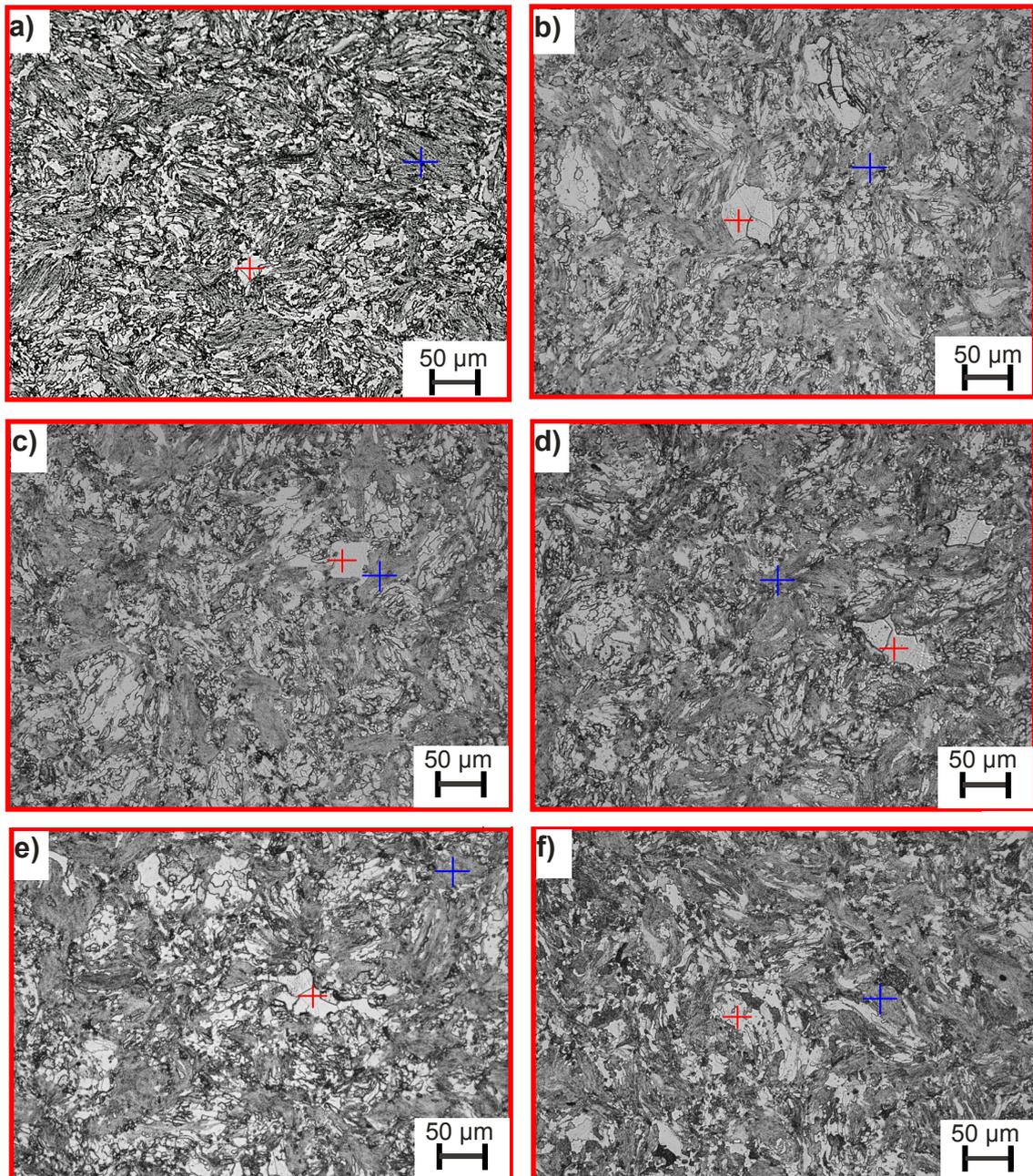


Abbildung 4.27: Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschnitte des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃; Mahlparameter: $t_m=10h, n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2h$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$; a) Ausgangszustand (nach HIP-Zyklus), b) $t_{\text{Glüh}}=30\text{min}$, $T_{\text{Glüh}}=1050^\circ\text{C}$; c) $t_{\text{Glüh}}=1h$, $T_{\text{Glüh}}=1050^\circ\text{C}$, d) $t_{\text{Glüh}}=2h$, $T_{\text{Glüh}}=1050^\circ\text{C}$, e) $t_{\text{Glüh}}=3h$, $T_{\text{Glüh}}=1050^\circ\text{C}$, f) $t_{\text{Glüh}}=4h$, $T_{\text{Glüh}}=1050^\circ\text{C}$

⊕ Härtemessung im Mikrometerkorn ⊕ Härtemessung im Nanometerkorn

Bei Betrachtung der einzelnen Gefügaufnahmen fällt auf, dass die Gebiete dunkleren Kontrasts, welche zuvor als Bereiche mit Nanometerkörnern identifiziert worden sind, mit zunehmender Glühdauer in ihrem Anteil nicht wesentlich abnehmen. Nur einige Mikrometerkörner sind verglichen mit dem ungeglühten Zustand in ihrem Durchmesser auf $d > 30 \mu\text{m}$ angewachsen. Abbildung 4.28 enthält zusätzlich Mikrohärtmessungen HV 0,05 in Abhängigkeit der Glühdauer, wobei die Härtewerte in den zuvor beschriebenen Korngebieten getrennt entnommen worden sind.

Die Nanometerkörner haben im ungeglühten Zustand mit 565 HV_{0,05} eine ca. dreieinhalbmal höhere Härte als die Mikrometerkörner mit 154 HV_{0,05}. Nach 0,5h nimmt die Härte der Nanometerkörner leicht auf 508 HV_{0,05} ab, die der Mikrometerkörner verbleibt bei 149 HV_{0,05}. Auch nach den weiteren Wärmebehandlungen bleiben diese Härteniveaus größtenteils bestehen und es zeigen sich nur geringfügige Änderungen. Nach 4h ergibt sich bei den Mikrometerkörnern eine Härte von 166 HV_{0,05}, bei den Nanometerkörnern ein Wert von 542 HV_{0,05}. Daraus lässt sich zunächst eine hohe Stabilität des Gefüges bei den relativ kurzen Glühzeiten im Vergleich zu der eingestellten Dauer der Alterungsbehandlungen (s.u. bzw. vgl. Kap. 4.1.4) ableiten.

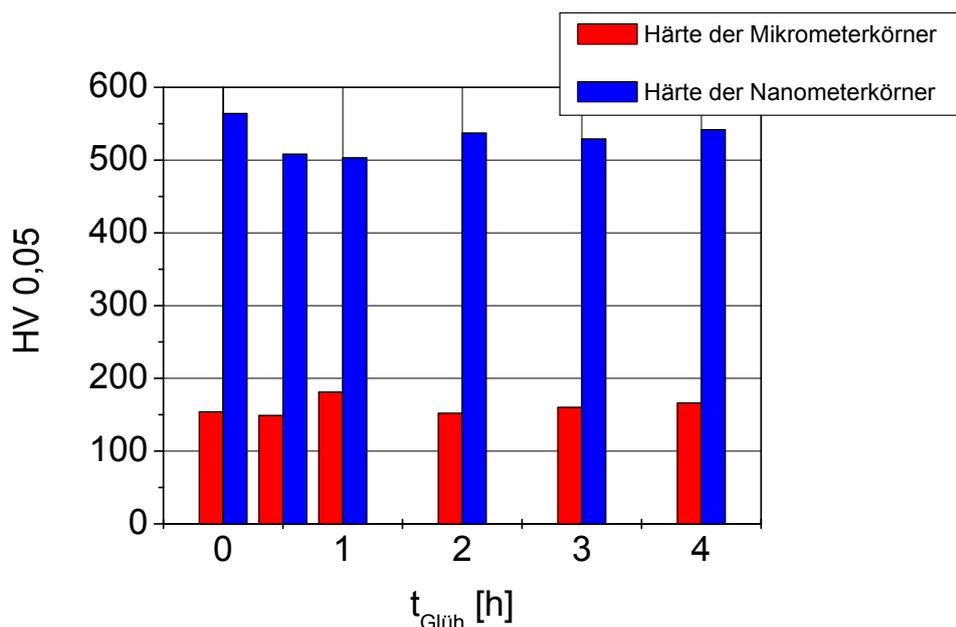


Abbildung 4.28: Mikrohärtmessungen der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ in Abhängigkeit der Glühdauer und Korngröße

Einfluss von Langzeitglüh- bzw. Alterungsbehandlungen

Wie in Abschnitt 3.2.3 und Tabelle 3.8 angegeben, sind mit der vorliegenden ODS-Legierung Langzeitglühexperimente bzw. Alterungsbehandlungen durchgeführt worden. Abbildung 4.29 a)-f) zeigt TEM-Hellfeldaufnahmen des sich einstellenden Gefüges in Abhängigkeit der Alterungsparameter.

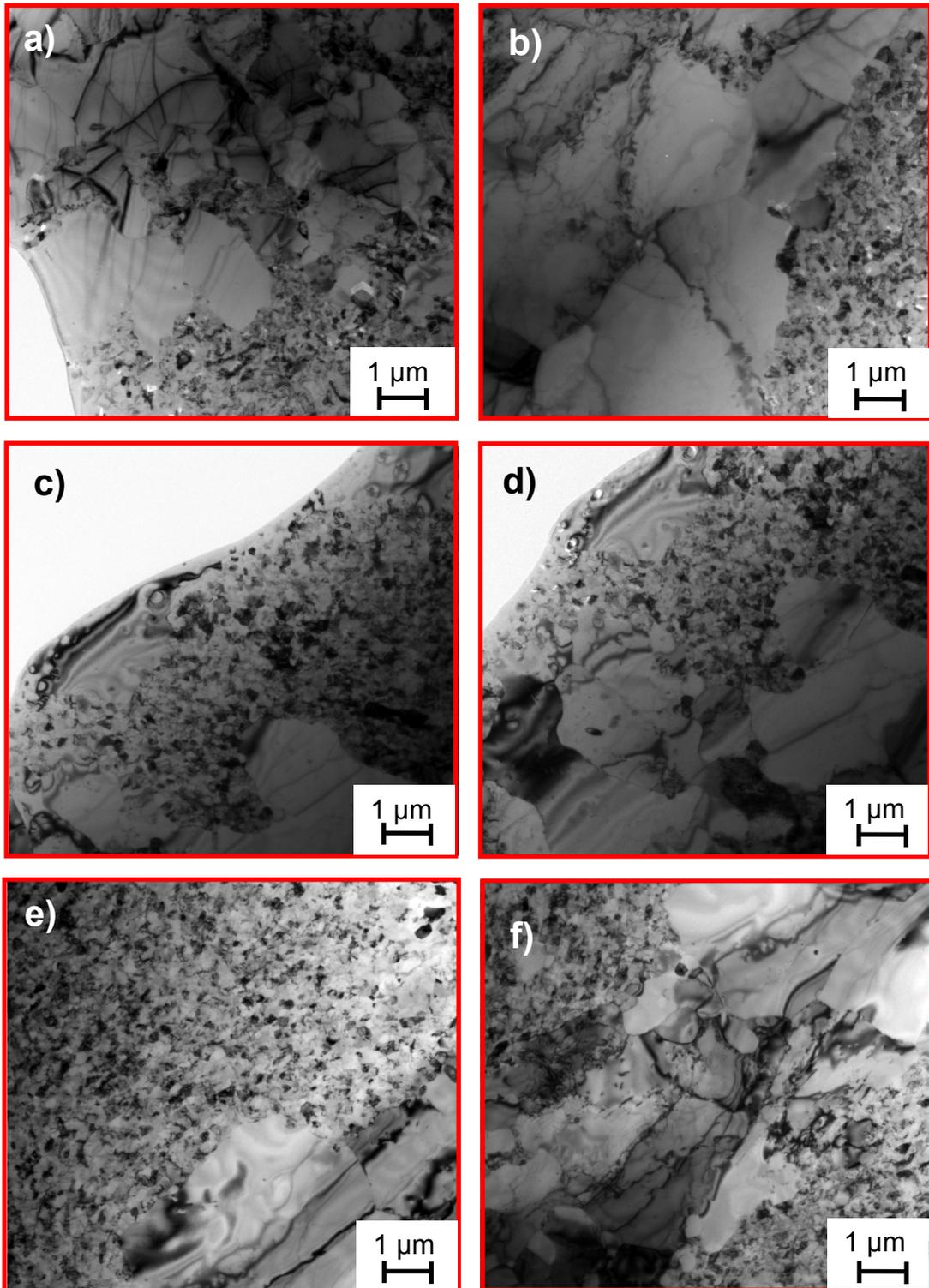


Abbildung 4.29 a)-f): TEM-Hellfeldaufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂-Mahlparameter: $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$; Alterungsparameter a), b) $t_{\text{Alterung}} = 1000\text{ h}$, $T_{\text{Alterung}} = 850^\circ\text{C}$; c), d) $t_{\text{Alterung}} = 3000\text{ h}$, $T_{\text{Alterung}} = 850^\circ\text{C}$; e), f) $t_{\text{Alterung}} = 1000\text{ h}$, $T_{\text{Alterung}} = 950^\circ\text{C}$

Wie auf den Aufnahmen deutlich zu erkennen ist, hat die bislang vielfach aufgetretene bimodale Korngrößenverteilung (vgl. Abb. 4.19 bis 4.23) selbst nach den eingestellten Alterungszeiten von $t_{\text{Alterung}} = 1000\text{h}$ bis 3000h und den jeweiligen Alterungstemperaturen $T_{\text{Alterung}} = 850^\circ\text{C}$ - 950°C noch Bestand. Zwischen den einzelnen Alterungsbehandlungen sind gefügemäßig keine Unterschiede zu sehen. Kornvergrößerung hat offenkundig sowohl in Bezug auf die Nanometerkörner, als auch auf die Mikrometerkörner bei keiner der Behandlungen stattgefunden. Neben der zuvor gezeigten Kurzzeitstabilität zeugen diese Resultate von einer extremen Langzeitstabilität des Werkstoffs $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ im gewählten Parameterfeld. Um dies genauer zu untersuchen, wird im Abschnitt 4.1.4 gezielt auf die Auswirkungen der Alterung bezüglich der ODS-Partikel eingegangen.

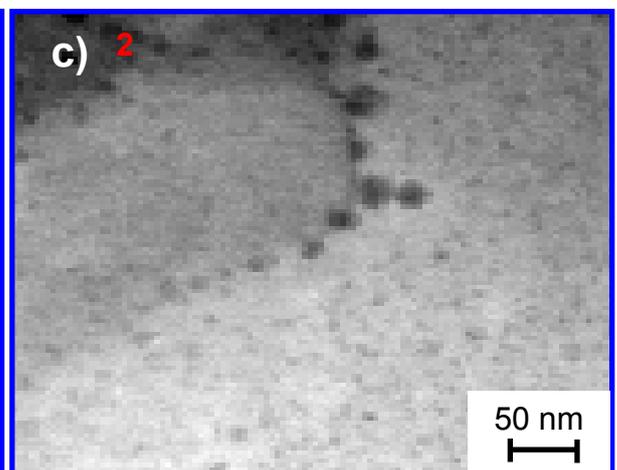
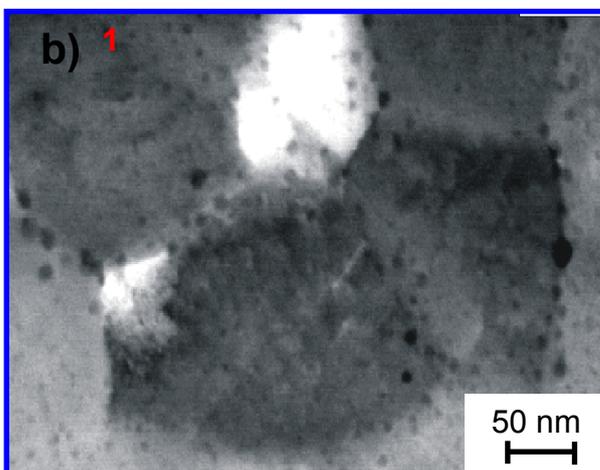
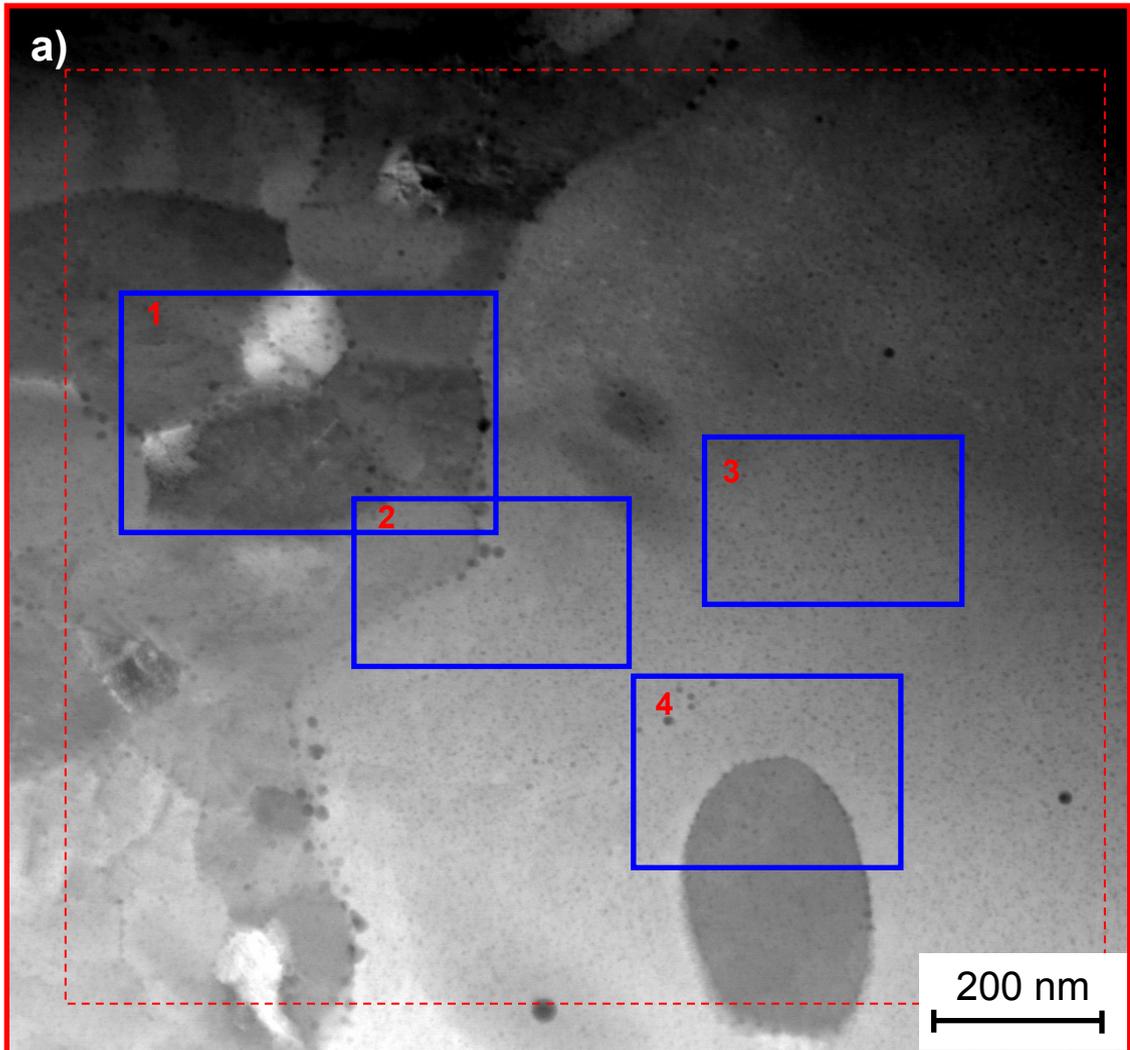
4.1.3 Dispersoide

Die Zugabe von Y_2O_3 und TiH_2 zum Grundmaterial 13Cr-1W beim mechanischen Legieren führt zunächst zu einem übersättigten Eisen-Chrom Mischkristallpulver. Beim HIP-Zyklus entsteht dann daraus eine nanoskalige zweite Phase im Materialgefüge aus den Bestandteilen Y-Ti-O , die die sog ODS-Partikel formen, welche den wesentlichen Baustein von ODS-Werkstoffen ausmachen [43, S. 440]. Die Teilchenentstehung erfolgt über Diffusionsprozesse der beteiligten Komponenten innerhalb des neu gebildeten Fe-Cr Gefüges, die während der Aufheizphase des HIP-Zyklus einsetzen, bevorzugt entlang der neuen Korngrenzen sowie entlang von Versetzungen (Gitterdefekten), da dort Diffusionsprozesse auf Grund der Fehlpassungen im Kristallgitter leichter ablaufen können [43, S. 22 ff.]. Die thermodynamische Triebkraft für diesen Prozess liefert die mit der Teilchenproduktion verbundene Erniedrigung der freien Enthalpie des Gesamtsystems.

Klimenkov et al. berichten, allerdings in Bezug auf die RAFM-Legierung ODS-EUROFER, dass es insgesamt sechs verschiedene Verbindungen vom Typ Y-Ti-O gibt, die alle unterschiedliche Stöchiometrien und kristallographische Strukturen besitzen können [79]. Für die ODS-EUROFER Legierung ist mittels diverser hochauflösender Methoden im TEM gezeigt worden, dass die Teilchen die genaue Zusammensetzungen $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ aufweisen, was zunächst vermuten lässt, dass dies auch beim untersuchten ODS-Werkstoff höchstwahrscheinlich der Fall ist. Dies wird im Rahmen noch laufender Forschungsarbeiten untersucht und verifiziert.

Die ODS-Teilchen sind generell innerhalb der Werkstoffmatrix als Stellen dunklen Kontrasts wahrzunehmen und haben dabei eine rundliche bzw. ovale Form. Dies ist bereits für viele einerseits noch im Entwicklungsstadium befindliche, wie auch schon kommerziell verfügbare ODS-Legierungen nachgewiesen worden. Beispiele dafür sind die amerikanische 14YWT ($14\text{Cr-3W-0,4Ti-0,3Y}_2\text{O}_3$) ODS-Legierung, sowie auch der von der Firma Plansee konzipierte PM 2000 ($19\text{Cr-5Al-0,5Ti-0,5Y}_2\text{O}_3$) [80,

81]. Ein wesentlicher Aspekt für eine erfolgreiche Legierungsherstellung liegt in der späteren möglichst homogenen Feinverteilung der Partikel innerhalb des Grundwerkstoffs, damit die dadurch hervorgerufenen Eigenschaftsverbesserungen möglichst gleichmäßig vorliegen, was wiederum eine möglichst homogene Durchmischung der Pulverkomponenten beim mechanischen Legieren erfordert. Zur Untersuchung und Darstellung dieser Sachverhalte ist für die vorliegende ODS- Le-



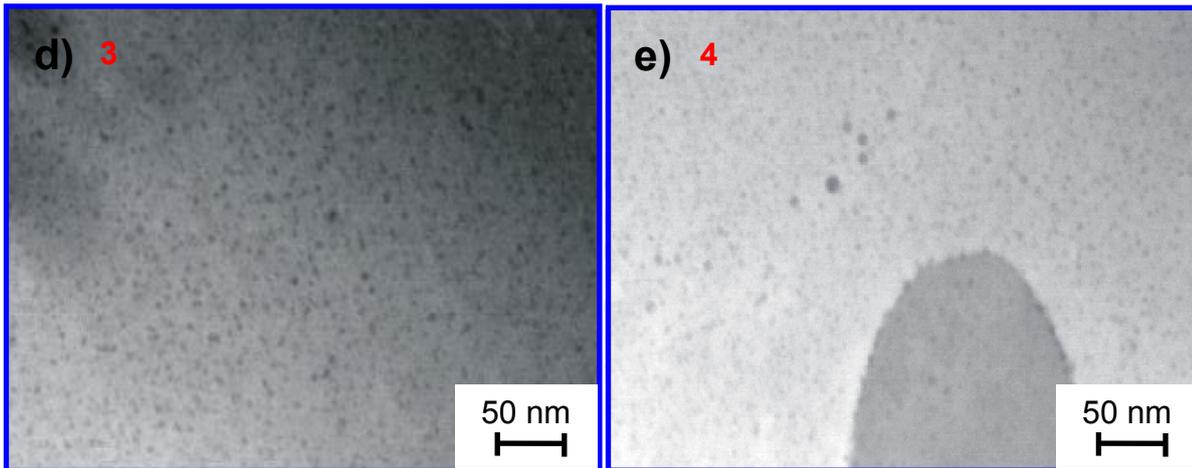


Abbildung 4.30 a)-d): HAADF-Aufnahmen der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$
 Mahlparameter: $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$,
 $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

gierung $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$ im folgenden beispielhaft der Herstellungsparametersatz $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$, Ar-Mahlatmosphäre, $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$ gewählt worden. Abbildung 4.30a) enthält eine HAADF-Aufnahme des Werkstoffs, die einen Flächenausschnitt von ca. $1,2\ \mu\text{m}^2$ enthält und die räumliche Verteilung der ODS-Teilchen in der Matrix zeigt. Wie im vorigen Abschnitt ausführlich dargestellt, ist die Kornstruktur des Materials nach dem HIP-Zyklus unabhängig von den eingestellten Parametern bimodal. Dieser Tatsache ist in Abbildung 4.30 gezielt Rechnung getragen worden, da die Aufnahme an einer Übergangsstelle zwischen Bereichen mit Nanometerkörnern, sowie einem vergleichsweise großem Mikrometerkorn, welches wiederum ein Nanometerkorn einschließt, gemacht worden ist. In insgesamt vier weiteren HAADF-Aufnahmen sind die einzelnen Gebiete dann im Detail analysiert worden (vgl. Abb. 4.30 b)-e)).

Gebiet 1 (vgl. Abb. 4.30 b)) zeigt ausschließlich Nanometerkörner mit mittleren Korndurchmessern von 50-200nm. Die ODS-Teilchen sind deutlich sichtbar, sowohl an den Korngrenzen wie auch im Korninneren. Es fällt zunächst auf, dass die Partikel an den Korngrenzen mit 11-20nm sichtlich größer sind, als im Korninneren ($d<10\text{nm}$). Diese Beobachtung ist deckungsgleich mit Analysen, die Kishimoto et al. sowie Hoelzer et al. für eine größere Zahl ferritischer ODS-Legierungen der Zusammensetzungen $14\text{Cr-3W-0,4Ti-0,25-0,3Y}_2\text{O}_3$ u.a. 14YWT durchgeführt haben [76,78]. Das Gebiet 2 zeigt den Übergang zwischen Nanometerkörnern und Mikrometerkorn: Auch hier sind deutlich größere Teilchen an der Korngrenze ($d\sim 20\text{nm}$) zu sehen, als im Korninneren ($d<10\text{nm}$), sowohl bei den Nanometerkörnern, als auch beim Mikrometerkorn. (vgl. Abb. 4.30b)).

Die Gebiete 3 und 4 enthalten Auschnitte aus dem Mikrometerkorn und zeigen eine sehr hohe Dichte ultrafeiner Partikel mit Durchmessern $d\sim 3\text{-}4\text{nm}$. Teilchen, die ähnlich groß sind wie an den Korngrenzen, sind kaum zu erkennen. Diese Beobach-

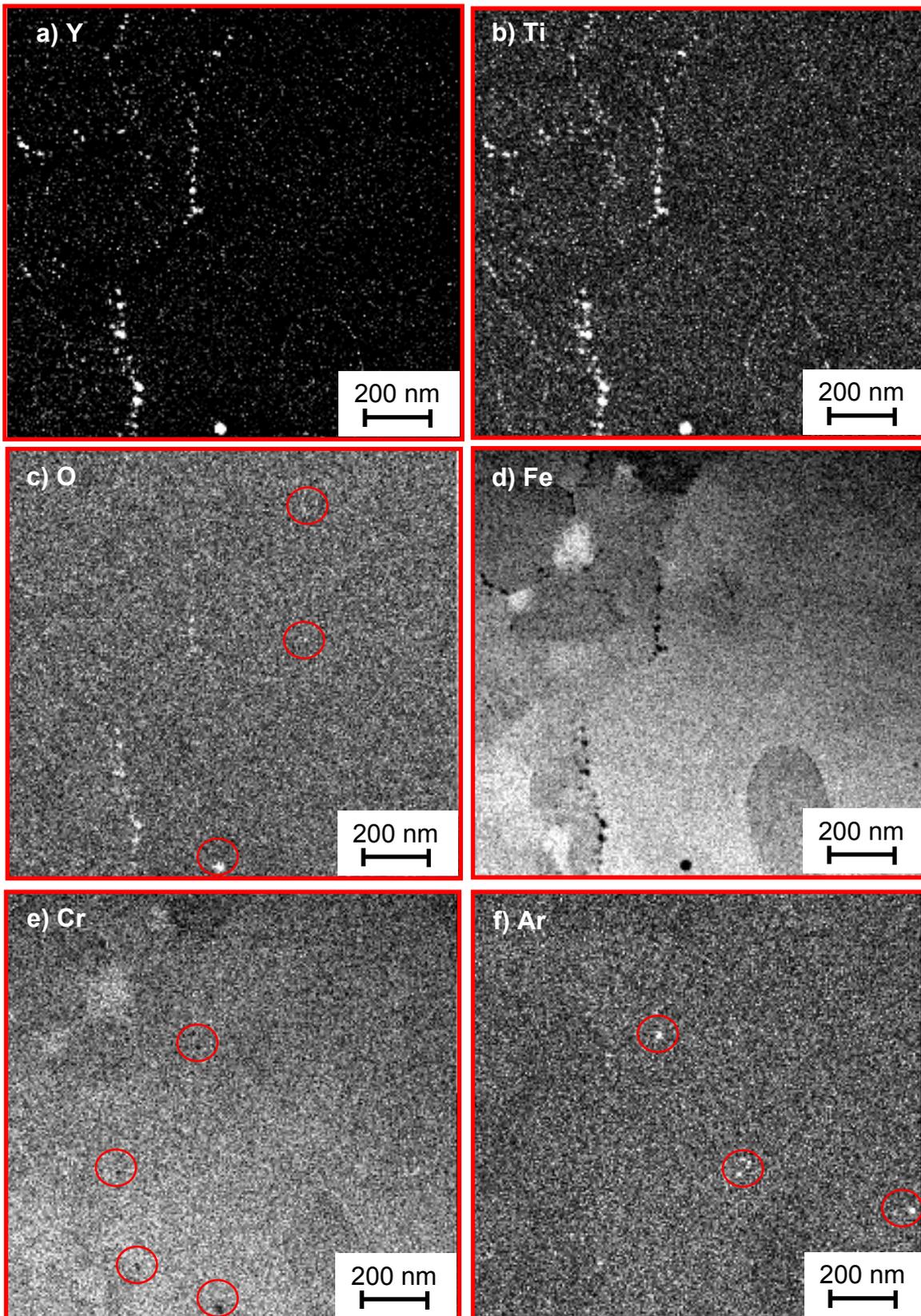


Abbildung 4.31: Element mapping der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃
Mahlparameter: $t_m=10h$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2h$,
 $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$; a) Yttrium, b) Titan, c) Sauerstoff, d) Eisen, e)
Chrom, f) Argon

tungen sind auch an anderen TEM-Proben gemacht worden, die mit verschiedenen Parametersätzen gefertigt worden sind. Diese Beobachtungen gehen allerdings über diejenigen von Kishimoto hinaus, der ODS-Partikel nur an Korngrenzen, sowie an Versetzungen detektiert hat, decken sich aber mit Analysen von Hoelzer et al. der ebenfalls ODS-Partikel vom Typ $Y_2Ti_2O_7$, allerdings mit deutlich größeren Durchmessern von $d \sim 19,8\text{nm} \pm 7,6\text{nm}$ nicht nur an Korngrenzen sondern auch innerhalb von Körnern in ferritischen ODS-Legierungen nachgewiesen hat [76,78]. Somit enthält die vorliegende ODS-Legierung nicht nur variable Korngrößen, sondern auch verschiedene Größenklassen an ODS-Teilchen, was nochmals die Vielfalt und Komplexität des Gefügebau unterstreicht. Insgesamt sind die Teilchen sehr homogen verteilt. Insbesondere die Teilchen-Feinverteilung im Mikrometerkorn stellt eine wichtige, im Rahmen dieser Arbeit gefundene Erkenntnis bei der Beschreibung der ferritischen ODS-Legierungen dar. Ein Grund für die generell größeren Teilchen an der Korngrenze kann darin liegen, dass die Diffusion der homogen einlegierten Einzelkomponenten Yttrium, Titan und Sauerstoff, die die Partikel während des HIP-Zyklus formen, an Korngrenzen und allgemein an Fehlstellen wie Versetzungen auf Grund des Misfits im Atomgitter deutlich schneller vonstatten geht als im Korninneren und somit die Teilchenbildung beschleunigt.

Zur Verifikation der Teilchen sind zusätzlich Elemental Mappings durchgeführt worden. Abbildung 4.31 zeigt ein solches Mapping, das den gesamten in Abbildung 4.30 gestrichelt umrandeten Bereich umfasst. Wie schon bei den Mappings in Abschnitt 4.1.1 erläutert, steht ein helles Signal für einen hohen Gehalt des Elements an der jeweiligen Stelle, während ein dunkler Kontrast die Abwesenheit des Elements angibt. Aus diesen Daten können aber nur qualitative Aussagen getroffen werden, zur Bestimmung genauer Elementkonzentrationen sind andere Analysen vonnöten. Das Yttrium Signal bestätigt die zuvor beobachtete Feinverteilung und auch die größeren Partikel an den Korngrenzen. Insbesondere der Übergang von Nanometer- zum Mikrometerkornbereich sticht in diesem Zusammenhang deutlich hervor, während die ultrafeinen Teilchen im Mikrometerkorn ebenfalls zu erkennen sind (vgl. Abb. 4.31 a)). Auffällig ist auch die Korngrenze des kleineren Nanometerkorns innerhalb des Mikrometerkorns, die auch im Mapping gesichtet werden kann. Das Titan Signal ist damit prinzipiell deckungsgleich (vgl. Abb. 4.31 b)). Lediglich das Sauerstoffsignal ist schwieriger zu messen, aber an einigen Stellen, die mit Yttrium und Titan übereinstimmen noch wahrzunehmen (vgl. Abb. 4.31 c)). Eisen und Chrom fehlen an diesen Stellen, was durch einen dunklen Kontrast untermauert wird (vgl. Abb. 4.31 d)e)). Dies ist im Falle des Eisens deutlich besser zu sehen, aber trotzdem auch für Chrom an den jeweiligen Positionen noch nachzuvollziehen.

Zusätzlich ist in Abbildung 4.32 ein weiteres Elemental Mapping angegeben, das sich nur auf einen Ausschnitt mit Nanometerkörnern bezieht und einen vergleichsweise kleineren Bereich einschließt. Auch hierbei sind die Yttrium, Titan, und Sauerstoff Signale an den Positionen der ODS-Partikel deutlich wahrzunehmen (vgl. Abb. 4.32 d)-f)), während Eisen und Chrom abwesend sind (vgl. Abb. 4.32 b)-c)). Die

Chromanreicherung an den Korngrenzen ist allerdings nur bei diesem Mapping zu sehen und kommt bei weiteren nicht vor, so dass dieses Phänomen nicht verallgemeinert werden kann. Bei beiden Mappings tritt allerdings ein gemeinsamer wichtiger Aspekt zu Tage: In Deckungsgleichheit mit einigen ODS-Partikelpositionen ist ein erhöhtes Argon Signal festzustellen (vgl. Abb. 4.32 f) und 4.32g)). Daraus kann geschlossen werden, dass die ODS-Partikel Trapping Zentren für Argon bilden, welches als Atmosphärgas während des mechanischen Legierens eingesetzt wird.

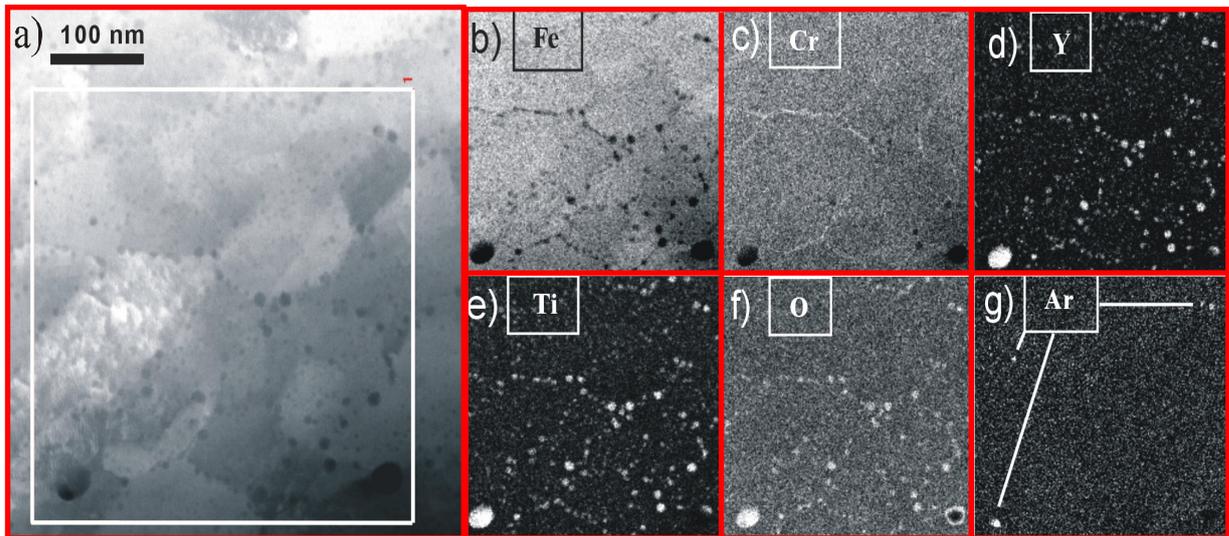


Abbildung 4.32: Element Mapping der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ Mahlparameter: $t_m=10h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$; b) Eisen, c) Chrom, d) Yttrium, e) Titan, f) Sauerstoff, g) Argon

Dieser Effekt ist bereits früher bei einem RAFM-ODS-Stahl der Zusammensetzung 9Cr-W-V-Ta-Ti-Y₂O₃ aufgetreten [82]. Im Rahmen von EELS-Untersuchungen an einzelnen ODS-Teilchen hat sich ein eindeutiger Ar-L_{2,3} Rand im EELS-Spektrum ergeben, woraus abgeleitet worden ist, dass sich Argon in einem nanoskaligen Hohlraum an ODS-Teilchen anlagert, da das Pulver beim mechanischen Legieren neben diversen Elementen (vgl. Kap. 4.1.1) auch durch Argon kontaminiert wird. Im Rahmen dieser Arbeit sind auch zahlreiche Mahlungen unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt worden. Bei diesen Legierungsvarianten tritt der Effekt nicht auf. Ob dieses Phänomen aber tatsächlich einen sichtbar degradierenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials hat [82], wird in Kapitel 4.2 an mehreren Stellen aufgezeigt.

Zur detaillierteren Erfassung der ODS-Partikelgrößenklassen für die ferritische ODS-Legierung sind statistische Analysen vorgenommen worden. Abbildung 4.33a) zeigt eine weitere HAADF-Aufnahme eines Ausschnitts aus einem Nanometer-Kornbereich zur genaueren Bestimmung der Partikelgröße. Bei dieser Methode werden die ODS-Partikel dunklen Kontrasts farblich visualisiert und ihre Größe in Bezug auf den gezeigten Ausschnitt errechnet (vgl. Abb. 4.33b)). Abbildung 4.33c) enthält das Endergebnis aus insgesamt sieben Einzelanalysen: Die Partikelgrößen

variieren stark und überdecken einen weiten Größenbereich, da sich zwei Peaks bei 6nm und 18nm ergeben und gleichzeitig auch vereinzelt Partikel bis zu 44nm beobachtet werden. Allerdings können mit dieser Methode nur Teilchen bis zu 5nm Durchmesser relativ sicher erfasst werden, so dass es auf Grund dieser Detektions-

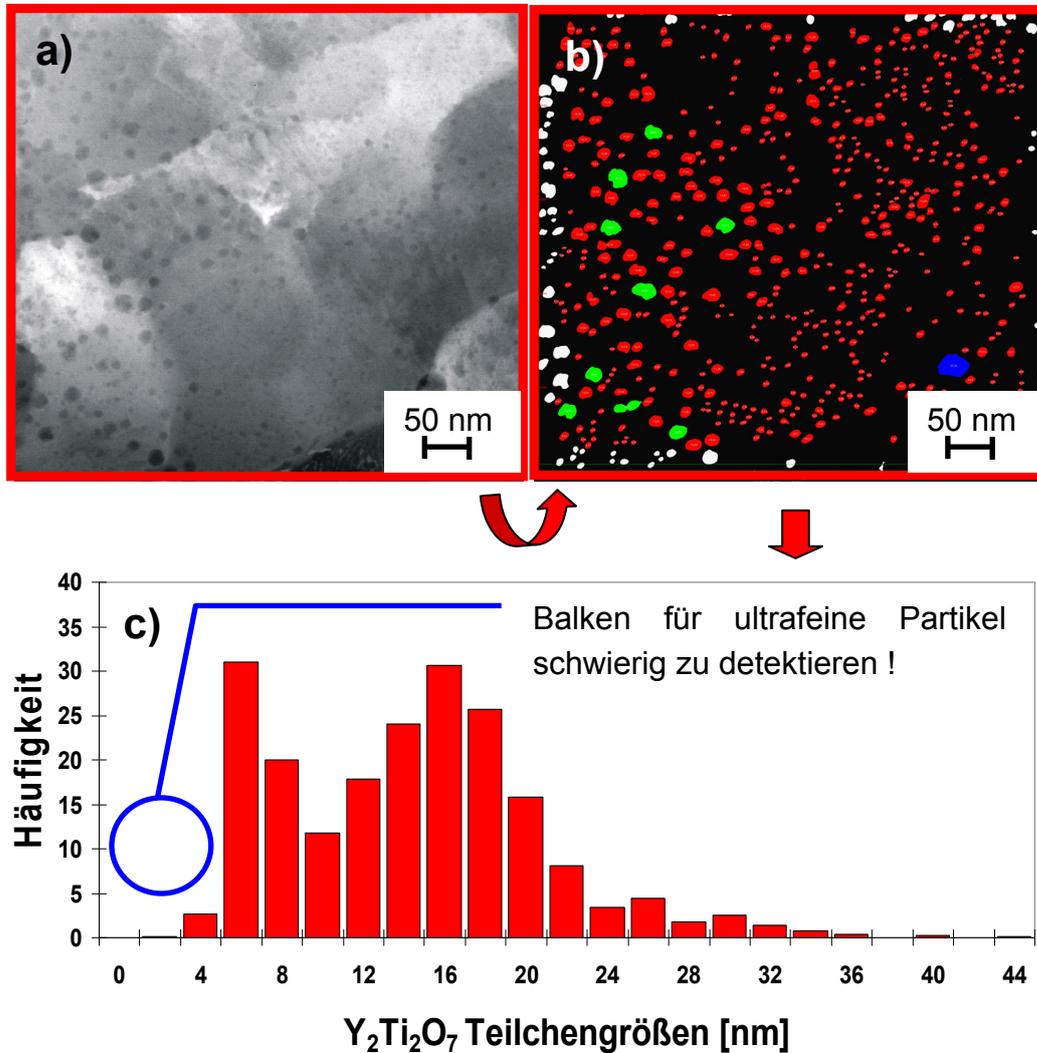


Abbildung 4.33: a) HAADF-Aufnahme der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ Mahlparameter: $t_m=10h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$, b) Erfassung der ODS-Partikel aus Ausschnitt in a), c) Häufigkeitsverteilung der ODS-Teilchen entsprechend der detektierten Größenklassen

problematik sehr schwierig ist, eine umfassende und übergreifende ODS-Partikelgrößenverteilung zu bestimmen.

Im Anhang A 8 sind weitere HAADF-Aufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃ mit variablen Mahlparametern angegeben. Bereits eine vergleichsweise kurze Mahldauer von vier Stunden ist ausreichend, um nach dem HIP-Zyklus prinzipiell ODS-Partikel zu erhalten. Dieses Ergebnis deckt sich mit den in Abschnitt 4.1.1 dargestellten röntgenographischen Analysen, die gezeigt haben, dass das Y₂O₃ Signal bereits nach 4h verschwunden ist, was daraufhin deutet, dass die Legierungs-

komponenten bereits zu diesem Zeitpunkt stark durchmischt sind. Bei diesem Parametersatz sind auf der Probe allerdings auch Stellen ohne ODS-Partikel aufgetreten, was aber nicht unbedingt auf eine inhomogene Teilchenverteilung schließen läßt: Die Ursache dafür kann auch eine zu hohe TEM-Probendicke darstellen, welche einen gewissen Wert (ca. 50nm) nicht überschreiten sollte, da die Probe dann nicht mehr ausreichend vom Elektronenstrahl durchleuchtet werden kann und die ODS-Teilchen infolgedessen nicht mehr genügend gegenüber der Matrix kontrastierbar sind. Eine hinreichend kleine Probendicke kann allerdings während der Präparation nicht immer gewährleistet werden. Auch nach längeren Mahldauern von 21 und 49 Stunden, wie auch kleineren Drehzahlen ($500\text{min}^{-1}/300\text{min}^{-1}$) sind ODS-Partikel in den Mikro- und Nanometerkornbereichen detektiert worden und relativ homogen verteilt gewesen (vgl. Anhang A 8). Eine Korrelation zwischen einem bestimmten Mahlparametersatz und der Morphologie, Größe sowie Verteilung der ODS-Teilchen im Gefüge kann daraus aber nicht abgeleitet werden.

Im folgenden wird noch kurz auf die Einflüsse von variabler HIP-Temperatur sowie der Warmumformung (Walzen) auf die ODS-Partikel eingegangen. Wie im vorigen Abschnitt in den Abbildungen 4.23 a), b) gezeigt, ist die Kornstruktur auch bei hundert Grad niedrigerer HIP-Temperatur durch eine bimodale Korngrößenverteilung gekennzeichnet. Sowohl Nanometer-, wie auch Mikrometerkornbereiche sind untersucht worden, wie in Abbildung 4.30a) und b) zu sehen ist. Zusammengefaßt kann festgehalten werden, dass ähnlich den zuvor gezeigten Aufnahmen auch bei diesem Parametersatz ODS-Partikel in den gezeigten Größenklassen vorkommen.

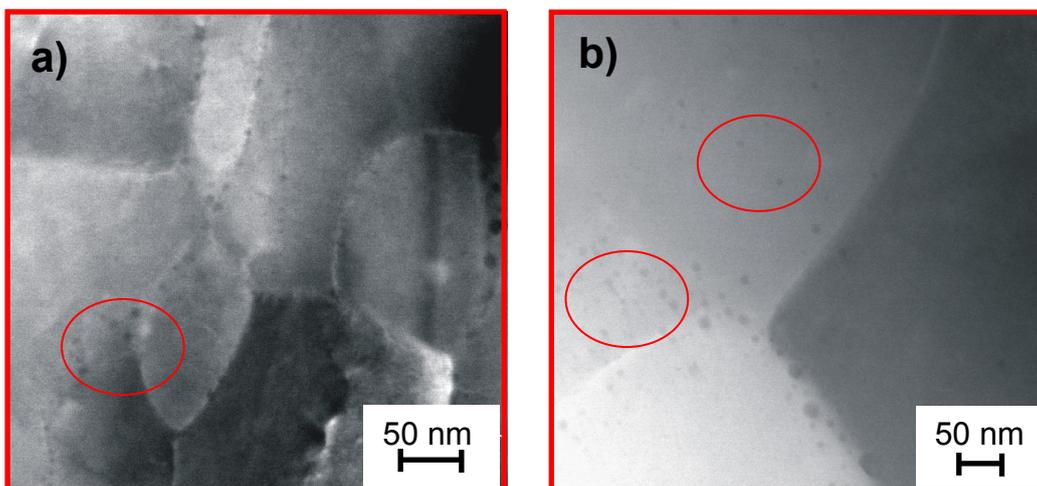


Abbildung 4.34 a),b): HAADF-Aufnahmen des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$; Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1050^\circ\text{C}$

Teilchen bis zu 20nm Größe finden sich vornehmlich an den Korngrenzen, während kleinere Teilchen ($<10\text{nm}$) im Korninneren zu erkennen sind. Auf Grund der Probendicke ist dies in den Mikrometerkörnern in Abbildung 4.34 nicht einfach zu erkennen. Somit hat die Verringerung der HIP-Temperatur von 1150°C auf 1050°C so

gut wie keinen Einfluss auf die Morphologie und Größe der ODS-Teilchen. Die Abbildungen 4.35a) und b) enthalten jeweils eine HAADF-Aufnahme der vorliegenden ferritischen ODS-Legierung nach dem Warmumformen (Walzen). In den entsprechend der Walzrichtung ausgedehnten Körnern befinden sich hauptsächlich ODS-Partikel mit Durchmessern kleiner als 10nm. Nur sehr vereinzelt sind Partikel mit Größen von ca. 20nm zu sehen. Die Verteilung der Teilchen ist ebenfalls sehr homogen, da keine Stellen ohne Teilchen gefunden worden sind. Die nach dem HIP-Zyklus aufgetretenen verschiedenen Größenklassen der Partikel, mit vergleichsweise großen Teilchen an den Korngrenzen und ultrafeinen Partikeln im Korninneren ist so nicht mehr vorhanden. Die Teilchengrößen sind, wie auch die Kornstruktur (vgl. Abb.4.24), insgesamt deutlich gleichmäßiger, da vornehmlich die

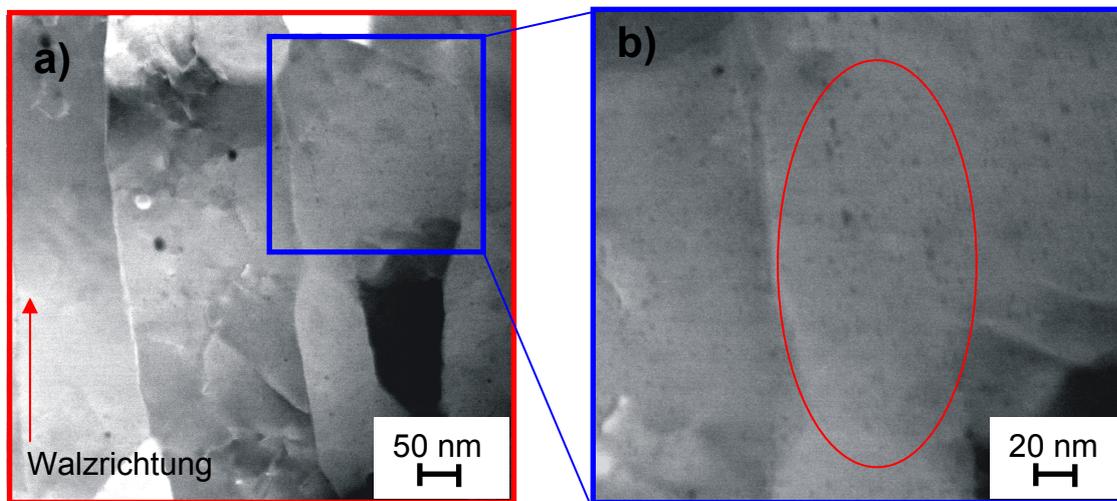


Abbildung 4.35 a),b): HAADF-Aufnahmen der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$
 Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$,
 $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$; Walz-Parameter: $T_{\text{Walz}}=800^\circ\text{C}$

ultrafeinen Partikel sowohl in den Körnern, als auch an den Korngrenzen existieren. Das Walzen bewirkt also ausgenommen der Kornstreckung eine Vergleichmäßigung (Homogenisierung) des gesamten Gefügeaufbaus im Vergleich zum Material nach dem HIP-Zyklus.

Abbildungen 4.36 und 4.37 zeigen die Einflüsse der Alterungsbehandlungen auf die ODS-Partikel. Als Ausgangszustand vor den Alterungsbehandlungen kann Abbildung 4.27 herangezogen werden. Es ist zu erkennen, dass die ODS-Teilchen auch nach der Alterungsbehandlung von $t_{\text{Alterung}}=3000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=850^\circ\text{C}$, sowie $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=950^\circ\text{C}$ sowohl in den Nanometerkorngemeinschaften (vgl. Abb. 4.35a) und Abb. 4.36a), wie auch in den Mikrometerkorngemeinschaften (vgl. Abb. 4.35b) und Abb. 4.36b), nach wie vor feinverteilt mit Teilchengrößen von wenigen Nanometern im Korninneren, bzw. bis zu 20nm an den Korngrenzen vorliegen. Es kann somit keine signifikante Partikelvergrößerung der ODS-Teilchen beobachtet werden, woraus geschlossen werden kann, dass die ODS-Teilchenkonfiguration bei diesen Glühparametern relativ unverändert bleibt. Im folgenden Abschnitt werden die ODS-Teilchen in Ab-

hängigkeit von diesen Alterungsparameter noch genauer untersucht.

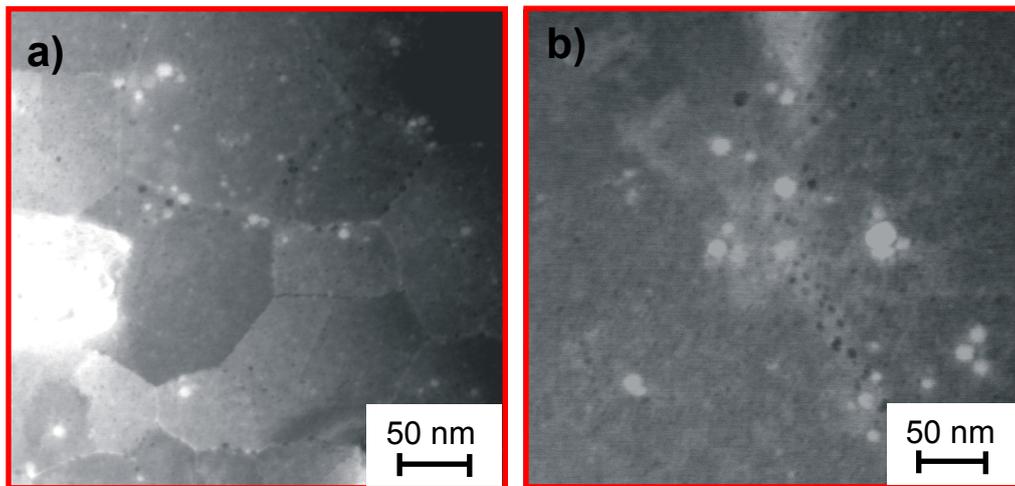


Abbildung 4.36 a),b): HAADF-Aufnahmen des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$; Mahlparameter: $t_m=10$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$, Alterungsparameter: $t_{\text{Alterung}}=3000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=850^\circ\text{C}$

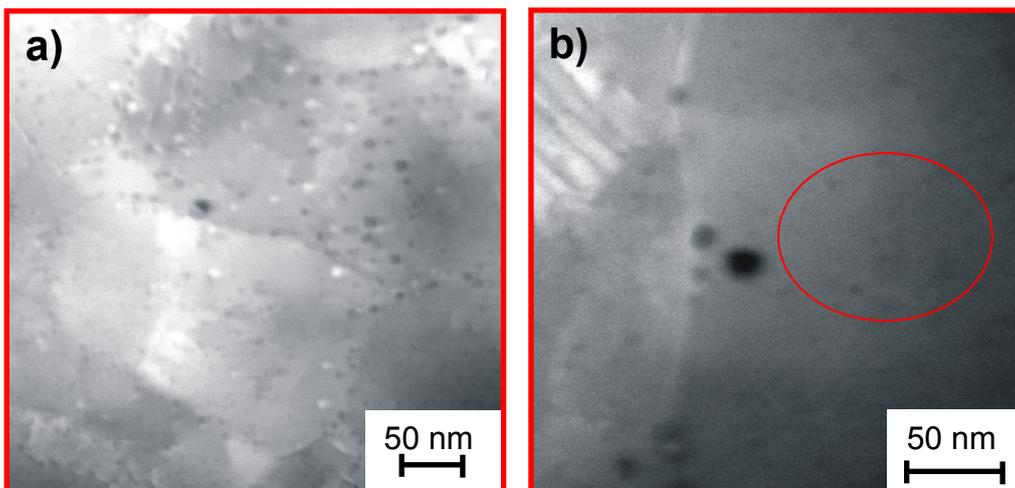


Abbildung 4.37 a),b): HAADF-Aufnahmen des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$; Mahlparameter: $t_m=10$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$, Alterungsparameter: $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=950^\circ\text{C}$

4.1.4 Entmischungs- und Segregationsphänomene

Klimenkov et al. hat Untersuchungen bezüglich der Struktur der ODS-Partikel innerhalb der mechanisch legierten und heiß-isostatisch gepressten ODS-Eurofer Legierung ($8,9\text{Cr}-1,1\text{W}-0,42\text{Mn}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,21\text{V}-0,14\text{Ta}-0,11\text{C}$) vorgenommen [83]. Bei den dort durchgeführten zweidimensionalen Elemental-Mappings hat sich herausgestellt, dass am Rand der analysierten ODS-Partikel, welche Durchmesser

von jeweils 24nm und 14nm haben, jeweils Vanadium- sowie Chromanreicherungen existieren. Aus diesen Messungen, die an mehreren Teilchen gemacht worden sind, ist die Entstehung einer 1-1,5 nm dicken V-Cr-O Hülle gezeigt worden, wobei die Dicke der Hülle ungleichmäßig ist. Diese Erkenntnisse sind durch zusätzliche EDX/EELS Linienscans über ODS-Partikel bestätigt worden. Darüber hinaus sind innerhalb aller untersuchten ODS-Partikel erhöhte Mangan-Gehalte detektiert worden.

Auf Grund dieser Beobachtungen in verschiedenen ODS-Werkstoffen und zur generellen Analyse des Alterungsverhaltens bzw. der chemischen Beständigkeit der ODS-Teilchen als wichtigem Eigenschaftsmerkmal für den potentiellen Einsatz dieser Legierungsklasse für Hochtemperaturanwendungen ist die Komposition der ODS-Partikel innerhalb der in dieser Arbeit entwickelten ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ untersucht worden. Dafür ist Material im Ausgangszustand (d.h. nach dem HIP-Zyklus) und nach diversen Alterungsbehandlungen (vgl. Kap. 3.2.3 und 3.2.4) herangezogen worden. Als Mahl- und HIP- Parameter sind für alle analysierten Proben $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$ sowie $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$ gewählt worden. Die Abbildungen 4.38 a)-c) enthalten HAADF-Aufnahmen des Werkstoffs im Ausgangszustand, nach einer Alterungszeit von $t_{\text{Alterung}}=3000\text{h}$ bei $T_{\text{Alterung}}=850^\circ\text{C}$, sowie nach einer Alterungszeit von $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$ bei $T_{\text{Alterung}}=950^\circ\text{C}$ mit den zugehörigen Intensitätsprofilen gefahrener Linienscans. Die Aufnahmen zeigen beispielhaft einen Scan von insgesamt jeweils fünf gefahrenen Linienscans pro Zustand. Die Ergebnisse der restlichen Linienscans bei den jeweiligen Zuständen sind den folgenden sehr ähnlich und werden daher hier nicht einzeln aufgeführt.

Da die Empfindlichkeit des EDX-Analysegeräts bei ultrafeinen Partikeln $<10\text{nm}$ zur Messung interpretierbarer Intensitätsprofile nicht ausreicht, sind beim Ausgangszustand ein Partikel an der Korngrenze mit einem Durchmesser von ca. 17nm (vgl. Abb. 4.38 a)) und bei der ersten bzw. zweiten Alterungsbehandlung Teilchen im Korninneren mit Durchmessern von jeweils 12-14nm (vgl. Abb. 4.38b,c)) ausgewählt worden. Die angedeutete Strecke auf den HAADF-Aufnahmen markiert dabei die Richtung des Linienscans über die entsprechenden Partikel. Die Messprofile enthalten die K_α -Intensitäten der Elemente Eisen, Chrom, Titan und Yttrium. Die Eisen- und Chromintensitäten nehmen ab, während gleichzeitig die Titan und Yttrium-Intensitäten ansteigen, sobald der Linienscan die umgebende Werkstoffmatrix verläßt und das jeweilige Partikel erreicht. Bei Verlassen des Teilchens kehren sich die Verhältnisse jeweils um (vgl. Abb 4.38a)-c)). Damit ist die Existenz der ODS-Partikel sowohl im Ausgangszustand, was auch den ursprünglichen Erwartungen entsprochen hat, als auch in den gealterten Zuständen spektroskopisch verifiziert worden. Ihre Morphologien unterscheiden sich visuell nicht stark voneinander. Besonders deutlich sind die gemessenen Intensitätsschwankungen im Ausgangszustand, können aber auch nach den Alterungsbehandlungen nachvollzogen werden. Die dargestellten Intensitäten lassen hingegen keine quantitativen Rück-

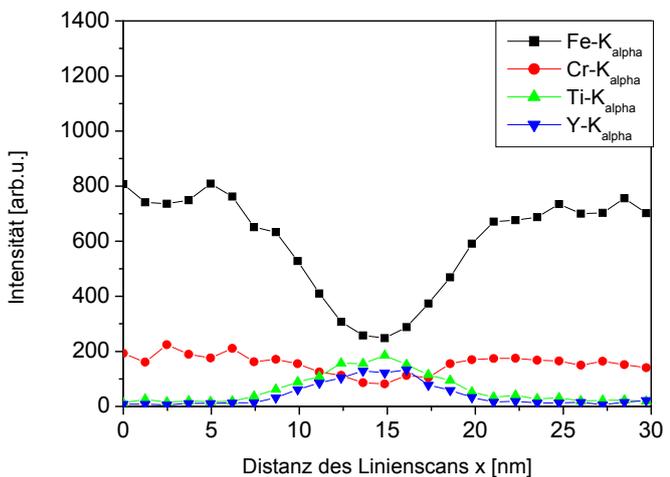
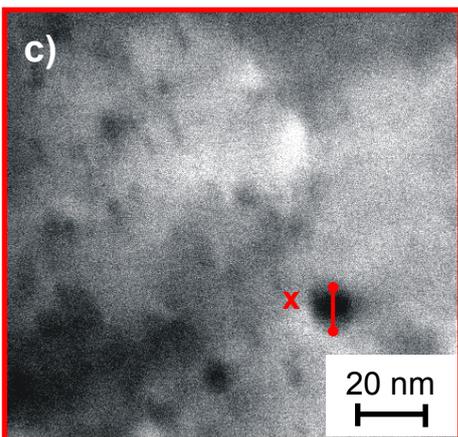
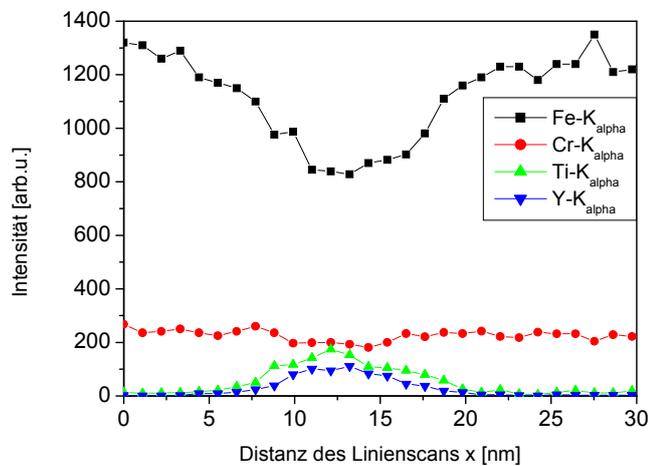
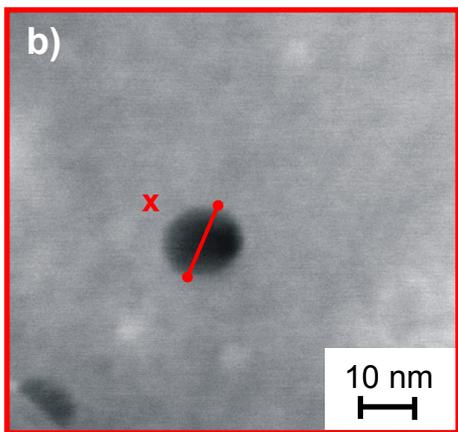
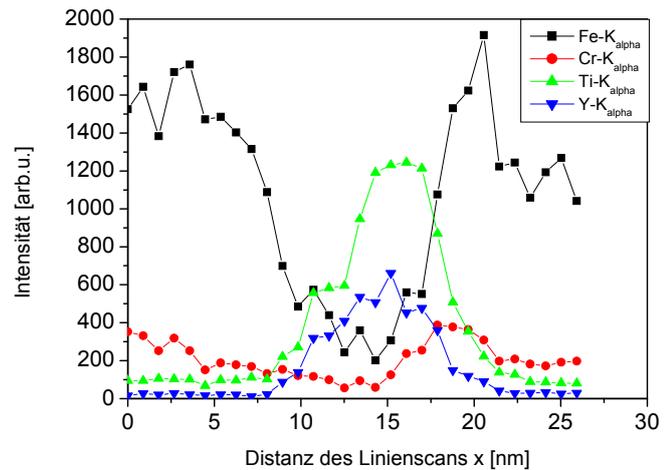
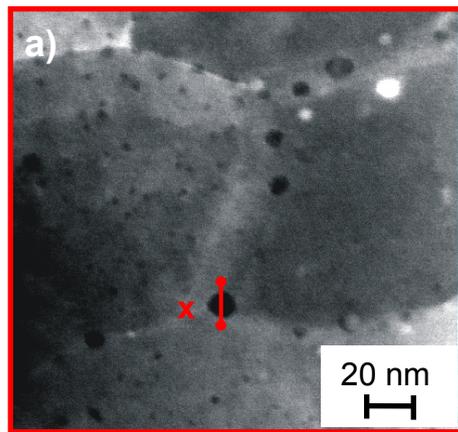


Abbildung 4.38: HAADF-Aufnahmen der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ und zugehörige K_α -Intensitätsprofile der Linienscan-EDX-Analysen in Abhängigkeit der Linienscandistanz x für a) Ausgangszustand (nach HIP-Zyklus), b) nach Alterungsbehandlung $t_{\text{Alterung}}=3000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=850^\circ\text{C}$, c) nach Alterungsbehandlung $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=950^\circ\text{C}$

schlüsse auf die genaue Menge der einzelnen Elemente zu, sondern geben nur eine Tendenz wieder, dass sich das betreffende Element im Scanbereich an- bzw. abreichert. Sie werden daher mit der allgemeinen Angabe „arbitrary unit“ [arb.u.] (frei wählbare Einheit) bezeichnet. Daher sind die Unterschiede bei den Intensitätsschwankungen nicht auf die Alterungsbehandlung sondern eher auf das Messverfahren zurückzuführen.

Die Intensitäten von Sauerstoff als weiterem wichtigem Element der ODS-Partikel, sowie Vanadium und Mangan sind ebenfalls gemessen worden. Da sich aber der Sauerstoff K-Peak mit den Titan, Vanadium und Chrom L_{1-3} -Peaks, der Vanadium K_{α} -Peak mit dem Titan K_{β} -Peak und schließlich der Mangan K_{α} -Peak mit dem Chrom K_{β} -Peak fast überdeckt und demnach bei diesen Elementen eine sogenannte Peak-Überlappung vorliegt, sind die Intensitätsverteilungen mit den EDX-Analysen im Linienscan spektroskopisch fast nicht voneinander zu unterscheiden [83]. Tabelle 4.2 zeigt die charakteristischen Intensitäten für die jeweiligen Elemente:

Element	K_{α} [eV]	K_{β} [eV]	L_1 [eV]	L_2 [eV]	L_3 [eV]
O	0,53	-	-	-	-
Ti	4,5	4,9	0,45	0,46	0,45
V	4,9	5,4	0,51	0,52	0,58
Mn	5,9	6,5	0,64	0,65	0,72
Cr	5,4	5,9	0,57	0,58	0,65

Tabelle 4.2: Vergleich der K_{α} , K_{β} und L_{1-3} Peak-Intensitäten einiger Elemente [84]

Für tragfähige Aussagen bezüglich einer eventuellen Hüllenbildung ist die Genauigkeit dieser Messungen daher nicht hinreichend groß. Aus diesem Grund sind zusätzlich bei allen gezeigten Zuständen auch EELS-Untersuchungen durchgeführt worden, da die Interpretation der Intensitätsprofile bzw. „Ränder“ (edges) infolge der sogenannten „inneren Schalenionisierung“ auf Grund der größeren energetischen Auflösung im EELS-Hochenergieverlustspektrum eine eindeutigerere „Ränder-trennung“ und daher eine präzisere Elementbestimmung gestattet [62, S.659].

Die Abbildungen 4.39 bis 4.41 enthalten jeweils eine HAADF-Aufnahme des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ im Ausgangszustand und nach den Alterungsbehandlungen. Des Weiteren sind ODS-Partikel mit den Durchmessern $d = 17\text{nm}$ sowie 19nm im Gefüge für die Linienscans ausgewählt worden. Die Linienscans sind dann jeweils in Pfeilrichtung über die Distanz x mit paralleler EELS-Analyse durchgeführt worden. Da die Ränder der im vorliegenden Fall interessanten Elemente alle im Hochenergieverlustspektrum liegen, ist dieses als Ausschnitt in einem Energieverlustbereich von $550\text{eV} - 730\text{eV}$ in Abhängigkeit der Distanz x sowie der Randintensitäten dargestellt. Ähnlich wie bei den schon vorher beschriebenen Linienscans sind aus den Intensitäten nur qualitative und keine

quantitativen Aussagen über die Mengen des jeweiligen Elements an der betreffenden Position möglich. Wie zuvor angedeutet, ermöglichen die EELS-Analysen eine genauere Detektion und Unterscheidung, in welchen Schalen die Ionisierung stattgefunden hat: Im Falle des Sauerstoffs wird ein Elektron aus der K-Schale, das sich nur im Zustand 1s befinden kann, herausgeschlagen. Bei den anderen Elementen können auch Stossereignisse, die in der L-Schale auftreten, im EELS-Spektrum angegeben werden. Da die Elektronen in der L-Schale sich entweder im 2s oder 2p Orbital befinden, ergibt sich im ersteren Fall ein L_1 Rand bei charakteristischer Energie, im letzteren Fall entweder ein L_2 oder L_3 Rand. In bestimmten Fällen sind die L_2 bzw. L_3 Ränder untereinander nicht im Detail aufzulösen. Aus diesem Grund sind in den Abbildungen 4.38-4.40 jeweils die Bezeichnungen $L_{2,3}$ gewählt worden [85]. Tabelle 4.3 zeigt die Randenergien der hier untersuchten Elemente Vanadium, Sauerstoff, Chrom, Mangan sowie zum Vergleich Eisen, wobei die angegebenen Werte um $\pm 7\text{eV}$ schwanken können. Die Schwankungen können durch Bindungseffekte im Atom hervorgerufen werden, was zur Entstehung von zusätzlichen Peaks bzw. Effekten in der Feinstruktur der Peaks führen kann [85].

Element	K [eV]	L_2 [eV]	L_3 [eV]
V	-	521	513
O	532	-	-
Cr	-	584	575
Mn	-	651	640
Fe	-	721	708

Tabelle 4.3: Vergleich der K und $L_{2,3}$ „Rand-Intensitäten“ einiger Elemente im EELS-Hochenergieverlustspektrum [85]

Abbildung 4.39 zeigt die Spektren für ein ODS-Partikel im Ausgangszustand. Die O-K, Cr- $L_{2,3}$ und Fe- $L_{2,3}$ sind deutlich zu erkennen. Darüber hinaus sind auch die Übergänge von Matrix zu Teilchen und Teilchen zu Matrix durch die einerseits starke Abnahme der Fe- $L_{2,3}$ Intensitäten und andererseits durch die etwas im Niveau schwächere Reduktion der Cr- $L_{2,3}$ Intensitäten bei gleichzeitiger Zunahme des O-K Signals im mittleren Bereich der EELS-Spektrenserie ersichtlich. Die Sauerstoffpeaks kennzeichnen dabei den im ODS-Partikel gebundenen Sauerstoff, weshalb aus den Peaks die Position des ODS-Partikels abgeleitet werden kann.

Im Gegensatz zu Klimenkov et al. sind allerdings, trotz der höheren Empfindlichkeit der EELS-Analysemethoden und nicht vorhandener Peak-Überlappung, wie bei den zuvor gezeigten EDX-Analysen, keine Ränder bei V- $L_{2,3}$ und Mn- $L_{2,3}$ im Ausgangszustand zu beobachten [83]. Signifikante Konzentrationsgradienten liegen daher am Rand aber auch im inneren des Teilchens nicht vor. Auf Grund dieser fehlenden An-

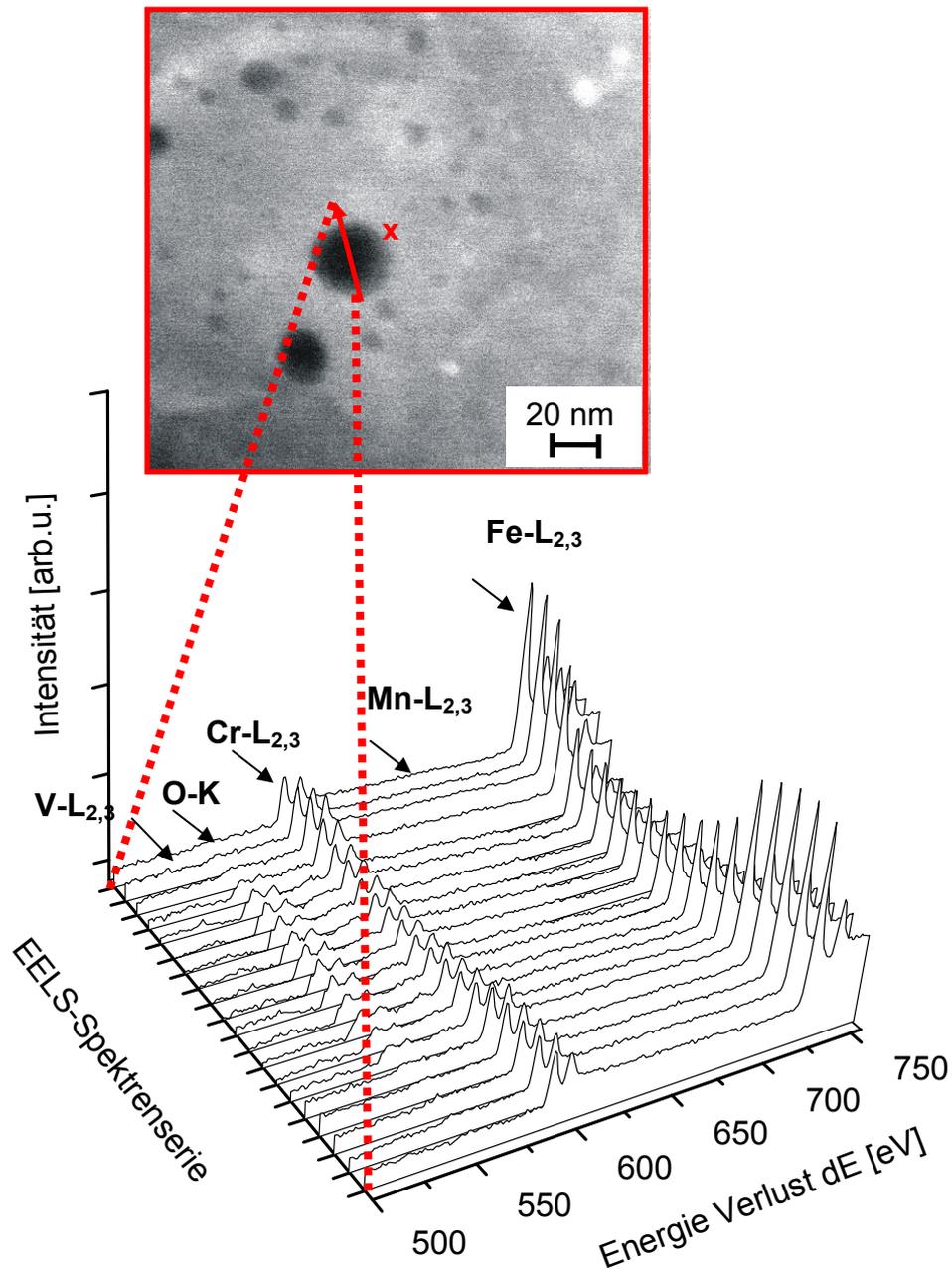


Abbildung 4.39: HAADF-Aufnahme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im Ausgangszustand (nach HIP-Zyklus) und zugehörige EELS-Intensitätsprofile in Abhängigkeit von der Linienscandistanz x

zeichen kann für den vorliegenden Werkstoff nicht von einer Vanadium/Chrom Hüllenbildung sowie einer Mangananreicherung im Partikelinneren wie bei Klimenkov et al. ausgegangen werden. Abbildung 4.40 zeigt die Spektren für ein ODS-Partikel nach der Alterungsbehandlung $t_{\text{Alterung}}=3000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=850^\circ\text{C}$. Auch hier sind die O-K, Cr- L_{2,3} und Fe L_{2,3} bzw. Teilchen-Matrix Übergänge deutlich zu erkennen, während die V- L_{2,3} und Mn- L_{2,3} Ränder gänzlich fehlen. Selbst bei höherer Alterungstemperatur $T_{\text{Alterung}}=950^\circ\text{C}$ aber geringerer Glühzeit $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$ stellt sich eine ähnliche Situation ein (vgl. Abb 4.41). Es können daher im Gegensatz zu Kli-

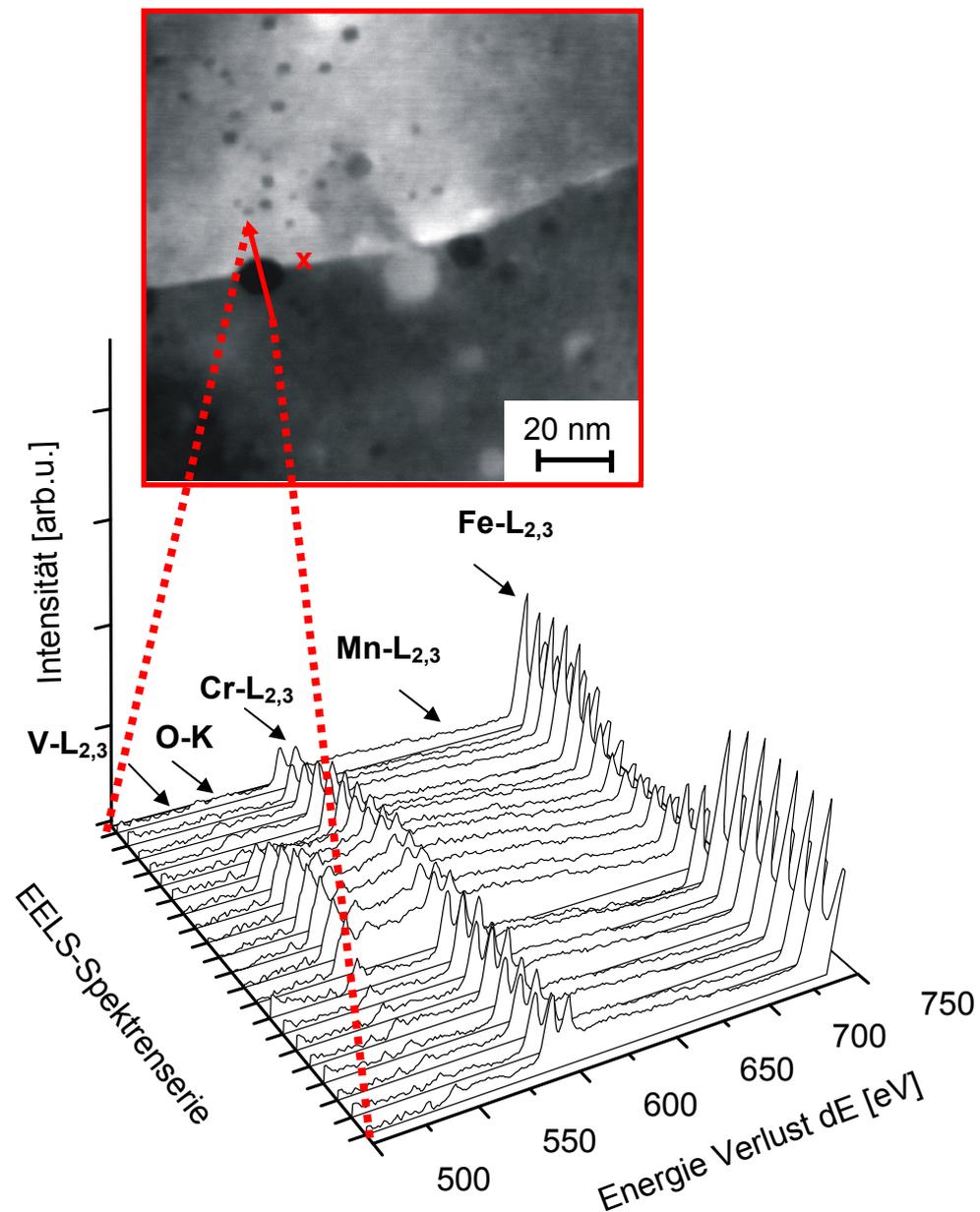


Abbildung 4.40: HAADF-Aufnahme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ nach Alterungsbehandlung $t_{\text{Alterung}}=3000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=850^\circ\text{C}$ und zugehörige EELS-Intensitätsprofile in Abhängigkeit von der Linienscandistanz x

menkov et al. mit den verwendeten Analysemethoden keine eindeutigen Hinweise auf Entmischungs- bzw. Segregationsphänomene bei bzw. an den ODS-Teilchen ausgemacht werden. Auch die gewählten Alterungsparameter haben offenbar keinen Einfluss auf die Komposition der ODS-Partikel. Die bei Klimenkov et al. geäußerte Vermutung, dass ODS-Partikel womöglich eine Senke („trapping-Zentrum“) für Vanadium bilden, kann für die vorliegende Legierung nicht bestätigt werden. Eine mögliche Ursache dafür besteht in den geringeren Vanadium- und Mangan Mengen in der vorliegenden ferritischen ODS-Legierung (V: 0,0165 Mass.-

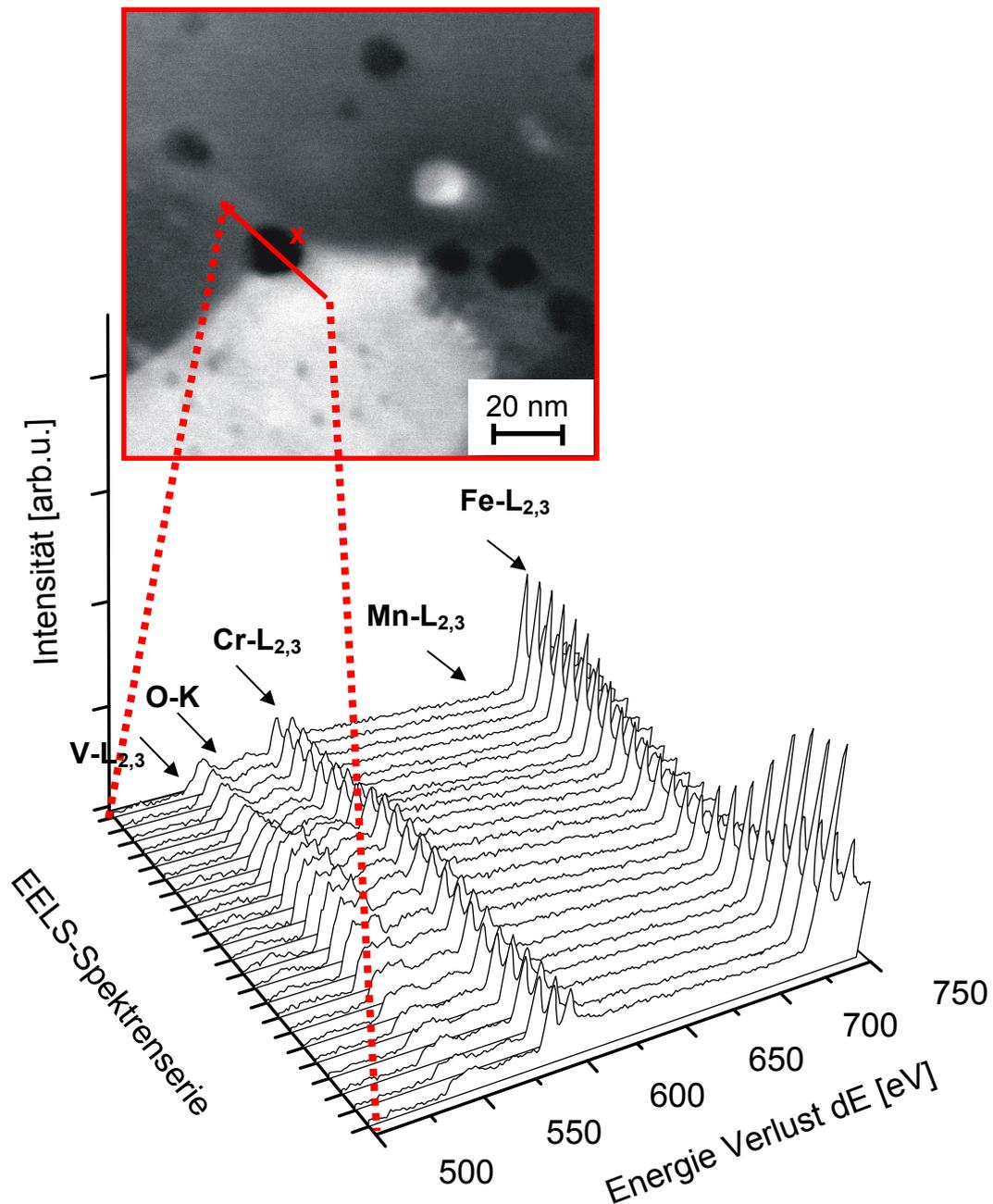


Abbildung 4.41: HAADF-Aufnahme der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ nach Alterungsbehandlung $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=950^\circ\text{C}$ und zugehörige EELS-Intensitätsprofile in Abhängigkeit von der Linienscandistanz x

%, Mn: 0,0375 Mass.-% (vgl. Kap. 4.1.1)) im Vergleich zu ODS-Eurofer bei Klimenkov et al.. Die Bildung einer chromreichen Oxidhülle kann allerdings mit den vorliegenden Ergebnissen nicht ausgeschlossen werden: Bei allen drei Untersuchungen existieren beim Übergang vom Partikel zur Matrix bzw. Matrix-Partikel Chrom und Sauerstoffpeaks gleichzeitig. Auch der in der vorliegenden

Legierung höhere Chromgehalt von 13% im Vergleich zu ODS-Eurofer (8-9 Gew.-%) würde einen solchen Rückschluss nahelegen.

Es hat sich im Fall von ODS-Eurofer gezeigt, dass Chrom über die Wanderung von thermischen Leerstellen an Senken transportiert wird. Da sich die chromreiche Hülle um ODS-Partikel gebildet hat, fungieren diese Teilchen als solche Chromsenken. Des Weiteren, da die chromreiche Hülle an der Oberfläche der Teilchen ist, muss dieser Segregationsprozess nach der Bildung der ODS-Partikel einsetzen. Da die Bildung der Teilchen wahrscheinlich in der Aufheizphase des HIP-Zyklus beginnt und an einem bestimmten Punkt abgeschlossen wird, ist die Hüllenbildung dann, wie bei Klimenkov et al. geäußert, wahrscheinlich zu Beginn des Abkühlens am Ende des HIP-Zyklus geschehen, da dann ab Temperaturen kleiner als 850°C die thermisch aktivierte Diffusion von Leerstellen nicht mehr ausreicht, um die vorherrschenden Konzentrationsgradienten zwischen Hülle und Matrix auszugleichen [83]. Somit können die ODS-Partikel generell als Chromsenke fungieren, was prinzipiell auch bei der hier untersuchten ODS-Legierung der Fall sein kann.

Bei jedem der hier beschriebenen Zustände sind jeweils fünf Linienscans mit EELS-Untersuchungen durchgeführt worden, die alle zu ähnlichen Ergebnissen geführt haben. Somit zeigt die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte ferritische ODS-Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ bei den eingestellten Parametern eine herausragende Alterungs- bzw. Gefügestabilität (Phasenstabilität).

Bei genauerer Betrachtung der EELS-Spektren in den Abbildungen 4.39 bis 4.41 sind Unterschiede in den Peak-Feinstrukturen insbesondere beim O-K Peak der einzelnen EELS-Untersuchungen zu sehen: Während sich in den Abbildungen 4.39 und 4.40 zwei kleine Peaks bei der charakteristischen Sauerstoff Verlustenergie von 532 eV einstellen, ergeben sich in Abbildung 4.41 an gleicher Stelle mehrere kleinere Peaks. Dies kann zahlreiche Ursachen haben, u.a. die jeweils vorliegende Elektronenstruktur der einzelnen Atome im Nanometerbereich. Die Feinstruktur der Peaks kann daher bei jeder EELS-Untersuchung leicht unterschiedlich sein. Zur Identifikation der genauen Ursachen dieser Phänomene sind aber weitere Untersuchungen nötig, die in dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht mehr vorgenommen werden können und daher Gegenstand zukünftiger Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet bilden.

4.2 Mechanische Eigenschaften der ferritischen ODS-Legierung in Abhängigkeit der gewählten Herstellungsparameter

4.2.1 Festigkeit und Duktilität

Die folgenden Abbildungen 4.42 bis 4.45 enthalten jeweils Zugspannungs-Totaldehnungsdiagramme der ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ zum einen in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur, zum anderen in Abhängigkeit der gewählten Mahl-, HIP-, Warmumform-, bzw. Wärmebehandlungsparameter im Rahmen der Materialherstellung (vgl. Abb. 3.1). Zur detaillierten Beschreibung des erreichten Festigkeits- und Duktilitätsniveaus sind im Anhang A 9 zusätzliche Versuche zur Vollständigkeit mit aufgeführt. Darüber hinaus sind die Zugversuchskurven des ungemahlten, kompaktierten Ausgangsmaterials 13Cr-1W als Bezugsreferenz in Abbildung 4.42 mit angegeben.

Bei Raumtemperatur bzw. bei $T_{\text{Test}}=400^\circ\text{C}$ ergeben sich für das Material 13Cr-1W ähnliche Zugfestigkeiten R_m von 414 bzw. 404MPa, aber unterschiedliche Totaldehnungen A_t von 34% bzw. 19%. Das Material 13Cr-1W zeichnet sich bei $T_{\text{Test}}=600^\circ\text{C-700}^\circ\text{C}$ durch deutlich kleinere R_m Werte und wesentlich höhere Totaldehnungen aus (bei 700°C ist $A_t=103\%$!).

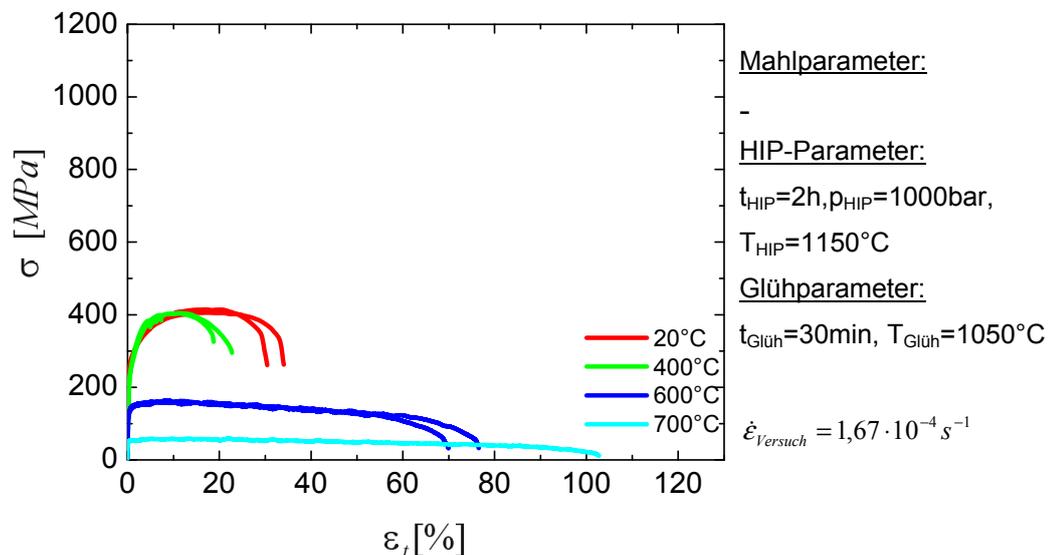


Abbildung 4.42: Zugspannungs- Totaldehnungs-Diagramme des Ausgangsmaterials 13Cr-1W in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern

Im Vergleich mit der mechanisch legierten und kompaktierten ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ in Abbildung 4.43 ist ersichtlich, dass es bei allen gewählten Versuchstemperaturen sowohl für die in Argon, als auch für die in Wasserstoff mechanisch legierte Werkstoffvariante im kompaktierten Zustand zu einem erheblichen Festigkeitsanstieg einerseits bzw. zu einer drastischen Reduktion

der Duktilität andererseits gegenüber dem Ausgangsmaterial 13Cr-1W kommt. Die Zugfestigkeit R_m ist besonders bei den Temperaturen $T_{\text{Test}}=20^\circ\text{C}$ bis 400°C auf Werte von 1084 MPa (H_2 -Variante) und 1093 MPa (Ar-Variante) angewachsen. Während die Dehnung beim Ausgangsmaterial 13Cr-1W mit der Temperatur stark zunimmt, beobachtet man bei der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ eine Dehnungsabnahme.

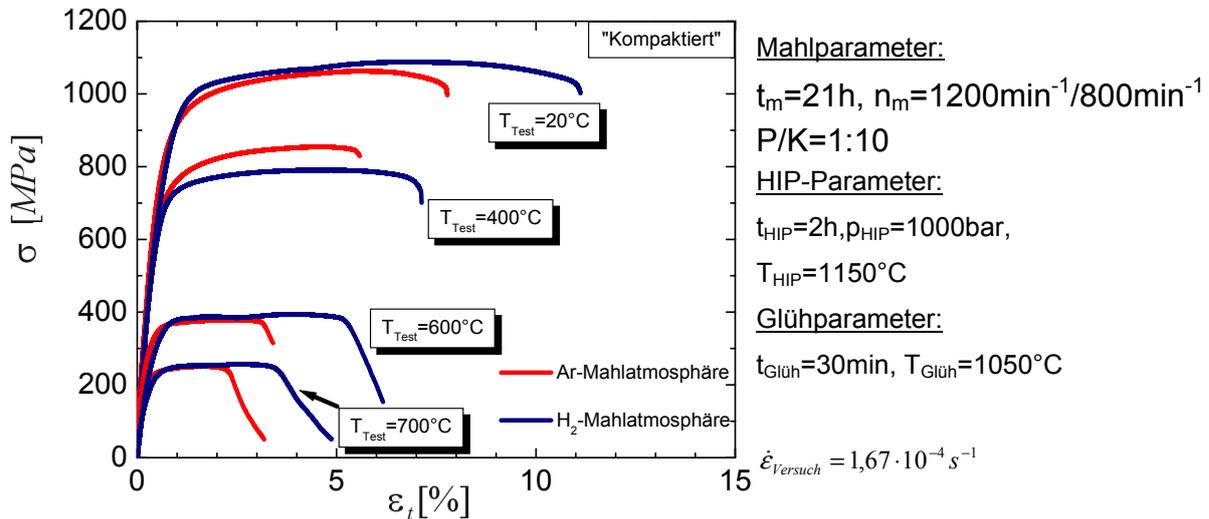


Abbildung 4.43: Zugspannungs- Totaldehnungs-Diagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im kompaktierten Zustand in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern

Vergleicht man die in Abbildung 4.43 dargestellten Varianten der kompaktierten Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ untereinander, so wird das Potential des Werkstoffs deutlich: Bei $T_{\text{Test}}=20^\circ\text{C}$ ist für die in Wasserstoff hergestellte Variante eine maximale Bruchdehnung von $A_t = 11\%$ erreicht worden, diejenige der Argon-Variante beträgt $A_t = 8\%$. Bei beiden Legierungsversionen fällt allerdings auf, dass die Gleichmaßdehnung A_g mit jeweils 6-7% und die Bruchdehnungen von 8-11% relativ nahe beieinander liegen. Dies ist prinzipiell auch bei den anderen Versuchstemperaturen der Fall. Bei $T_{\text{Test}}=400^\circ\text{C}$ wird für die in Argon prozessierte Variante eine mit 855MPa höhere Zugfestigkeit gemessen als bei der wasserstoffgemahlene Version ($R_m=811\text{MPa}$). Die Bruchdehnungen bei $T_{\text{Test}}=600^\circ\text{C}$ - 700°C sind für die wasserstoffgemahlene Variante mit jeweils 6,1% bzw. 4,9 % höher als diejenigen bei der argongemahlene Variante ($A_t = 3,8\%$ bzw. 3,2 %), während sich bei beiden Temperaturen das Level der Zugfestigkeiten nicht wesentlich unterscheidet [$T_{\text{Test}}=600^\circ\text{C}$: $R_m=396\text{MPa}$ (H_2 -Variante), $R_m=379\text{MPa}$ (Ar-Variante) und $T_{\text{Test}}=700^\circ\text{C}$: $R_m=257\text{MPa}$ (H_2 -Variante), $R_m=251\text{MPa}$ (Ar-Variante)]. Abbildung 4.44 enthält die Daten weiterer Zugversuche, wobei diesmal nicht die Mahl-atmosphäre (alle gezeigten Legierungsvarianten sind mit Wasserstoff prozessiert worden), sondern die Temperatur beim HIP-Zyklus verändert worden ist, um auch diesen Einfluss auf die Festigkeit und Duktilität der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃

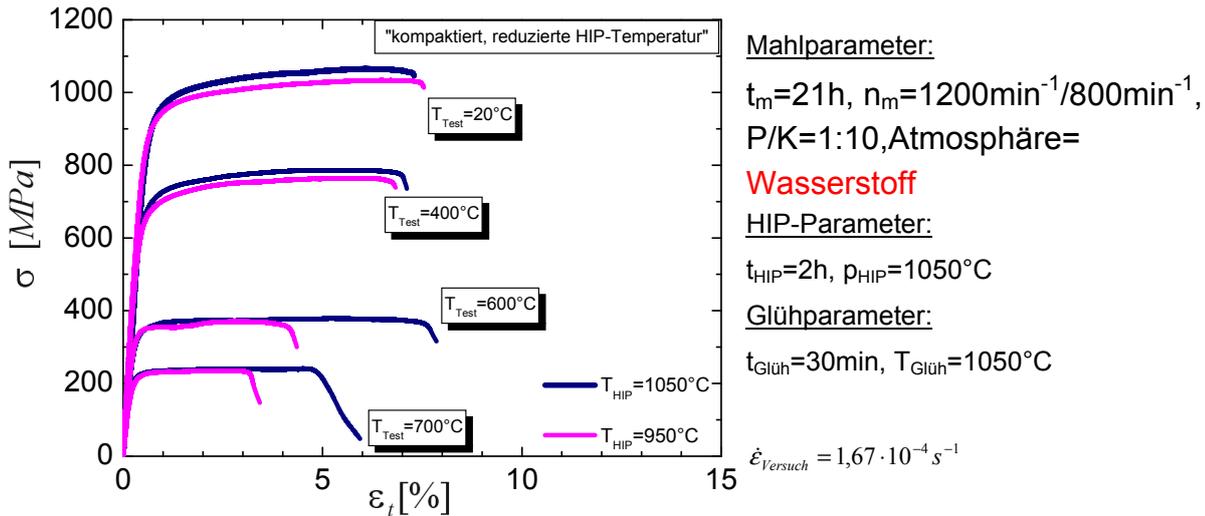


Abbildung 4.44: Zugspannungs- Totaldehnungs-Diagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im kompaktierten Zustand in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern

-0,3TiH₂ zu erfassen. Die Zugfestigkeiten bei T_{Test}=20°C betragen für T_{HIP}=1050°C 1065MPa und T_{HIP} =950°C 1060MPa, die Bruchdehnungen ergeben sich jeweils zu 7% bzw. 8%. Das Bruchdehnungsniveau bei T_{Test}=400°C ist für beide Varianten mit 7% fast identisch und auch die Zugfestigkeiten sind mit jeweils 780 MPa und 764 MPa nicht sehr verschieden. Auffällig sind hingegen die Bruchdehnungsunterschiede bei T_{Test}=600°C und 700°C: Für die Version mit T_{HIP}=1050°C zeigen sich Bruchdehnungen von 8% bzw. 6% und bei T_{HIP}=950°C ergeben sich 4% und 3%. Somit ist die Bruchdehnung bei den beiden höheren Versuchstemperaturen für die Version T_{HIP}=1050°C doppelt so groß, wie diejenigen von T_{HIP}=950°C. Das Niveau der Zugfestigkeiten ist bei diesen Temperaturen allerdings fast gleich (T_{Test}=600°C: R_m = 379 MPa (T_{HIP}=1050°C Variante), R_m = 373 MPa (T_{HIP}=950°C) und T_{Test}=700°C: R_m = 241 MPa (T_{HIP}=1050°C Variante), R_m = 235 MPa (T_{HIP}=950°C)). Auch bei variiertem HIP-Temperatur zeigt sich, dass die Gleichmaß- und Bruchdehnung bei allen Versuchstemperaturen nicht stark variieren und sich hier ebenfalls keine Probeneinschnürung einstellt.

Abbildung 4.45 enthält die Zugversuchskurven der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ nach dem Warmwalzen, wiederum für die in Wasserstoff sowie in Argon hergestellten Varianten. Bei Raumtemperatur ergibt sich für beide Versionen hinsichtlich der Zugfestigkeiten ein verglichen mit dem kompaktierten Material in Abbildung 4.44 ein leicht höheres Niveau bei den Zugfestigkeiten: R_m (H₂ Variante)=1086 MPa, R_m (Ar Variante)=1106MPa, während die Bruchdehnungen A_t für die wasserstoffgemahlene Variante 11% und für die argongemahlene Variante 13% betragen. Mit zunehmender Temperatur sinken auch hier Festigkeit und Dehnung kontinuierlich. Bei T_{Test}=400°C liegen die Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Ar-Variante mit 737 MPa und 8% über derjenigen der H₂-Variante mit 832MPa bzw. 6%. Bei den Temperaturen T_{Test}=600°C und 700°C sind die Bruchdehnungen

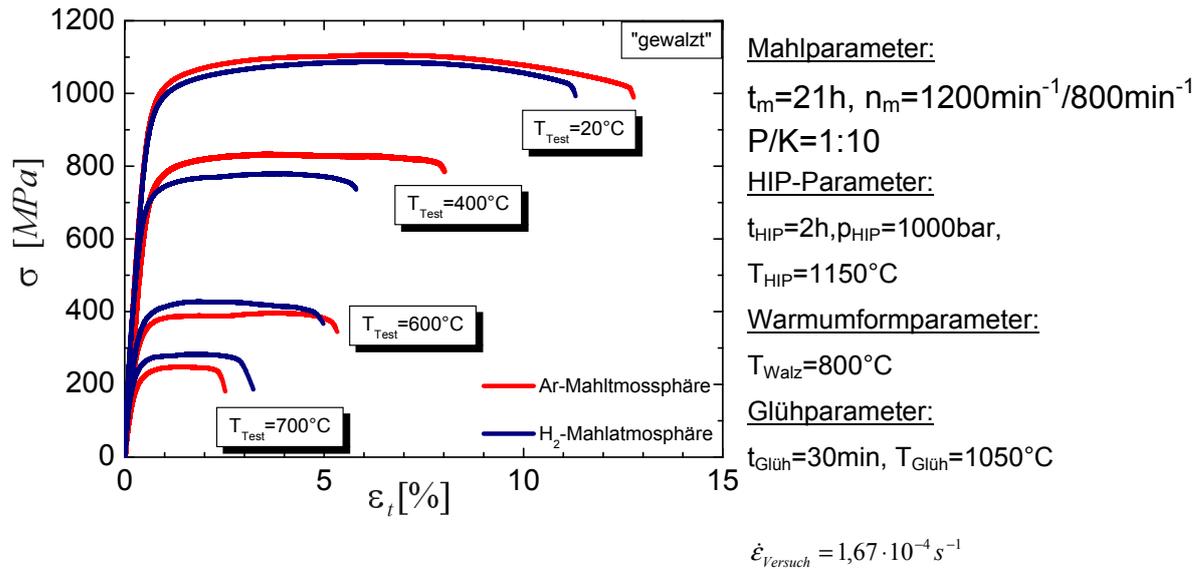


Abbildung 4.45: Zugspannungs- Totaldehnungs-Diagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im gewalzten Zustand in Abhängigkeit von Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern

mit jeweils 4 % und 2,5 % (Ar-Variante) und 5% bzw. 3% (H₂-Variante) der beiden Legierungsvarianten nicht in dem Maße verschieden, wie es beim kompaktierten Material der Fall gewesen ist. Bei den Zugfestigkeiten ergeben sich bei $T_{\text{Test}}=600^\circ\text{C}$ und 700°C 427MPa und 283 MPa (H₂-Variante), sowie 404MPa und 248MPa (Ar-Variante), wobei im Gegensatz zu $T_{\text{Test}}=400^\circ\text{C}$ die wasserstoffgemahlten Varianten im Festigkeitsniveau über den argongemahlten Versionen liegen. Auch bei dieser Versuchsreihe zeigt sich, dass die Gleichmaß- und Bruchdehnungen bei allen Temperaturen nicht stark variieren, so dass sich analog zum kompaktierten Material kaum eine Probeneinschnürung ergibt. Zur Vervollständigung sind bei A 9 noch weitere Zugspannungs- Totaldehnungs-Diagramme von Varianten der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂, welche mit anderen Mahlparametern gefertigt worden sind, angegeben, die sich nicht wesentlich von den hier gezeigten unterscheiden.

Betrachtet man das Niveau der Zugfestigkeiten und Totaldehnungen in den dargestellten Legierungsvarianten insgesamt, so fällt auf, dass der Einfluss der Mahlatmosferaere in diesem Zusammenhang als eher gering einzuschätzen ist. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Materials 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂, welche über die Implementierung einer „reduzierenden“ Wasserstoffatmosferaere und damit „reineren“ Legierungsherstellung auf Grund des verringerten Sauerstoffanteils und der Abwesenheit von Argon Blasen (vgl. Abb. 4.31 und 4.32 in der Materialmatrix erreicht werden sollte, hat demnach unter den gezeigten Bedingungen nicht stattgefunden.

Die Ursache für die gezeigten Spannungszuwächse der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ bei allen dargestellten Parametervariationen und Versuchstemperaturen gegenüber dem Ausgangsmaterial 13Cr-1W liegt vielmehr in den beiden wesentli-

chen hier zum Tragen kommenden Verfestigungsmechanismen begründet: Wie in Kapitel 4.1.3 ausführlich erläutert, ist es herstellungstechnisch erfolgreich gelungen, eine sehr homogene Verteilung von ultrafeinen ODS-Partikeln im Korninneren sowie an den Korngrenzen der ferritischen Grundmatrix zu erzeugen, die durch das effektive Behindern der Versetzungsbewegungen (Versetzungspinning) einen Teil der Festigkeitserhöhung bewirkt. Diese Feinverteilung tritt bei allen kompaktierten Varianten auf (vgl. Abb. 4.30 bis 4.34) und hat auch nach dem Walzdurchgang Bestand, da die ODS-Teilchen diesen unbeschadet überstehen (vgl. Abb. 4.35). Auch bei höheren Temperaturen $T_{\text{Test}}=600^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{Test}}=700^{\circ}\text{C}$ ist dieser Mechanismus auf Grund der ausgezeichneten thermischen Stabilität der ODS-Teilchen noch funktionsfähig, was sich in den verglichen mit dem Ausgangsmaterial 13Cr-1W gesteigerten $R_{p0,2}$ und R_m Werten äußert.

Abbildung 4.46 enthält die mechanischen Kennwerte R_m , $R_{p0,2}$, sowie A_g aller untersuchten Varianten der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im Vergleich. Als Referenz ist das nicht partikelverstärkte Ausgangsmaterial 13Cr-1W jeweils mit angegeben. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Gleichmaß- bzw. Bruchdehnungen ist in Abb. 4.46 b), d), f) nur A_g explizit angegeben. Auch hier sieht man deutlich insgesamt eine Festigkeitszunahme und eine Duktilitätsabnahme der ODS-Legierung verglichen mit dem Ausgangsmaterial bei allen Temperaturen. Darüber hinaus ist wiederum zu erkennen, dass R_m , $R_{p0,2}$, A_g aller gezeigten ODS-Varianten untereinander bei allen Temperaturen relativ ähnlich sind. Die Variation der Herstellungsparameter scheinen daher im einzelnen keinen übermäßigen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte zu besitzen.

Das Prinzip der Teilchenhärtung stellt somit den entscheidenden Schritt der Festigkeitssteigerung bei ODS-Werkstoffen dar, und ist im Rahmen dieser Arbeit bei der vorliegenden Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ erfolgreich umgesetzt und somit experimentell gemessen worden [46, S.273, 51]. Wie im Kapitel 4.1.2 bzw. im Anhang A 7 bei den mikrostrukturellen Aufnahmen gezeigt, kommt es im Zuge der Überlagerung von ODS-Partikelentstehung bzw. einsetzenden Erholungs- bzw. Rekristallisationsvorgängen während des HIP-Zyklus zu einer drastischen Verkleinerung der Korngröße. Diese verringerte Korngröße als weiteres Verfestigungsmechanismus stellt daher einen zusätzlichen Beitrag zur Festigkeitserhöhung dar [44, S.136]. Eine quantitative Abschätzung beider Phänomene erfolgt beispielhaft in Kapitel 5.3. Wie zudem in Kapitel 4.1.2 erläutert, entsteht nach dem HIP-Zyklus (bei allen gewählten HIP-Temperaturen) eine bimodale Korngrößenverteilung, die sich nach dem Walzdurchgang in eine überwiegend monomodale Verteilung wandelt. Die Annahme, dass die im Vergleich zu den Nanometerkörnern erheblich weicheren Mikrometerkörner (Abb. 4.28) eventuell einen Pfad für bevorzugte Materialdestabilisierung schaffen, kann nicht bestätigt werden, da die kompaktierten Varianten des Materials 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ mit bimodaler Korngröße ein relativ ähnliches Niveau bei Zugfestigkeit und Bruchdehnung bei den gewählten Versuchstemperaturen zu den gewalzten Versio-

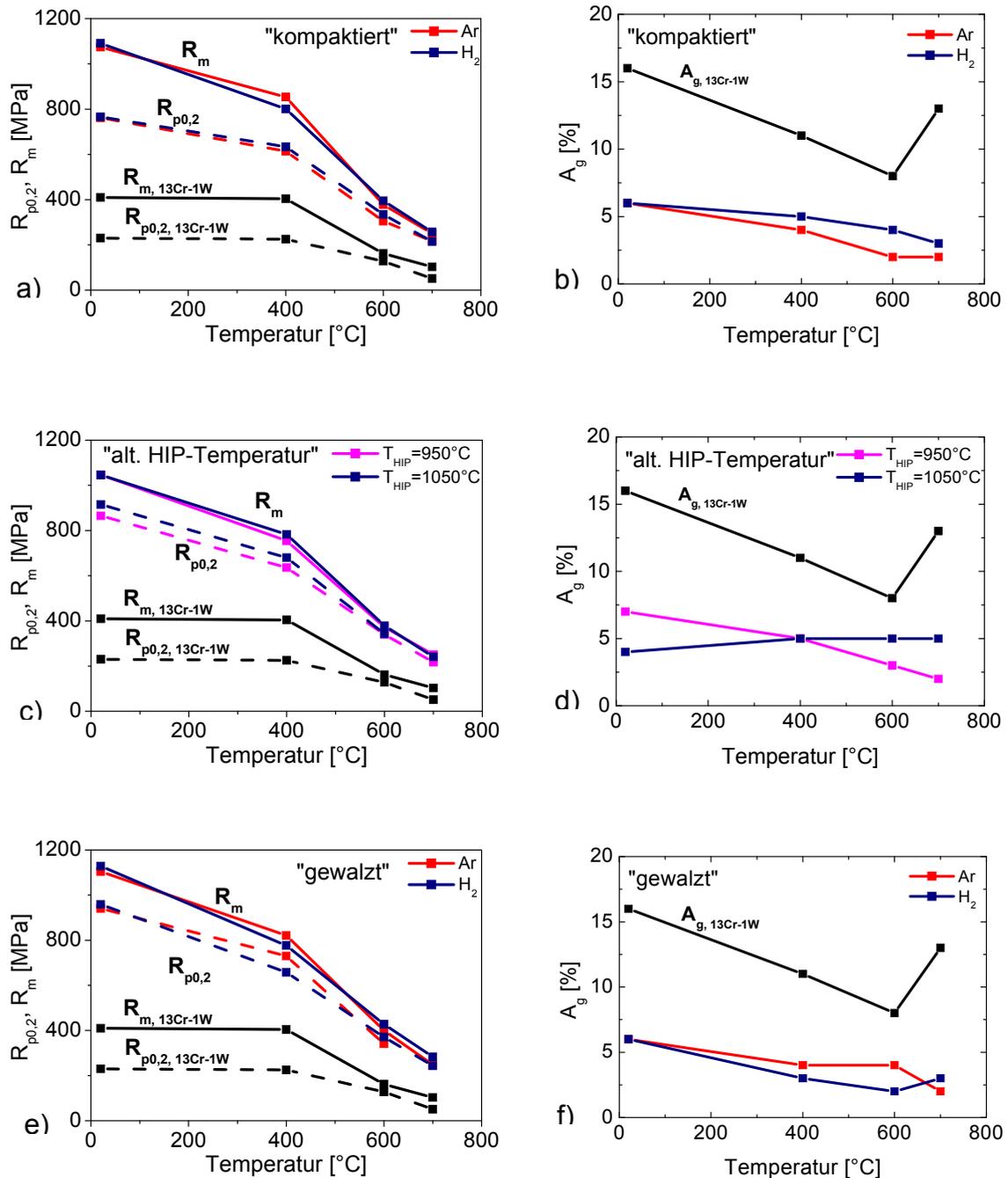


Abbildung 4.46 a)-f): Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte R_m , $R_{p0.2}$ und A_g der ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und des Ausgangsmaterials 13Cr-1W in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern

nen mit monomodaler Verteilung aufweisen (vgl. Abb. 4.46). Der Einfluß der Korngrößenverteilung ist verglichen mit dem Einfluß der homogenen Verteilung ultrafeiner ODS- Teilchen auf die Festigkeitseigenschaften dennoch von Fall zu Fall zu betrachten (vgl. Kap. 5.3).

Im Bereich der plastischen Verformung tritt bei allen gezeigten Legierungsvarianten eine starke Versetzungsmultiplikation auf. Die ODS-Partikel werden von Versetzungen allerdings nicht ausschließlich geschnitten, sondern von ihnen, bei hinreichend großen Schubspannungen in der Gleitebene, nach dem Orowan Mechanismus unter Entstehung neuer Versetzungsringe umgangen (vgl. Kap. 2.3). Neue Versetzungen treten generell bei weiter steigenden Zugspannungen mit bereits blockierten Versetzungen und auch anderen Hindernissen (u.a. gelöste Femdatome) in Wechselwirkung [44, S.135-136]. Die stark verkleinerte Korngröße bei 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und die Tatsache, dass Korngrenzen nicht von Versetzungen überwunden werden können hat zur Folge, dass die Laufwege der gebildeten Versetzungen in den jeweiligen Gleitebenen (für die vorliegende Fe-Cr kubisch-raumzentrierte Grundmatrix sind dies die {110},{112},{123} Ebenen) verglichen mit denen im Ausgangsmaterial stark begrenzt sind [80].

Die gemessene Duktilität der Legierung wird durch den Abgleich von physikalischer Verfestigung (Steigung der Fließkurve) und geometrischer Entfestigung (Verringerung des Probenquerschnitts) bestimmt [46, S.205-206]. Es hat sich bei den untersuchten Legierungsvarianten gezeigt, dass sich die Werte der Gleichmaßdehnungen, bei der sich Ver- und Entfestigung kompensieren, und diejenigen der Bruchdehnungen nicht stark unterscheiden: Beim vorliegenden Material ist die geometrische Entfestigung nach Überschreiten der Gleichmaßdehnung dementsprechend nicht stark ausgeprägt, das Material schnürt nicht oder nur kaum ein, bevor es bricht.

Mit zunehmender Versuchstemperatur sinkt das Festigkeitsniveau der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in erheblicher Weise (vgl. Abb. 4.46). Für die Versetzungen sind zur Überwindung von Hindernissen bei tieferen Temperaturen höhere Kräfte bzw. Spannungen erforderlich. Diese Temperaturabhängigkeit beruht auf thermisch aktivierten Prozessen [47, S.257]. Bei höheren Temperaturen kommt es deutlich häufiger zu thermischen Fluktuationen innerhalb des Werkstoffs, die einer Versetzung, welche vor einem Hinderniss „wartet“, die entsprechende freie Aktivierungsenthalpie, welche jene zur Überwindung eines (kurzreichweitigen) Hindernisses benötigt, zur Verfügung stellen kann [89, S.127 ff.]. Im Umkehrschluß sind dann geringere Kräfte zur Überwindung dieses Hindernisses vonnöten, was dann den Abfall in der Festigkeit ausmacht.

4.2.2 Kerbschlagzähigkeit

Die Abbildungen 4.47 bis 4.49 zeigen den Einfluss einiger Herstellungsparameter auf die Kerbschlagzähigkeit A_K der ferritischen ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂. Als Referenz ist jeweils das ungemahlene, mit den HIP-Parametern $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$ kompaktierte Ausgangsmaterial 13Cr-1W ohne Y₂O₃ bzw. TiH₂ Zusatz mit aufgeführt.

Die in Abbildung 4.47 gezeigten Varianten der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂

sind im Unterschied zum definierten Referenzparametersatz in Tab. 3.4 mit einem t_m von 21h bei sonst gleichen Parametern gefertigt worden. Erwartungsgemäß nimmt das Niveau der Kerbschlagzähigkeit A_K mit steigender Temperatur zu. Man erkennt zunächst, dass A_K der beiden mechanisch legierten Varianten bei allen Temperaturen deutlich unter derjenigen des Referenzmaterials 13Cr-1W liegt. Die Wahl der Mahlatmosphäre hat dabei offenbar keinen wesentlichen Einfluss auf die Höhe der Schlagarbeit: Für beide Varianten ist die Hochlage im Bereich von ca. 1J anzusiedeln, der spröde-duktilen Übergangsbereich befindet sich zwischen $-100^\circ\text{C} < T_{\ddot{U}} < 100^\circ\text{C}$ mit einer mittleren Spröbruchübergangstemperatur von 20°C , während in der Tieflage sehr geringe Werte ($A_K < 0,5\text{J}$) gemessen worden sind.

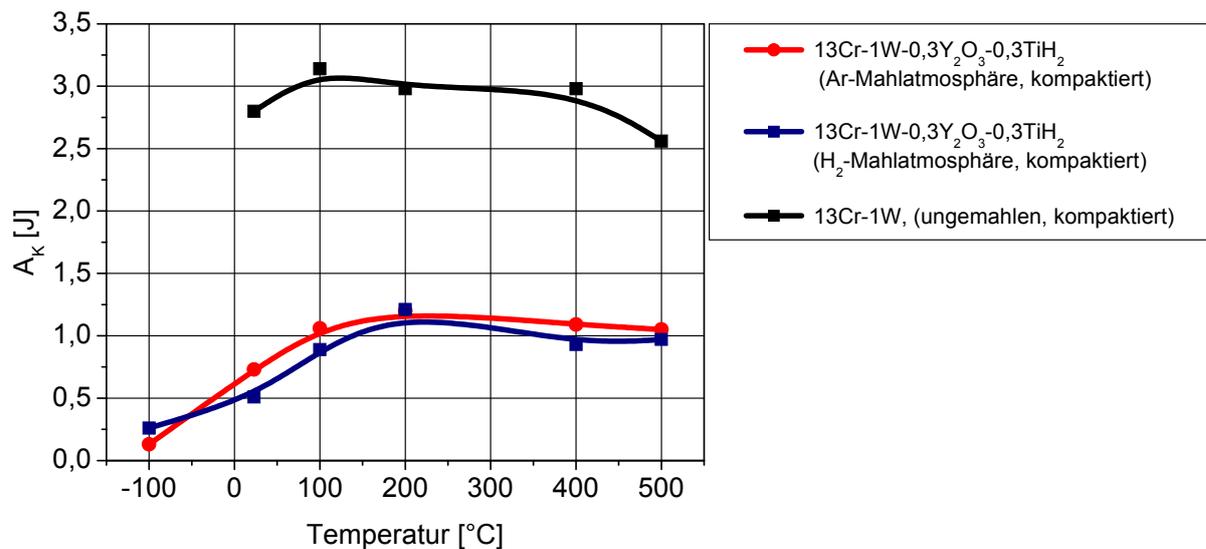


Abbildung 4.47: Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten der kompaktierten Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und des kompaktierten, ungemahlten Ausgangsmaterials 13Cr-1W in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur sowie der Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren

Die nach dem HIP-Zyklus vorgenommene Warmumformung (vgl. Kap. 3.2.3) bei $T_{\text{Walz}}=800^\circ\text{C}$ und anschließender Wärmebehandlung von $T_{\text{Glüh}}=1050^\circ\text{C}$, $t_{\text{Glüh}}=30\text{min}$ bei beiden Legierungsvarianten führt nicht zu einer erheblichen Veränderung der A_K Werte (vgl. Abb. 4.48): Das Level der Hochlage ist für die gewalzte wasserstoffgemahlene Variante leicht erhöht und bewegt sich im Temperaturbereich $100^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ um ca. $1,49\text{J} < A_K < 1,95\text{J}$. Der spröde-duktilen Übergangsbereich ist ebenfalls im Bereich von $-100^\circ\text{C} < T_{\ddot{U}} < 100^\circ\text{C}$ anzulegen mit $T_{\ddot{U}} \sim 20^\circ\text{C}$, während in der Tieflage auch geringe Werte für A_K vorliegen. Die A_K Werte der gewalzten argongemahlene Proben folgen diesem Trend prinzipiell, wenn auch mit höherer Fluktuation bei $T_{\text{Test}}=20^\circ\text{C}$ und 100°C ($A_K=1,4\text{J}$ bzw. $0,9\text{J}$) und leicht niedrigerem Niveau in der Hochlage ($1,4\text{J} < A_K < 1,6\text{J}$). Auf Grund dieser Fluktuationen sowie auch der kleinen Werte für A_K ist es schwieriger einen genauen Übergangsbereich für die argongemahlene Legierungsvariante festzulegen. Dennoch ist jener in der Region $100^\circ\text{C} < T_{\ddot{U}} < 20^\circ\text{C}$ anzusetzen. Auffällig ist bei beiden Varianten der weitere Anstieg

von A_K mit höheren Versuchstemperaturen.

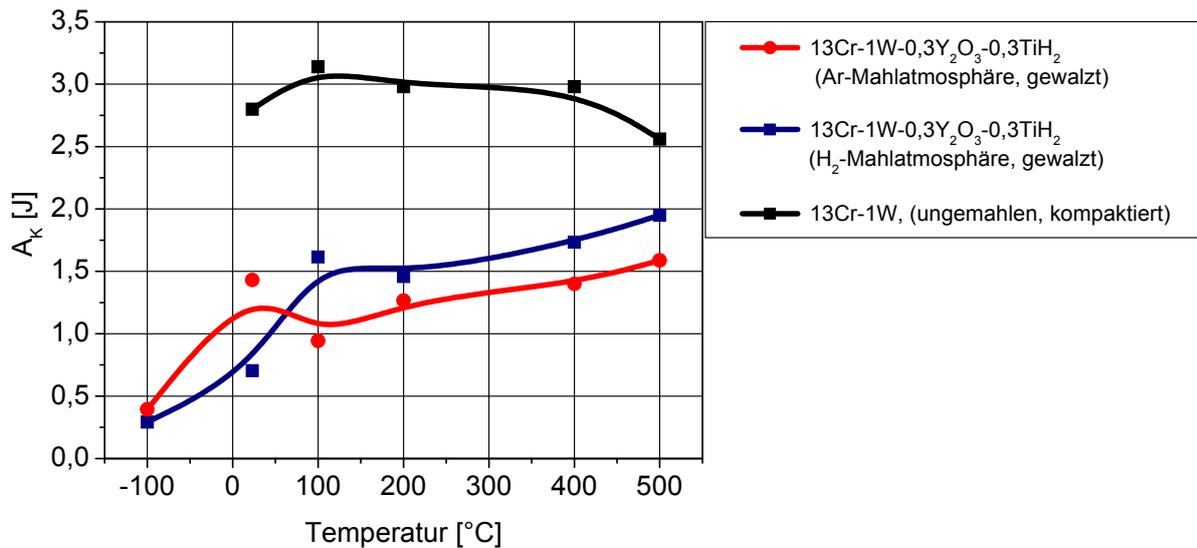


Abbildung 4.48: Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten des kompaktiert und gewalzten Materials $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ und des kompaktierten, ungemahlten Ausgangsmaterials 13Cr-1W in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur, der Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren

Abbildung 4.49 zeigt die Kerbschlagzähigkeit des Materials $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ im kompaktierten Zustand mit geringeren HIP-Temperaturen $T_{\text{HIP}}=1050^\circ\text{C}$ und 950°C und wiederum anschließender Wärmebehandlung ($T_{\text{Glüh}}=1050^\circ\text{C}$, $t_{\text{Glüh}}=30\text{min}$). Alle in Abbildung 4.49 gezeigten Legierungen sind in einer Wasserstoff-Mahlatmosphäre prozessiert worden. Auch diese Variation im Rahmen der Herstellung bewirkt keine wesentliche Änderung der Niveaus bei Hoch-, Tieflage, sowie dem Übergangsbereich zu den zuvor gezeigten Legierungsvarianten. Die A_K Werte des Materials mit der kleinsten HIP-Temperatur von $T=950^\circ\text{C}$ weisen im Temperaturbereich von $200^\circ\text{C} < T_{\text{Test}} < 500^\circ\text{C}$ sogar eine noch kleinere Hochlagenenergie ($< 1\text{J}$) auf als alle anderen Legierungsvarianten, so dass hierbei Hoch-, Tieflage und Übergangsbereich kaum zu identifizieren sind.

Alle eingestellten Parametervariationen haben demnach einen geringen Einfluss auf die Hoch- bzw. Tieflagenenergie, sowie Position des Übergangsbereichs und Höhe der Übergangstemperatur. Der Kerbschlagzähigkeit der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ befindet sich in der Hochlage auf eher niedrigem Niveau im Vergleich zum Ausgangsmaterial 13Cr-1W .

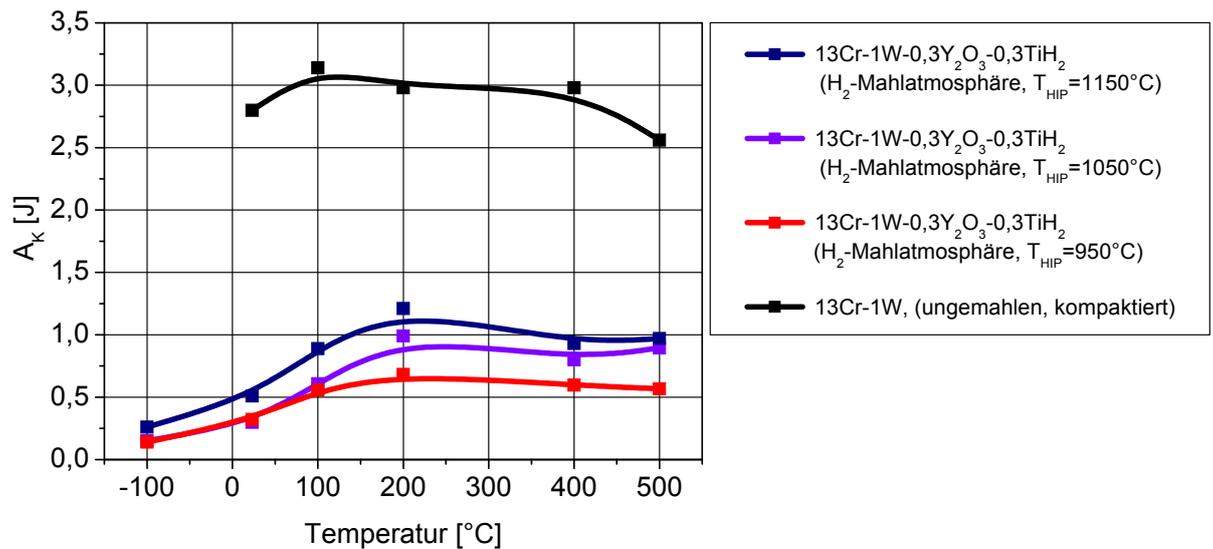


Abbildung 4.49: Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten der kompaktierten Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und des kompaktierten, ungemahlene Ausgangsmaterials 13Cr-1W in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und HIP-Temperatur

4.2.3 Bruchzähigkeit

Abbildung 4.50 enthält die experimentell ermittelten kritischen Spannungsintensitätsfaktoren K_{Jc} für die Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im gewalzten Zustand (LT-Orientierung) in Abhängigkeit der Versuchstemperatur und der beim mechanischen Legieren eingestellten Mahlatmosphäre. Die Herstellungsparameter sind im Diagramm mit aufgeführt.

Es fällt zunächst auf, dass K_{Jc} für beide Legierungsmodifikationen mit steigender Versuchstemperatur zunimmt. Der höchste erreichte Wert für die argongemahlene Variante liegt bei $T_{Test}=27^{\circ}C$ und beträgt $72 \text{ MPa}\sqrt{m}$, während das Niveau des wasserstoffgemahlene Materials bei gleicher Temperatur mit $69 \text{ MPa}\sqrt{m}$ nicht stark verschieden ist. Abbildung 4.51 a)-d) zeigt zusätzlich die Bruchoberflächen dieser beiden Dreipunktbiegeproben. Die charakteristische Wabenform, welche sich bei duktilen Brüchen (Ductile Tearing) auf Grund der Formation kleinster Holräume um statistisch verteilte Fremdpartikel bzw. Einschlüsse im Werkstoff und weiterhin über deren Wachstum und schließlich Verbindung ausbildet, ist auf beiden Oberflächen deutlich zu erkennen [90, S. 265 ff.]. Dies deutet daraufhin, dass die Werte dieser Proben Teil der Hochlage des Materials sind. Jedoch sind bereits bei diesen Temperaturen auf beiden Bruchflächen, wenn auch in viel geringerem Maße, schon Anteile von „spröden“ Spaltbrüchen (Cleavage) enthalten. Vergleicht man beide Bruchflächen untereinander, so ist diejenige beim wasserstoffgemahlene Material trotz insgesamt ähnlicher K_{Jc} Werte deutlich zerklüfteter und es zeigen sich tiefere

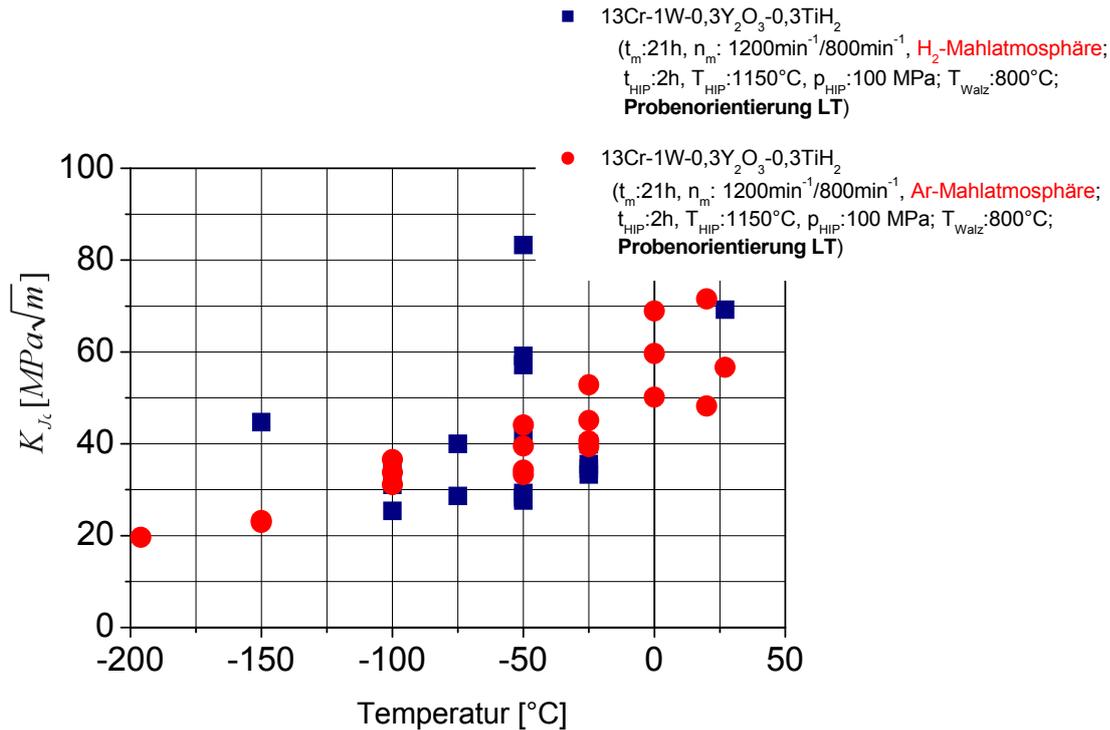


Abbildung 4.50: Vergleich der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren K_{Jc} der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Test Temperatur und der Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren

„Rissfurchen“. Die Bruchflächen der Legierungsvarianten bei $T_{Test}=-25^{\circ}C$ sind in Abbildung 4.52 zu sehen. Auf beiden Oberflächen sind sowohl duktile als auch spröde Bruchanteile auszumachen (in Abb. 4.52 d) durch Kreise markiert). Der K_{Jc} Wert von der argongemahlene Probe liegt bei 45 MPa√m, während derjenige der wasserstoffgemahlene Probe 40 MPa√m beträgt. Abbildung 4.53 a)-d) zeigt die Bruchflächen beider Legierungsvarianten bei $T_{Test}=-50^{\circ}C$. Die argongemahlene Probe hat einen K_{Jc} Wert von 34 MPa√m, derjenige der wasserstoffgemahlene Probe ist 59 MPa√m. Man sieht auf beiden Oberflächen keine duktilen Bruchanteile mehr, es überwiegen vollständig die Sprödbbruchanteile. Dieses Verhalten hat sich auch auf den Bruchflächen der anderen Proben bei dieser Temperatur bzw. noch tieferen Test Temperaturen gezeigt. Zwischen $0^{\circ}C < T_{Test} < 27^{\circ}C$ streuen die Werte des argongemahlene Materials stärker, als im Bereich $-25^{\circ}C > T_{Test} > -100^{\circ}C$, in welchem die Werte insgesamt näher beieinander liegen. Bei den wasserstoffgemahlene Proben hat sich insbesondere bei $T_{Test}=-50^{\circ}C$ eine erheblich stärkere Streuung der K_{Jc} Werte ergeben: So liegt der höchste Wert bei 83 MPa√m und übertrifft damit denjenigen bei Raumtemperatur, der niedrigste Wert beträgt 28 MPa√m. Bei den argongemahlene Proben bewegt sich das Streuband lediglich im Bereich von $44 MPa\sqrt{m} < K_{Jc} < 33 MPa\sqrt{m}$. Daher ist der Übergang zwischen Hoch- und Tieflage für die argongemahlene Legierungsvariante auch auf Grund der gezeigten Mischformen der Brüche im Bereich von $-50^{\circ}C < T_{Test} < 0^{\circ}C$ anzusetzen, mit einer Sprödbbruchübergangstemperatur von ca. $-25^{\circ}C$. Aus den gezeigten Daten ist dieser Bereich für die wasser-

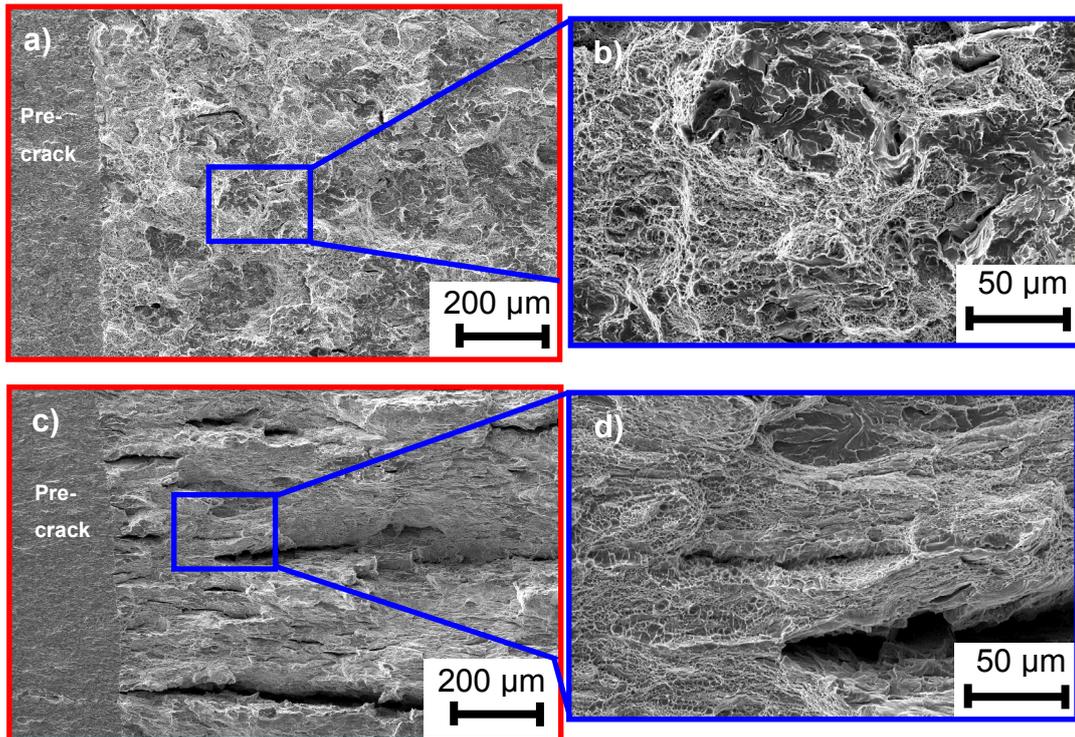


Abbildung 4.51: REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen der Dreipunktbiegeproben der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂, T_{Test}=27°C: a), b) Ar-Mahlatmosfera; c),d) H₂-Mahlatmosfera

stoffgemahlene Legierungsvariante schwieriger abzuleiten, bewegt sich aber höchstwahrscheinlich ebenfalls im Temperaturfenster von $-50^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$. Problematisch sind in diesem Zusammenhang die Werte der wasserstoffgemahlene Variante bei -25°C , die sich mit einer Streuung von $40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} > K_{Jc} > 33 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ deutlich unter den höheren Werten bei -50°C befinden und damit leider nicht auf eine wesentliche tiefere Sprödbbruchübergangstemperatur im Vergleich zur argongemahlene Variante schließen lassen. Vergleicht man die K_{Jc} -Verläufe beider Legierungsvarianten insgesamt miteinander, so ist das Niveau der Bruchzähigkeit relativ ähnlich. Eine Verbesserung der Bruchzähigkeitseigenschaften durch die Einstellung einer Wasserstoffatmosfera beim mechanischen Legieren, die eine reinere Werkstoffherstellung, d.h. eine Reduktion des Sauerstoffanteils und gänzliche Vermeidung von Argoneintrag bewirkt, kann auch bei diesen Untersuchungen zur Bruchzähigkeit nicht eindeutig ausgemacht werden. Vom jetzigen Standpunkt aus betrachtet ist daher der Einfluss der Mahlatmosfera, wie auch schon in den vorigen Abschnitten mehrfach gezeigt, auf die Güte der mechanischen Eigenschaften als eher gering einzuschätzen.

Nach Anderson et al. werden Spaltbrüche als schnellem Rissfortschritt entlang bestimmter kristallographischer Ebenen definiert [90, S.282 ff.]. Diese sind bevorzugt Ebenen geringer Packungsdichte, da weniger Atombindungen gebrochen werden müssen. Für kubisch raumzentrierte Materialien, wie auch im vorliegenden

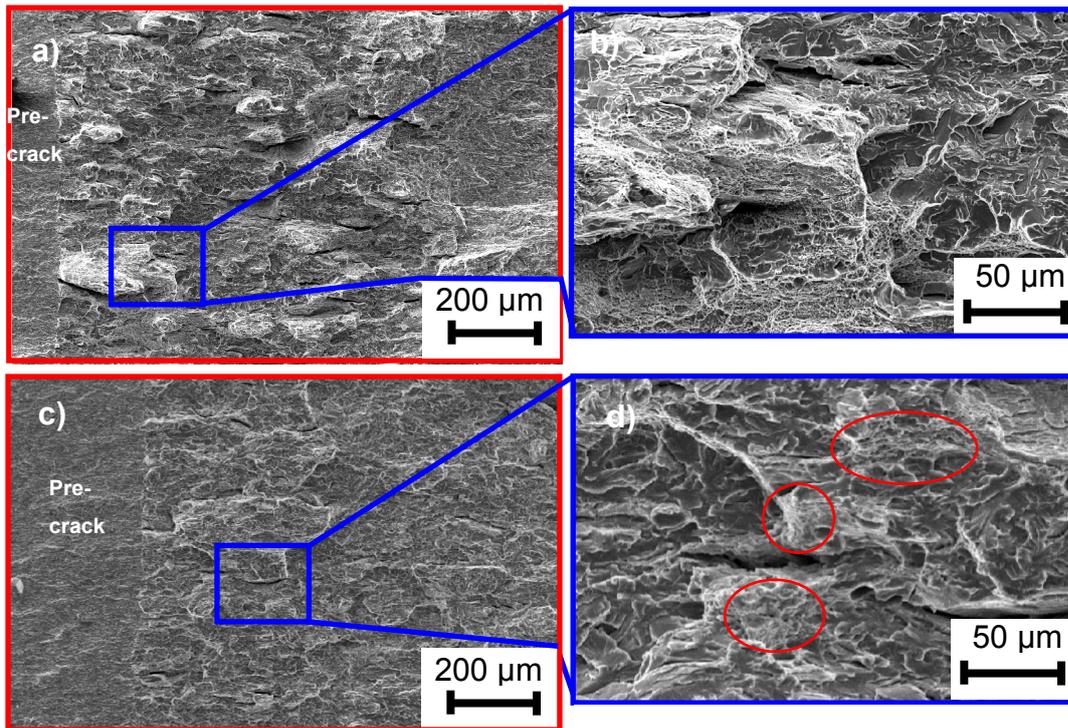


Abbildung 4.52: REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen der Dreipunktbiegeproben der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$, $T_{\text{Test}}=-25^\circ\text{C}$: a), b) Ar-Mahlatmosphäre; c),d) H_2 -Mahlatmosphäre

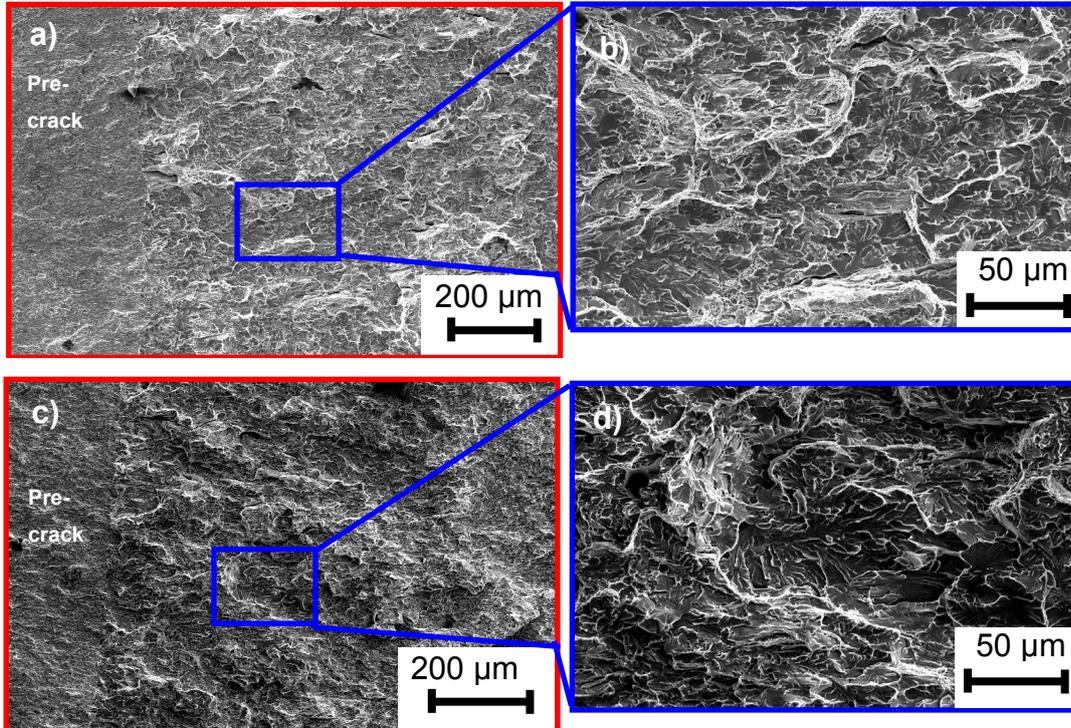


Abbildung 4.53: REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen der Dreipunktbiegeproben der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$, $T_{\text{Test}}=-50^\circ\text{C}$: a), b) Ar-Mahlatmosphäre; c),d) H_2 -Mahlatmosphäre

Fall durch die Fe-13Cr Zusammensetzung bei allen Temperaturen gegeben, sind dies die $\{100\}$ Ebenen. Die Bruchverläufe sind, wie auch in den Abbildungen 4.51 bis 4.53 zu sehen, transkristallin, wobei der Riss jedesmal wenn er eine Korngrenze passiert seine Richtung ändert und sich innerhalb jedes Kornes die jeweilige bevorzugte Ebene sucht. In diesem Zusammenhang ist ein Einfluss der zuvor diskutierten bimodalen Korngrößenverteilung nicht gegeben, da die Kornstruktur der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ nach dem Walzdurchgang deutlich gleichmäßiger als nach dem HIP-Zyklus ist (vgl. Abb. 4.24, 4.25).

Anderson et al. erläutert weiterhin Mechanismen der Initiierung bzw. des Fortschreitens von Rissen bei Spaltbrüchen (cleavage) in ferritischen Stählen [90, S. 285]. Demnach dienen sogenannte Fremd-, bzw. Trigger-Partikel z.B. Karbide oder auch große Oxide ($d > 100\text{nm}$) und andere Verunreinigungen bzw. Einschlüsse, die hier im Zuge des Herstellungsprozesses als Folge von Kontaminationseffekten des Materials mit Fremdelementen (z.B. Kohlenstoff oder Sauerstoff, etc. (vgl. Kap. 4.1.1)) entstehen können, als Keimzentren für Mikrorisse [90, S. 287]. Ist die lokale Spannung vor einer makroskopischen Kerbe bzw. Anriss (im vorliegenden Fall wäre dies der vor dem Dreipunktbiegeversuch eingebrachte Ermüdungsanriss (vgl. Kap. 3.5)) hinreichend groß, so bricht der Fremdpartikel infolge der ihn umgebenden Spannungskonzentration. Bei weiterhin genügend hoher Spannung ist die Triebkraft für den Rissfortschritt groß genug, so dass der Mikroriss in die benachbarte ferritische Matrix übersetzt und das Material letztlich durch spröden Spaltbruch versagt.

Damit sich ein Probenbruch in der geschilderten Art einstellt, muss zunächst innerhalb eines kritischen Volumens ein entsprechender Trigger-Partikel vor der Risspitze im Material existieren.

Nach Ritchie et al. muss dann in diesem Bereich die lokale Spannung σ_{yy} diejenige Spannung σ_f , welche zum Bruch des Trigger Partikels nötig ist, übersteigen [91]. Abbildung 4.54 zeigt dies schematisch. Diese Partikel sind allerdings innerhalb des definierten Bereichs statistisch verteilt, was sich von Probe zu Probe unterschiedlich auswirken kann. Zwei identische Proben des gleichen Materials können auf Grund

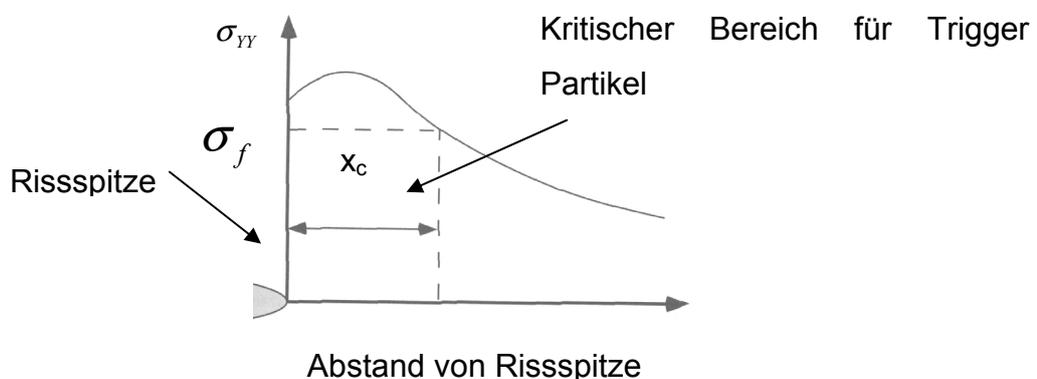


Abbildung 4.54: Schematische Darstellung der Initiierung eines Spaltbruchs [90]

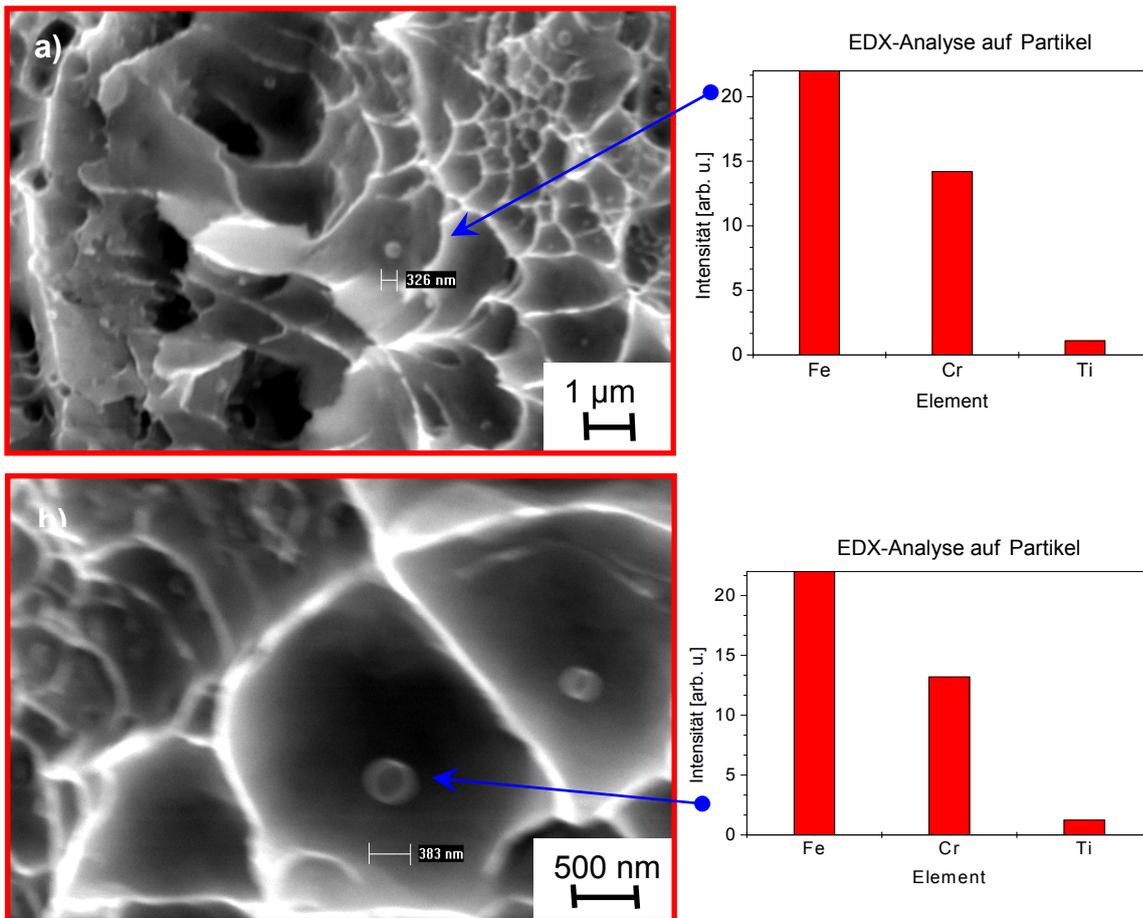


Abbildung 4.55: REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ von Dreipunktbiegeproben nach Dreipunktbiegetests bei Raumtemperatur a) wasserstoffgemahlene Variante, b) argongemahlene Variante

dieser Tatsache bei gleicher Versuchstemperatur sehr verschiedene K_{Jc} -Werte aufweisen. Je weiter der Trigger-Partikel von der Risspitze entfernt ist, desto höher muss folglich die aufzuwendende Spannung sein, um den Partikel zu brechen und einen Mikrosriß auszulösen. Auf Grund dessen wird dann auch ein höherer Wert für die Bruchzähigkeit im Dreipunktbiegeversuch gemessen. Die statistische Verteilung von Fremdpartikeln ist also sowohl bei den duktilen, Spalt-, wie auch den Mischbrüchen der Hauptgrund für die starke Streuung der K_{Jc} -Werte bei allen Versuchstemperaturen.

Für die vorliegende Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ sind daraufhin rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an den Bruchoberflächen der Dreipunktbiegeproben nach Raumtemperaturversuchen zur Detektion solcher möglichen Trigger-Partikel vorgenommen worden. In den Abbildungen 4.55 a), b) sind diese Aufnahmen jeweils für eine Probe, die ursprünglich mit Wasserstoff wie auch mit Argon als Mahlatmosphäre gefertigt worden sind, angegeben. Auf beiden Aufnahmen erkennt man deutlich sphärische Partikel mit Durchmessern von 326nm bzw. 383nm, die in den charakteristischen Waben der duktilen Bruchanteile detektiert

worden sind. EDX-Analysen auf diesen Partikeln ergeben neben Signalen bei den Hauptlegierungs-elementen Eisen und Chrom auch erhöhte Titangehalte. Daraus kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass titanhaltige Partikel, höchstwahrscheinlich Titanoxide, im vorliegenden Fall tatsächlich entsprechend den Annahmen zuvor als spröde Triggerpartikel für Rissinitiierung fungieren. Die äußerst feinen nanoskaligen ODS-Teilchen im Material mit Abmessungen von 3-20nm spielen daher in diesem Zusammenhang keine Rolle, da die detektierten Partikel mit den angegebenen Durchmessern die zehnfache Größe der größten gefundenen ODS-Partikel aufweisen

4.2.4 Zeitstandfestigkeit

Abbildung 4.56 a)-d) zeigt eine Auswahl einzelner Kriechkurven bei konstanter Kriechspannung bzw. Versuchstemperatur in Abhängigkeit der beim mechanischen Legieren eingestellten Mahlatmosphären Argon und Wasserstoff zur Darstellung des Zeitstandsverhaltens der vorliegenden ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$. Die Versuche sind bei zwei für die im Rahmen der Kenrfusion relevanten Einsatztemperaturen $T_{\text{Test}} = 650^\circ\text{C}$ und 750°C gefahren worden (vgl. Kap. 2.1 und 2.5). Im Unterschied zum definierten Referenz-parametersatz in Tab. 3.4 ist bei den hier gezeigten Legierungsvarianten t_m auf 21h erhöht worden. Zudem ist Walzen gemäß der Parameter in Tab. 3.6 durchgeführt worden.

Es ist zu sehen, dass bei allen Versuchen die ursprünglich in Argon hergestellten Proben kürzere Standzeiten und größere Dehnungen aufweisen, als die in Wasserstoff gefertigten Proben. Auch ist bei den Argon-Proben die Kriechgeschwindigkeit deutlich höher. Bei allen Kurven sind prinzipiell Primär- und Sekundär- bzw. stationärer Bereich zu identifizieren, während der Tertiärbereich kaum zur Geltung kommt. Auch bei den Kurven der anderen hier nicht gezeigten Proben ist dies der Fall: Das Material besitzt daher in allen gezeigten Varianten noch keine überragende Kriechduktilität.

Abbildung 4.57 zeigt ein Zeitstandsdiagramm von allen gefahrenen Kriechversuchen. Die höheren Zeitstandfestigkeitswerte stellen sich unabhängig von der Legierungsvariante des Werkstoffs $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ erwartungsgemäß bei geringeren Versuchsspannungen ein. Bei der niedrigeren Versuchstemperatur 650°C fällt zunächst auf, dass bei der Spannung von 200 MPa, die Standzeit mit lediglich 5h der argongemahlene Probe deutlich unter derjenigen der wasserstoffgemahlene Probe mit 31 h liegt. Die weiteren Standzeiten der argongemahlene Variante nehmen mit sinkender Spannung zu und fluktuieren dabei nicht stark um die Ausgleichsgerade. Die höchste Standzeit bei $T_{\text{Test}}=650^\circ\text{C}$ hat sich für 100MPa mit 3506 h ergeben. Die Entwicklung der Zeitstandfestigkeitswerte für die wasserstoffgemahlene Legierungsvariante verläuft im Vergleich dazu steiler und es zeigt sich sogar ein Schnittpunkt beider Verläufe bei ca. 120 MPa und 1000h. Obwohl die Standzeiten der wasserstoffgemahlene Proben im Spannungsbereich von $150\text{MPa} > \sigma_{\text{Kriech}} > 100\text{MPa}$

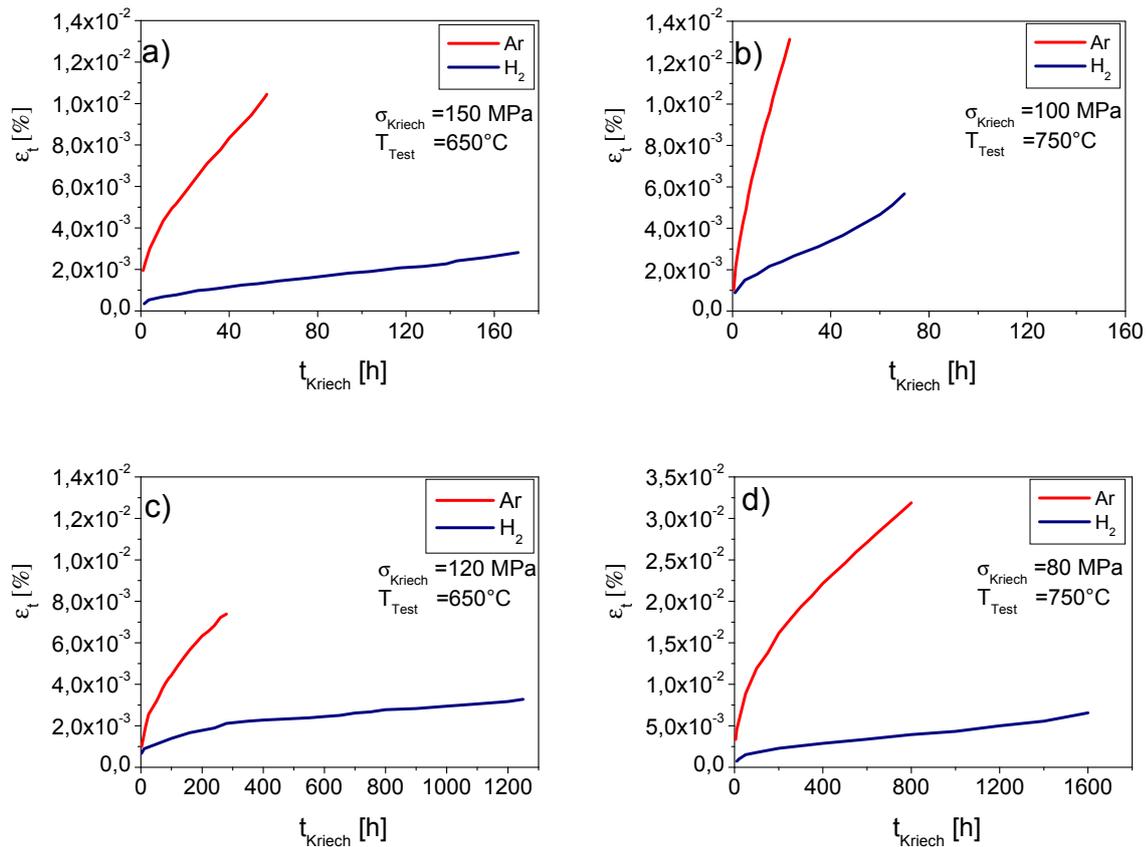


Abbildung 4.56 a)-d): Kriechkurven der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ bei jeweils konstanter Kriechspannung und Versuchstemperatur in Abhängigkeit von der Standzeit und von den Herstellungsparametern (Mahlatmosphäre)

mit 172 h und 1287 h über denjenigen der argongemahlene Variante (57h und 300h) liegen, so ergibt sich doch bei 100MPa eine unerwartet kleine Standzeit von lediglich 820 h, was die größere Neigung der Ausgleichsgeraden für die wasserstoffgemahlene Proben bewirkt. Es ist zu beobachten, dass die Standzeiten der wasserstoffgemahlene Legierungsvariante ansonsten bei T_{Test}=650°C bei gleichen Spannungen ca. 3-4 mal über denjenigen der argongemahlene Variante liegen.

Bei der Kriechtemperatur von 750°C ist gleichsam eine Zunahme der Zeitstandfestigkeiten beider Legierungsvarianten mit kleiner werdender Versuchsspannung zu erkennen. Bei σ_{Kriech}=110MPa ergeben sich Standzeiten von 11h für die argongemahlene Variante, sowie 18h für die wasserstoffgemahlene Variante. Für σ_{Kriech}=100MPa erhöhen sich beide auf jeweils 40 h und 73 h. Lediglich bei σ_{Kriech}=90MPa ist ein größerer Abstand der Werte zu erkennen: Während sich bei den argongemahlene Proben eine Standzeit von 45h einstellt, halten die wasserstoffgemahlene Proben mit 294 h der Belastung 6-7 mal länger stand. Auffällig ist hingegen, dass sich die Verhältnisse ähnlich wie zuvor bei T_{Test}=650°C auch bei σ_{Kriech}=70MPa umkehren: die wasserstoffgemahlene Probe bricht schon

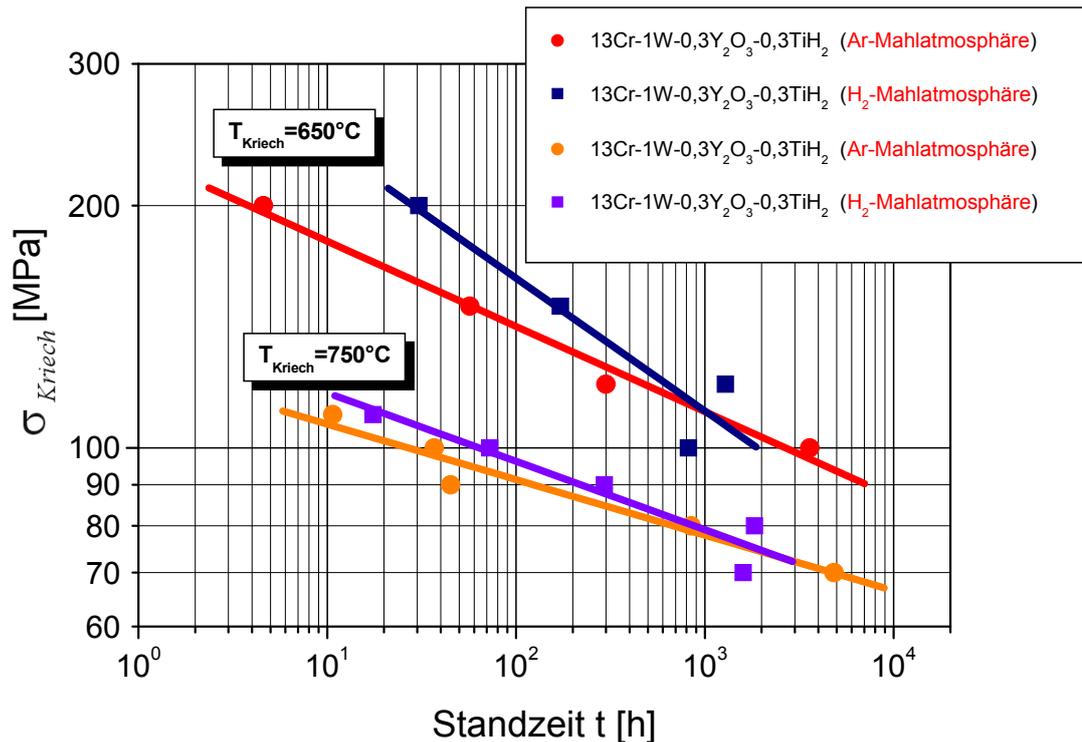


Abbildung 4.57: Vergleich der Zeitstandfestigkeiten der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Kriechtemperatur und der eingestellten Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren

nach 1599 h, während die argongemahlene Probe 4837h besteht. Dies ist die im Rahmen des Versuchsprogramms höchste erreichte Standzeit. Dadurch neigt sich die Ausgleichsgerade der wasserstoffgemahlene Proben ebenfalls, wenn auch in deutlich geringerem Maße wie bei $T_{\text{Test}}=650^\circ\text{C}$.

Man sieht insgesamt, dass die Zeitstandfestigkeiten z.B. für $\sigma_{\text{Kriech}}=100\text{MPa}$ bei $T_{\text{Test}}=650^\circ\text{C}$ für beide Legierungsmodifikationen wesentlich über diejenigen bei $T_{\text{Test}}=750^\circ\text{C}$ liegen, sich also zwischen beiden Temperaturbereichen eine deutlicher Niveauunterschied bei den Standzeiten einstellt. Mit Ausnahme der Geraden für die wasserstoffgemahlene Proben bei 650°C , verhalten sich die Steigungen der anderen relativ ähnlich zueinander: Die Zunahme der Zeitstandfestigkeiten mit abnehmender Spannung verläuft also bei der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ auf Grund der geringen Streuung der Werte bis auf die genannten Ausnahmen recht gleichmäßig, was auf eine insgesamt sehr homogene Materialmikrostruktur schließen lässt.

Abbildung 4.58 zeigt gemäß (2.13) und (2.14) die minimale Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{\text{min}}$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung sowie der Kriechtemperatur für die vorliegende 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ Legierung bei 650°C sowie 750°C in den beiden zuvor erwähnten Modifikationen in doppellogarithmischer Achsenteilung, so dass sich entsprechend Ausgleichsgeradenabschnitte einstellen (vgl. Abb.4.59). Für diese ergeben sich bei $T_{\text{Test}}=650^\circ\text{C}$ n Werte v on 6 bzw. 10 und bei $T_{\text{Test}}=750^\circ\text{C}$ n

Werte von 10 bzw. 12, so dass damit bei den vorliegenden Legierungen auch von Versetzungskriechen als wesentlichem Verformungsmechanismus auszugehen ist.

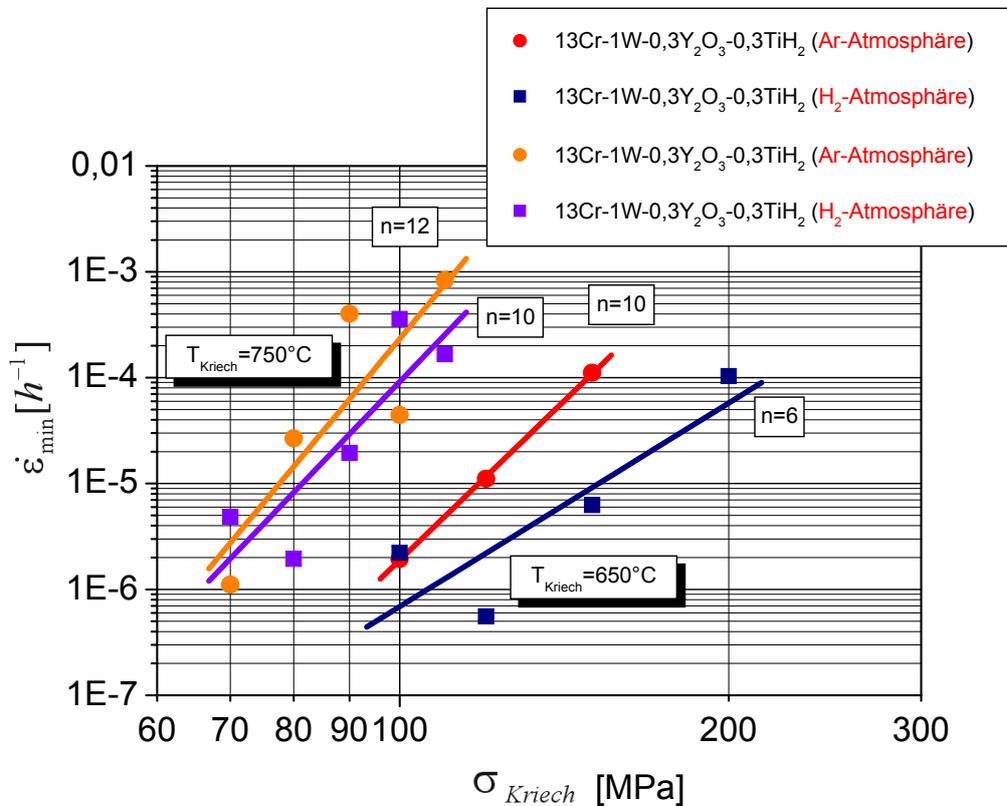


Abbildung 4.58: Vergleich der minimalen Kriechraten der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Kriechtemperatur und der eingestellten Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren

Erwartungsgemäß nimmt bei allen gezeigten Legierungsvarianten die minimale Kriechgeschwindigkeit bei sinkender Spannung ebenfalls ab. Bei $T_{Test}=650^\circ\text{C}$ geschieht dies bei der argongemahlene Variante mit einer deutlich geringeren Fluktuation der einzelnen Werte, als bei der wasserstoffgemahlene Version. Bei $\sigma_{Kriech} = 100\text{MPa}$ ergibt sich dort erneut ein Anstieg der Kriechrate auf $2,22 \cdot 10^{-6} [\text{h}^{-1}]$. Mit Ausnahme dieses Wertes sind die Kriechraten der wasserstoffgemahlene Variante generell deutlich kleiner als die der argongemahlene Version.

Die Temperaturabhängigkeit der minimalen Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ folgt generell einer Arrhenius Exponentialfunktion [43, S.111-112]. Daraus geht hervor, dass eine Steigerung der Temperatur mit einer Erhöhung der Kriechrate verknüpft ist. Für die vorliegenden Legierungen ist diese Abhängigkeit experimentell verifiziert worden, da $\dot{\epsilon}_{\min}$ bei $T_{Test}=750^\circ\text{C}$ deutlich über den Werten bei der kleineren Versuchstemperatur liegen. Anders als bei $T_{Test}=650^\circ\text{C}$ ergibt sich bei den Kriechraten ein Wechselspiel: für $\sigma_{Kriech} = 110\text{MPa}$, 90MPa und 80MPa liegt $\dot{\epsilon}_{\min}$ der argongemahlene Variante über denjenigen der wasserstoffgemahlene Version, für $\sigma_{Kriech} = 100\text{MPa}$ bzw.

70MPa kehren sich die Verhältnisse um. Die ermittelte Neigung der Ausgleichsgeraden ist dementsprechend zwischen beiden Varianten auch nicht stark verschieden. Allerdings ist ebenfalls festzuhalten, dass pro Versuchstemperatur und Legierungsmodifikation nur eine begrenzte Anzahl von Proben zur Verfügung gestanden hat, so dass auf Grund der geringeren Datenmenge weitere Kriechversuche auch bei anderen Temperaturen für weitergehende Interpretationen in diesem Bereich nötig sind.

Der Einfluss der Mahlatmosphäre auf die Zeitstandfestigkeiten ist insgesamt nach diesen Untersuchungen als eher gering einzuschätzen. Größere Unterschiede in den Niveaus der minimalen Kriechgeschwindigkeit sind nur bei $T_{\text{Test}}=650^{\circ}\text{C}$ aufgetreten. Ob dies jedoch wirklich mit der Wahl der Mahlatmosphäre zusammenhängt, muss in weiteren ähnlichen Kriechuntersuchungen verifiziert werden. Die Standzeiten sind im Allgemeinen bei den gewählten Spannungen vor allem bei $T_{\text{Test}}=650^{\circ}\text{C}$ insgesamt noch deutlich zu kurz, so dass eine weitergehende Legierungsoptimierung (vor allem hinsichtlich Materialreinheit) zur Anhebung des Niveaus einzuleiten ist.

4.2.5 Ermüdungsbeständigkeit

Im folgenden werden die erreichten Ergebnisse hinsichtlich der Schwingfestigkeit der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ charakterisiert. Die dargestellte Legierungsvariante ist dabei mit denselben Herstellungsparametern gefertigt worden, wie die zuvor bei den Kriechexperimenten gezeigte Version. Die Motivation bei der Wahl der Versuchstemperatur von 550°C besteht darin, dass die Betriebstemperatur der meisten Blanketdesigns in diesem Bereich liegt. Abbildung 4.59 zeigt dabei die erreichten Zyklenzahlen in Abhängigkeit verschiedener Gesamtdehnungsschwingbreiten. Die Zyklenzahlen nehmen generell mit sinkender Gesamtdehnungsschwingbreite zu. Bei $\Delta\varepsilon_t=0,7\%$ bzw. $0,46\%$ sind jeweils zwei Versuche gefahren worden, die teilweise bei gleicher Gesamtdehnungsschwingbreite etwas unterschiedliche Zyklenzahlen zum Ergebnis haben: Während bei $\Delta\varepsilon_t=0,7\%$ nur 50 Zyklen zwischen beiden Versuchen liegen, so ist der Unterschied bei $\Delta\varepsilon_t=0,46\%$ mit 6240 deutlicher ausgeprägt. Das Ermüdungsverhalten der Legierung ist daraufhin in Abbildung 4.59 durch eine Ausgleichsgerade abgeschätzt worden. Da sich bei $\Delta\varepsilon_t=0,4\%$ noch eine Zyklenzahl von 59600 eingestellt hat, ist der Dauerschwingfestigkeitsbereich deutlich unterhalb von $\Delta\varepsilon_t=0,4\%$ anzusetzen. Für eine genaue Bestimmung der Schwingfestigkeit müssten prinzipiell bis zu drei Versuche pro angesetzter Gesamtdehnungsschwingbreite gefahren werden. Dafür sind allerdings nicht genügend Proben vorhanden gewesen. Somit geben die dargestellten Versuchsdaten zwar kein endgültiges, aber doch ein relativ eindeutiges Bild hinsichtlich des Ermüdungsverhaltens der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ bei 550°C ab. In Abbildung 4.60 ist die Maximalspannung der Legierung 13Cr-1W-

0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Gesamtdehnungsschwingbreiten bei der Temperatur von 550°C wiedergegeben. Die sich einstellenden Maximalspan-

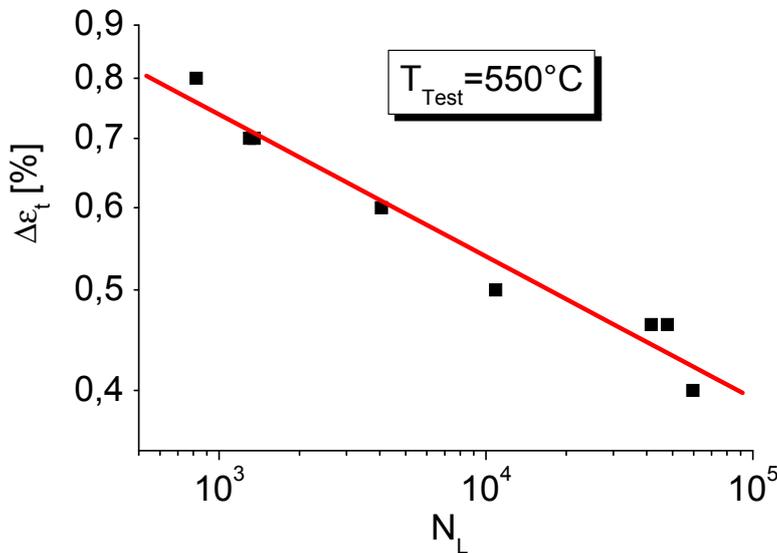


Abbildung 4.59: Wöhlerdiagramm der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂: Dehnungsschwingbreite gegen Zyklenzahl für eine Temperatur von 550°C

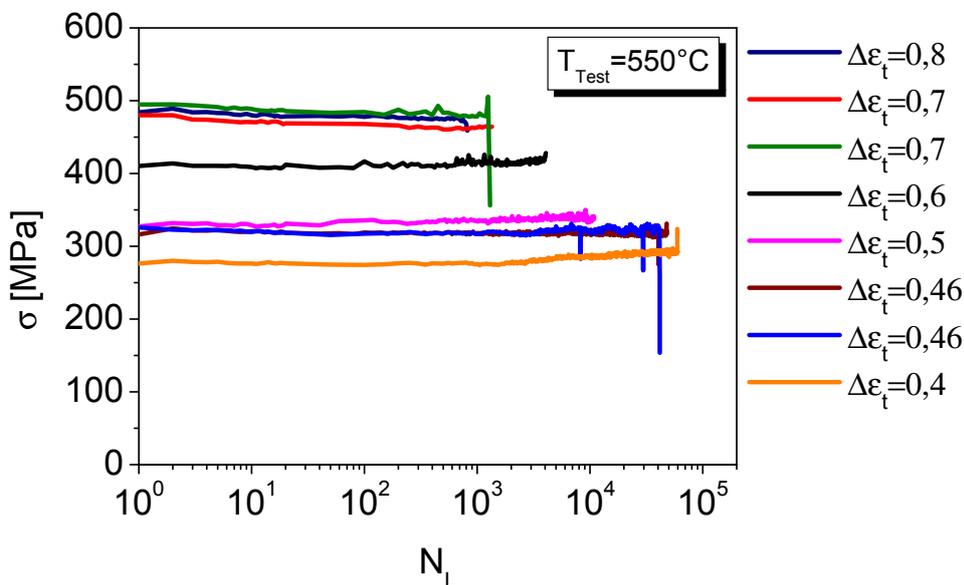


Abbildung 4.60: Maximalsspannung der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ über Zyklenzahl in Abhängigkeit der eingestellten Temperatur

nungen nehmen mit geringerer Gesamtdehnungsschwingbreite ebenfalls ab. Weiterhin ist deutlich zu sehen, dass die Legierung unabhängig von $\Delta\epsilon_t$ so gut wie keine Entfestigungserscheinungen aufweist, da die ertragenen Maximalspannungen

bis zum Probenbruch fast konstant bleiben. Dies stellt ein zentrales Ergebnis der Ermüdungsversuche dar.

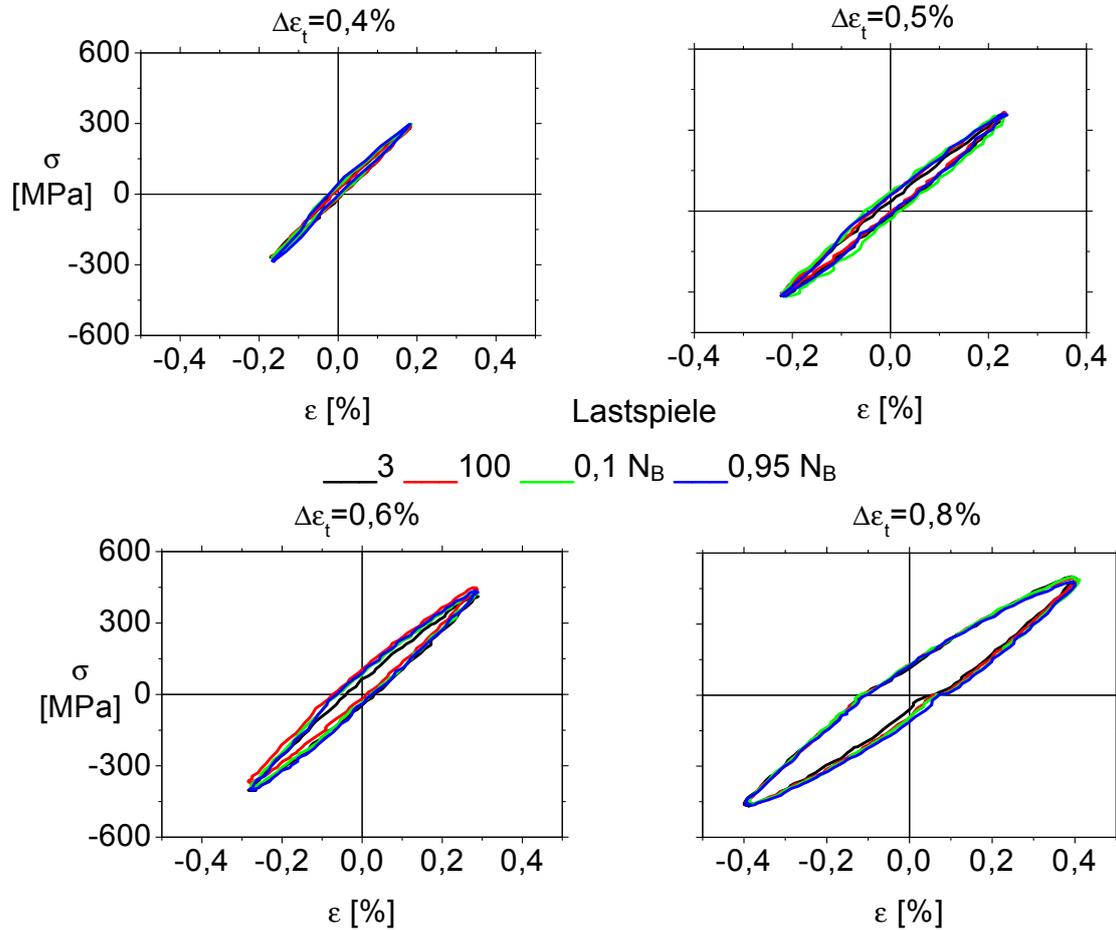


Abbildung 4.61: Hysteresekurven der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ in Abhängigkeit der Gesamtdehnungsschwingbreite bei $T_{\text{Test}} = 550^\circ\text{C}$

Abbildung 4.61 zeigt einige der erhaltenen Spannungs-Dehnungs Hysteresekurven der Legierung in Abhängigkeit verschiedener Gesamtdehnungsschwingbreiten. Das zentrale Ergebnis, nämlich dass die ODS-Legierung unabhängig vom gewählten $\Delta\varepsilon_t$ so gut wie keine Entfestigung zeigt, ist klar ersichtlich: Die Hystereseschleifen kurz vor Probenbruch bei $0,95N_B$ bzw. bei $0,1N_B$ liegen praktisch auf denjenigen, die sich nach drei bzw. hundert Zyklen einstellen. Bei konstanter Gesamtdehnungsschwingbreite bleibt der plastische Dehnungsanteil demnach über die Lastspielzahlen ebenfalls sehr gleichmäßig.

Abbildung 4.62 gibt zur Verdeutlichung des Sachverhalts nochmals die einzelnen Dehnungsanteile entsprechend der in Abb. 4.61 gezeigten Kurven wieder. Die plastische Dehnung hat in allen Abbildungen unabhängig von $\Delta\varepsilon_t$ sehr kleine Werte und bleibt über die Zyklenzahl relativ konstant. Aus diesen Ergebnissen kann somit insgesamt geschlossen werden, dass bei der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ eine hohe mikrostrukturelle Stabilität vorliegt.

Die Eigenschaften des Gefüges bleiben offensichtlich bis zum Probenbruch im wesentlichen erhalten, das Gefüge wird nicht „weich“. Der Probenbruch setzt allerdings ohne vorherige Anzeichen ab einer bestimmten Zyklenzahl plötzlich ein.

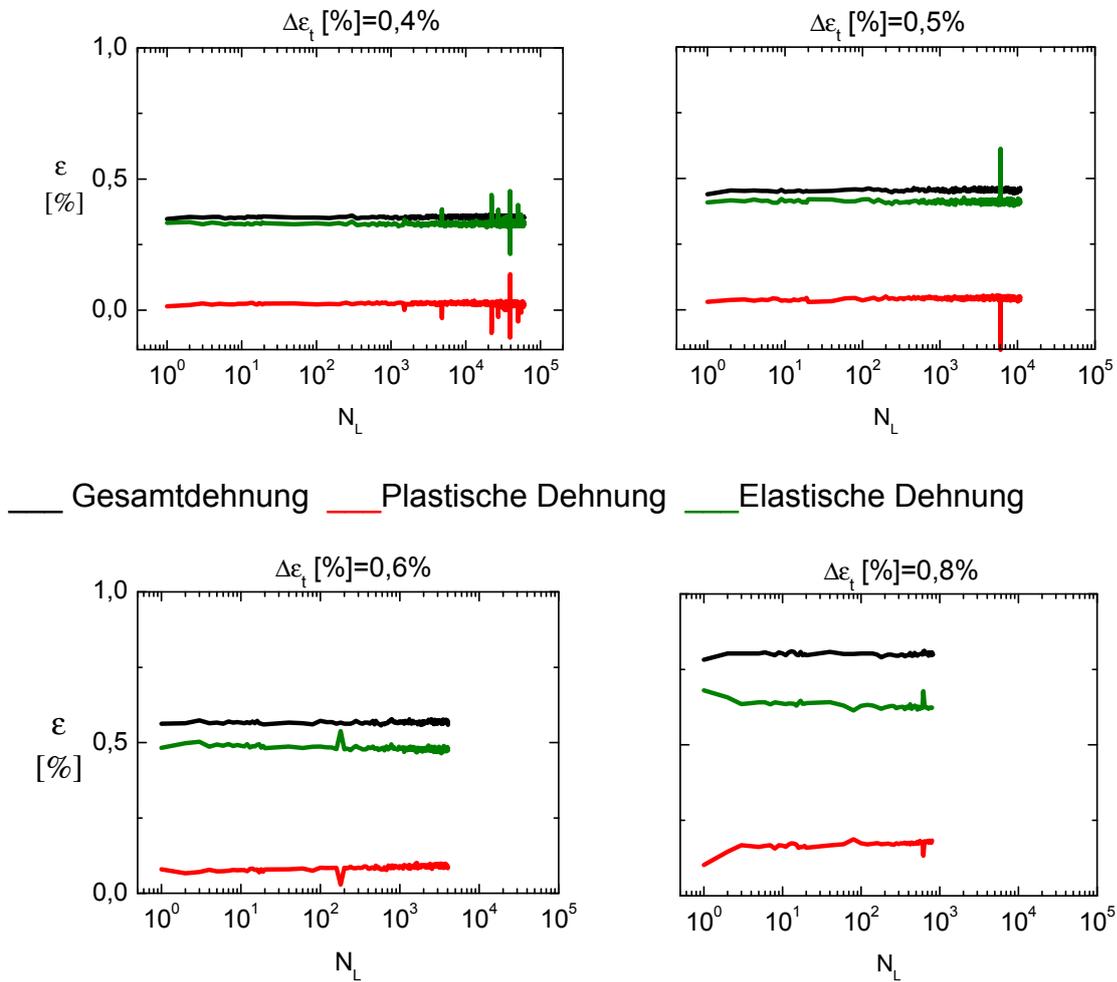


Abbildung 4.62: Elastische und plastische Dehnungsanteile bzw. Gesamtdehnung der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ über die Zyklenzahl bei T_{Test} = 550°C

5 Diskussion

Die Entwicklung und Konzeption der ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ im Rahmen der vorliegenden Arbeit umfasst drei wesentliche, miteinander verknüpfte Teilsegmente: Zunächst ist die Legierung durch iterative Anwendung der pulvermetallurgischen Herstellungsrouten produziert worden, welche somit die Basis der Arbeit bildet. Möglichkeiten, diesen aufwendigen Prozess weiterhin zu optimieren, werden daher in 5.1 diskutiert. An mehreren Stufen der Herstellung sind strukturanalytische Untersuchungen zur Charakterisierung der Mikrostruktur des erhaltenen Materials vorgenommen worden, während sich im dritten Teilbereich eine Vielzahl werkstoffkundlicher Versuche zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften anschließen. In 5.2 wird zum Verständnis der Mikrostruktur das Rekristallisationsverhalten der Legierung ausführlich diskutiert. In 5.3 wird dann auf die Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur und makroskopischen Kennwerten zur Ableitung von Struktur-Eigenschaftskorrelationen eingegangen. In Abschnitt 5.4 werden die erreichten Materialeigenschaften im Vergleich zu anderen ODS-RAF bzw. ODS-RAFM-Legierungen diskutiert und es wird eine abschließende Bewertung der Legierung gegeben.

5.1 Optimierung des Herstellungsprozesses

Die Produktion der ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ erfolgt über den in Kapitel 3.1 beschriebenen mehrstufigen Herstellungsweg. Hauptziel dabei ist zunächst die möglichst homogene Einlegierung der Zusatzkomponenten in das Matrixmaterial, damit die ODS-Partikelentstehung in der verarbeiteten Materialmenge gleichmäßig vonstatten gehen kann, um hinterher gleichmäßige Materialeigenschaften zu erhalten. Dieser Prozess wird anfangs beim mechanischen Legieren über die Parameter t_m , n_m , K/P beeinflusst, die auf dieses Ziel hin anzupassen sind. Gleichzeitig bewegt sich dieser Optimierungsprozess aber im Spannungsfeld der Kategorien Kontamination und Effizienz. Beim Einsatz von mechanischem Legieren existiert zu Beginn des Produktionszyklusses immer eine unvermeidbare, prozessinherente Kontamination auf Grund der durch den Energieeintrag hervorgerufenen Rotor-Kugel-Pulverzusammenstöße, die den Legierungsvorgang auslösen, sowie durch das „Schutzgas“, in welchem der Mahlprozess abläuft [92]. Hinzu kommt die überaus große Gesamtoberfläche des Pulvermaterials aufgrund der kleinen Partikeldurchmesser, an denen sich leicht Fremdelemente insbesondere Sauerstoff anlagern [92]. Bei der Entwicklung von Strukturmaterialien ist es zudem bereits zu Beginn wichtig, die Option für eine zukünftige Hochskalierung des Herstellungsweges mit vorzusehen, da nach erfolgter Qualifizierung große Mengen des Werkstoffs gefertigt werden müssen. Somit sollten Anlagenkonzepte ausgewählt werden, deren Prinzip auf größere Einheiten übertragbar sind. Entsprechend sollte die Komplexität und Dauer des gesamten Herstellungsverfahrens auch aus ökonomischen Gründen nicht zu hoch sein.

Bezogen auf die Mahlparameter im Attritor bedeuteten diese Überlegungen, dass generell kurze Mahldauern ($t_m \downarrow$), geringe Attritorotordrehzahlen ($n_m \downarrow$) sowie ein kleineres Kugel-Pulververhältnis ($\frac{K}{P} \downarrow$) vorteilhafter sind, da sich diese Maßnahmen einerseits kontaminationsmindernd, andererseits effizienzsteigernd auswirken. Bei den chemischen Analysen der Pulver hat sich insbesondere bei $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$ eine deutliche Korrelation zwischen t_m und dem Eintrag verschiedener Elemente (z.B. C, Co, Mn) ergeben, der so bei dem kleineren Drehzahlintervall nicht aufgetreten ist (vgl. Kap. 4.1.1). Das Kontaminationsverhalten aber auch die Partikelgrößen sind bei jenem relativ konstant. Da aber bei kleinerer Drehzahl deutlich weniger Energie in den Legierungsprozess fließt, sind zur Kompensation deutlich längere Mahldauern vonnöten, die dann, je größer t_m , den Prozess ineffizient werden lassen, wobei Restunsicherheiten hinsichtlich der Qualität des Legierungsprozesses bleiben. Es hat sich ergeben, dass für ein Gefüge, welches sich (unter Voraussetzung jeweils identischer HIP-Parameter) bei $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$ bereits nach $t_m=10\text{h}$ einstellt, bei $n_m=500\text{min}^{-1}/300\text{min}^{-1}$ Mahldauern von bis zu 49 h notwendig sind (vgl. Kap. 4.1.1, 4.1.2 und Anhang A8). Diese Tatsachen bewirken daher trotz erhöhter Kontamination eine Fokussierung auf das Drehzahlpaar $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$. Eine Verringerung von $\frac{K}{P}$, (d.h. weniger Mahlkugeln) von 10:1 auf 5:1 bei $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$ hat eine deutliche Vergrößerung der Pulverpartikel zur Folge (vgl. Abb. 4.3), da trotz konstanter Prozessenergie statistisch erheblich weniger Kugel-Pulverzusammenstöße erreicht werden, was den Legierungsprozess beeinträchtigt. Daher ist von einer Reduzierung von $\frac{K}{P}$ (trotz Kontamination durch C, bzw. Cr) im weiteren Verlauf der Arbeit abgesehen worden. Nach Festlegung der beiden Parameter n_m und $\frac{K}{P}$ verbleibt die Wahl des optimalen t_m . Es hat sich insbesondere gezeigt, dass bei zu geringen Mahldauern ($t_m \sim 7\text{h}$) unlegierte Partikel zurückbleiben können (vgl. Abb. 4.2c), was in jedem Fall vermieden werden sollte. Aus diesem Grund ist, um eine möglichst hohe Sicherheit hinsichtlich des Legierungserfolgs zu erzielen unter Inkaufnahme erhöhter Verunreinigung eine bis zu dreimal so große Mahldauer ($t_m \sim 21\text{h}$) als notwendig und sinnvoll erachtet worden. Hinsichtlich der Mahlparameter stellt also der Parametersatz $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$, $\frac{K}{P}=10:1$ und $t_m \sim 21\text{h}$ die geeignetste Variante zum jetzigen Zeitpunkt dar.

Die Installation einer Wasserstoffprozessatmosphäre hat zunächst nur die Einlagerung des Schutzgases Argon in das gemahlene Pulver verhindert. Es hat sich nach umfangreichen Untersuchungen herausgestellt, dass sich Wasserstoff zudem nicht im Pulver ablagert, weswegen keine weiteren mikrostrukturellen Analysen hinsichtlich Hydroxidbildung eingeleitet worden sind (vgl. Kap. 4.1.1). Dadurch ist die Reinheit des Pulvers in diesem Punkt generell optimiert worden. Das übrige

Kontaminationsverhalten ist aber im Vergleich zwischen argon- und wasserstoffgemahlene Pulvern sehr ähnlich (vgl. Abb. 4.13 und 4.14). Auch sind die mechanischen Eigenschaften, wie in Abschnitt 4.2 an mehreren Stellen dargelegt,

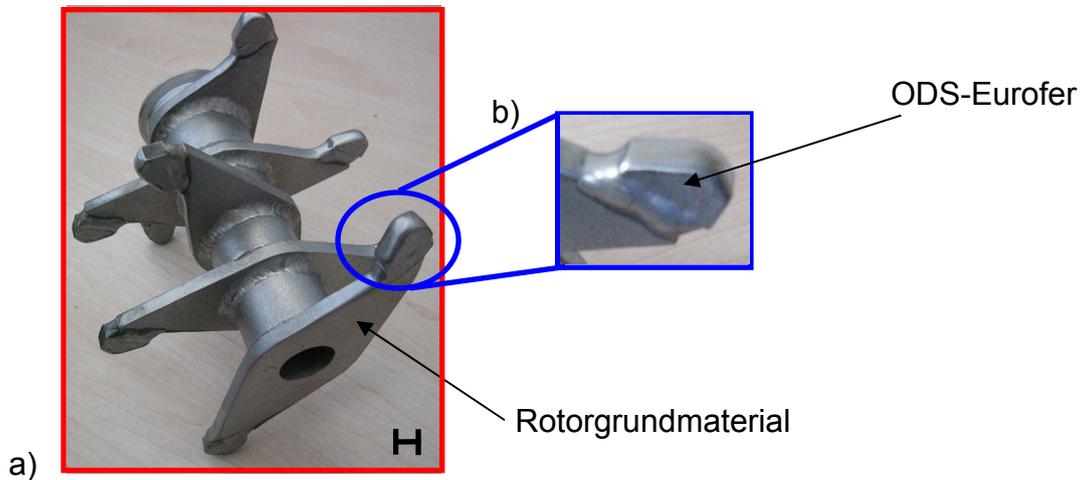


Abbildung 5.1: a) Modifizierter Attritorotor nach einem Mahldurchgang mit b) Rotorflügelenden aus ODS-Eurofer

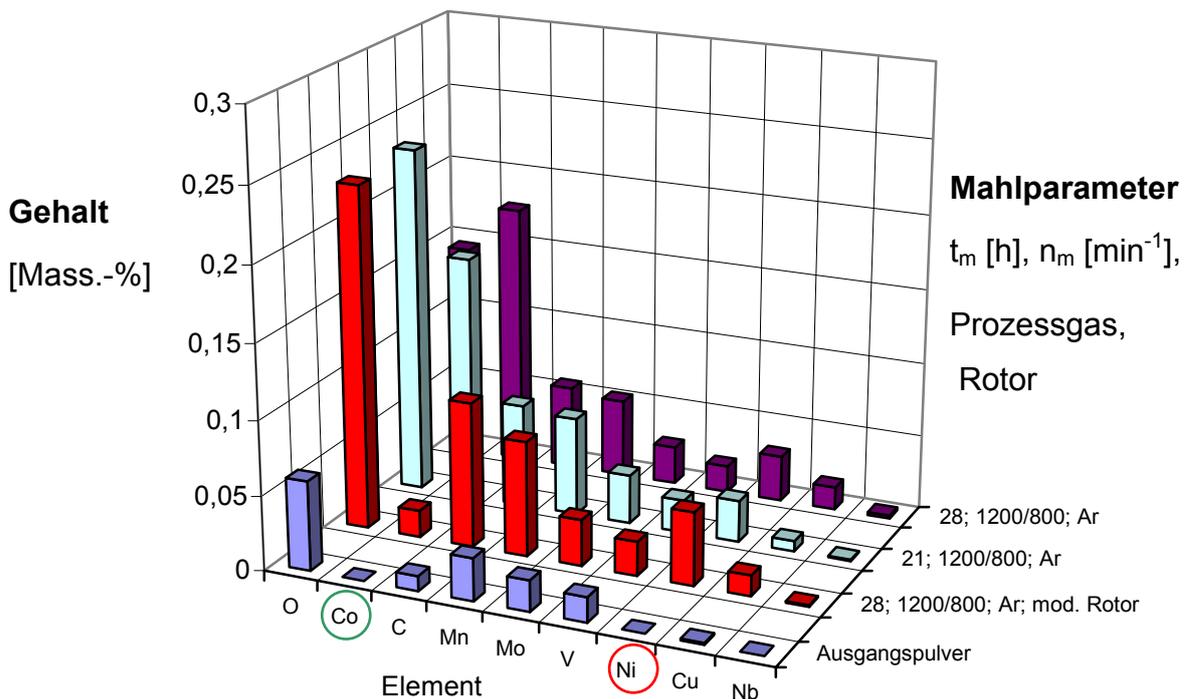


Abbildung 5.2: Vergleich der Element-Anteile in ungemahlenem 13Cr-1W Ausgangspulver und mechanisch legiertem 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ Pulver bei zunehmender Mahldauer t_m , jeweils konstanter Drehzahl $n_m = 1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$ und modifiziertem Attritorrotor (Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik)

dadurch nicht signifikant angehoben worden, weshalb das Verbesserungspotential bzw. der Einfluss dieser Maßnahme in der hier durchgeführten Form als eher gering einzuschätzen ist. Dennoch sollte die Wasserstoffatmosphäre für zukünftige Mahldurchgänge aufgrund der geschilderten positiven Auswirkung, nämlich der Vermeidung des Argoneintrags, beibehalten werden und kann daher zum genannten Parameteroptimum hinzugefügt werden.

Vor dem eigentlichen HIP-Zyklus werden, wie in Abschnitt 3.2.2 erklärt, die legierten Pulver in den HIP-Kapseln mittels eines Rohrofens bei $T=400^{\circ}\text{C}$ für $t=4\text{h}$ zur Entfernung des Restsauerstoffs evakuiert. Aus zeitlichen Gründen sind diese Parameter nicht variiert worden. Bei den massenspektrometrischen Analysen der entweichenden Gasmengen beim mechanisch legierten Pulver des Werkstoffs $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ (vgl. Abb. 4.16 und 4.17) hat sich gezeigt, dass nach ca. 50 minütiger Entgasungszeit und Temperaturen $T \geq 1000^{\circ}\text{C}$ unabhängig von der zuvor eingestellten Mahlatmosphäre erhöhte Stickstoffmengen aus dem Pulver entweichen. In diesem Zusammenhang bleibt daher zu prüfen, ob eine Steigerung der Entgasungstemperatur bei gleicher Entgasungszeit hinsichtlich der Materialreinheit mehr Verbesserungspotential bietet.

Es ist gezeigt worden, dass neben den Mahlkugeln der Attritorrotor bzw. dessen Rotorflügelenden eine weitere wesentliche Kontaminationsquelle (mit den Elementen Co, C und Ni) beim mechanischen Legieren bilden (vgl. Kap. 4.1.1). Eine Möglichkeit zur Optimierung dieser Problematik besteht neben der Reduktion von n_m darin, insbesondere die Rotorflügelenden, welche aus einem auf Kobaltbasis basierenden Stellite gefertigt sind (vgl. Kap. 4.1.1), zu ersetzen. Dafür kommt jedoch nur ein Material mit vergleichbarer Härte (ca. 430 HV 30) in Frage, dass zudem aus ähnlichen Elementen wie das zu legierende aufgebaut sein muss, damit zumindest der Fremdelementeintrag (Co, Ni) vermieden wird. Erste Versuche in diese Richtung mit einem modifizierten Rotor, der Flügelenden anstelle des Stellites aus ODS-Eurofer besitzt, sind allerdings nicht vielversprechend verlaufen, da sich bereits nach einem Mahldurchgang ein erheblicher Abrieb mit einhergehender Abflachung der Flügelenden eingestellt hat, so dass der Rotor nicht weiterzuverwenden ist (vgl. Abb. 5.1). Dieser Abrieb bewirkt zudem, dass nicht wie bislang generell ca. 190g bis 205g an Pulver nach dem mechanischen Legieren zur Entnahme bereit stehen, sondern mit 345g eine deutlich größere Menge, so dass es sich dabei nicht mehr um einen reinen ferritischen ODS-Werkstoff handelt. Abbildung 5.2 zeigt dennoch analog zu den Abbildungen 4.13 und 4.14 chemischen Analysen des Ausgangs- und der gemahlten Pulver. Man sieht sofort den deutlich reduzierten Kobaltgehalt (0,018 Mass.-%), aber auch eine Zunahme im Nickel Gehalt (0,049 Mass.-%) bei sonst ähnlichem Eintragsverhalten für die mit dem modifizierten Rotor hergestellte Pulvervariante ($t_m=28\text{h}$). In Folgearbeiten bedarf es weiterer Maßnahmen an dieser Stelle für eine endgültige Optimierung des Prozesses, auch insbesondere im Hinblick auf eine Reduktion des Kohlenstoffeintrags.

5.2 Rekristallisationsverhalten der ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$

Wie in den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 ausführlich dargestellt, ist das Gefüge der vorliegenden ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$ nach den durchgeführten HIP-Zyklen bimodal, während sich die Kornstruktur nach dem Warmumformen (Walzen) eher einem monomodalen Gefüge annähert. Im folgenden sollen mögliche Ursachen für diese Phänomene eingehender diskutiert werden.

In Abschnitt 4.1.1 ist anhand eines Pulverpartikels exemplarisch gezeigt (vgl. Abb. 4.6) worden, dass das Material beim mechanischen Legieren durch die kontinuierlichen Verschweißungs- und Bruchvorgänge in erheblicher Weise deformiert wird, woraus ein starker Anstieg der Versetzungsdichte im Material resultiert. Über diese Prozesse wird eine sehr hohe Deformationsenergie ins Material eingebracht, aus welcher, wie in Kap. 2.4 angedeutet, die Triebkraft für alle folgenden Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge resultiert, die zur Einstellung eines energetisch stabileren Zustands bestrebt ist, ein Minimum zu erreichen.

Die Versetzungen bilden eine dreidimensionale Zellstruktur, wobei die Zellgrenzen aus einer komplizierten „Versetzungsanhäufung“ bestehen (vgl. Abb. 4.6). Beim Verdichtungsvorgang während des HIP-Zyklus werden Temperatur und Druck schrittweise bis zum Erreichen der vorgegebenen HIP-Parameter erhöht (vgl. Abb. 3.9). Ab Temperaturen von $0,4\text{-}0,5T_s$ setzen nach der gängigen Theorie bereits erste Erholungsvorgänge im verformten Gefüge ein (vgl. Kap. 2.4). Bei der ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$, die auf Eisen-Chrom Basis basiert, wäre dies ab Temperaturen von ca. 600°C der Fall. Es ist weiterhin in Abschnitt 4.1.1 ausführlich gezeigt und durch analytische Methoden bewiesen worden, dass direkt nach dem mechanischen Legieren noch keine ODS-Teilchen im Gefüge nachgewiesen werden können, sondern sich offenbar erst über Diffusionsprozesse der beteiligten Elemente Y-Ti-O im Gefüge infolge der Temperaturerhöhung bilden.

Im Unterschied zu Legierungen ohne zweite Phase ist für die vorliegende Legierung von höchster Bedeutung, dass sich dieser in starkem Maße temperaturabhängige Partikelentstehungsprozess mit den eintretenden Erholungs- und Rekristallisationsvorgängen überlagert.

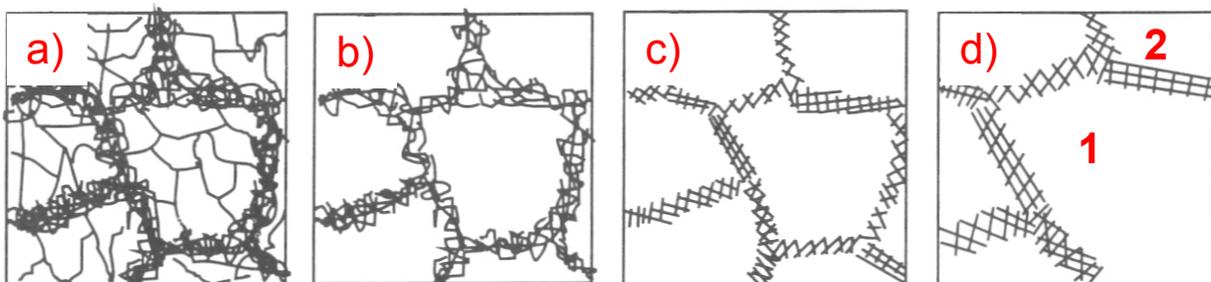


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der mikrostrukturellen Vorgänge bei der Erholung: a) Subzellen in Pulverpartikeln nach mechanischem Legieren, b) Einbau Bei der vorliegenden Legierung $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$ laufen zunächst

Erholungsvorgänge in der in Kap. 2.4 geschilderten Art und Weise ab (vgl. Abb.5.3a-c)). Aus den Subzellen mit Größen von 10-30nm, die nach dem mechanischen Legieren existieren (vgl. Abb. 4.6 und Abb. 5.3 a)), entsteht zunächst ein Subkorngefüge, dass durch Wanderung von Kleinwinkelkorngrenzen nur leicht vergrößert. Dies bewirkt letztlich die Bildung der Nanometerkörner mit Abmessungen von 50-200nm, welche in vielfältiger Weise nach dem HIP-Zyklus im Materialgefüge der ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$ beobachtet worden sind (vgl. Abb. 4.19 bis 4.23 und 5.3 b), c)). Die Bildung der Nanometerkörner basiert demnach auf einer „Erholung“ der Subzellenstruktur. Bei $T \geq 0,6T_s$ geht die Erholung dann in primäre Rekristallisation über. Die gespeicherte Energie im Materialgefüge ist von Versetzungen in Korngrenzen, Auslöschung von Versetzungen im Korninneren, c) Bildung von Subkörnern, d) diskontinuierliche Subkornvergrößerung [86, S.128] auch nach der Nanometerkornbildung im Vergleich zu einem voll „rekristallisierten“ Material noch sehr hoch (viele Korngrenzen), so dass genügend Triebkraft für eine weiteres deutliches Wachstum dieser nanoskaligen Kornstruktur vorhanden ist, wodurch die große Anzahl an Korngrenzen reduziert werden kann [86, S.147]. Wie in Abschnitt 4.1.2 dargestellt, geschieht dies im vorliegenden Material allerdings nicht in gleichmäßiger Art und Weise, so dass sich keine monomodale, sondern eine bimodale Korngrößenverteilung einstellt. Ein möglicher Grund dafür könnte dann eine primäre Rekristallisation nach dem in Kap. 2.4 beschriebenen Keimbildungsmechanismus 2 sein, bei dem einige nanoskalige Körner selektiv unter Aufzehrung ihrer Nachbarn stärker wachsen, so dass der Vergrößerungseffekt nicht gleichförmig auftritt. Abbildung 5.3 d) zeigt dies schematisch mit dem stärker vergrößerten Korn 1 im Vergleich zu den kleineren benachbarten Körnern z.B. Korn 2.

Diese Überlegung geht von der Annahme aus, dass zu dem Zeitpunkt, bei welchem die primäre Rekristallisation bereits eingesetzt hat, noch keine ODS-Partikel in hinreichend großer Zahl gebildet worden sind, die nach der gängigen Theorie durch „Pinnen“ der Versetzungen und Korngrenzen diesen Prozess signifikant hemmen könnten. Eine Spezifizierung der Temperatur bzw. des Temperaturbereichs, bei welchem die Teilchenbildung einsetzt, ist hier noch nicht möglich und Gegenstand zukünftiger Forschungsarbeiten.

Es ist gezeigt worden, dass die Rate des Wachstums von Sub- bzw. nanoskaligen Körnern signifikant variieren kann, insofern verschiedene Texturen im Material vorhanden sind [86, S.150]. In Materialien, bei denen eine bestimmte ausgezeichnete Texturkomponente vorliegt, haben Korngrenzen eine niedrigere Fehlorientierung und damit eine geringere Energie bzw. Mobilität. Sind Körner mit einer anderen Texturkomponente als diejenige der ausgezeichneten Texturkomponente innerhalb des Materials vorhanden, so kann es sein, dass die Korngrenzen jener eine höhere Energie und Mobilität besitzen und damit im Wachstum bevorzugt werden, welche dann zum ungleichmäßigen Kornwachstum führen. Die ausgeprägten Schichtstrukturen in den Pulverpartikeln des Werkstoffs $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$ als Folge des mechanischen Legierens können als solche Texturkomponenten interpretiert werden. Beim Wachstum der Körner bilden sich

zudem größere Fehlpassungen zwischen den einzelnen Körnern aus, was die Bildung von Großwinkelkorngrenzen fördert. Das ungleichförmige Kornwachstum setzt sich über Wanderung der gebildeten Großwinkelkorngrenzen soweit fort, bis letztenendes einige Körner Größen von mehreren Mikrometern haben, die selbst relativ defekt- bzw. versetzungsarm sind (vgl. Abb. 4.30). Dieser Prozess ist dabei nicht immer gleichmäßig weit fortgeschritten ist, so dass bei manchen Varianten der vorliegenden ferritischen ODS-Legierungen die Korngebiete mit Mikrometerabmessungen stärker oder schwächer ausgeprägt sind. Dies ist in den Abbildungen 4.20 bis 4.22 zu erkennen.

Wären ODS-Partikel bereits bei niedrigeren Temperaturen in enormer räumlicher Dichte mit Abmessungen von wenigen Nanometern (von 3-4nm bis zu 20nm) in homogener Feinverteilung vorhanden, wie in Abbildung 4.30 exemplarisch dargestellt, so würden diese die primäre Rekristallisation und evtl. auch schon zuvor die Erholung großflächig behindern und es könnte überhaupt kein selektives Kornwachstum stattfinden. Das Ergebnis wäre dann ein monomodales Korngefüge mit Körnern $<1\mu\text{m}$ bereits nach dem HIP-Zyklus.

Wie in den Abbildungen 4.30 bis 4.41 sowie im Anhang A 8 beispielhaft gezeigt worden ist, sind bei der vorliegenden ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$ ultrafeine ODS-Teilchen ($d=3\text{-4nm}$) in den Mikrometerkörnern, sowie Partikel mit $d=12\text{-20nm}$ an den Korngrenzen, sowie in den Nanometerkörnern bei allen zuvor eingestellten Herstellungsparametern beobachtet worden. Eine solche Teilchenkonfiguration hätte entsprechend der in Kap. 2.4 eingeführten Beziehung (2.12) eine extrem hohe Rückhaltekraft zur Folge. Gemäß Gleichung (2.11) würde das Kornwachstum dann aufhören, wenn die Triebkraft für Kornwachstum und die Rückhaltekraft identisch sind, also $P=P_p$ gilt, was entsprechend der beschriebenen ODS-Teilchengrößen und Verteilungen höchstwahrscheinlich ist. Somit müssen bereits Erholungs- bzw. primäre Rekristallisationsvorgänge in der zuvor beschriebenen Art und Weise stattfinden, bevor die ODS-Partikel durch Diffusionsvorgänge gebildet werden, damit sich überhaupt eine bimodale Korngrößenverteilung einstellen kann.

Wird schließlich der Temperaturbereich, bei dem ODS-Partikelbildung eintritt während des Aufheizens beim HIP-Zyklus erreicht, so kommt das weitere selektive Wachstum der Körner durch die Pinning-Effekte zum Erliegen. Die so kreierte Mikrometerkorngrenze bleibt bis zum Ende des HIP-Zyklus unverändert im Gefüge, ohne die restlichen Nanometerkorngrenze aufzuzehren. Ein weiteres Kornwachstum kann selbst bei den gewählten HIP-Temperaturen von 1150°C sowie 1050°C nicht mehr stattfinden, da der Pinning-Effekt der Teilchen zu stark ist (vgl. (2.12)) und die Rekristallisation vollständig hemmt. Auch die nicht selektiv gewachsenen bzw. unaufgezehnten Nanometerkörner bleiben dann in der Größe nanoskaliert und werden ebenfalls durch Teilchen gepinnt. Eine Befreiung bzw. Losreißen der Korngrenzen wäre mit einer Erhöhung der freien Enthalpie verbunden und damit energetisch ungünstig.

Ein weiteres Phänomen, welches die selektive Vergrößerung von Körnern beinhaltet, ist die sogenannte sekundäre Rekristallisation, welche prinzipiell nach der primären Rekristallisation einsetzt und auch in Legierungen vorkommen kann, die bereits durch Partikel verstärkt sind [86, S. 281 ff. , 88, S.157 ff.]. Allerdings spricht man von sekundärer Rekristallisation im Zusammenhang mit partikelverstärkten Legierungen nur dann, wenn die Partikel z.B. über den Prozess der Ostwald-Reifung (vgl. Kap. 2.4) bei hinreichend hohen Temperaturen (sekundäre Rekristallisationstemperatur) zunächst selber vergrößern, indem kleinere Partikel beginnen, sich aufzulösen, um somit die Gesamtgrenzflächenenthalpie zu senken. Dieser Effekt hätte dann gemäß Beziehung (2.12) eine Verringerung des Volumenteils f bzw. eine Erhöhung des Teilchenradius r zur Folge, was die Intensität Zener-Rückhaltekraft reduzieren würde, wodurch Spielraum für weiteres Kornwachstum geschaffen würde. Als Folge dessen könnten Korngrenzen entsprechend (2.11) wiederum wandern, was dann eine Kornvergrößerung bewirkt. Da zum einen der Teilchenauflösungs- bzw. Vergrößerungsprozess selbst nicht gleichmäßig vonstatten geht, bleiben manche Korngrenzen befestigt, während andere wandern, was dann auch im Ergebnis zu einem bimodalen Korngefüge führt. Es ist aber bislang beobachtet worden, dass dieses Phänomen nur dann bevorzugt auftritt, wenn Temperaturen erreicht werden, die noch vor der Teilchenauflösung mindestens eine graduelle Vergrößerung der Partikel auf Größen bewirken, bei der die Teilchenverfestigung instabil wird. Diese Teilchengrößen können durchaus im Mikrometerbereich liegen [86, S.319, 87, S.174]. Nur bei hinreichend kleinen Teilchen bleibt der Verfestigungseffekt gewahrt. Bei der vorliegenden Legierung ist aber beobachtet worden, dass die ODS-Teilchen nach erstmaliger Entstehung in Größe, Verteilung und Zusammensetzung äußerst stabil sind, so dass nach der Aufheizphase während der Haltezeit des restlichen HIP-Zyklus bei $T_{HIP}=1050^{\circ}C$ bzw. $1150^{\circ}C$ keine signifikante Teilchenvergrößerung zu sehen ist. Die Temperaturen, die dies bewirken können bzw. bei denen sekundäre Rekristallisation einsetzt, wären demnach für den vorliegenden Werkstoff sehr viel höher. Selbst nach den durchgeführten Alterungsbehandlungen von $T_{Alterung}=950^{\circ}C$, $t_{Alterung}=1000h$ bzw. $T_{Alterung}=850^{\circ}C$, $t_{Alterung}=3000h$ bleibt das Gefüge in der gleichen bimodalen Art bestehen und relativ unverändert (vgl. Abschnitt 4.1.2 und 4.1.4). Daher ist sekundäre Rekristallisation im vorliegenden Fall wahrscheinlich nicht die Ursache für die auftretende bimodale Kornverteilung.

Man könnte vermuten, dass die eine bimodale Korngrößenverteilung mit einer inhomogenen ODS-Partikelbildung und Verteilung im Gefüge in Zusammenhang bringt. Bei dieser These wird davon ausgegangen, dass auf Grund von nicht homogener Durchmischung der Pulver beim mechanischen Legieren nur an bestimmten Stellen im Gefüge ODS-Partikel gebildet werden können, die dann nach ihrer Entstehung eine weitere Kornvergrößerung an diesen ausgewählten Positionen verhindern, was dort zur Ausbildung der Nanometerkörner führt, während die „partikelfreien“ Mikrometerkörner ungebremst bis zur Berührung dieser Nanometerkorngebiete wachsen können. Allerdings ist diese These im Rahmen dieser Arbeit durch die Detektion einer Vielzahl ultrafeiner ODS-Partikel auch bzw.

vor allem in den Mikrometerkörnern mehrfach widerlegt worden (vgl. Abb. 4.30). Somit bleibt die Vermutung, dass die Hauptursache für die Ausbildung einer bimodalen Korngrößenverteilung das ungleichmäßige Wachstum von bereits vorhandenen Subkörnern während der primären Rekristallisation nach dem Keimbildungsmechanismus 2 darstellt [43, S.48]. Diese Annahme müsste allerdings in zukünftigen Arbeiten verifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die ODS-Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{TiH}_2-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ nach dem HIP-Zyklus noch warmgewalzt worden, was zu einer deutlich sichtbaren Reduktion der bimodalen Korngrößenverteilungen hin zu einer gleichmäßigeren Kornstruktur geführt hat, wie in Abb. 4.24 und 4.25 dargestellt.

Im Gegensatz zum HIP-Zyklus sind die ODS-Partikel jetzt bereits im Werkstoff homogen verteilt. Durch den Walzvorgang wird der Werkstoff erneut deformiert, d.h. es wird eine Vielzahl neuer Versetzungen ins Materialgefüge eingebracht, die Versetzungsdichte erhöht sich stark. Während der Verformung biegen sich die Versetzungen entsprechend dem Orowan-Mechanismus (vgl. Kap. 2.3) um die Teilchen herum. Dies kann die bereits erwähnten Auswirkungen auf die dispergierten Teilchen haben [43, S.139]:

- Schneidbare Teilchen werden von den Versetzungen durchtrennt, was zu ihrer vollständigen Auflösung führen kann
- Stabilere Teilchen werden von den Versetzungen entsprechend dem Orowan-Mechanismus umgangen und fördern dadurch die Bildung weiterer Versetzungen.

Teilchen, die stabil genug sind, die Deformation unverändert zu überstehen bewirken zudem eine lokale Dehnungsinkompatibilität zur sich verformenden Matrix, welche durch die Bildung weiterer Versetzungen an der Schnittstelle von Partikel zur Matrix wieder ausgeglichen werden kann [86, S.241]. Da es allerdings bei den durchgeführten TEM-Untersuchungen aufgrund der äußerst geringen Teilchengrößen im gewalzten Material (vgl. Abb. 4.35) äußerst schwierig ist, geschnittene Teilchen tatsächlich zu detektieren, können bei der vorliegenden ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ durchaus beide Fälle auftreten.

Beim Walzdurchgang kommt es im Unterschied zum HIP-Zyklus zu „dynamischen“ Erholungs- bzw. Rekristallisationsvorgängen, da die erneute Verformung des Materials bei erhöhter Temperatur ($T_{\text{Walz}}=800^\circ\text{C}$) passiert. Die sich letztlich einstellende Korngröße hängt wesentlich von dem Verhältnis aus dem Volumenteil der im Gefüge verteilten Partikel zu deren Größe $\frac{f}{r_0}$ ab. Dieses Verhältnis beeinflusst die Höhe der Zener-Rückhaltekraft gemäß (2.12) wesentlich. Die Dispersion von äußerst kleinen, sehr feinverteilten Partikeln ($\frac{f}{r_0}$: groß) mit geringem Abstand, die die

Deformation unbeschadet überstehen, wie für die vorliegende Legierung gezeigt, hat auch beim Walzdurchgang eine sehr hohe Zener-Kraft zur Folge. Diese hindert die Vielzahl an neuen Versetzungen sowie neu gebildete Korngrenzen wirksam an der Bewegung und hemmt somit neue Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge. Die Behinderung des Umgruppierens und der weiteren Wanderung von Versetzungen durch den kleinen Teilchenabstand führt dann zur Einstellung von Versetzungssubzellen bzw. dann Subkörnern mit Größen von 0,1-1 μm , in deren Korngrenzen die Versetzungen dann eingebaut werden. Die Homogenität bei der ODS-Teilchenverteilung führt dementsprechend zu einem gleichmäßigeren Ablauf dieses Phänomens im Materialgefüge, weshalb die Bimodalität des Ausgangsgefüges in ihrer Ausprägung zu Gunsten eines eher monomodalen Gefüges reduziert ist. Dies führt dann in der Konsequenz zum gleichmäßigeren Gefüge nach dem Walzen.

5.3 Struktur- Eigenschaftskorrelationen zwischen Mikrostruktur und makroskopischen Kennwerten

Wie in Abb. 4.24 und 4.25 gezeigt und in Kap. 5.2 diskutiert, stellt sich erst nach dem Walzdurchgang bei $T_{\text{Walz}}=800^\circ\text{C}$ eine insgesamt homogenere Korngrößenverteilung bei weiterhin vorliegender Feinverteilung der ODS-Partikel ein.

Diese Tatsache erlaubt es nun für diesen speziellen Fall, eine konkrete Korrelation zwischen der Mikrostruktur auf nanoskaliger Ebene und makroskopischen Kennwerten der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂, wie sie z.B. im Zugversuch experimentell gemessen worden sind, abzuleiten. Gemäß (2.10) und (2.11) kann der Anteil des Festigkeitszuwachses, welche über die Behinderung des Wanderns von Versetzungen durch eine homogene Verteilung von Teilchen in einer Werkstoffmatrix erreichbar ist, abgeschätzt werden. Im Anhang A10 sind vier HAADF-Aufnahmen der gewalzten Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ angegeben, die die räumliche Verteilung der ODS-Partikel in den gewählten Ausschnitten zeigen.

Der durchschnittliche Teilchendurchmesser $d_{\text{Ausschnitt}}$ bzw. Teilchenradius $r_{\text{Ausschnitt}}$ im jew. Ausschnitt ergibt sich durch die Summation aller Partikeldurchmesser d_{Teilchen} dividiert durch die Partikelanzahl N im Ausschnitt:

$$d_{\text{Ausschnitt}} = \frac{\sum d_{\text{Teilchen}}}{N} \quad \text{bzw.} \quad r_{\text{Ausschnitt}} = \frac{\sum r_{\text{Teilchen}}}{N} \quad (5.1)$$

Der Volumenanteil $f_{\text{Ausschnitt}}$ ergibt sich dann aus dem Verhältnis des Volumens, welches alle Partikel im jeweiligen betrachteten Ausschnitt einnehmen, zum Gesamtvolumen der Ausschnitte (vgl. A 10). Bei der Bestimmung der einzelnen Volumenanteile ist die Dicke der TEM-Probe mit 70nm angesetzt worden, während die Länge und Breite des jeweiligen Ausschnitts mit Hilfe des Maßstabs aus der HAADF –Aufnahme ermittelt worden sind:

$$f_{\text{Ausschnitt}} = \frac{N \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{\text{Ausschnitt}}^3}{3 \cdot (L_{\text{Ausschnitt}} \cdot B_{\text{Ausschnitt}} \cdot D_{\text{Ausschnitt}})} \quad (5.2)$$

mit: N : Anzahl ODS-Teilchen im jew. Ausschnitt, $r_{\text{Ausschnitt}}$: durchschnittlicher Partikelradius im jew. Ausschnitt, $L_{\text{Ausschnitt}}$: Länge des jew. Ausschnitts, $B_{\text{Ausschnitt}}$: Breite des jew. Ausschnitts, $D_{\text{Ausschnitt}}$: Dicke des jew. Ausschnitts (=70nm)

Die Einzelergebnisse sind dem Anhang A10 zu entnehmen. Zur Abschätzung des mittleren Teilchenabstands in einem Volumen hat Corti et. al im Falle einer insgesamt regelmäßigen Partikelverteilung den Abstand Δ zwischen dem Zentrum eines Teilchens und dem Zentrum seines nächsten Nachbarn innerhalb eines Volumens über den Zusammenhang in (5.3) angegeben [93]:

$$\Delta = 2 \cdot r \cdot \left(\frac{1}{f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.3)$$

mit: r : Teilchenradius, f : Volumenteil der Teilchen

Über die Beziehungen in (5.4) sind dann die Durchschnittswerte der ODS-Teilchenabstände $\bar{\Delta}$ zu 29 nm, des Volumenanteils \bar{f} der Teilchen zu $1,32 \cdot 10^{-3}$ sowie des ODS-Partikeldurchmessers \bar{d} zu 3 nm, bzw. des ODS-Partikelradiuses \bar{r} zu 1,5 nm bestimmt worden (vgl. A10).

$$\bar{d} = \frac{1}{4} \sum_1^4 d_{\text{Ausschnitt}}, \quad \bar{f} = \frac{1}{4} \sum_1^4 f_{\text{Ausschnitt}}, \quad \bar{\Delta} = \frac{1}{4} \sum_1^4 \Delta_{\text{Ausschnitt}} \quad (5.4)$$

mit: \bar{d} : durchschnittlicher ODS-Partikelradius aus vier Ausschnitten, $\bar{\Delta}$: durchschnittlicher Abstand zweier ODS-Teilchenzentren aus vier Ausschnitten

Setzt man zusätzlich entsprechend Gleichungen (2.10) und (2.11) für $M=3$ (gültig für kfz. Kristallgitter sowie auch für polykristalline krz. Materialien [47]) $\bar{b} = 0,25$ nm (vgl. A11) und den aus dem Zugversuch experimentell ermittelten Schubmodul $G_M = 124800 \text{ N/mm}^2$, so ergeben sich bei Variation des mittleren ODS-Teilchenabstands $\bar{\lambda}$ zwischen $0 < \bar{\lambda} < 30 \text{ nm}$ und des Barrierenkoeffizienten α die jeweiligen erhöhten Festigkeitsbeiträge aus der Teilchenhärtung für die Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im gewalzten Zustand (vgl. Abb. 5.4). Die gestrichelte Linie gibt den nach (5.3) geschätzten Teilchenabstand für die vorliegende Legierung an. Da es aber auf Grund der extrem hohen Zahl von äußerst kleinen, feinverteilten ODS-Partikeln bei

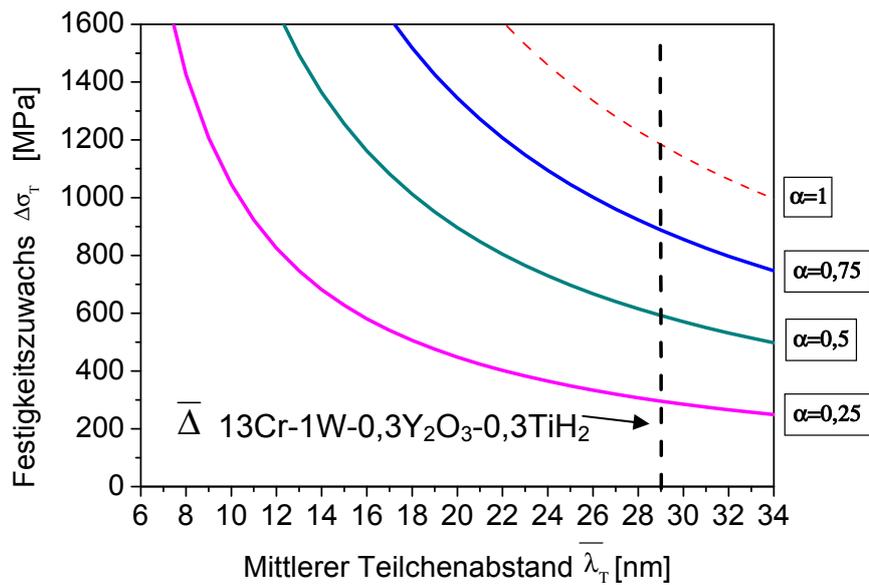


Abbildung 5.4: Vergleich der einzelnen zusätzlichen Festigkeitsbeiträge aus der ODS-Teilchenhärtung der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ in Abhängigkeit vom mittleren ODS-Teilchenabstand und vom Barrierenkoeffizienten α

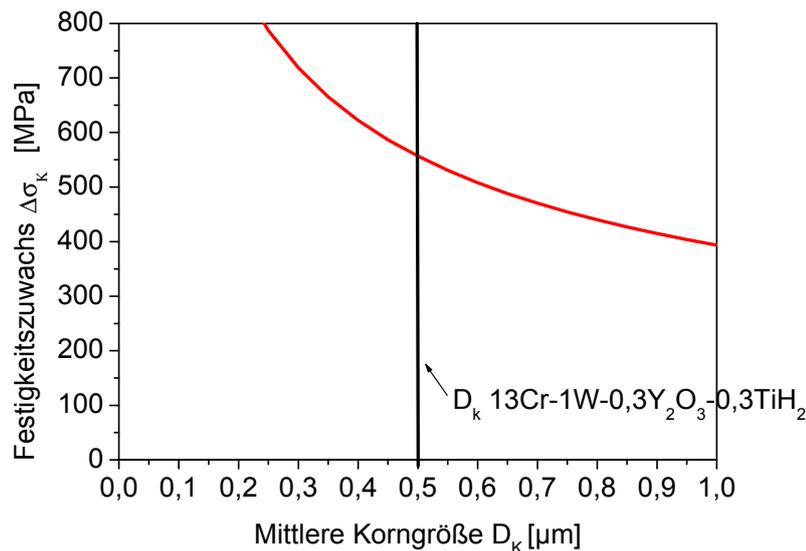


Abbildung 5.5: Zusätzlicher Festigkeitsbeitrag aus der Korngröße der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$

$13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ experimentell sehr schwierig ist, einen speziellen α -Wert festzulegen, der die Barrierenwirkung der ODS-Partikel in diesem Fall genau widerspiegelt, werden im folgenden vier unterschiedliche Fälle für $\alpha = 1, 0,75, 0,5$ und $0,25$ diskutiert. Wie in Kap. 2.3 erwähnt, kann α zwischen 0 und 1 liegen, wobei

für $\alpha=1$ keines der ODS-Teilchen geschnitten würde, sondern wie in Abb. 2.9 b) gezeigt, bei allen der reine Umgehungsvorgang (Orowan-Mechanismus) stattfinden würde. Die Teilchen wären dann alle komplett inkohärent zur Matrix. Für geringere α -Werte nimmt der Anteil der geschnittenen und somit teilkohärenten bzw. vollständig kohärenten Teilchen entsprechend zu. Dies hat dann, wie in Abbildung 5.4 beispielhaft für α -Werte von 0,75, 0,5 und 0,25 einen direkten, reduzierenden Effekt auf den erzielbaren Festigkeitszuwachs.

Um zu einer vollständigeren Abschätzung bzgl. der Festigkeitszuwächse gemäß (2.10) zu gelangen, kann der Einfluss der Korngröße über (2.8) bzw. (2.9) (Hall-Petch Beziehung) für die Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ mit berücksichtigt werden. Bei Anwendung von (2.9) ist aber zu beachten, dass die Hall-Petch Beziehung nur bis zu einer bestimmten Mindestkorngröße realistische Festigkeitsbeiträge liefert. Nach Trelewicz et. al, Zhao et. al und Morris ist dieses Limit, ab welchem der sogenannte Zusammenbruch der Beziehung (Hall-Petch- breakdown) stattfindet, bei Korngrößen <30nm anzusetzen [48,95,96]. Daher ist die Hall Petch Beziehung durchaus geeignet, auch die Festigkeitsbeiträge der Kornbereiche bei 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ nach dem Walzen zu erfassen. Wählt man entsprechend (2.13) für $M=3$, $\bar{b}=0,24$ nm, $\beta=4380\sqrt{m}$, $G_M=124800\text{N/mm}^2$ und variiert die mittlere Korngröße zwischen 100 nm und 1 μm , so ergibt sich folgender Festigkeitszuwachs (vgl. Abb. 5.5): Geht man im Rahmen der am TEM visuell ermittelten Korngrößen von 100 nm – 1 μm von einer mittleren Korngröße von 500nm nach dem Walzen aus (vgl. Abb. 4.24 und 4.25), so lässt sich ein konkreter Festigkeitsbeitrag von 557 MPa für die Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ abschätzen.

Die beiden verbleibenden Beiträge zur Festigkeitserhöhung, Verfestigung durch Versetzungen, sowie durch Mischkristallbildung ($\Delta\sigma_R$), können durch Betrachtung des Ausgangsmaterials 13Cr-1W, welches den Verfestigungsmechanismus durch Teilchen nicht enthält, miteinbezogen werden. Analog zu (2.10) gilt demnach:

$$R_{\text{exp.}} = \sigma_1 + \Delta\sigma_K + \Delta\sigma_R \quad \text{bzw.} \quad R_{\text{exp.}} - \sigma_1 - \Delta\sigma_K = \Delta\sigma_R \quad (5.5)$$

mit: $R_{\text{exp.}}$: experimentell ermittelte Streckgrenze des Ausgangsmaterials 13Cr-1W,
 σ_1 : „Grundfestigkeit“ ohne zusätzliche Beiträge, $\Delta\sigma_K$: Verfestigungsbeitrag der Körner, $\Delta\sigma_R$: restliche Verfestigungsbeiträge (Versetzungen, Mischkristallbildung)

Aufgrund der nicht vorhandenen Verfestigung durch Teilchen kann daher zur Abschätzung von $\Delta\sigma_R$ der Verfestigungsbeitrag der Körner $\Delta\sigma_K$ von der experimentell bestimmten Streckgrenze subtrahiert werden. Bei einer mittleren Korngröße des Materials von 41 μm (vgl. Kap. 4.1.2) und $G_M=165750\text{N/mm}^2$ ergibt sich ein Wert von 148 MPa für $\Delta\sigma_R$.

Fasst man alle diese Festigkeitsabschätzungen gemäß (2.10) zusammen und setzt sie zu dem bei Raumtemperatur experimentell bestimmten Spannungs-Dehnungs-

diagramm des gewalzten Materials $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ (vgl. Abb. 4.45) in Beziehung, so ergibt sich die in Abbildung 5.6 gezeigte Darstellung.

Es ist zu sehen, dass für $\alpha=1$, 0,75 bzw. 0,5 die Summe aus $\Delta\sigma_T$, $\Delta\sigma_K$ und $\Delta\sigma_R$ bereits 199%, 168% sowie 136% der experimentell ermittelten Streckgrenze $R_{\text{es exp.}}$ für das gewalzte Material $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ von ~ 950 MPa beträgt. Geht man von überwiegend nicht schneidbaren ODS-Teilchen im Material aus, so lässt sich demnach keine direkte Korrelation zwischen den gezeigten theoretischen Abschätzungen (Versetzungen, Mischkristallbildung) $\Delta\sigma_R$ mit den experimentell gemessenen Festigkeitswerten und dem Experiment herstellen. Bei $\alpha=0,25$ liegt der Festigkeitszuwachs durch $\Delta\sigma_T$, $\Delta\sigma_K$ und $\Delta\sigma_R$ mit 105% hingegen nur leicht über dem Niveau von $R_{\text{es exp.}}$ des Werkstoffs $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$. Für $\alpha\sim 0,25$ lässt sich das Festigkeitsverhalten mit den eingesetzten Werten somit relativ genau nachbilden, woraus für diesen Fall eine Korrelation zwischen der Struktur von $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ und der makroskopischen Eigenschaft $R_{\text{es exp.}}$ abgeleitet werden kann. Daraus folgt allerdings auch, dass eine relativ große Teil der ODS-Teilchen

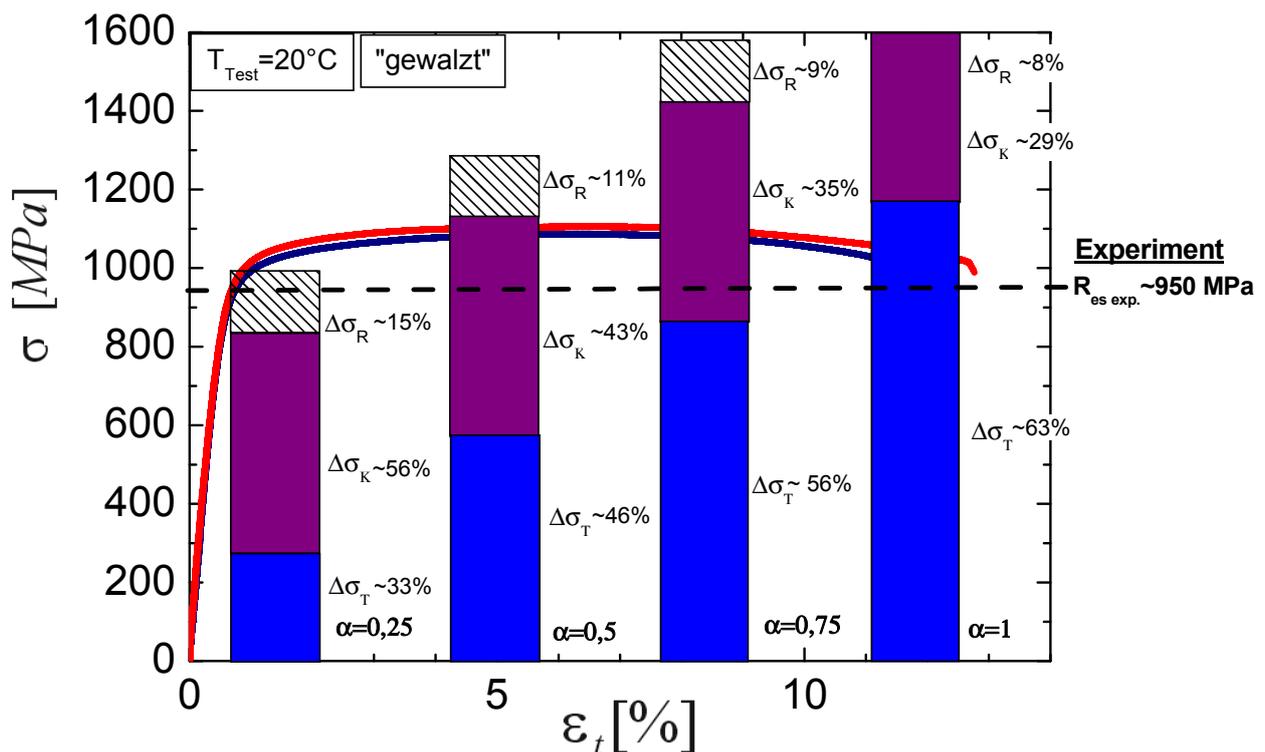


Abbildung 5.6: Vergleich der abgeschätzten Festigkeitsbeiträge der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ aus den Verfestigungsmechanismen durch Teilchen $\Delta\sigma_T$ in Abhängigkeit von dem Barrierenkoeffizienten α , von den Körnern $\Delta\sigma_K$ und von den Restbeiträgen

nicht umgangen, sondern geschnitten werden muss und somit ein α im Bereich von $0,5 < \alpha < 1$ nicht wahrscheinlich ist. Eine weitere Schlussfolgerung lautet zudem, dass in der ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ eine entsprechende Anzahl von

ODS-Teilchen zur Matrix kohärent sind. Diese Aspekte müssten in einem nächsten Schritt mittels detaillierter TEM-Analysen untersucht und bestätigt bzw. verworfen werden, was aber durch die an vielen Stellen der Arbeit gezeigten, äußerst kleinen ODS-Partikelgrößen sehr aufwendig ist.

In Abbildung 5.7 ist darüber hinaus noch eine alternative Abschätzung der sich einstellenden Festigkeitsbeiträge, die sich gemäß der Beziehungen (2.3) und (2.7) für „Schneiden“ und „Umgehen“ der Teilchen ergeben in Abhängigkeit des Teilchenradius dargestellt. Da in der Literatur allgemein wenig Kennwerte für die Grenzflächenenergie von Oxiden verfügbar sind, ist für die hiesige Betrachtung in (2.7) ersatzweise die Grenzflächenenergie von Ti_2O_3 ($\gamma=6,135J/m^2$) anstelle von $Y_2Ti_2O_7$ verwendet worden, in der Annahme, dass sich die Werte nicht wesentlich voneinander unterscheiden [107]. Da in der vorliegenden Legierung nicht alle ODS-Teilchen unbedingt im Detail die gleichen Stöchiometrien aufweisen, ist der Wert der Grenzflächenenergie generell als Näherungswert anzusehen. Für den Volumenteil f ist in (2.7) der ermittelte Durchschnittswert (vgl. A10) eingesetzt worden. Es ist einer-

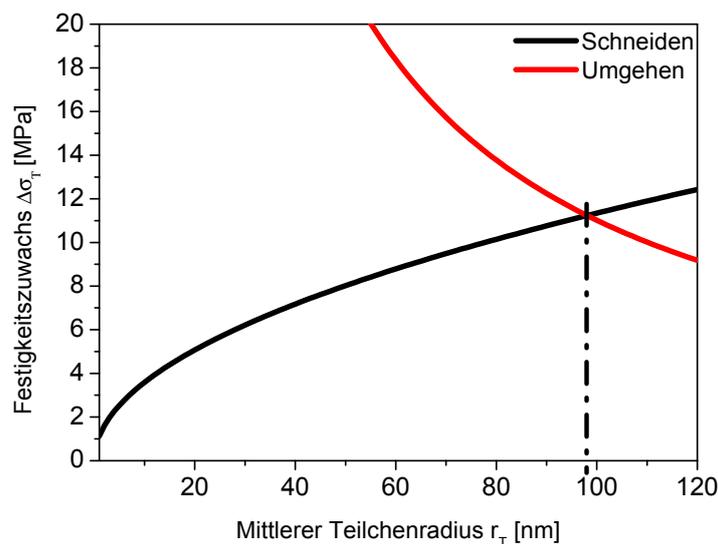


Abbildung 5.7: Festigkeitsbeiträge durch Schneiden bzw. Umgehen der ODS-Teilchen der Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$

seits festzustellen, dass nach diesen Abschätzungen der Übergang zwischen Schneiden und Umgehen erst bei einem kritischen Teilchedurchmesser von 196nm auftreten würde, woraus zu schließen ist, dass die vorliegenden Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 3nm zu 100% geschnitten werden. Andererseits wäre demnach der erzielte Festigkeitszuwachs mit ca. 2MPa vernachlässigbar klein. Ein solcher Festigkeitszuwachs entspräche gemäß der vorigen Abschätzung einem Barrierenwert α von ca. 0,0017. Setzt man dies wiederum mit dem Experiment in Abbildung 5.6 in Beziehung, kann somit unter den bisherigen Annahmen keine Korrelation abgeleitet werden: Alle experimentell ermittelten Festigkeitskennwerte für die gewalzte Legierung folgen nicht dieser Abschätzung. Es ist demnach zu

vermuten, dass die zuvor durchgeführte Abschätzung mit $\alpha \sim 0,25$ eher zutrifft und somit in der vorliegenden Legierung wahrscheinlich eine komplexe Kombination von Scheid-, sowie Umgehungsvorgängen vorherrscht.

Dieser Teilaspekt der Arbeit stellt einen Ansatz dar, durch Abschätzungen eine Struktureigenschafts-Korrelation zwischen der Materialmikrostruktur und makroskopischen Kennwerten herzuleiten, um zum Verständnis des Festigkeitsverhaltens der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ beizutragen. Eine genaue Berechnung der Festigkeitsbeiträge ist aufgrund von Ungenauigkeiten, die sich im Zuge der Abschätzungen einstellen (z.B. bei der Erfassung der Anzahl der ODS-Partikel in der HAADF-Aufnahme (vgl. A10) oder bei der Festlegung der TEM-Probendicke auf 70nm zur Ermittlung von $f_{\text{Ausschnitt}}$) nicht einfach und bisher auch an anderer Stelle in Gänze noch nicht erfolgt bzw. hinreichend gelungen. Zukünftige Forschungsarbeiten könnten eine genauere Anpassung der bisher getroffenen Annahmen auf die vorliegende Legierung beinhalten.

5.4 Die ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ im Vergleich zu anderen ODS-Legierungen bzw. RAFM-Stählen und abschließende Bewertung

Wie in Abschnitt 2.1 in den Anforderungen für den Einsatz in der Energietechnik am Beispiel der Kernfusion beschrieben, kommt es schließlich auf die erreichbaren Hochtemperatureigenschaften des betreffenden Materials zunächst im unbestrahlten, letztlich aber auch im bestrahlten Zustand an. Die gesamte internationale ODS-Legierungsentwicklung zielt prinzipiell darauf ab, in diesem Bereich die bestmöglichen Resultate zu erzielen.

Die Abbildungen 5.8 a) und b) zeigen jeweils die Zugfestigkeiten R_m und die Totaldehnungen A_t der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ im Vergleich zu anderen ODS-Legierungen aus internationalen Versuchsprogrammen (z.B. der amerikanischen 14YWT) bzw. den bereits kommerziell verfügbaren Werkstoffen MA 957 und PM 2000. Die Kompositionen der einzelnen Werkstoffe sind mit angegeben. Die gezeigten Versionen des Materials $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ sind dabei mit den Mahlparametern $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$, $K/P=10:1$, Ar-Mahlatmosphäre, den HIP-Parametern $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$, eine mit den Walzparametern $T_{\text{Walz}}=800^\circ\text{C}$, $\varphi=-0,5$ hergestellt worden. Abschließend haben alle Proben noch eine Wärmebehandlung mit $T_{\text{Glüh}}=1050^\circ\text{C}$ für $t_{\text{Glüh}}=30$ Minuten erhalten. Schaut man sich zunächst Abbildung 5.8 a) an, so fällt auf, dass das Niveau der Zugfestigkeiten bei allen Temperaturen deutlich über denjenigen der dargestellten Ausgangsmaterialien 13Cr-1W und Eurofer 97 (im Falle der RAFM-Legierung ODS-Eurofer) liegt. Dies ist bei $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ aber auch bei den anderen ODS-Legierungsvarianten auf die zuvor ausführlich gezeigte festigkeitssteigernde Wirkung der ODS-Teilchen, sowie der verringerten Korngröße zurückzuführen. Auffällig ist weiterhin, dass zwischen der kompaktierten und gewalzten Version von

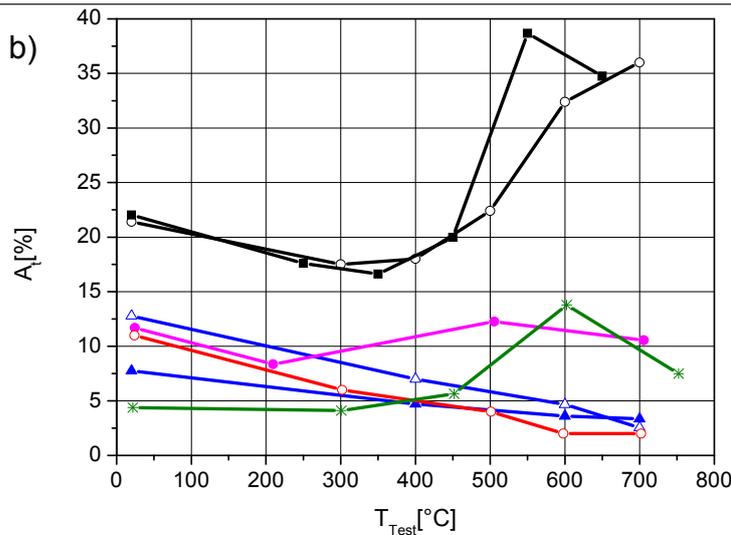
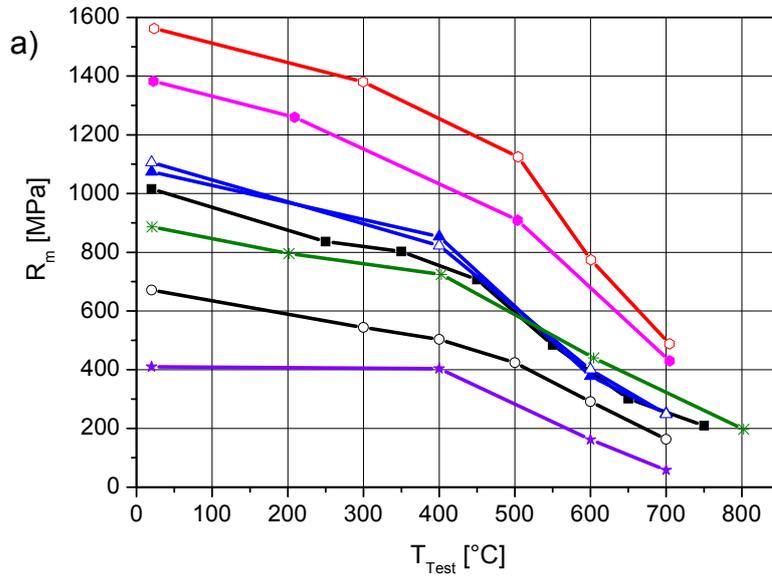
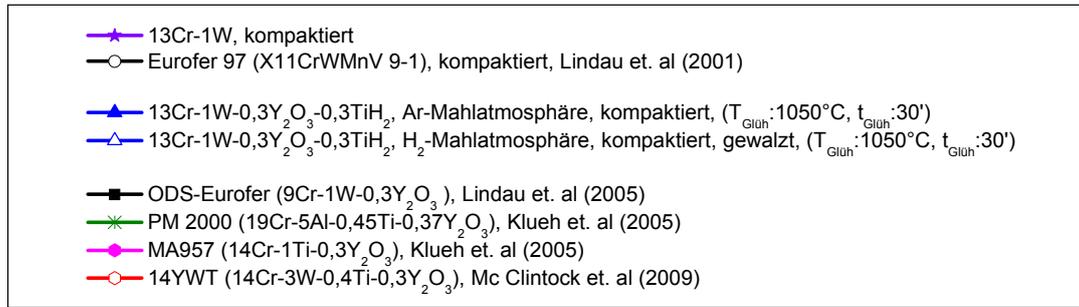


Abbildung 5.8: Vergleich der a) Zugfestigkeiten R_m und b) Totaldehnungen A_t der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und verschiedener Referenzlegierungen in Abhängigkeit von der Temperatur [51, 97,98]

13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ kaum Unterschiede bei der Zugfestigkeit auszumachen sind. Ursache dafür ist der eher geringe Umformgrad von $\phi = -0,5$ beim Walzdurchgang, weswegen nicht genug neue Versetzungen ins Material eingebracht werden können, die durch Aufstau die Festigkeit weiter steigern. Im Rahmen dieser Arbeit sind zwei verschiedene HIP-Kapsel Varianten (vgl. Anhang A1), sowie Proben mit definierten Abmessungen (vgl. Anhang A2) zum Einsatz gekommen, so dass der verfügbare Rahmen bei der Einstellung des Umformgrades limitiert ist (vgl. Abb. 3.11).

Die geringere Festigkeit von PM 2000 im Bereich $20^{\circ}\text{C} < T_{\text{Test}} < 550^{\circ}\text{C}$ ist auf den relativ hohen Aluminium-Gehalt zurückzuführen. Aluminium wird generell aus Gründen einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit, was bei der Fusionstechnologie im Rahmen des Kühlmiteleinsatzes z.B. im Blanket eine Rolle spielt, in Hochleistungswerkstoffe integriert [99]. Gleichsam bewirkt es allerdings eine Veränderung der ODS-Partikelzusammensetzung, wenn Aluminium und Titan im Werkstoff vorhanden sind [90]: Es bilden sich dann eben nicht wie z.B. bei 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ komplexe Y-Ti-O Verbindungen (i.d.R. Y₂Ti₂O₇, vgl. Kap. 4.1.3), sondern komplexe Y-Al-O Oxide (z.B. Y₄Al₂O₉ bei PM 2000) [81,100]. Im Falle des japanischen ODS-Stahls K4 (19Cr-4Al-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃), der bis auf den Wolframgehalt eine ähnliche Zusammensetzung und ein vergleichbares Festigkeitsverhalten wie PM2000 aufweist [90], hat sich zudem gezeigt, dass die dort enthaltenen Y-Al Verbindungen einen größeren Partikeldurchmesser (7,3 nm) und eine geringere Feinverteilung ($1,5 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$) besitzen, als bei den sonst üblichen Y-Ti-O Verbindungen (z.B. 3,7 nm für den japanischen Vergleichsstahl K1 ohne Al: 19Cr-0,3W-0,3Ti-0,3Y₂O₃). Dies hat dann in der Konsequenz zur Folge, dass die Barrierenwirkung der Teilchen nicht in gleichem Maße wie bei Werkstoffen ohne Aluminium zur Geltung kommen kann, was dann wiederum die Festigkeitsabsenkung bei PM2000 und ähnlich konzipierten Legierungen auslöst. Zudem sind die radiologischen Eigenschaften von Aluminium im Hinblick auf kurze Abklingzeiten ungünstig [17], so dass bei den hier untersuchten Materialien darauf verzichtet worden ist.

Die deutlich größere Zugfestigkeit der amerikanischen Versuchslegierung 14YWT ist dem höheren Wolframgehalt zuzuschreiben. Wolfram bewirkt in gesteigerter Menge eine Härtung des Fe-Cr Mischkristalls und kann zudem die Bildung von Wolframkarbid fördern [43, S.349], die ebenfalls eine Barrierenwirkung für Versetzungen darstellt. Wolfram hat aber die zusätzliche Eigenschaft, Neutronen in signifikanter Menge „einzufangen“. Ist es demnach als Strukturkomponente im z.B. Tritiumbrutbereich des Blankets existent, kann es dadurch die Tritiumbrutrate deutlich reduzieren, was dann zu einer Wirkungsgradverschlechterung des gesamten Fusionsprozesses führt. Aus diesem Grund ist beim Legierungsdesign von 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ der Wolframgehalt bei 1% eingestellt worden. Die erhöhte Festigkeit von MA957 wird weitgehend auf den Einsatz von Extrusion, welche als Herstellungsverfahren einerseits Pulververdichtung und Warmumformung zusammenfaßt, zurückgeführt. Beim Extrudieren von Pulverkapseln oder Zylindern

sind sehr hohe Umformgrade möglich, die dann zu gesteigerten Festigkeiten führen können. Extrudieren könnte somit, unter Berücksichtigung der Entstehungstemperatur der ODS-Partikel, auch bei der vorliegenden Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ als Alternative zu den HIP-Zyklen und dem Walzen eingesetzt werden und würde demnach dann, ähnlich wie beim Walzen mit größeren Umformgraden, auch zu erhöhter Festigkeit führen. Der Nachteil dieses Prozessweges besteht aber darin, dass durch die Streckung des Materials aufgrund des hohen Verformungsgrads beim Extrudieren generell eine starke Textur und damit Anisotropie insbesondere bei den mechanischen Eigenschaften im Material auftritt. Der Werkstoff wäre dann nur in eine Richtung (Extrusionsrichtung) optimiert, die dann im Einsatz der Belastungsrichtung entsprechen müsste. Die Aufteilung in HIP- und Walzzyklen erlaubt daher in diesem Zusammenhang eine höhere Flexibilität und Kontrolle der Materialeigenschaften während des Herstellungsprozesses.

Die Zugfestigkeit des abgebildeten RAFM-Stahls ODS-Eurofer ist im Bereich $20 < T_{\text{Test}} < 450^\circ\text{C}$ leicht geringer und bei $T > 450^\circ\text{C}$ vergleichbar mit 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂. Somit spiegelt die im Rahmen dieser Arbeit konzipierte ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ einen wohl optimierten Kompromiss hinsichtlich der erreichbaren Festigkeiten sowie der Zusammensetzung und des Herstellungsverfahrens dar.

Abbildung 5.8b) zeigt die einzelnen Totaldehnungen A_t der zuvor diskutierten Legierungen. Man sieht zunächst, dass die Dehnungen von 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ von Raumtemperatur bis $T_{\text{Test}}=700^\circ\text{C}$ kontinuierlich abnehmen, wobei die gewalzte Variante zunächst ein höheres Niveau einnimmt, das sich zu höheren Temperaturen hin aber der kompaktierten Version angleicht. 14YWT verhält sich dazu relativ analog. Nur bei MA957 und PM 2000 sieht man ab Temperaturen von ca. 350°C einen Anstieg der Dehnungen. Allerdings erreicht keine dieser Legierungen das Totaldehnungsniveau von Eurofer 97 und ODS-Eurofer, die beide ab $T=350^\circ\text{C}$ einen signifikanten Dehnungsanstieg aufweisen.

Beide Legierungen durchlaufen im Gegensatz zu den Legierungen mit Chromgehalten $>12\%$ ab ca. 831°C eine Phasenumwandlung von α -Fe mit krz. Gitterstruktur zu γ -Fe mit kfz. Gitterstruktur. Diese Tatsache ermöglicht eine systematische Eigenschaftsoptimierung durch gezielte Glühbehandlungen, was insbesondere bei ODS-Eurofer in Verbindung mit industriellen Partnern in jahrelanger Arbeit erfolgt ist [51]. Eine Kombination aus thermischen und mechanischen Nachbehandlungen (Glühbehandlung: 1100°C 30' + 750°C 2h, parallel Warmwalzen) bewirkt dann die erhöhten Dehnungsbeiträge bei Temperaturen $>350^\circ\text{C}$ [51].

Abbildungen 5.9 a),b) zeigen die Kriecheigenschaften einiger Legierungen in Form von Larson-Miller Diagrammen, welche die Parameter Spannung, gewählte Temperatur beim Kriechversuch und die Standzeit miteinander verknüpfen (vgl. Kap. 3.5). Die Kriechversuche für die Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ sind bei den Temperaturen $T_{\text{Test}}=650^\circ\text{C}$ und 750°C durchgeführt worden. Man sieht in Abbildung 5.9a), dass das Niveau der ODS-Varianten höher liegt, als dasjenige des nicht teilchenverstärkten Materials Eurofer. Das Prinzip der Teilchenhärtung stellt in die-

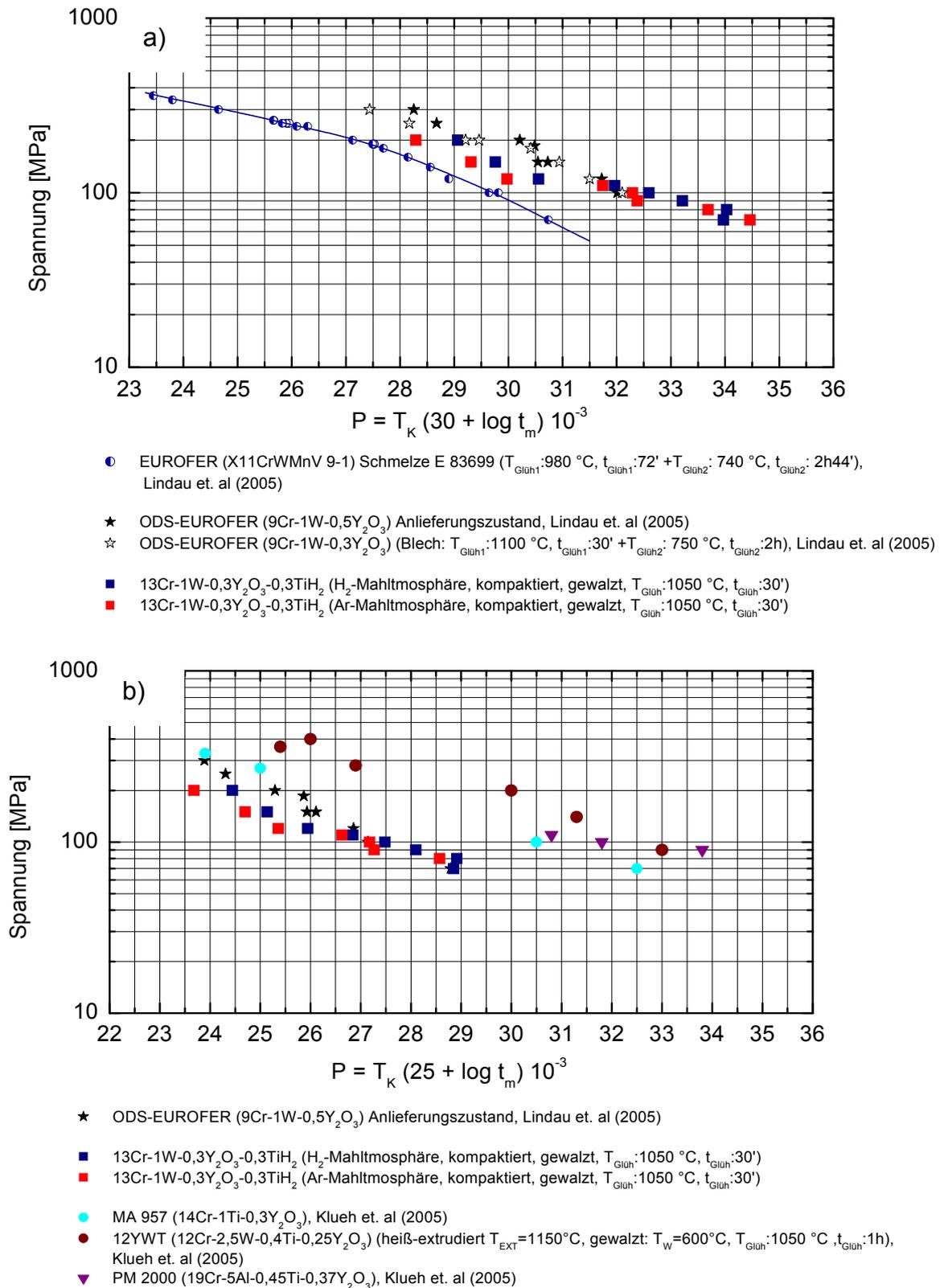


Abbildung 5.9: Vergleich der Larson Miller Parameter a) LP=30, b) LP=25 der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und verschiedener Referenzlegierungen in Abhängigkeit von der Spannung [51, 101]

sem Zusammenhang eine der geeignetsten Möglichkeiten dar, die Zeitstandfestigkeit zu steigern. Darüber hinaus ist die RAFM-Legierung ODS-Eurofer einerseits unbehandelt im Anlieferungszustand, andererseits nach einer durchgeführten thermomechanischen Behandlung zum Vergleich gezeigt [51]. Bei dieser Legierung sind die Kriechexperimente bei $T_{\text{Test}}=600^{\circ}\text{C}-700^{\circ}\text{C}$ durchgeführt worden. Man sieht, dass das Niveau von $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ hinsichtlich der Zeitstandfestigkeit im Spannungsbereich $110\text{MPa}-200\text{MPa}$ dem Niveau der ODS-Eurofer Varianten relativ nahe ist, selbiges aber nicht ganz erreicht. Im Spannungsbereich von $70\text{MPa}-100\text{MPa}$ ist tendenziell ein leicht höheres Niveau von $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ gegenüber ODS-Eurofer auszumachen. In beiden Bereichen liegen bis auf die Versuche bei 70MPa die ursprünglich in Wasserstoff gemahlten Proben etwas über denjenigen, die am Anfang in Argonatmosphäre hergestellt worden sind.

Neben der Feinverteilung von ODS-Teilchen spielt im Zusammenhang mit der gezielten Einstellung hoher Zeitstandfestigkeiten auch die Kornform bzw. die Streckung oder auch Texturierung der Körner eine wesentliche Rolle [43, S. 170 ff.]. Die Abbildungen 5.10 a),b) zeigen dieses Phänomen schematisch. Die Kornstrukturen unterscheiden sich dabei nur in der Ausprägung der Streckung. Das Gefüge in Abbildung 5.10 a) enthält aufgrund eines niedrigeren Kornstreckungsverhältnisses (Verhältnis aus Kornlänge zu Kornbreite) einen höheren Anteil an Korngrenzen in Querrichtung als das Gefüge in b). Infolge der angelegten Last gleiten die Querkorngrenzen unter Einwirkung der inneren Schubspannung aneinander ab. In 5.9 a) ist ein Pfad aus geschwächten Querkorngrenzen und dazwischen befindlichen kurzen Teilstücken aus Längskorngrenzen angegeben, der

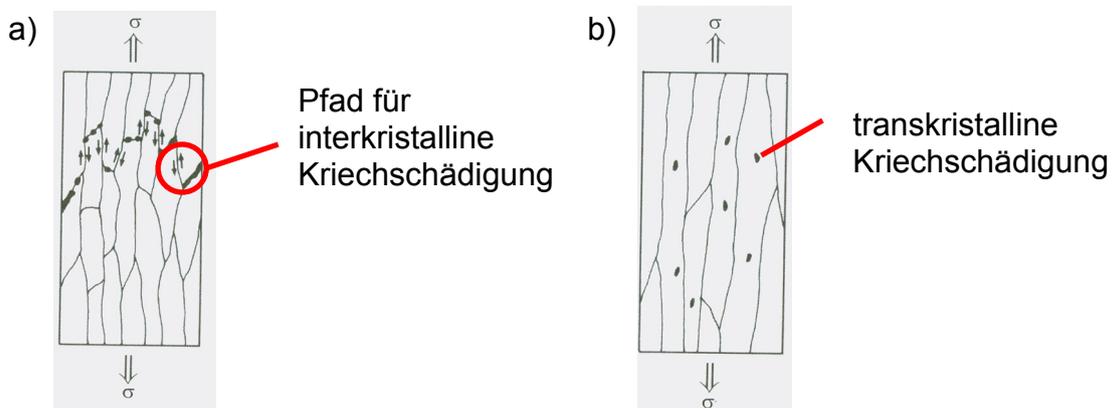


Abbildung 5.10: Kornstruktur mit a) geringer, b) hoher Streckung bzw. Textur [43, S.171]

im Ergebnis zu einem interkristallinen Bruch führt. Hierbei ist die Rissbildung bzw. das Risswachstum zu einzelnen Mikroporen eher möglich, weil das Gleiten der Längskorngrenzen aufgrund der nur geringen Gleitlänge erleichtert ablaufen kann. Im Gegensatz dazu verursacht ein höheres Kornstreckungsverhältnis wie in Abb. 5.9b)) eine Abstandserhöhung der Querkorngrenzen, wodurch deren Abgleiten und damit eine interkristalline Rissbildung bzw. das Risswachstum durch große Längsbereiche deutlich erschwert ist. Die Schädigung ist dann im wesentlichen trans-

kristallin [43, S. 171].

In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluss des Umformgrades bei der Warmumformung (Walzen oder Extrudieren) deutlich: Je höher der Umformgrad und damit die erreichte Korntexturierung, desto vorteilhafter für die Zeitstandfestigkeit. Somit ist, wie in Abb. 5.9a) zu sehen, trotz des eher geringen Umformgrades beim Walzen fast das Niveau des industriell gefertigten ODS-Eurofer erreicht. Die mit 100nm-1 μ m etwas kleinere Korngröße von 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im Vergleich zu ODS-Eurofer, welche bei diesem Werkstoff im Bereich von 2-8 μ m liegt [104], könnte letztlich für die etwas geringeren Zeitstandfestigkeiten im Spannungsbereich 110MPa-200MPa verantwortlich sein, weil eine kleinere Korngröße für das Korngrenzgleiten generell förderlich ist, was wiederum die Zeitstandfestigkeit herabsetzt [43, S.118-119].

Abbildung 5.9b) enthält zusätzlich zu 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und ODS-Eurofer noch die Kriechdaten der kommerziellen ODS-Legierungen MA957, und PM2000, sowie 12YWT [101]. Die Produktionswege dieser Legierungen beinhalten die Schritte mechanisches Legieren, Kompaktierung in Form von Extrudieren sowie weiteren Warmumformschritten (Walzdurchgängen) und abschließenden Wärmebehandlungen, wobei nur die Daten von 12YWT explizit angegeben sind: Mahlparameter: t_m:48h, Ar-Atmosphäre; Entgasen t: 2h, T=400°C, Heißextrudierparameter T_{Extr.}:1150°C; Warmumformparameter (Walzen): 1) T_{Walz}:1150°C, 7mm Blechdicke, 2) T_{Walz}:600°C, 2mm Endblechdicke; Wärmebehandlungsparameter T_{Glüh}: 1050°C, t_{Glüh}:1h im Vakuum). Die Kriechversuche für 12YWT sind bei T_{Test}=600°C-900°C, die für MA957 bei 800°C-925°C und für PM2000 bei 850°C-1000°C durchgeführt worden, wobei zusätzlich Kriechdaten der jeweiligen Werkstofflieferanten im Falle von MA957 bei T_{Test}=650°C und PM 2000 bei T_{Test}=900°C-1200°C miteinbezogen worden sind [101]. Aus Abbildung 5.9b) ist ersichtlich, dass diese Legierungen in den getesteten Temperaturbereichen deutlich größere Zeitstandfestigkeiten aufweisen, als bei 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und ODS-Eurofer gemessen worden sind. Diese hohen Werte werden generell auch einer äußerst homogenen Feinverteilung von Y-Ti-O Partikeln zugeschrieben [101]. Da diese Feinverteilung aber auch bei 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ erreicht worden ist, gibt höchstwahrscheinlich auch bei diesen Legierungen ein deutlich größerer Umformgrad bei den Schritten Heißextrudieren und Warmwalzen den Ausschlag für die größere Kriechbeständigkeit, nach den zuvor beispielhaft erläuterten Mechanismen. Es bleibt daher in zukünftigen Forschungsarbeiten zu prüfen, ob dies dementsprechend auch mit 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ erreichbar ist.

Abbildung 5.11 zeigt beispielhaft die Verläufe der K_{Jc}-Werte für die argongemahlende, gewalzte Variante der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im Vergleich zu anderen amerikanischen ferritischen ODS-Legierungen wie die schon genannten MA 957 und 14YWT 1000, sowie 12YWT, die sich jeweils in der Zusammensetzung unterscheiden [77,102,103]. Es fällt zunächst auf, dass die K_{Jc} Werte der vorliegenden Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ im Bereich von -50°C < T_{Test} < 50°C denjenigen der U.S. Legierung 14YWT 1000 gleichen. Der spröde-duktilen

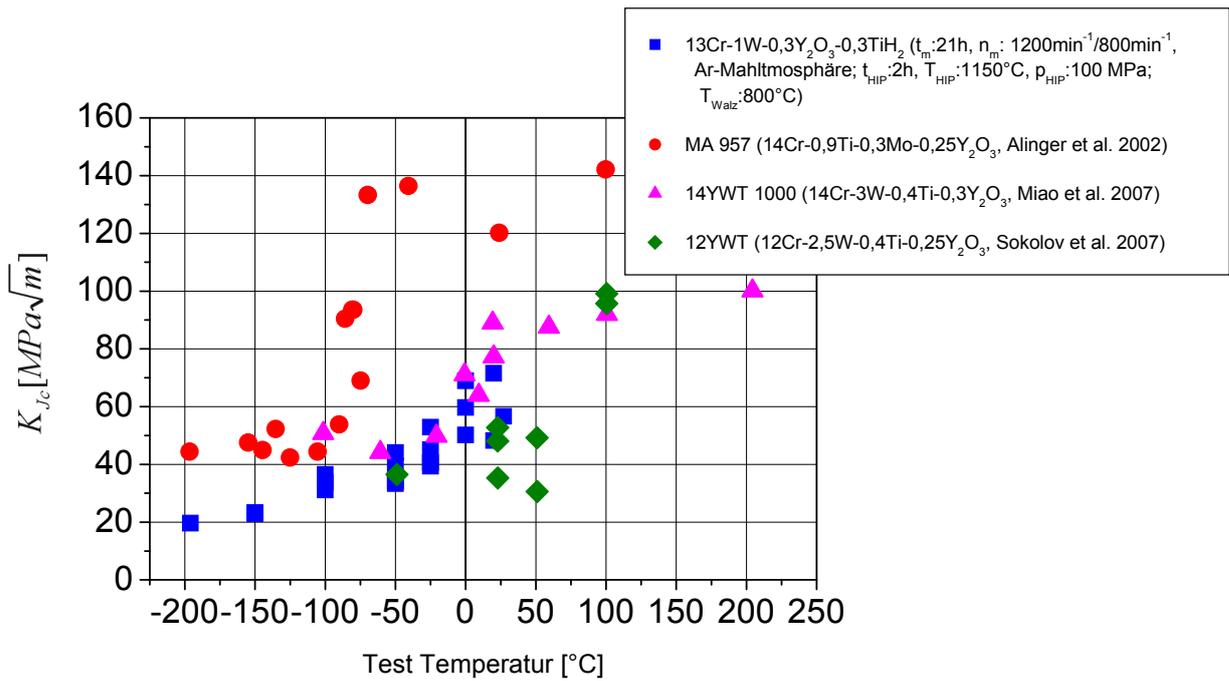


Abbildung 5.11: Vergleich der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren K_{Jc} der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und einiger ausgewählter ferritischer ODS-Legierungen Abhängigkeit von der Test Temperatur [77, 102, 103]

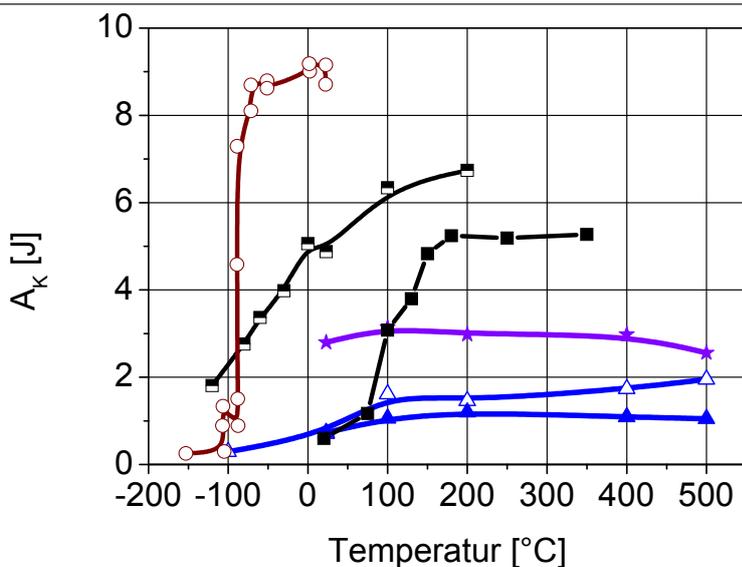
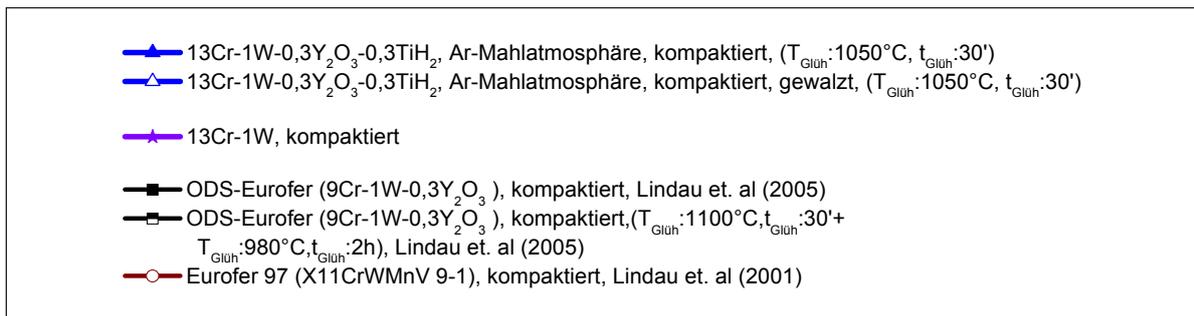


Abbildung 5.12: Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten Materials 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und verschiedener Referenzlegierungen in Abhängigkeit der Temperatur [55, 97]

Übergangsbereich ist bei beiden Materialien ähnlich. Das Niveau der K_{Jc} Werte der Legierung 12YWT liegt im identischen Temperaturbereich allerdings deutlich darunter. Erst ab $T_{Test}=100^{\circ}C$ werden Werte von $100 \text{ MPa}\sqrt{m}$ erreicht. Der spröde-duktilen Übergang ist für diesen Werkstoff im Bereich von $50^{\circ}C < T_{Test} < 100^{\circ}C$ anzusiedeln. Die K_{Jc} Werte der Legierung MA 957 liegen im Vergleich dazu bei allen Temperaturen erkennbar höher, als bei den drei anderen Werkstoffen. In der Hochlage betragen die Werte im Bereich von $140 \text{ MPa}\sqrt{m} < K_{Jc} < 120 \text{ MPa}\sqrt{m}$, in der Tieflage $58 \text{ MPa}\sqrt{m} < K_{Jc} < 43 \text{ MPa}\sqrt{m}$. Auch der spröde-duktilen Übergangsbereich ist deutlich enger und es lässt sich eine relativ eindeutige Übergangstemperatur $T_{Ü}$ von ca. $-80^{\circ}C$ ableiten, die ebenfalls deutlich kleiner als bei den anderen ODS-Varianten ist. Als Ursache für das niedrigere Niveau der K_{Jc} Werte der vorliegenden Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$ kommt entsprechend den in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Bruchmechanismen ein größeres Maß an Verunreinigungen im Material in Frage, welches durch den Herstellungsprozess bedingt sein kann, wie in Kap. 4.1.1 erläutert. Als Folge dessen liegt dann eine größere Dichte an Fremdpartikeln für potentielle Rissinitiierung vor, als dies bei MA 957 der Fall gewesen ist. Dieselbe Ursache bewirkt auch die vergleichsweise niedrige Kerbschlagzähigkeit des Materials $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$ (vgl. Abb.5.12). Man sieht deutlich den Abfall von A_K bei den kompaktierten und gewalzten Varianten von $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$ im Vergleich zum ungemahlten, kompaktierten Ausgangsmaterial $13Cr-1W$. Der Übergangsbereich ist weitläufig und erstreckt sich zwischen $-50^{\circ}C < T_{Ü} < 100^{\circ}C$. Im Unterschied dazu ist bei den ODS-Eurofer Varianten eine deutlich höhere Zähigkeit in der Hochlage gemessen worden. Die kompaktierte Variante von ODS-Eurofer hat eine Übergangstemperatur von $T_{Ü} \sim 130^{\circ}C$. Durch die zuvor schon erwähnten speziellen thermomechanischen Behandlungen ist bei ODS-Eurofer eine weitere Steigerung der Hochlagenenergie sowie Absenkung von auf $T_{Ü} \sim -40^{\circ}C$ gelungen. Beide erreichen aber letztlich nicht das Hochlagenniveau bzw. die Übergangstemperatur von Eurofer 97 ($T_{Ü} \sim 90^{\circ}C$). Auch Cayron et al. führt nach Kerbschlagversuchen mit Varianten diverser ODS-Stähle speziell die Oxidation der Pulverpartikel während bzw. nach dem mechanischen Legieren als potenzielle Ursachen für niedrige Kerbschlagzähigkeiten von ODS-Stählen an [105]. Für die ferritische ODS-Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$ gilt es daher, die Materialreinheit durch geeignete Maßnahmen konsequent zu verbessern.

Abbildung 5.13 zeigt einen Vergleich der Maximalspannungen bei drei ausgewählten Gesamtdehnungsschwingbreiten aus dehnungskontrollierten Ermüdungsversuchen bei $T_{Test}=550^{\circ}C$ (vgl. Abschnitt 4.2.5) der vorliegenden ODS-Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$ sowie des nicht teilchengehärteten RAFM-Stahls Eurofer 97 aufgetragen über der Zyklenzahl. Die Unterschiede im Ermüdungsverhalten beider Legierungen sind dabei deutlich zu erkennen: Bei $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$ nimmt die ertragene Maximalspannung mit sinkender Gesamtdehnungsschwingbreite ab, die Zyklenzahl steigt. Die Legierung zeigt zudem keinerlei Entfestigung. Bei Eurofer 97 hingegen sind die Maximalspannungen bei den dargestellten Gesamtdehnungs-

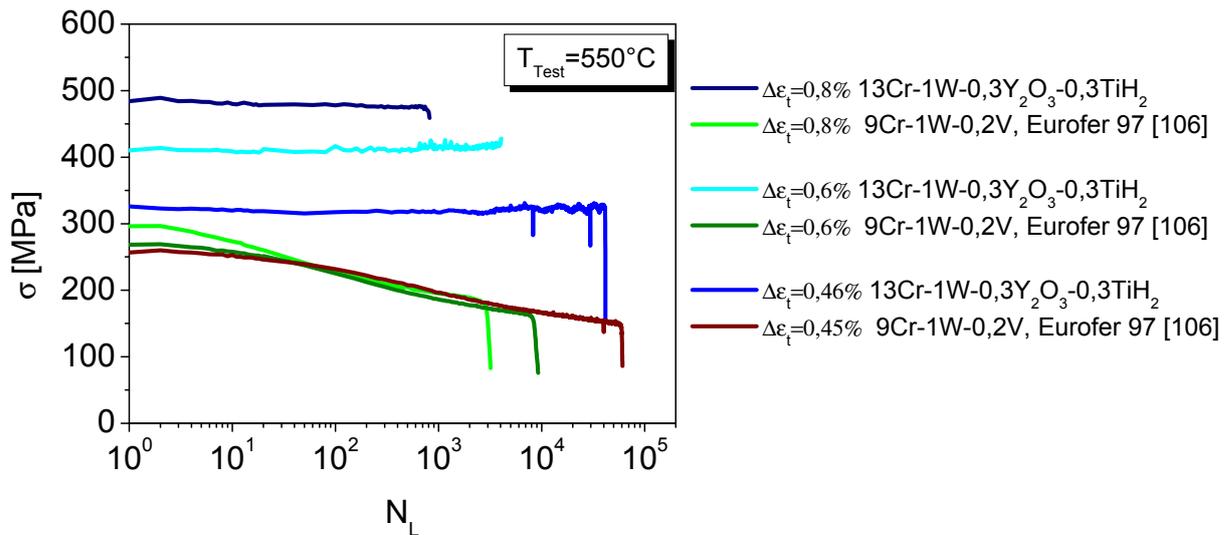


Abbildung 5.13: Vergleich Maximalsspannungen der Legierungen 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ und des RAFM-Stahls Eurofer 97 über Zyklenzahl in Abhängigkeit bei $T_{\text{Test}}=550^\circ\text{C}$ [106]

schwingbreiten vor allem ab einer Zyklenzahl von $N_L=50$ zueinander relativ ähnlich, ab diesem Zeitpunkt haben die Maximalsspannungen keine Abhängigkeit mehr von $\Delta\epsilon_t$, was bei der ODS-Legierung ausdrücklich nicht der Fall ist. Die Zyklenzahl steigt hingegen insgesamt bei kleinerem $\Delta\epsilon_t$ [106]. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass Eurofer 97 auf Grund zyklisch akkumulierter Schädigung deutlich entfestigt. Diese zyklische Entfestigung ist faktisch bei allen dargestellten Gesamtdehnungsschwingbreiten identisch und zeigt daher keine Abhängigkeit von $\Delta\epsilon_t$ [106].

Nach Vorpahl et al. zeigen TEM Untersuchungen an ermüdetem Eurofer 97 einen drastischen Abfall der zu Beginn der Ermüdungsversuche vorhandenen Versetzungsdichte, die auf ihren Gleitebenen ungehindert wandern und ein Netzwerk aus Subkörnern bilden. Während dieses Prozesses werden sie von Fremdelementen wie z.B. Kohlenstoff begleitet, die dann kohlenstoffreiche Ausscheidungen an den Korngrenzen bilden. Bei fortschreitender Ermüdung vergrößern diese Ausscheidungen, was eine starke Reduktion der Mischkristallverfestigung bewirkt. Diese Tatsachen sind letztenendes für das zyklische „Weichwerden“ von Eurofer 97 verantwortlich [106].

Bei der ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ werden die Versetzungen durch die hohe Feinverteilung der ODS-Teilchen in ihrer Mobilität gehindert. Da die Partikel, wie an vielen Stellen gezeigt, nach ihrer Entstehung in Form und Größe auch bei hohen Temperaturen äußerst stabil sind und eben nicht vergrößern, kann dieser Verfestigungseffekt auch längerfristig aufrechterhalten werden, so dass die ODS-Legierung keine Entfestigung aufweist. Dies deckt sich z.T. mit der in 4.2 getroffenen Vermutung, dass die ODS-Partikel eben nicht nur geschnitten, sondern auch umgangen werden, also eine Kombination aus beiden Vorgängen stattfindet. Auch

die Korngrenzen sind, wie in Abschnitt 4.1.3 in den Element Mappings gezeigt, nicht mit sonstigen Ausscheidungen „belegt“. Die ODS-Partikel an den Korngrenzen sind lediglich größer als im Korninneren. Daraus könnte man schließen, dass ähnlich wie bei Eurofer 97 für andere Elemente, Versetzungen als Träger für die an der ODS-Partikelentstehung beteiligten Elemente Yttrium, Titan fungieren und diese Elemente somit vermehrt in den Bereich der neu gebildeten Korngrenzen beim HIP-Zyklus gelangen können. Wird dann letztlich die Entstehungstemperatur der ODS-Partikel erreicht, sind an den Korngrenzen höhere Anteile der Elemente vorhanden, was die Bildung größerer Partikel (12-36nm) im Vergleich zu den ultrafeinen Partikeln im Korninneren (3-5nm) erlaubt. Das Konzept der Teilchenhärtung stellt somit einen wirksamen Mechanismus dar, zyklische Entfestigung zu vermeiden.

Abschließende Bewertung des ODS-Werkstoffs $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$

In Abbildung 5.14 ist eine abschließende Gesamtbewertung der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ dargestellt, die sich an verschiedenen Kriterien orientiert, die in den

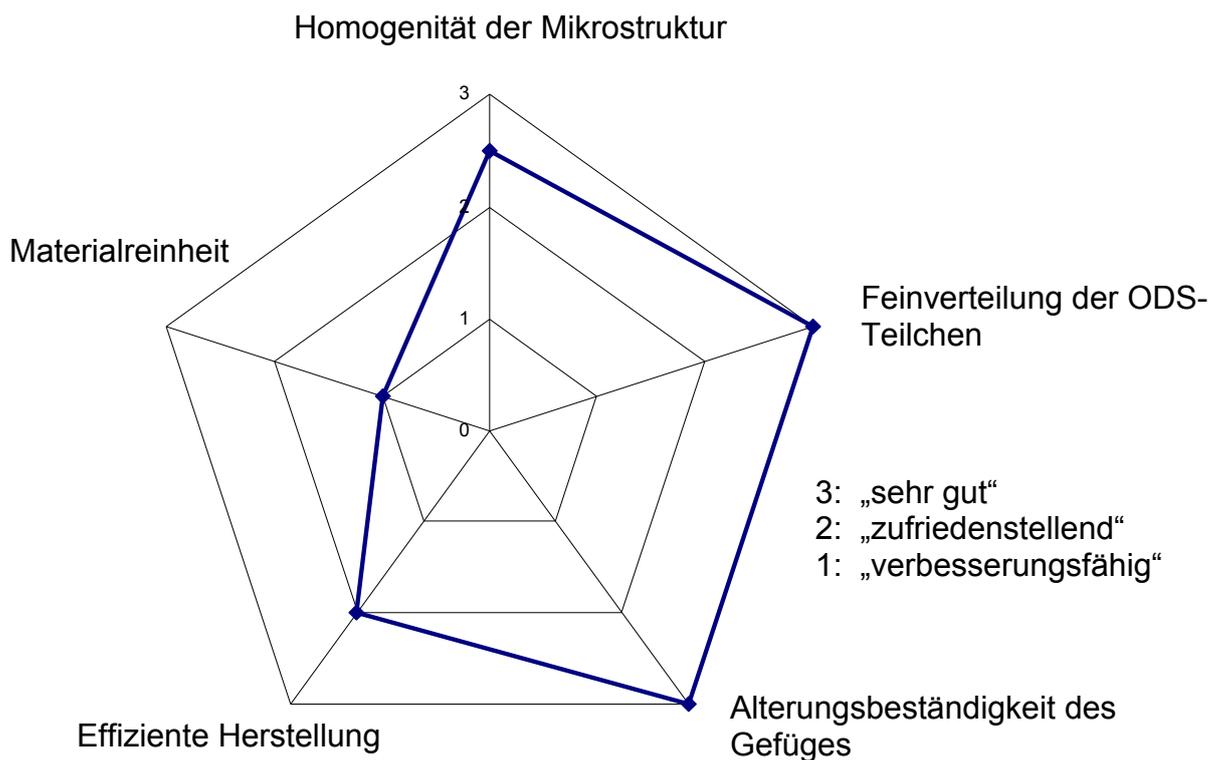


Abbildung 5.14: Bewertung der ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ hinsichtlich der Gefügeeigenschaften und der Herstellung

vorigen Kapiteln zur Geltung gekommen sind. Eine relativ homogene Mikrostruktur ist nach dem Walzen gebildet worden. Die Feinverteilung der ODS-Partikel ist in hohem Maße erreicht worden. Das Gefüge ist in den gefahrenen Parametersätzen sehr alterungsbeständig. Die pulvermetallurgische Herstellungsrouten ist zwar sehr aufwen-

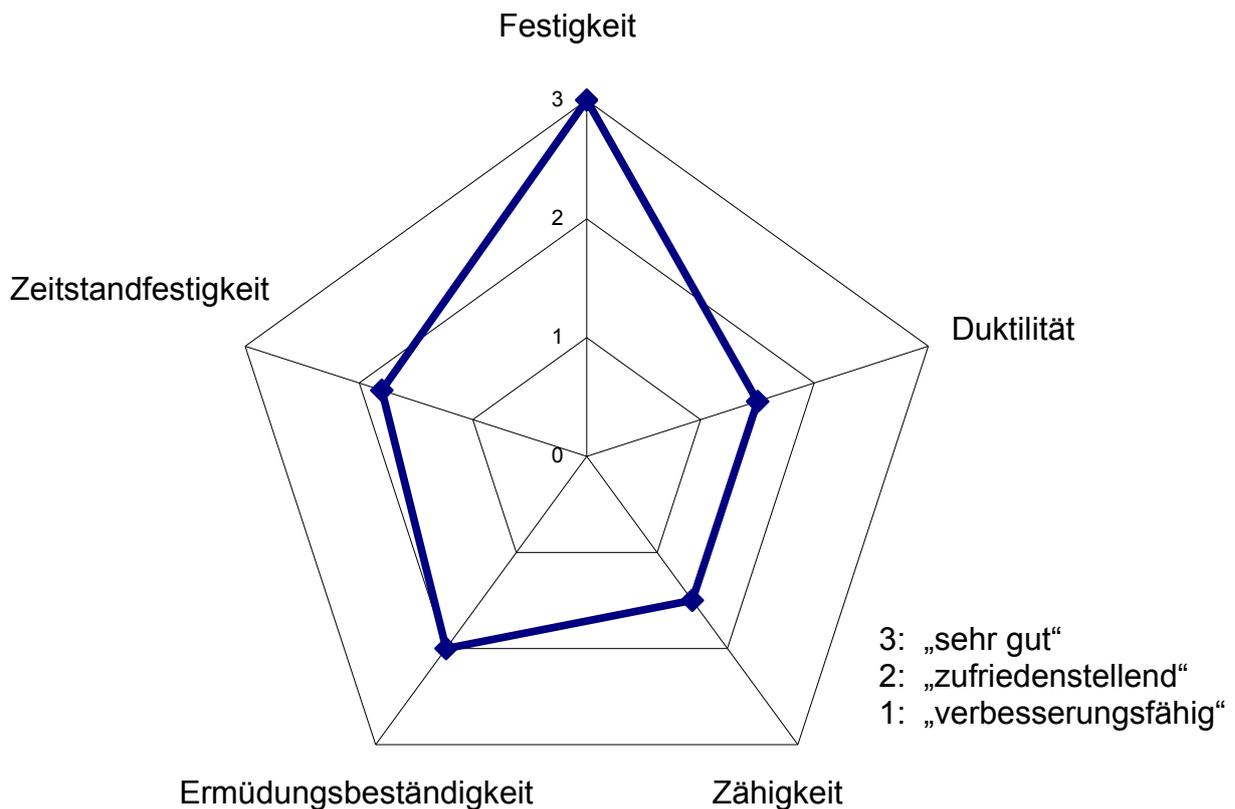


Abbildung 5.15: Bewertung der ODS-Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften

dig und teuer, aber mangels Alternativen kaum zu ersetzen. Die Materialreinheit, welche entscheidend durch die Herstellungsart beeinflusst wird, ist insgesamt noch nicht zufriedenstellend und muss durch weitere Maßnahmen verbessert werden.

Abbildung 5.15 zeigt ein ähnliches Schaubild bezogen auf die mechanischen Eigenschaften. Bei der Festigkeit ist ein hohes Niveau erreicht worden. Die Duktilität und insbesondere die Zähigkeit müssen hingegen angehoben werden. Die Zeitstandfestigkeit hat insbesondere bei höheren Temperaturen bereits ein gewisses Niveau erreicht, aber auch hier sollten Maßnahmen zur Verbesserung (z.B. Erhöhung des Umformgrads) eingeleitet werden. Das Konzept der Teilchenhärtung vermeidet zyklische Entfestigung im Vergleich zu herkömmlichen RAFM-Stählen und führt zur erhöhten Ermüdungsbeständigkeit. Insgesamt kann festgehalten werden, dass im Rahmen dieser umfangreichen Arbeit die zu Beginn formulierten Ziele (vgl. Abb. 2.11) bei der Entwicklung von $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$ bereits im wesentlichen erreicht worden sind. Dennoch ist die Legierung mit diesem Eigenschaftsprofil auf Grund der genannten Schwierigkeiten in Gänze noch nicht als Strukturmaterial z.B. im Rahmen eines Kernfusionsreaktors einsetzbar. Daher bedarf es weiterer Optimierungsschritte in den jeweiligen Bereichen, um dies in Zukunft zu ermöglichen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist die ferritische ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ über die pulvermetallurgische Produktionsroute produziert worden. Dabei ist die Herstellungsrouten systematisch optimiert worden. Der Prozess besteht insgesamt aus den vier Stufen: mechanisches Legieren, heiß-isostatisches Pressen, Warmumformung (Flachlängswalzen) sowie Wärmebehandlungen. Das legierte Pulver ist jeweils in Edelstahlkapseln gefüllt, dort evakuiert und schließlich in einem eigens konzipierten Verfahren gasdicht versiegelt worden, um dann in acht HIP-Zyklen zum eigentlichen ODS-Material kompaktiert zu werden. Kapseln aus dieser Menge sind zuletzt warmumgeformt (flachlängsgewalzt), sowie wärmebehandelt worden. Der sehr hohe Produktionsaufwand für diese ODS-Legierung wird somit deutlich. Gleichzeitig eröffnet er aber auch eine Vielzahl an „Stellschrauben“, über welche der Endzustand des Materials beeinflusst werden kann.

Die erfolgreiche TEM-Probenpräparation eines Pulverpartikels erlaubt die direkte Begutachtung des Gefüges nach dem mechanischen Legieren, welches aus einer Struktur von Subzellen mit hoher Versetzungsdichte, die in einer markanten Zeilen- bzw. Schichtlage angeordnet sind, besteht. Erstmals ist es in diesem Zusammenhang durch Element Mappings gelungen, nachzuweisen, dass im mechanischen legierten Zustand noch keine ODS-Teilchen im Material vorhanden sind, da die entsprechenden Y-Ti-O Signale nicht zu detektieren sind. Dies bestätigen eindrucksvoll röntgendiffraktometrische Untersuchungen von mechanisch legierten Pulvern.

Ausführliche Untersuchungen zur Kontamination des Pulvers beim mechanischen Legieren zeigen, dass vor allem bei dem Drehzahlintervall $n_m = 1200 \text{ min}^{-1} / 800 \text{ min}^{-1}$ der Grad der Verunreinigung mit den Elementen Co, C, Mn, Ni und Cu bei steigender Mahldauer t_m zunimmt. Beim alternativ gefahrenen Drehzahlintervall $n_m = 500 \text{ min}^{-1} / 300 \text{ min}^{-1}$ ist das Eintragsverhalten selbiger Elemente sogar nach deutlich höheren Mahldauern ($t_m = 49 \text{ h}$) erheblich schwächer ausgeprägt. Als Kontaminationsquellen sind neben den Mahlkugeln noch der Attritorrotor bzw. die Mahlbehälterinnenwand identifiziert worden. Die aufwendige Implementierung einer Wasserstoffmahl-atmosphäre verhindert zwar den Argon Eintrag und verbessert damit die Materialreinheit, hat aber darüber hinaus keinen wesentlichen Effekt gezeigt. Somit ist herausgearbeitet worden, wie die Parameter zur weiteren Optimierung der Materialreinheit in Zukunft zu wählen sind.

Das charakteristische Ergebnis für alle kompaktierten 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ Materialvarianten unabhängig von den zuvor variierten Mahl- sowie HIP-Parametern ist die Entstehung einer bimodalen Korngrößenverteilung mit einerseits nanoskaligen Körnern der Größen (50nm~200nm), sowie Mikrometerkörnern der Abmessung deutlich größer 1µm. Gleichzeitig ergibt sich beim Material 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ eine erhebliche Härtesteigerung auf ca. $\leq 350 \text{ HV } 30$ verglichen mit dem Ausgangsmaterial 13Cr-1W (~125 HV 30), während die Porositäten mit $\ll 1\%$ sehr

gering ausfallen. Alle weiteren durchgeführten Schritte (Glüh- und Alterungsbehandlungen) zeigen keine Auswirkungen auf das Gefüge. Somit ist es gelungen, eine ODS-Legierung zu konzipieren, die im getesteten Parameterfeld äußerst stabil ist. Erst das Warmumformen (Flachlängswalzen) bewirkt eine deutliche Vergleichmäßigung der Korngrößen auf $100\text{nm} < K_G < 1\mu\text{m}$ unter Abschwächung der Bimodalität. Um diese Aspekte genauer zu verstehen, sind eingehende Überlegungen zum Rekristallisationsverhalten der Legierung angestellt worden. Prinzipiell überlagern sich während des HIP-Zyklus Erholungs- bzw. Rekristallisationsvorgänge mit der ODS-Partikelentstehung. Da die ODS-Partikel nicht nur Versetzungen, sondern auch Korngrenzen an der Bewegung hindern wirken diese rekristallisationshemmend. Wenn ODS-Partikel bereits vor den Erholungs- bzw. Rekristallisationsvorgängen in der gezeigten Feinverteilung vorhanden wären, würden die Korngrenzen so stark beim Wandern behindert, dass keine Mikrometerkörner gebildet werden könnten. Dies führt zu der These, dass schon Erholungs- bzw. primäre Rekristallisationsvorgänge stattgefunden haben müssen, bevor die Teilchen entstehen. Die wahrscheinliche Ursache für die Bimodalität, nämlich das ungleichmäßige Wachstum von Subkörnern, ist in diesem Zusammenhang erläutert worden. Beim Walzen wird das Umgruppieren und die Wanderung der Versetzungen durch die bereits in der Matrix vorhandenen homogen verteilten ODS-Teilchen effektiv behindert, was zur Schaffung von Versetzungssubzellen bzw. dann Subkörnern mit gleichmäßigeren Größen führt. Rekristallisation und ODS-Teilchenentstehung überlagern sich dabei nicht mehr. Diese Analyseresultate sind wichtig, um das Verhalten der Legierung in Gänze zu verstehen.

Bei den ODS-Teilchen als wesentlichem Bestandteil des Materials $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ sind Größenunterschiede erstmals in klarer Weise aufgefallen: Es hat sich gezeigt, dass die Teilchen vor allem an den Korngrenzen mit ca. 11-20nm im Durchschnitt größer sind, als mit Abmessungen $< 10\text{nm}$ im Korninneren. Auffällig ist zudem die äußerst homogene Verteilung ultrafeiner Partikel (3-5nm), die in einem Mikrometerkorn eindrucksvoll erfasst worden ist. Da sich die ODS-Partikel über Diffusionsprozesse der einzelnen Bestandteile während des HIP-Zyklus bilden und Diffusion entlang von Korngrenzen deutlich schneller vonstatten geht, ist dies als Grund für die Größenunterschiede festgemacht worden. Auch den Walzdurchgang bestehen die ODS-Partikel unbeschadet und sind danach in der Werkstoffmatrix erneut auffindbar, wobei dort hauptsächlich die ultrafeinen Partikel dominieren. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang auch, dass bei den Teilchen keine wesentliche Veränderung ihrer Gestalt und Größe festgestellt worden. Ihr herausragender Beitrag zur Stabilität des Werkstoffs wird dadurch unterstrichen.

Bei der Analyse von Entmischungs- bzw. Segregationsphänomenen nach Alterungsbehandlungen hat sich gezeigt, dass am Übergang zwischen ODS-Teilchen und Matrix keine Anreicherung des Elements Vanadium existiert, welches, wie in früheren Untersuchungen geschehen, Rückschlüsse auf eine Vanadium-, Chrom-, Sauerstoff-Hüllenbildung an den ODS-Partikeln zugelassen hätte. Auch ein erhöhter Mangan-gehalt im Inneren der Teilchen kann nicht nachgewiesen werden, was dem im

Vergleich zu ODS-Eurofer geringeren Mangengehalt beim vorliegenden Werkstoff 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ zugeschrieben wird. Nichtsdestotrotz kann aber eine chromreiche Oxidhülle nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da beim Übergang vom Partikel zur Matrix bzw. Matrix –Partikel in den EELS-Analysen Chrom- und Sauerstoffpeaks gleichzeitig vorkommen.

Bei den zahlreichen Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften hat sich insbesondere bei der Festigkeit und Duktilität der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ gezeigt, dass verglichen mit dem nicht partikelverstärkten Ausgangsmaterial 13Cr-1W bei allen Versuchstemperaturen deutlich höhere Festigkeiten erzielt werden können, aber gleichzeitig auch verringerte Bruchdehnungen zutage treten. Dieses Ergebnis ändert sich bei sämtlichen vorgenommenen Parametervariationen nicht wesentlich.

Bei diesen Experimenten zur Ermittlung der Zeitstandfestigkeit haben sich bei die in Wasserstoff prozessierten Proben dreimal höhere Zeitstandfestigkeiten ergeben, als für die in Argon hergestellten Proben. Auch bei der Versuchstemperatur von 750°C liegen die Zeitstandfestigkeiten der wasserstoffgemahlene Proben über denjenigen der argongemahlene bis auf wiederum $\sigma_{\text{Kriech}} = 70\text{MPa}$ als kleinster gefahrener Spannung, bei der sich die Verhältnisse umkehren. Die längste Standzeit wird mit 4837h auch bei dieser Last erreicht. Bei der Bestimmung der minimalen Kriechrate bzw. Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{\text{min}}$ haben sich bei beiden Testtemperaturen Spannungsexponenten im Bereich von $6 < n < 12$ ergeben, die auf Versetzungskriechen als dominantem Kriechmechanismus hindeuten. Im Larson Miller Plot hat sich gezeigt, dass die Legierung bei $T_{\text{Test}} = 650^\circ\text{C}$ fast das Niveau von ODS-Eurofer erreicht hat, während bei $T_{\text{Test}} = 750^\circ\text{C}$ sogar ein leicht höheres Level erreichbar scheint.

Die dehnungskontrollierten Ermüdungsversuche haben als herausragendem Ergebnis unabhängig von der zuvor eingestellten Gesamtdehnungsschwingbreite gezeigt, dass die Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ bei einer Versuchstemperatur von 550°C mit zunehmender Lastspielzahl keine nennenswerte Entfestigung aufweist.

Beim Vergleich der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren K_{Jc} ergibt sich generell eine starke Streuung der Ergebnisse, die insbesondere für die wasserstoffgemahlene Proben bei $T_{\text{Test}} = -50^\circ\text{C}$ stark ausgeprägt ist. Diese Streuung wird auf das Vorhandensein von statistisch verteilten (spröden) Verunreinigungen (Karbide oder Oxide $d \geq 1\mu\text{m}$) im Material zurückgeführt, die, wenn sie sich innerhalb eines kritischen Bereichs (Volumens) vor der Rissspitze befinden, als Trigger-Partikel für Mikrorisse fungieren können.

Bei der Gegenüberstellung von Festigkeitsabschätzungen und experimentellen Daten kann die Streckgrenze $R_{\text{es exp}}$ nur für den Barrierenkoeffizienten $\alpha \sim 0,25$ relativ genau nachgebildet und somit eine Struktur-Eigenschaftskorrelation abgeleitet werden. Daraus ist zu schließen, dass in der Legierung wahrscheinlich eine komplexe Kombination von Scheid-, sowie Umgehungsvorgängen (evtl. auch Überkletterungsvorgänge) der Versetzungen im Zusammenspiel mit den Teilchen

vorherrscht. Im Rahmen dieser Arbeit sind somit einerseits die Einflussmöglichkeiten auf die ODS-Legierung bei der Herstellung aufgezeigt, andererseits das resultierende Potenzial der ODS-Legierung insgesamt mit modernsten Analysemethoden verdeutlicht worden.

Ausblick

Aus den umfangreichen im Rahmen dieser Arbeit erbrachten Leistungen ergeben sich zahlreiche weitere Forschungsansätze, welche die Entwicklung der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ bzw. generell ODS-Legierungen, die auf pulvermetallurgischem Wege produziert werden, weiter voranbringen können.

Zur generellen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Materials gilt es, die Reinheit des Werkstoffs zu verbessern. Ein möglicher Ansatz wäre auf herstellungstechnischer Seite, die gesamte Pulverhandhabung komplett innerhalb einer Handschuhbox vorzunehmen, um den Sauerstoff, der generell die mechanischen Eigenschaften von Materialien degradiert, komplett aus dem Produktionsprozess zu entfernen, da es sich gezeigt hat, dass die Kombination aus Zugabe von Titanhydrid, „reduzierender“ Wasserstoffmahlatmosfera und HIP-Kapselvakuumierung so nicht ausreicht. Eine zusätzliche Option könnte hierbei auch die Erhöhung der Entgasungstemperatur bei der HIP-Kapsel Evakuierung von $T=400^\circ\text{C}$ sein, da es sich bei den Ausgasungsexperimenten gezeigt hat, dass bei gesteigerten Temperaturen (bis an die 1000°C) erhöhte Stickstoffmengen entweichen. Weiterhin tragen eine Reduktion der Attritorrotordrehzahl n_m , sowie eine Verringerung der Mahlkugelmenge zur Reinheit des Materials bei. Eine Erhöhung des Umformgrades beim Walzen hätte evtl. eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, vor allem der Zeitstandfestigkeit zur Folge, würde aber andererseits die Texturierung des Materials in Walrichtung erhöhen und die Anisotropie der Eigenschaften ähnlich wie beim Extrudieren fördern. Über die Durchführung gezielter Glühbehandlungen an mechanisch legierten Pulvern bei z.B. $T=500-900^\circ\text{C}$ könnte der Bereich der Entstehungstemperatur der ODS-Partikel eingegrenzt bzw. sogar bestimmt werden, was für das weitere Verständnis der Überlagerung von Erholungs- und Rekristallisationsvorgängen und ODS-Teilchenbildung beim HIP-Zyklus hilfreich wäre. Eine experimentelle Verifikation der Annahme, dass einige der ODS-Teilchen von Versetzungen geschnitten anstatt umgangen werden bzw. Untersuchungen der Teilchen-Matrix Kohärenzeigenschaften am TEM, könnten die durchgeführten Festigkeitsabschätzungen der ODS-Partikel bestätigen und die gefundenen Struktureigenschaftskorrelationen untermauern.

Des Weiteren könnte eine Übertragung der bisherigen Erkenntnisse auf andere z.B. hochtemperaturkorrosionsbeständige, aluminiumhaltige Legierungen wie PM 2000 erfolgen. Dieser Legierungstyp wäre ebenfalls durch Dispersoide partikelverstärkt, allerdings im Gegensatz zu PM 2000 mit neuartiger Zusammensetzung, und dann auch für andere nukleare Anwendungen im Rahmen der „klassischen“ Kernspaltungstechnologie von großem Interesse.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Strauss: Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen. Springer Verlag, (2001).
- [2] R. L. Klueh, D. R. Harries: High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications. American Society for Testing and Materials ASTM, West Conshohocken, USA, (2001), S. 1 ff..
- [3] M. Volkmer: Basiswissen Kernenergie. Hrsg.: Informationskreis Kernenergie, Berlin, (2004)
- [4] E. Rebhan: Heißer als das Sonnenfeuer – Plasmaphysik und Kernfusion. Piper, München, (1992).
- [5] http://fusioned.gat.com/images/pdf/promise_of_fusion.pdf, (16.11.2009)
- [6] FZJ, FZK, IPP (Hrsg.): Kernfusion. Redaktion: W. Bahm, I. Milch, R.P. Schorn. Schrift + Druck Hammer GmbH, Offenbach (2006).
- [7] <http://www.iter.org>, (16.11.2009)
- [8] L.V. Boccaccini, L. Giancarli, G. Janeschitz, S. Hermsmeyer, Y. Poitevin, A. Cardella, E. Diegle: Materials and design of the European DEMO blankets. Journal of Nuclear Materials 329-333 (2004), pp. 148-155.
- [9] R. Meyder, L.V. Boccaccini, B. Dolensky, S. Hermsmeyer, M. Ilic, M.X. Jin, M. Lux, P. Pereslavitsev, P. Schanz, S. Stickel, Z. Xu: New Modular concept for the helium cooled pebble bed test blanket module for ITER. Fusion Engineering and Design 75-79 (2005), pp. 795-799.
- [10] L.V. Boccaccini, J.-F. Salavy, R. Lässer, A. Li Puma, R. Meyder, H. Neuberger, Y. Poitevin, G. Rampal: The European test blanket module systems: Design and integration in ITER. Fusion Engineering and Design 81 (2006), pp. 407-414.
- [11] G. Barrera, B. Branas, J. Lucas, J. Doncel, M. Medrano, A. Garcia, L. Fiancarli, A. Ibarra, A. Li Puma, D. Maisonnier, P. Sarsain: Conceptual design of the blanket mechanical attachment for the helium-cooled lithium-lead reactor. Fusion Engineering and Design 83 (2008), pp. 6-20.
- [12] P. Norajitra, S. I. Abdel-Khalik, L. M. Giancarli, T. Ihli, G. Janeschitz, S. Malang, I. V. Mazul, P. Sardain: Divertor conceptual designs for a fusion power plant. Fusion Engineering and Design 83 (2008), pp. 893-902.

- [13] P. Norajitra, L.V. Boccaccini, A. Gervash, R. Giniyatulin, N. Holstein, T. Ihli, G. Janeschitz, W. Krauss, R. Krüssmann, V. Kuznetsov, A. Makhankov, I. Mazul, A. Möslang, I. Ovchinnikov, M. Rieth, B. Zeep: Development of a helium-cooled divertor: Material choice and technological studies. *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007), pp. 1416-1421.
- [14] T. Ihli, R. Krüssmann, I. Ovchinnikov, P. Norajitra, V. Kuznetsov, R. Giniyatulin: An advanced He-cooled divertor concept: Design, cooling technology and thermohydraulic analyses with CFD. *Fusion Engineering and Design* 75-79 (2005), pp. 371-375.
- [15] P. Vladimirov, S. Bouffard: Displacement damage and transmutations in metals under neutron and proton irradiation. *C.R. Physique* 9 (2008), pp.303-322
- [16] M. Volkmer: Radioaktivität und Strahlenschutz. Hrsg.:Informationskreis Kernenergie. Berlin (2004), S. 18.
- [17] S. Kelzenberg : Berechnung und experimentelle Verifizierung von Materialaktivierungen in D-T Fusionsreaktoren. FZKA-Bericht 5836 (1996)
- [18] K. Ehrlich, K. Cierjacks, S.W. Kelzenberg, A. Möslang: The development of structural materials for reduced long term activation. *Effects of Radiation on Materials: 17th International Symposium, ASTM STP 1270* (1996)
- [19] G. S. Was: *Fundamentals of Radiation Material Science – Metals and Alloys*. Springer Verlag Berlin Heidelber, (2007).
- [20] G.R. Odette, M.J. Alinger, B.D. Wirth: Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels. *Annual Review of Materials* 38 (2008), pp. 471-503
- [21] K. Ehrlich: Materials research towards a fusion reactor. *Fusion Engineering and Design* 56-57 (2001), pp. 71-82.
- [22] E. E. Bloom, J.T. Busby, C.E. Duty, P.J.Maziasz, T.E. McGreevy, B.E. Nelson, B.A. Pint, P.F. Tortorelli, S.J. Zinkle: Critical questions in material science and engineering for successful development of fusion power. *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007), pp. 1-10.
- [23] S.J. Zinkle: Advanced materials for fusion technology. *Fusion Engineering and Design* 74 (2005), pp. 31-40.
- [24] A. Möslang, Ch. Adelhelm, R. Heidinger: Innovative materials for energy technology. *International Journal of Materials Research* 99 (2008) 10, pp. 1045-1054

- [25] R.J. Kurtz, K. Abe, V.M. Chernov, V.A. Kazakov, G.E. Lucas, H. Matsui, T. Muroga, G.R. Odette, D.L. Smith, S.J. Zinkle: Critical issues and current status of vanadium alloys for fusion energy applications. *Journal of Nuclear Materials* 283-287 (2000), pp. 70-78.
- [26] R.H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L.L. Snead, W. J. Weber: Promise and challenger of SiC_f/SiC composites for fusion energy applications. *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002), pp. 1057-1072.
- [27] Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager Jr., A. Hasegawa, A. Kohyama, B. Riccardi, H. Hegeman: Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007), pp. 659-671.
- [28] M. Rieth, B. Dafferner: Limitations of W and W-1%La₂O₃ for use as structural materials. *Journal of Nuclear Materials* 342 (2005), pp. 20-25.
- [29] H.J.Bergmann, W. Dietz, K. Ehrlich, G. Mühlhling, M. Schirra: Entwicklung des Werkstoffs X10CrNiMoTiB 15 15 als Strukturmaterial für Brennelemente. FZKA-Bericht 6864 (2003)
- [30] K. Ehrlich: Structural Materials Assessment. FZKA-Bericht 6332 (1999)
- [31] D.R. Harries, J.-M.Dupouy, C.H. Wu: Materials Research and Development for NET. *Journal of Nuclear Materials* 133-134 (1985), pp. 25-31.
- [32] G. Kalinin, V. Barabash, A. Cardella, J. Dietz, K.Ioki, R. Matera, R.T.Santoro, R. Tivey, The ITER Home Teams: Assessment and selection of materials for ITER in-vessel components. *Journal of Nuclear Materials* 283-287 (2000), pp. 10-19.
- [33] R. L. Klueh, K. Ehrlich, F. Abe: Ferritic/ Martensitic steels: promises and problems. *Journal of Nuclear Materials* 191-194 (1992), pp. 116-124.
- [34] L.O.Schäfer, H. Kempe, W. Meyer: Zug- und Kerbschlageigenschaften des martensitischen Stahles MANET-II und deren Optimierung. KFK-Bericht 5245 (1993)
- [35] L.Schäfer, M. Schirra, K. Ehrlich: Mechanical properties of low activating martensitic 8-10% CrWVTa steels of type OPTIFER. *Journal of Nuclear Materials* 233-237 (1996), pp. 264-269.
- [36] M. Schirra, P. Graf, S. Heger, A. Falkenstein, H.Zimmermann, H. Kempe, M.Klotz, J. Lapena, P. Fernández: Untersuchungen an 4Chargen der W-haltigen Legierung OPTIFER-Ivc. Interner Bericht 31.02.02 (2000)

- [37] M.Tamura, H. Hayakawa, M. Tanimura, A. Hishinuma, T. Kondo: Development of Potential Low Activation Ferritic and Austenitic Steels. *Journal of Nuclear Materials* 141-143 (1986), pp. 1067-1073.
- [38] S. Jitsukawa, M. Tamura, B. van der Schaaf, R.L. Klueh, A. Alamo, C. Petersen, M. Schirra, P. Spaetig, G.R. Odette, A.A. Tavassoli, K. Shiba, A. Kohyama, A. Kimura: Development of an extensive database of mechanical and physical properties for reduced-activation martensitic steel F82H. *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002), pp. 179-186.
- [39] M. Schirra, Ch. Adelhelm, P. Graf, S. Heger, H. Kempe, H. Zimmermann, M.P. Fernández, J.Lapena: Arbeiten zur Grundcharakterisierung am niedrigaktivierenden Stahl F82H-mod im Vergleich zu OPTIFER. FZKA-Bericht 6008 (1997)
- [40] R.L. Klueh, D.S. Gelles, T.A.Lechtenberg: Development of ferritic steels for reduced activation: The US program. *Journal of Nuclear Materials* 141-143 (1986), pp. 1081-1087.
- [41] M. Schirra, A. Falkenstein, P. Graf, S. Heger, H. Kempe, R. Lindau, H. Zimmermann: Ergebnisse von Charakterisierungsuntersuchungen zu physikalischen und mechanischen Eigenschaften des martensitischen 9%Cr-Stahles EUROFER'97. FZKA-Bericht 6707 (2002)
- [42] N. Baluc, D.S. Gelles, S. Jitsukawa, A.Kimura, R.L.Klueh, G.R. Odette, B.van der Schaaf, J. Yu: Status of reduced activation ferritic/martensitic steel development. *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007), pp. 33-41.
- [43] R. Bürgel: Hochtemperaturwerkstofftechnik. 3. Auflage. Vieweg-Verlag Braunschweig (2006)
- [44] E. Hornbogen, H. Warlimont: Metallkunde – Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, (2001).
- [45] J.W. Martin: Micromechanics in particle hardened alloys. Cambridge University Press, Cambridge (1980)
- [46] G. Gottstein: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, (2007).
- [47] R.E. Stoller, S.J. Zinkle: On the relationship between uniaxial yield strength and resolved shear stress in polycrystalline materials. *Journal of Nuclear Materials* 283-287 (2000), pp. 349-352.
- [48] J.W.Morris: The influence of grain size on the mechanical properties of steel. Proceedings, International Symposium on Ultrafine Grained Steels, Iron and Steel Inst. Japan, Tokyo, (2001), pp.34-41

- [49] G.M.Ault, H.M. Burte: Technical applications for oxide-dispersion strengthened Materials. Proceedings of Metallurgical Society Conferences, Bolton Landing, New York, (1966), Vol. 47, pp.3-61
- [50] H.S. Cho, A.Kimura, S. Ukai, M. Fujiwara: Corrosion properties of oxide dispersion strengthened steels in super-critical water environment. Journal of Nuclear Materials 329-333 (2004), pp. 387-391.
- [51] R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth, M. Klimiankou, E. Materna Morris et al.: Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts. Fusion Engineering and Design 75-79 (2005), pp. 989-996.
- [52] T.B.Reed: Free Energy of Formation of Binary Compounds, An Atlas of Charts for High-Temperature Chemical Calculations. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA (March 1972), S. 9.
- [53] M. Klimiankou, R. Lindau, A.Möslang: HRTEM Study of yttrium oxide particles in ODS steels for fusion reactor application. Journal of Crystal Growth 249 (2003) pp. 381-387.
- [54] N. Baluc: Final Report on Task TW4-TTMS-006 Deliverable 2. Literature Study on ferritic ODS steels for HT application, (2004).
- [55] C. Suryanarayana: Mechanical Alloying and Milling. Marcel Dekker Verlag, New York (2004)
- [56] M. Sherif El-Eskandarany: Mechanical Alloying for fabrication of advanced engineering materials. William Andrew Publishing, New York, USA, (2001)
- [57] A. Szegvari, M. Yang: Attritor Grinding and Dispersing Equipment. Seminar on Dispersion of Pigments and Resins in Fluid Media. Kent State University, Ohio, USA (1999).
- [58] ASM Handbook Vol. 7: Powder Metal Technologies and Applications; ASM International, Materials Park, OH 44073-0002 (1998).
- [59] W. Beitz, K.-H.Grote: DUBBEL Taschenbuch für den Maschinenbau, 19. Aufl., Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1997), S 22.
- [60] H. J. Bargel, G.Schulze: Werkstoffkunde; Springer Verlag Berlin Heidelberg (2005).
- [61] D. B. Williams, C. Barry Carter: Transmission Electron Microscopy Vol. III – Imaging. Springer Verlag New York (1996). S. 358-359.

- [62] D. B. Williams, C. Barry Carter: Transmission Electron Microscopy Vol. IV – Spectrometry. Springer Verlag New York (1996). S. 640 ff.
- [63] A. Burgers: Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Band 2: Analyse der Metalle, Teil 2 Neue Verfahren. Verlag Stahleisen GmbH, 2. Ausg. (1998).
- [64] <http://www.fzk.de/fzk/idcplg?IdcService=FZK&node=0838>, (16.11.2009).
- [65] DIN 66165, Teil 1: Partikelanalyse, Siebanalyse, Grundlagen. Beuth Verlag, Berlin, (1987)
- [66] W. Schatt, K. P. Wieters, B. Kieback: Pulvermetallurgie – Technologien und Werkstoffe, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2007. S. 74
- [67] B.D. Cullity: Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing company, Reading , Massachusetts, USA (1959)
- [68] DIN EN ISO 643: Stahl – Mikrophotographische Bestimmung der scheinbaren Korngröße, Beuth Verlag, Berlin, (2003).
- [69] DIN EN ISO 6507-1:Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren (ISO 6507-1:2006-03), Beuth Verlag, Berlin, (2006)
- [70] ASTM 1921-97: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, (2001), Sect. 3, Vol. 3.01, pp.1119-1135
- [71] ASTM 399-90: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, (2001), Sect. 3, Vol. 3.01, pp.434-464
- [72] Z. Oksiuta, N. Baluc: Effect of mechanical alloying atmosphere on the microstructure and charpy impact properties of an ODS-ferritic steel. Journal of Nuclear Materials 386-388 (2009), pp. 426-429
- [73] N. Y. Iwata, A. Kimura, M. Fujiwara, N. Kawashima: Effect of milling on morphological and microstructural properties of powder particles for High-Cr-Oxide dispersion strengthened ferritic steels. Journal of Nuclear Materials 367-370 (2007), pp. 191-195
- [74] A. Ramar, Z. Oksiuta, N. Baluc, R. Schäublin: Effect of mechanical alloying on the mechanical and microstructural properties of ODS EUROFER 97. Fusion Engineering and Design 82 (2007), pp. 2543-2549
- [75] H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W. L. Johnson: Nanocrystalline metals prepared by high energy ball milling. Advanced powder technology 1 (1989), pp. 11

- [76] D.T.Hoelzer, J. Bentley, M.A.Sokolov, M.K. Miller, G.R. Odette, M.J. Alinger: Influence of particle dispersions on the strength of ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007), pp. 166-172
- [77] P.Miao, G.R. Odette, T. Yamamoto, M. Alinger, D. Hoelzer, D. Gragg: Effects of consolidation temperature, strength and microstructure on fracture toughness of nanostructured ferritic alloys: *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007), pp. 208-212
- [78] H. Kishimoto, M.J. Alinger, G.R. Odette, T. Yamamoto: TEM examination of microstructural evolution during processing of 14CrYWTi nanostructured ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004), pp. 369-371
- [79] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang: TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic-martensitic steels. *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004), pp. 347-351
- [80] M.K.Miller, K.F. Russell, D.T. Hoelzer: Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials* 351 (2006), pp. 261-268
- [81] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, J.Schröder: TEM study of PM 2000 steel. *Powder Metallurgy* Vol. 48 No.3 (2005), pp. 277-287
- [82] M. Klimiankou, R.Lindau, A.Möslang: Energy-filtered TEM and EELS study of ODS-particles and Argon-filled cavities in ferritic-martensitic steels. *Micron* 36 (2005), pp. 1-8
- [83] M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang: New insights into the structure of ODS-particles in the ODS-Eurofer alloy. *Journal of Nuclear Materials* 386-388 (2009), pp. 553-556
- [84] G.G. Johnson, E.W. White: X-Ray Emission Wavelength and KEV Tables For Nondiffractive Analysis, ASTM Data Series DS46, USA, (1970). S.1-2.
- [85] C.C.Ahn, O.L.Krivanek: EELS Atlas – A reference guide of electron energy loss spectra covering all stable elements. Gatan Inc. Warrendale PA 15086 USA (1983). S.1.
- [86] F. J. Humphreys, M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, First edition (1995)
- [87] E. Hornbogen, U. Köster: *Recrystallization of Two Phase alloys*. Editor: F. Haessner, Dr. Riederer Verlag GmbH, Stuttgart (1978)
- [88] E. Arzt, L. Schultz: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*.

- Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V., Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel (1989)
- [89] E. Macherauch: Praktikum in Werkstoffkunde, Vieweg-Verlag, Braunschweig/Wiesbaden 1992
- [90] T.L. Anderson: Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications, 3rd Edition. Taylor and Francis Group, Boca Raton (2005)
- [91] R.O.Ritchie, J.F. Knott, J.R.Rice: On the relationship between critical tensile stress and fracture toughness in mild steel. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol.21, 1973, pp. 395-410
- [92] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V.Boldyrev: The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A* 304-306 (2001), pp. 151-158
- [93] C.W. Corti, P. Cotterill and G.A. Fitzpatrick: The Evaluation of the interparticle spacing in dispersion alloys. *International Metallurgical Reviews* 19 (1974), p. 77-88
- [94] Wasserstoff; Merkblatt M055; Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (1991). S.7.
- [95] J.R. Trelewicz, Ch. A. Schuh: The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation. *Acta Materialia* 55 (2007) 5948-5958
- [96] M. Zhao, J.C.Li, Q.Jiang: Hall-Petch relationship in nanometer size range. *Journal of Alloys and Compounds* 361 (2003) pp. 160-164
- [97] R.Lindau, M.Schirra: First results on the characterization of the reduced-activation ferritic-martensitic steel EUROFER. *Fusion Engineering and Design* 58-59 (2001),pp. 781-785
- [98] D.A. McClintock, D.T.Hoelzer, M.A.Sokolov, R.K.Nanstad: Mechanical properties of neutron irradiated nanostructured ferritic alloy 14YWT. *Journal of Nuclear Materials* 386-388 (2009), pp. 307-311
- [99] H.S. Cho, A.Kimura. Corrosion resistance of high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels in super-critical pressurized water. *Journal of Nuclear Materials* 386-388 (2007), pp. 1180-1184
- [100] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S.Cho, H.Kishimoto, A.Kimura: Pre- and post deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007), pp. 222-228

- [101] R.L.Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer: Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys. *Journal of Nuclear Materials* 341 (2005), pp. 103-114
- [102] M.J. Alinger, G.R.Odette, G.E.Lucas: Tensile and fracture toughness properties of MA 957: implications to the development of nanocomposited ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002), pp. 484-489
- [103] M.A. Sokolov, D.T. Hoelzer, R.E. Stoller, D.A. McClintock: Fracture toughness and tensile properties of nano-structured ferritic steel 12YWT. *Journal of Nuclear Materials* 361-370 (2007), pp. 213-216
- [104] Ch.Ch. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, H.R.Z. Sandim et al.: High resolution transmission electron microscopy and electron backscatter diffraction in nanoscaled ferritic and ferritic martensitic oxide dispersion strengthened steels. *Journal of Nuclear Materials* 386-388 (2009), pp. 231-235
- [105] C.Cayron. E.Rath, I. Chu, S. Launois: Microstructural evolution of Y_2O_3 and $MgAl_2O_4$ ODS-EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004), pp. 83-102
- [106] C. Vorpahl, A. Möslang, M. Rieth: Creep fatigue interaction and related structure property correlations of EUROFER 97 steel at 550°C. Submitted to *Journal of Nuclear Materials* (2009)
- [107] D. Tromans, J.A. Meech: Fracture toughness and surface energies of minerals: theoretical estimates for oxides, sulphides, silicates and halides. *Minerals Engineering* 15 (2002), pp. 1027-1041
- [108] J. Rösler, E. Arzt: The kinetics of dislocation climb over hard particles – I climb without attractive particle-dislocation interaction. *Acta Metallurgica* Vol. 36, No.4, (1988), pp. 1043-1051
- [109] E. Arzt, J. Rösler,: The kinetics of dislocation climb over hard particles – II effects of an attractive particle-dislocation interaction. *Acta Metallurgica* Vol. 36, No.4, (1988), pp. 1053-1060

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

2.1	Tokamak Kernfusionsreaktor.....	3
2.2	Kassettenmodul eines Helium gekühlten Divertors in den zwei optionalen Ausführungen HEMJ und HEMS.....	4
2.3	Vergleich der Zugfestigkeiten einiger FM bzw. RAFM Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur.....	11
2.4	Vergleich der Bruchdehnungen einiger FM bzw. RAFM Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur.....	11
2.5	Vergleich der Kerbschlagarbeit einiger FM bzw. RAFM Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur.....	12
2.6	γ -Dosisrate für einige FM bzw. RAFM Stähle in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bestrahlung.....	12
2.7	Vergleich der Standardbildungsenthalpien einiger Oxide.....	14
2.8	Hochauflösende TEM-Aufnahme eines Y_2O_3 Teilchens mit umgebender Stahlmatrix (a) und einer Fast Fourier Transformation der Aufnahme (b).....	15
2.9	Schematische Darstellung des a) Schneidvorgangs einer Versetzungen mit kohärenten Teilchen in der Gleitebene und b) des Umgehungs- bzw. Orowan mechanismus von Versetzungen mit inkohärenten Teilchen in der Gleitebene.....	17
2.10	Schematische Darstellung des Verfestigungsmechanismus durch Korngrenzen	19
2.11	Hauptziele bei der Entwicklung der ODS-Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$	26
2.12	Vorgehensweise bei der Entwicklung der ODS-Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$	27
3.1	Flussdiagramm zur pulvermetallurgischen Herstellungsrute der ferritischen ODS-Legierung $13Cr-1W-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$	32
3.2	Verwendeter Hochenergieattritor Simoloyer CM01 der Firma ZOZ Gesamtanlage; b) Innenraum mit Zuleitungen; c) benutzter Mahlbehälter; d) Demonstrationsmahlbehälter.....	33
3.3	a) Mahlbehälter mit integriertem Rotor b) Schematische Darstellung der Mahlkugelbewegung nach Anregung durch den Attritorrotor; c), d) Mechanismen bei Pulver-Kugel Zusammenstößen.....	34
3.4	Schematische Darstellung einer HIP-Anlage.....	36
3.5	Schematische Darstellung der HIP-Prozessvorbereitungen, Teil 1: a) REM-Aufnahme von mechanisch legiertem $13Cr-0,3Y_2O_3-0,3TiH_2$ Pulver; b) verwendete Edelstahlkapsel; c) Verbindungslanze mit gefüllten Edelstahlkapseln; d) Evakuierung der gefüllten Edelstahlkapseln innerhalb eines Rohr-ofens.....	37
3.6	Konstruierte Stempelvorrichtung zum vakuumdichten Abtrennen der Edel-	

	stahlkapseln von der Verbindungslanze.....	37
3.7	Schematische Darstellung der HIP-Prozessvorbereitungen, Teil 2 a),b) „Flachdrücken“ des Kapselansaugrohres an hydraulischer Presse; c), d) vakuumdichtes Abtrennen der Edelstahlkapsel.....	38
3.8	a) REM-Aufnahme eines Ausschnitts der verschweissten Abdrückstelle am Kapselansaugrohr; b) Stabilisierung der verschweissten Abdrückstelle durch eine Elektronenstrahlschweisnaht.....	38
3.9	Prinzipielle Druck- und Temperaturführung bei den gefahrenen HIP Zyklen.....	39
3.10	Prinzip des durchgeführten Flachlängswalzens.....	40
3.11	Schematische Darstellung der durch das Flachlängswalzen induzierten Formänderung des gepressten ferritischen ODS-Stahls.....	41
3.12	Schematische Darstellung der Positionen von Längs- und Querschliffen a) zylindrisches Segement aus HIP-Kapsel, b) Herausgetrenntes Segment c) Kennzeichnung von Längs- und Querschliffposition, d) Längs- und Quer- schliffposition im gewalzten Material.....	44
3.13	Schematische Darstellung der TEM-Probenpräparationsschritte a) zylindrisches Segement aus HIP-Kapsel, b) Dünnung des Segments mittels Schleiffen, c) Heraustanzen der TEM-Proben aus de Seg-ement, d) Schnitt- darstellung der TEM-Probe, e) Schnittdarstellung der Probe nach elektro- chemischem Dünnen, f) TEM-Probensegment beim polieren mit Ar ⁺ - Ionen.....	46
3.14	Schematische Darstellung der a) HAADF, ADF bzw. Hellfelddetektoranord- nung im STEM, b) Ablenkung des Elektronenstrahls in einem magnetischen Prisma zur Erzeugung eines elementspezifischen Energieverlustspektrums im Rahmen von EELS-Untersuchungen.....	48
3.15	Schematische Darstellung einer angeschliffenen Mahlkugel und Bereich der vorgenommenen Auger-Analysen.....	52
4.1	Morphologie der verwendeten Ausgangspulver a) 13Cr-1W, b) Y ₂ O ₃ , c) TiH ₂	60
4.2	a)-l) Morphologie der mechanisch legierten Pulver 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ , und 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ in Abhängigkeit der Mahlparameter (vgl. Tabelle 2-1): a) No.1, b) No.2, c) No.3, d) No.4, e) No. 5), f) No.6, g) No. 7, h) No.8, i) No.9, j). No.10, k) No.11, l) No.12, l).....	62
4.3	Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser d ₅₀ des Ausgangspulvers 13Cr- 1W und der gemahlene Pulver 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Herstellungsparameter beim mechanischen Legieren t _m , n _m , K/P und Prozessgas ermittelt Siebanalysen.....	63
4.4	Vergleich der Intensitätsverteilungen aus röntgendiffraktometrischen Mes- sungen mit Pulvern der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ im Ausgangs- und mechanisch legierten Zustand (n _m :1200 min ⁻¹ / 800min ⁻¹) in Abhängig-	

	keit der Mahldauer und des elementspezifischen Beugungs-winkels 2θ	65
4.5	Abschätzungen der mittleren Korngröße in den Pulverpartikeln der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Mahldauer t_m	67
4.6	a),b) TEM-Hellfeldaufnahmen eines mechanisch legierten Pulverpartikels des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ ($t_m=10h$; $n_m=1200\text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$ K/P=10:1).....	68
4.7	a),b) Schematische Darstellung des Pulverabflachens und der kontinuierlichen Kaltverschweißungsvorgänge mit nachfolgender Schichtstruktur infolge der Pulver-Mahlkugelumstöße beim mechanischen Legieren.....	68
4.8	a) HAADF-Aufnahme eines mechanisch legierten Pulverpartikels der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ ($t_m=10h$; $n_m=1200\text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$, K/P=10:1), b) Yttrium mapping, c) Titan mapping, d) Eisen mapping, e)Chrom mapping.....	70
4.9	HAADF-Aufnahme eines mechanisch legierten Pulverpartikels der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ ($t_m=10h$; $n_m=1200\text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$, K/P=10:1), b) Eisen mapping, c) Chrom mapping.....	70
4.10	a) REM-Aufnahmen einer Mahlkuugel aus 100Cr 6 im Ausgangszustand b) REM- Aufnahmen einer Mahlkuugel aus 100Cr6 nach dem mechanischen Legieren ($t_m=14h$; $n_m=1600\text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$, K/P=10:1)	72
4.11	Randbereich der angeschliffenen Mahlkuugel im a) Ausgangszustand, b) nach dem mechanischen Legieren ($t_m=14h$; $n_m=1600\text{ min}^{-1} / 800\text{min}^{-1}$, K/P=10:1)	72
4.12	a)-d) Auger Spektren der angeschliffenen Mahlkuugeln aus 100Cr6 an ausgewählten Positionspunkten (vgl. Abb.3.8) mit den zugehörigen Elementgehalten.....	74
4.13	Vergleich der Element-Anteile in ungemahlenem 13Cr-1W Ausgangspulver und mechanisch legiertem 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ Pulver bei zunehmender Mahldauer t_m und jeweils konstanter Drehzahl $n_m = 500\text{min}^{-1}/300\text{min}^{-1}$ (Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik).....	76
4.14	Vergleich der Element-Anteile in ungemahlenem 13Cr-1W Ausgangspulver und mechanisch legiertem 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ Pulver bei zunehmender Mahldauer t_m , jeweils konstanter Drehzahl $n_m = 1200\text{ min}^{-1}/ 800\text{min}^{-1}$ und variablem Prozessgas (Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik)	77
4.15	a) Attritorotor im Ausgangszustand, b) Rotorflügelende im Ausgangszustand, c) Rotorflügelende nach ca. 10-15 Mahldurchgängen.....	77
4.16	Vergleich der massenspektrometrischen Analysen der entweichenden Gas-mengen bei mechanisch legiertem Pulver des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ (Mahlparameter: $t_m=21h$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$, Argonatmosphäre) in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der Versuchstemperatur.....	79
4.17	Vergleich der massenspektrometrischen Analysen der entweichenden	

	Gasmengen bei mechanisch legiertem Pulver des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ (Mahlparameter: $t_m=21h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$, Wasserstoffatmosphäre) in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der Versuchstemperatur.....	79
4.18	a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W; Mahlparameter: ungemahlen ; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$	82
4.19	a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=4h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$	83
4.20	a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=10h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$	84
4.21	a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=21h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$	85
4.22	a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=49h$, $n_m=500min^{-1}/300min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$	85
4.23	a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=21h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1050^{\circ}C$	86
4.24	a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Längsschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=21h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$; Walz-Parameter: $T_{Walz}=800^{\circ}C$, $\varphi=0,5$	87
4.25	a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten Querschliffs bzw. b) TEM-Hellfeldaufnahme des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=21h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$; Walz-Parameter: $T_{Walz}=800^{\circ}C$, $\varphi=-0,5$	87
4.26	HV 30 Kennwerte der Materialien 13Cr-1W und 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ in Abhängigkeit der Herstellungsparameter.....	88
4.27	Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=10h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^{\circ}C$; a) Ausgangszustand (nach HIP-Zyklus), b) $t_{GLÜH}=30min$, $T_{GLÜH}=1050^{\circ}C$; c) $t_{GLÜH}=1h$, $T_{GLÜH}=1050^{\circ}C$, d) $t_{GLÜH}=2h$, $T_{GLÜH}=1050^{\circ}C$, e) $t_{GLÜH}=3h$, $T_{GLÜH}=1050^{\circ}C$, f) $t_{GLÜH}=4h$,	

	$T_{\text{GLÜH}}=1050^{\circ}\text{C}$	89
4.28	Mikrohärtemessungen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Glühdauer und Korngröße.....	90
4.29	a)-f) TEM-Hellfeldaufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ -Mahlparameter: $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$; Alterungsparameter a), b) $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=850^{\circ}\text{C}$; c), d) $t_{\text{Alterung}}=3000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=850^{\circ}\text{C}$; e), f) $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=950^{\circ}\text{C}$	91
4.30	a)-d) HAADF-Aufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$	94
4.31	Element mapping der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ Mahlparameter: $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$; a) Yttrium, b) Titan, c) Sauerstoff, d) Eisen, e) Chrom, f) Argon.....	95
4.32	Element mapping der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ Mahlparameter: $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$; b) Eisen, c) Chrom, d) Yttrium, e) Titan, f) Sauerstoff, g) Argon.....	97
4.33	a) HAADF-Aufnahme der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ Mahlparameter: $t_m=10\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$, b) Erfassung der ODS-Partikel aus Ausschnitt in a), c) Häufigkeitsverteilung der ODS-Teilchen entsprechend der detektierten Größenklassen.....	98
4.34	HAADF-Aufnahmen des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1050^{\circ}\text{C}$	99
4.35	HAADF-Aufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$; Walz-Parameter: $T_{\text{WALZ}}=800^{\circ}\text{C}$	100
4.36	a), b) HAADF-Aufnahmen des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=10$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$, Alterungsparameter: $t_{\text{GLÜH}}=3000\text{h}$, $T_{\text{GLÜH}}=850^{\circ}\text{C}$	101
4.37	a), b) HAADF-Aufnahmen des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=10$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$, Alterungsparameter: $t_{\text{GLÜH}}=1000\text{h}$, $T_{\text{GLÜH}}=950^{\circ}\text{C}$	101
4.38	HAADF-Aufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ und zugehörige K_{α} -Intensitätsprofile der Linienscan-EDX-Analysen in Abhängigkeit der Linienscandistanz x für a) Ausgangszustand nach HIP-Zyklus), b) nach Alterungsbehandlung $t_{\text{Alterung}}=3000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=850^{\circ}\text{C}$, c) nach Alterungsbehandlung $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=950^{\circ}\text{C}$	103

4.39	HAADF-Aufnahme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0, im Ausgangszustand (nach HIP-Zyklus) und zugehörige EELS-Intensitätsprofile in Abhängigkeit der Linienscandistanz x.....	106
4.40	HAADF-Aufnahme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ nach Alterungsbehandlung $t_{\text{Alterung}}=3000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=850^{\circ}\text{C}$ und zugehörige EELS-Intensitätsprofile in Abhängigkeit der Linienscandistanz x.....	107
4.41	HAADF-Aufnahme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ nach Alterungsbehandlung $t_{\text{Alterung}}=1000\text{h}$, $T_{\text{Alterung}}=950^{\circ}\text{C}$ und zugehörige EELS-Intensitätsprofile in Abhängigkeit der Linienscandistanz x.....	108
4.42	Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme des Ausgangsmaterials 13Cr-1W, in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern.....	110
4.43	Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ im kompaktierten Zustand in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern.....	111
4.44	Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ im kompaktierten Zustand in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern.....	112
4.45	Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ im gewalzten Zustand in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern.....	113
4.46	Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte R_m , $R_{p0,2}$ und A_g der ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ und des Ausgangsmaterials 13Cr-1W in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und von den Herstellungsparametern.....	115
4.47	Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten der kompaktierten Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ und des kompaktierten, ungemahlten Ausgangsmaterials 13Cr-1W in Abhängigkeit der Test Temperatur sowie der Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren.....	117
4.48	Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten des kompaktiert und gewalzten Materials 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ und des kompaktierten, ungemahlten Ausgangsmaterials 13Cr-1W in Abhängigkeit der Test Temperatur, der Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren.....	118
4.49	Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten der kompaktierten Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ und des kompaktierten, ungemahlten Ausgangsmaterials 13Cr-1W in Abhängigkeit der Test Temperatur und HIP-Temperatur.....	119
4.50	Vergleich der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren K_{Jc} der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Test Temperatur und der Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren.....	120
4.51	REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen der Dreipunktbiegeproben der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ , $T_{\text{Test}}=27^{\circ}\text{C}$: a), b) Ar-Mahlatmosphäre; c),d) H ₂ -Mahlatmosphäre.....	121

4.52	REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen der Drei Punkt Biege Proben der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ , T _{Test} =-25°C: a), b) Ar-Mahlatmosphäre; c),d) H ₂ -Mahlatmosphäre.....	122
4.53	REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen der Drei Punkt Biege Proben der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ , T _{Test} =-50°C: a), b) Ar-Mahlatmosphäre; c),d) H ₂ -Mahlatmosphäre.....	122
4.54	Schematische Darstellung der Initiierung eines Spaltbruchs.....	123
4.55	REM-Aufnahmen der Bruchoberflächen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ von Dreipunktbiegeproben nach Dreipunktbiegetests bei Raumtemperatur a) wasserstoffgemahlene Variante, b) argongemahlene Variante.....	124
4.56	Kriechkurven der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ bei jeweils konstanter Kriechspannung und Versuchstemperatur in Abhängigkeit von der Standzeit und von den Herstellungsparametern (Mahlatmosphäre).....	126
4.57	Vergleich der Zeitstandfestigkeiten der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Kriechtemperatur und der eingestellten Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren.....	127
4.58	Vergleich der minimalen Kriechraten der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Kriechtemperatur und der eingestellten Mahlatmosphäre beim mechanischen Legieren.....	128
4.59	Wöhlerdiagramm der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ : Dehnschwingbreite gegen Zyklenzahl für eine Temperatur von 550°C.....	130
4.60	Maximalsspannung der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ über Zyklenzahl in Abhängigkeit der eingestellten Temperatur.....	130
4.61	Hysteresekurven der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Gesamtdehnungsschwingbreite bei T _{Test} =550°C.....	131
4.62	Elastische und plastische Dehnungsanteile bzw. Gesamtdehnung der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ über die Zyklenzahl bei T _{Test} =550°C.....	132
5.1	a) Modifizierter Attritorotor nach einem Mahldurchgang mit b) Rotorflügelenden aus ODS-Eurofer.....	135
5.2	Vergleich der Element-Anteile in ungemahlenem 13Cr-1W Ausgangspulver Und mechanisch legiertem 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ Pulver bei zunehmender Mahldauer t _m , jeweils konstanter Drehzahl n _m = 1200 min ⁻¹ / 800min ⁻¹ und modifiziertem Attritorotor (Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik)	135
5.3	Schematische Darstellung der mikrostrukturellen Vorgänge bei der Erholung: a) Subzellen in Pulverpartikeln nach mechanischem Legieren, b) Einbau von Versetzungen in Korngrenzen, Auslöschung von Versetzungen im Korninneren, c) Bildung von Subkörnern, d) diskontinuierliche Subkornvergrößerung.....	137
5.4	Vergleich der einzelnen zusätzlichen Festigkeitsbeiträge aus der ODS-Teilchenhärtung der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit des	

	mittleren ODS-Teilchenabstands und des Barrierenkoeffizienten α	144
5.5	Zusätzlicher Festigkeitsbeitrag aus der Körngröße der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	144
5.6	Vergleich der abgeschätzten Festigkeitsbeiträge der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ aus den Verfestigungsmechanismen durch Teilchen $\Delta\sigma_T$ in Abhängigkeit des Barrierenkoeffizienten α , den Körnern $\Delta\sigma_K$ und den Restbeiträgen (Versetzungen, Mischkristallbildung) $\Delta\sigma_{Rest}$ mit den experimentell gemessenen Festigkeitswerten.....	146
5.7	Festigkeitsbeiträge durch Schneiden bzw. Umgehen der ODS-Teilchen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂	147
5.8	Vergleich der a) Zugfestigkeiten R_m und b) Totaldehnungen A_t der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ und verschiedener Referenzlegierungen in Abhängigkeit der Temperatur.....	149
5.9	a),b) Vergleich der Larsson Miller Parameter a) LP=30, b) LP=25 der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ und verschiedener Referenzlegierungen in Abhängigkeit der Bruchspannung.....	152
5.10	Kornstruktur mit a) geringer, b) hoher Streckung bzw. Textur.....	153
5.11	Vergleich der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren K_{Jc} der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ und einiger ausgewählter ferritischer ODS-Legierungen Abhängigkeit der Test Temperatur.....	155
5.12	Vergleich der Kerbschlagzähigkeiten Materials 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ und verschiedener Referenzlegierungen in Abhängigkeit der Temperatur....	155
5.13	Vergleich Maximalspannungen der Legierungen 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ und des RAFM-Stahls Eurofer 97 über Zyklenzahl in Abhängigkeit bei $T_{Test}=550^\circ C$	157
5.14	Bewertung der ODS-Legierung hinsichtlich der Gefügeeigenschaften und der Herstellung.....	158
5.15	Bewertung der ODS-Legierung hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften.....	159
A.1	Schematische Darstellung der Probenorientierung der Zug-, Ermüdungs-, Kerbschlag-, Kriech- und Dreipunktbiegeproben (LT-Orientierung) nach dem Warmumformen.....	190
A.2	a), b) Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W; Mahlparameter: ungemahlen; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^\circ C$	193
A.2	c),d) Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_m=21h$, $n_m=1200min^{-1}/800min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^\circ C$	193
A.3	a),b) Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W; Mahlparameter: ungemahlen; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$, $p_{HIP}=1000bar$,	

	$T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$	194
A.3	c), d) Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_{\text{m}}=21\text{h}$, $n_{\text{m}}=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$	194
A.4	a), b) Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W; Mahlparameter: ungemahlen; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}$	195
A.4	c), d) Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH ₂ -0,3Y ₂ O ₃ ; Mahlparameter: $t_{\text{m}}=21\text{h}$, $n_{\text{m}}=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$	195
A.5	HAADF-Aufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ Mahlparameter: $t_{\text{m}}=4\text{h}$, $n_{\text{m}}=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$, a) Nanometerkornbereich, b) Mikrometerkornbereich.....	196
A.6	HAADF-Aufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ Mahlparameter: $t_{\text{m}}=21\text{h}$, $n_{\text{m}}=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$, a) Nanometerkornbereich, b) Mikrometerkornbereich.....	196
A.7	HAADF-Aufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ Mahlparameter: $t_{\text{m}}=49\text{h}$, $n_{\text{m}}=500\text{min}^{-1}/300\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$, a) Nanometerkornbereich, b) Mikrometerkornbereich.....	197
A.8	Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Test-Temperatur und der Herstellungsparameter.....	197
A.9	Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Test-Temperatur und der Herstellungsparameter.....	198
A.10	Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ in Abhängigkeit der Test Temperatur und der Herstellungsparameter.....	198
A.11	a)-h) HAADF-Aufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ Mahlparameter: $t_{\text{m}}=21\text{h}$, $n_{\text{m}}=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$; Walz-Parameter: $T_{\text{WALZ}}=800^{\circ}\text{C}$	201

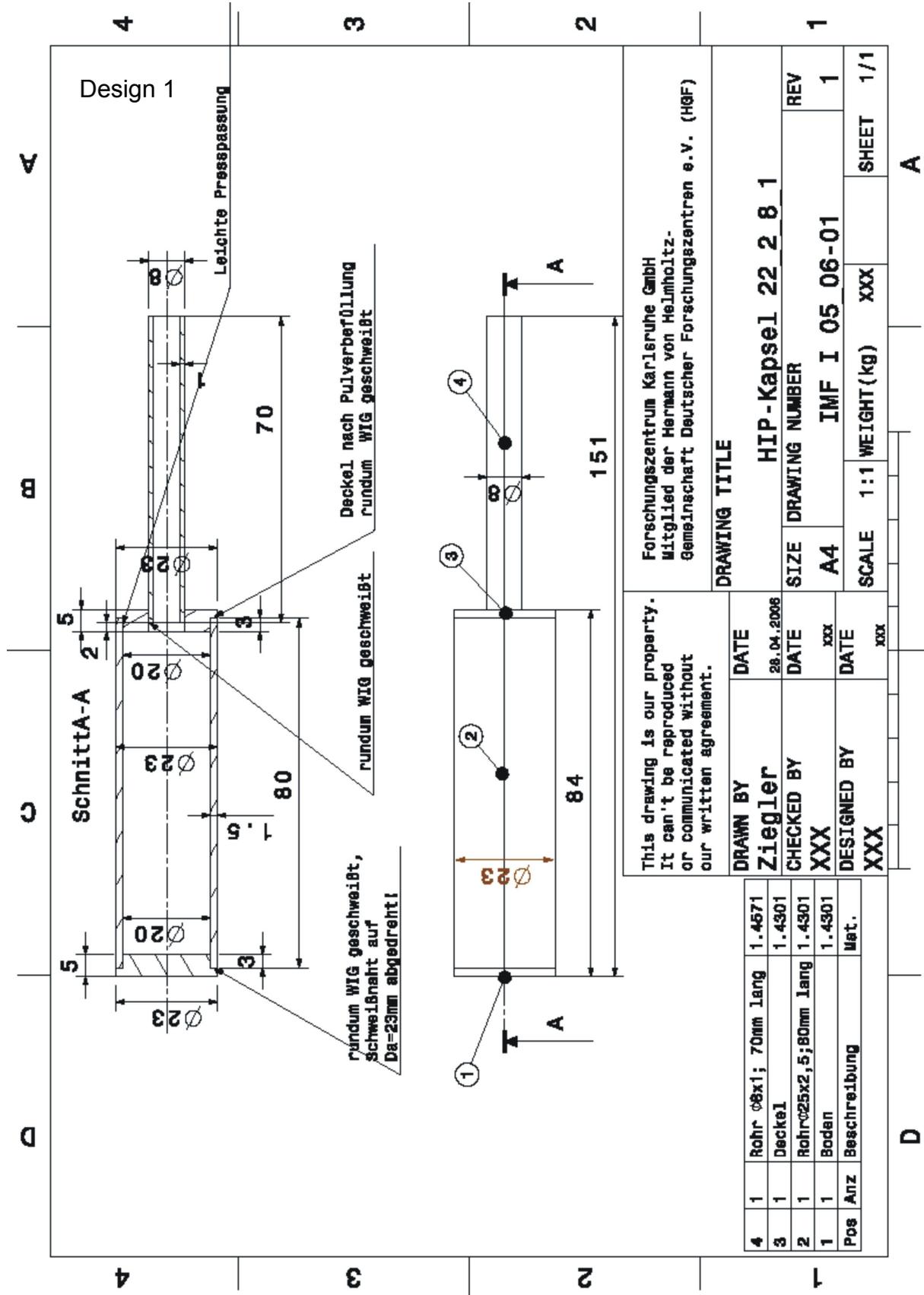
Tabellenverzeichnis

2.1	Komponenten der beiden Kühlaggregate HEMJ und HEMS.....	4
2.2	Hauptlegierungselemente der Charge 50806 des kommerziellen Stahls MANET II in Mass.%	9
2.3	Zusammensetzung einiger ausgewählter RAFM- Stähle in Mass.%.....	10

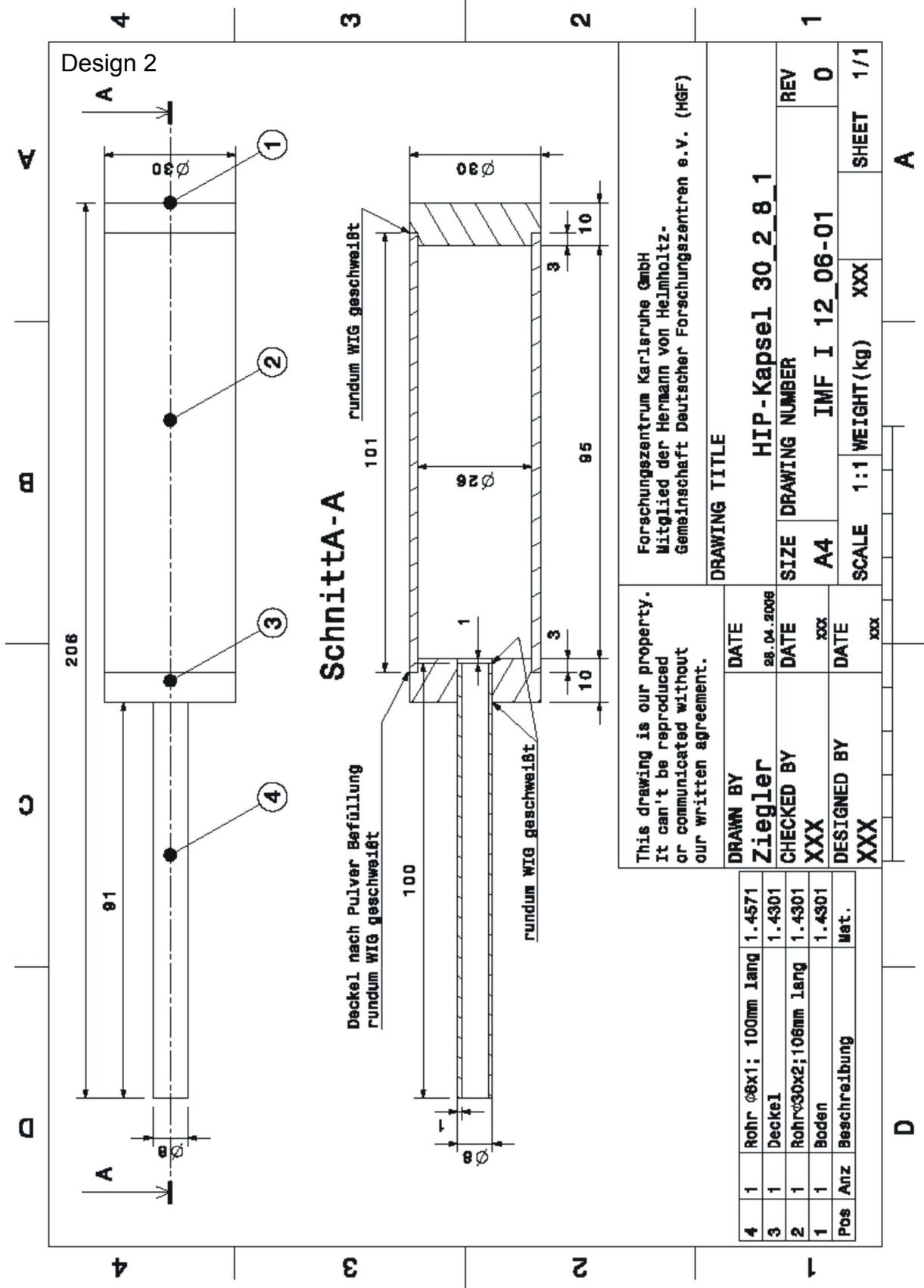
3.1	Komposition des ferritischen Stahlpulvers im Anlieferungszustand Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik).....	29
3.2	Einige charakteristische Kennwerte des FeCr13 Ausgangspulvers im Anlieferungszustand.....	29
3.3	Einige charakteristische Kennwerte der Pulverzusätze aus Y_2O_3 und TiH_2 im Anlieferungszustand.....	30
3.4	Parametersätze für das mechanische Legieren (vgl. Kap. 2.2.1).....	43
3.5	Parametersätze für das heiss isostatischen Pressen (vgl. Kap. 2.2.2)	43
3.6	Parametersatz für das Warmumformen (Flachlängswalzen) (vgl. Kap. 2.2.3).....	43
3.7	Parametersatz für die Wärmebehandlungen (vgl. Kap. 2.2.3).....	43
3.8	Parametersatz für die Alterungsbehandlungen (vgl. Kap. 2.2.3).....	43
3.9	Schleifprogramm für die Schliifproben der ferritischen ODS-Legierung.....	45
3.10	Politurprogramm für die Schliifproben der ferritischen ODS-Legierung.....	45
3.11	Parameter für elektrochemisches Ausdünnen der TEM-Proben mittels eines Tenuopl-5 Geräts).....	46
4.1	Zusammensetzung der Rototflügelenden des verwendeten Attritorrotors in Mass.-%, (Institut für Materialforschung I, Chemische Analytik); *: Hauptbe- standteil.....	78
4.2	Vergleich der K_α , K_β und L_{1-3} Peak-Intensitäten einiger Elemente.....	104
4.3	Vergleich der K und L_{2-3} „Rand-Intensitäten“ einiger Elemente im EELS- Hochenergieverlustspektrum.....	105
A.1	Vergleich der Partikeldurchmesser a) d_{10} bzw. b) d_{90} des Ausgangspulvers 13Cr-1W und der gemahlene Pulver 13Cr-1W-0,3 Y_2O_3 -0,3 TiH_2 in Abhän- gigkeit der Herstellungsparameter beim mechanischen Legieren t_m , n_m , K/P und Prozessgas ermittelt durch Siebanalyse.....	191
A.2	Mechanische Kennwerte der Legierung 13Cr-1W-0,3 Y_2O_3 -0,3 TiH_2 in Abhängigkeit der Test-Temperatur und der Herstellungsparameter (vgl. Abb. A.6).....	198
A.3	Mechanische Kennwerte der Legierung 13Cr-1W-0,3 Y_2O_3 -0,3 TiH_2 in Abhängigkeit der Test-Temperatur und der Herstellungsparameter (vgl. Abb. A.7).....	199
A.4	Mechanische Kennwerte der Legierung 13Cr-1W-0,3 Y_2O_3 -0,3 TiH_2 in Abhängigkeit der Test Temperatur und der Herstellungsparameter (vgl. Abb. A.7)	199
A.5	Kennwerte der ODS-Partikel in den Ausschnitten in A.8 a)-h) der Legierung 13Cr-1W-0,3 Y_2O_3 -0,3 TiH_2 im gewalzten Zustand.....	201

Anhang

A1 Abmessungen der verwendeten HIP-Kapseln



This drawing is our property. It can't be reproduced or communicated without our written agreement.		DRAWN BY Ziegler		DATE 28.04.2008	
CHECKED BY XXX		DESIGNED BY XXX		SCALE 1:1 WEIGHT(kg) XXX	
Pos Anz Beschreibung		DRAWING TITLE HIP-Kapsel 22 2 8 1		REV 1	
4	1	Rohr \varnothing 25; 70mm lang	1.4571	SHEET 1/1	
3	1	Deckel	1.4301	A	
2	1	Rohr \varnothing 25x2,5; 80mm lang	1.4301		
1	1	Boden	1.4301		
Pos Anz		Beschreibung	Mat.		



This drawing is our property. It can't be reproduced or communicated without our written agreement.		DRAWN BY Ziegler		DATE 28.04.2008	
CHECKED BY XXX		DATE xxx		DESIGNING NUMBER IMF I 12 06-01	
DESIGNED BY XXX		DATE xxx		SCALE 1:1	
WEIGHT (kg) XXX		SHEET 1/1		DRAWING TITLE HIP-Kapsel 30 2 8 1	
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH Mitglied der Hermann von Helmholtz- Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren e.v. (HGF)					

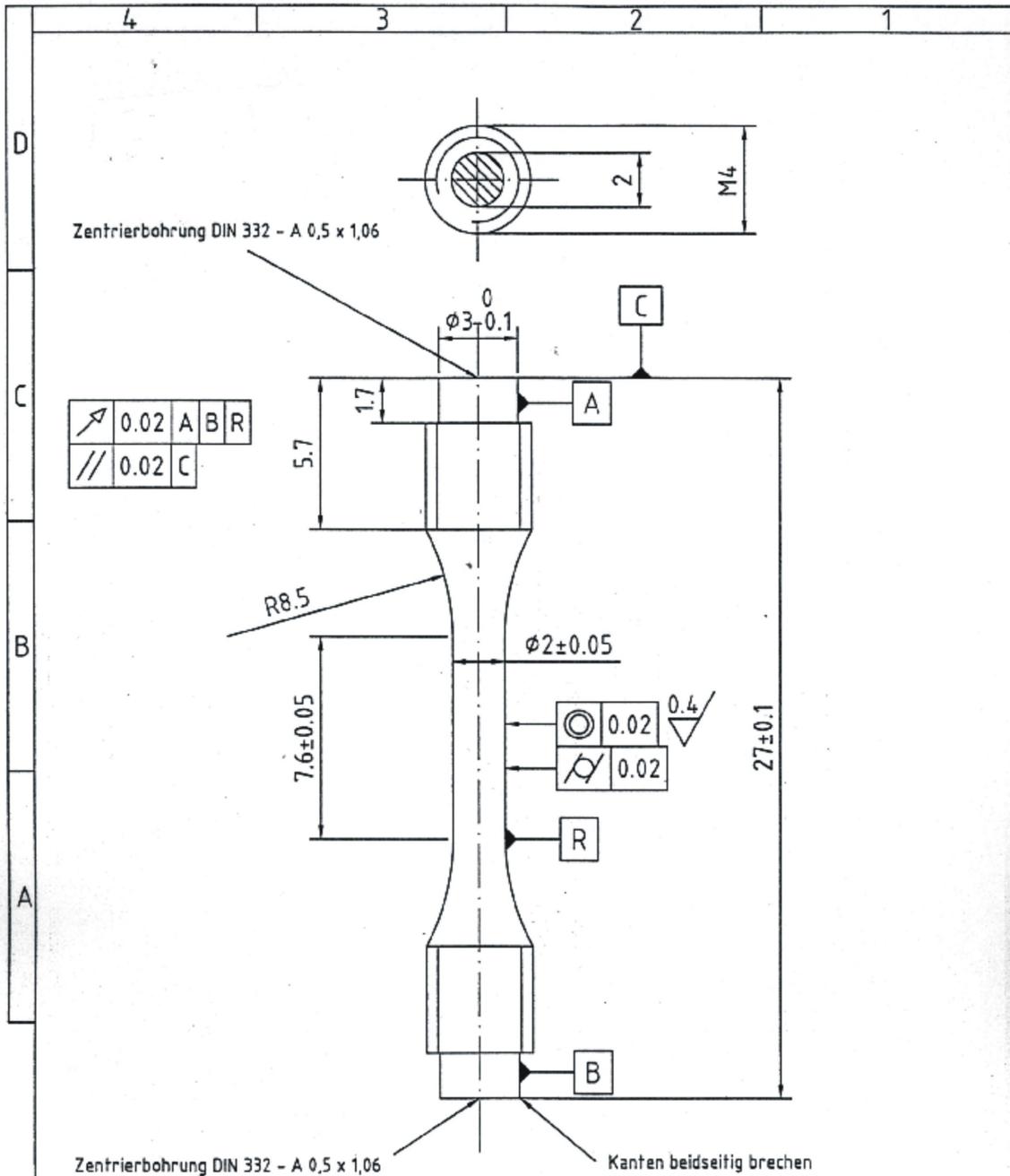
Pos	Anz	Beschreibung	Mat.
4	1	Rohr $\varnothing 8 \times 1$; 100mm lang	1.4571
3	1	Deckel	1.4301
2	1	Rohr $\varnothing 30 \times 2$; 106mm lang	1.4301
1	1	Boden	1.4301

A

D

A 2 Probengeometrien

Probe für Zug- bzw. Ermüdungsversuche



GeniusLT97-Datei: SSTT-LCF
 Diese Zeichnung wurde mit CAD erstellt. Änderungen dürfen nur mit CAD durchgeführt werden.

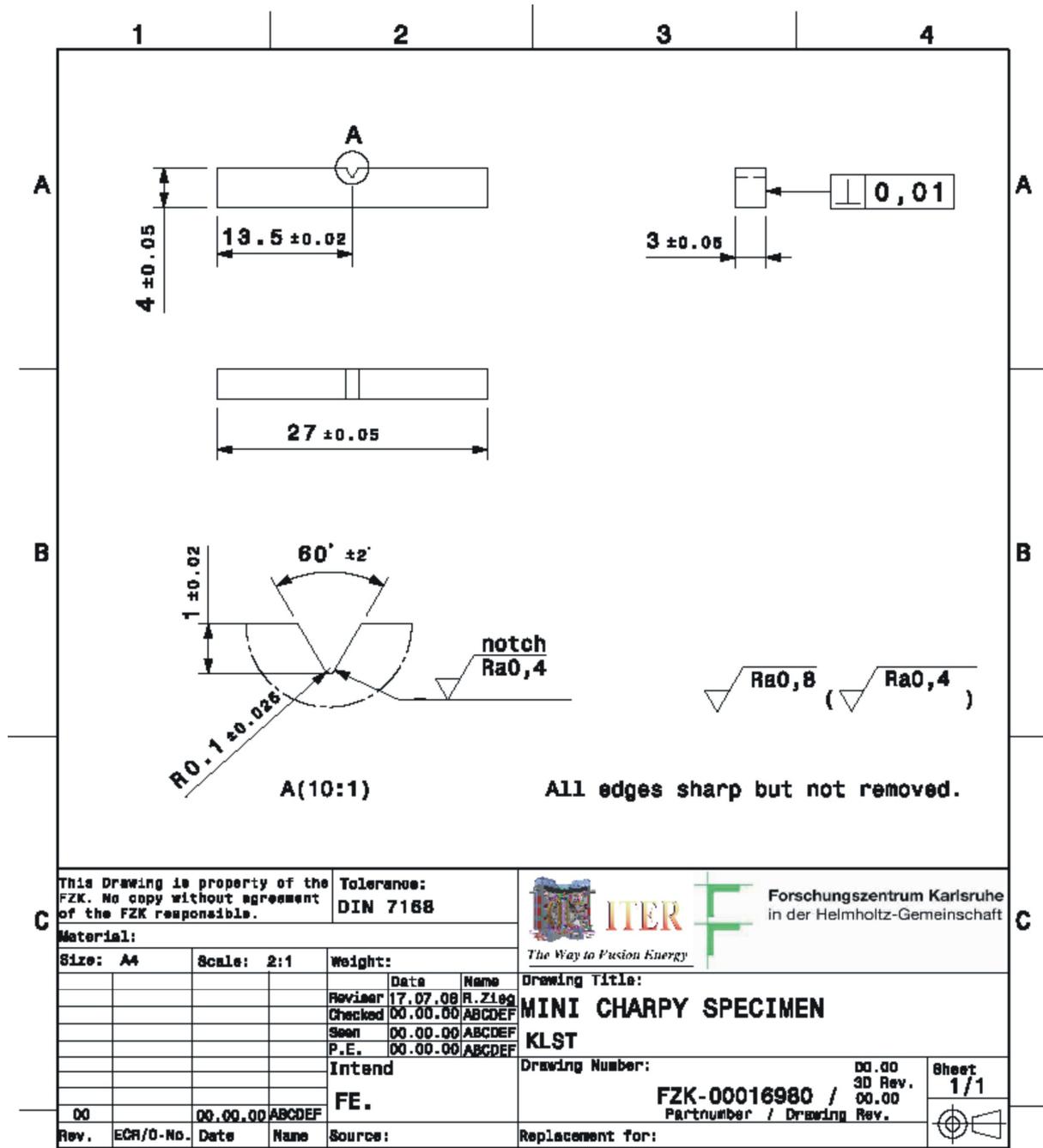
Zulässige Freimaßtoleranzen in mm							
0,5-3	3-6	6-30	30-120	120-400	400-1000	1000-2000	2000-6000
±0,05	±0,05	±0,1	±0,15	±0,2	±0,3	±0,5	-

Maßstab 5:1		Gewicht		Werkstoff		DIN 7168 - fein	
Zustand		Änderung		Datum		Name	
01		Toleranzen		20.03.06		RL	
Zustand		Änderung		Datum		Name	
01		Toleranzen		20.03.06		RL	

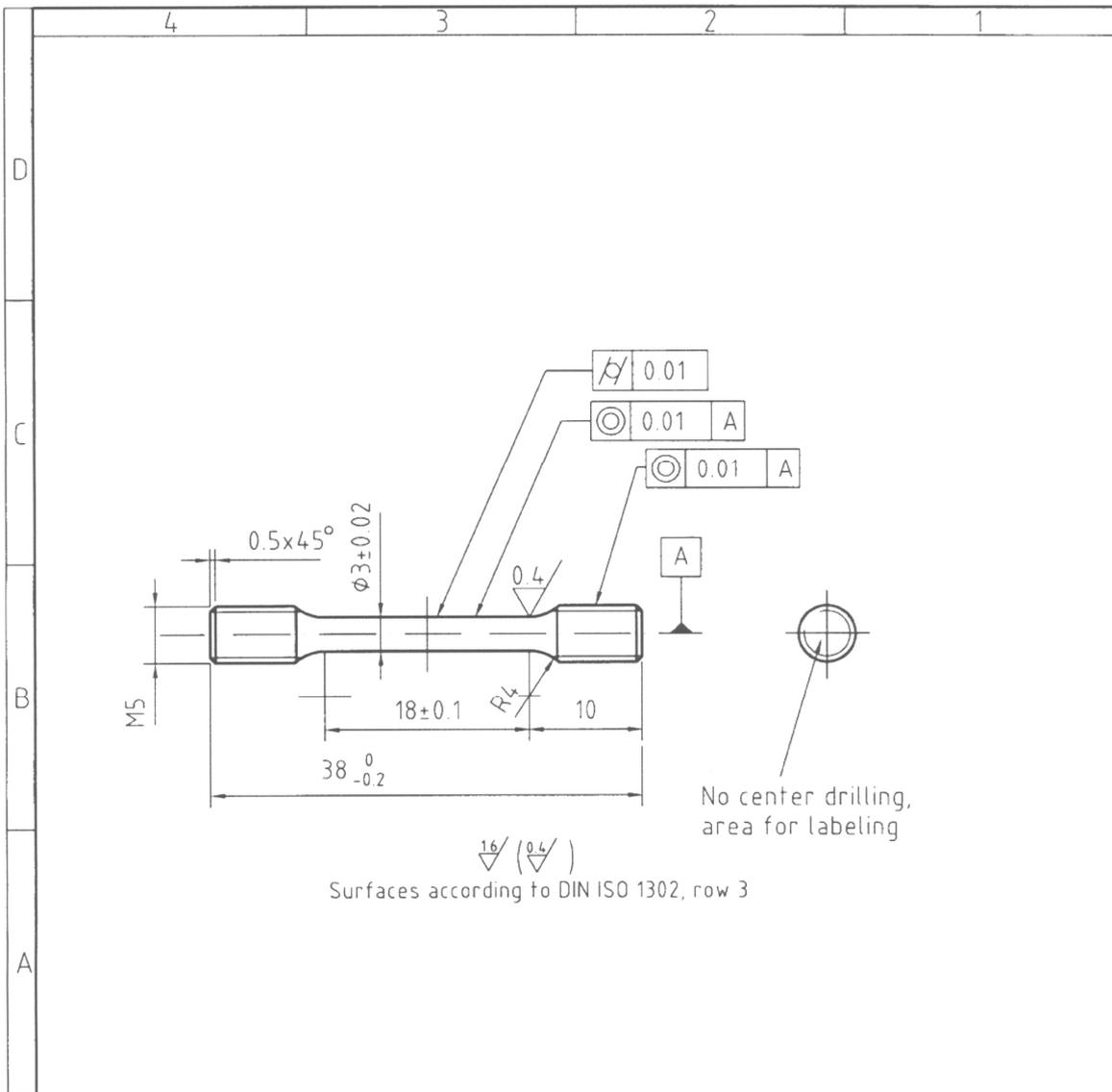
Benennung		Forschungszentrum Karlsruhe GmbH Institut für Materialforschung I	
Benennung		Mini-LCF-Probe	
Zeichnungs-Nr		MW-11-03-05	
Blatt		1	
Blatt		BL	

Ersatz für: IMF I -107		Ersetzt durch:	
------------------------	--	----------------	--

Probe für Kerbschlagversuche



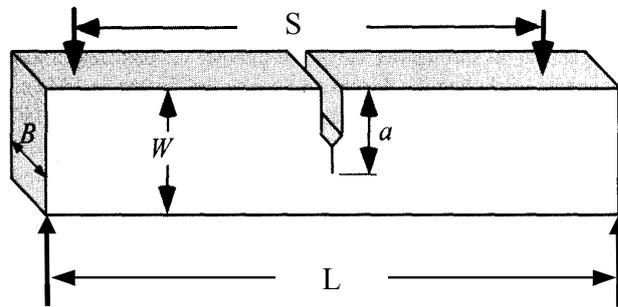
Probe für Kriechversuche



Surfaces according to DIN ISO 1302, row 3

Forschungszentrum Karlsruhe				Oberfläche		Maßstab 2:1	Position	Menge
				Werkstoff				
				Datum	Name	ZUGPROBE 5d		
				Bearb. 23.02.95	Dafferner			
				Gepr.				
				Norm				
						IMF 4821-95		Blatt
								Bl
Zust.	Änderung	Datum	Name	Dateiname	ZPROBES			

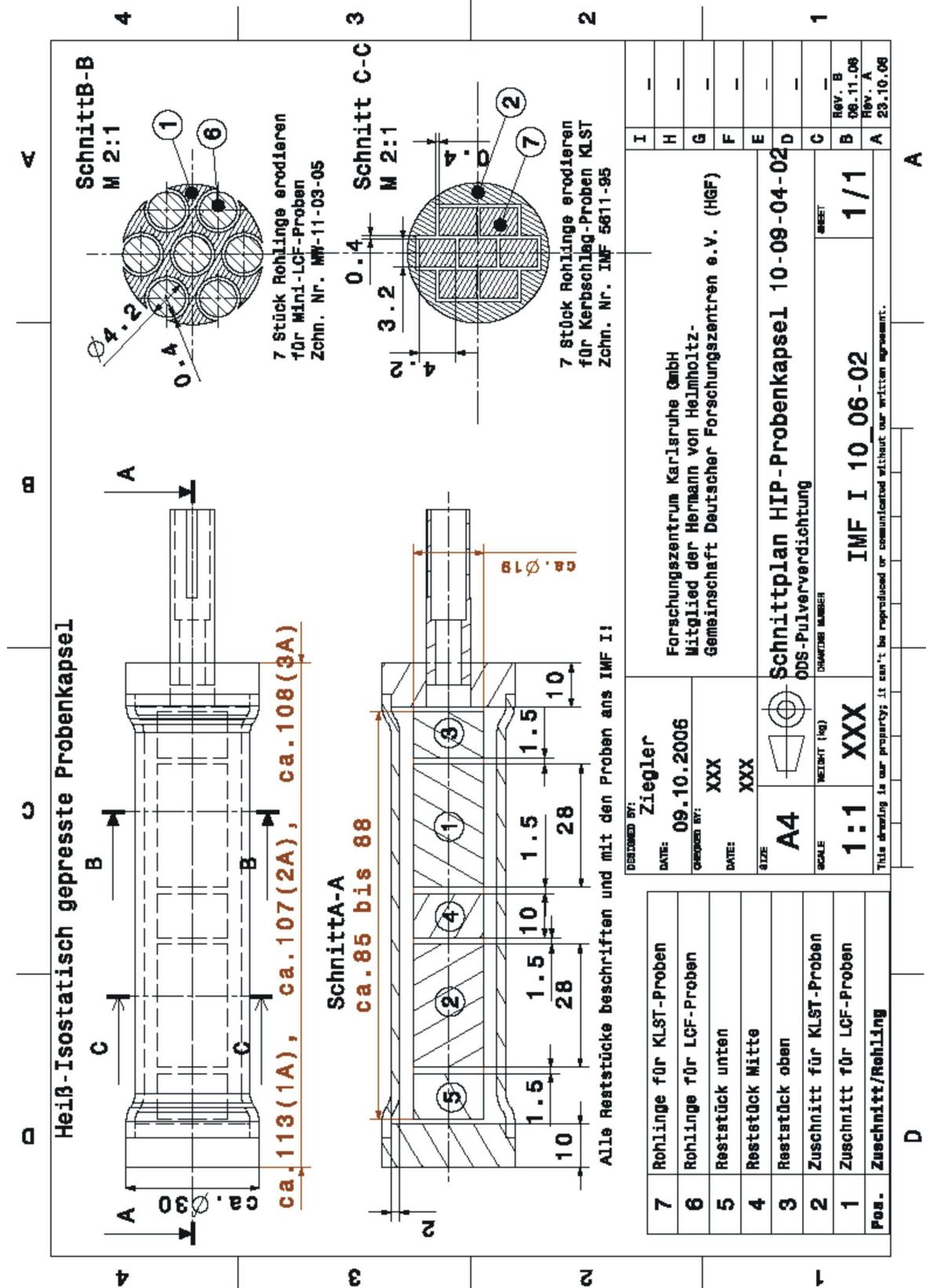
Probe für Dreipunktbiegeversuche (nach ASTM 399-90 [62,81])



Abmessungen	[mm]
B	20
W	30
L	180
a	20
S	130

A 3 Probenorientierung

Nach HIP-Zyklus



Nach Warmumformen (Flachlängswalzen)

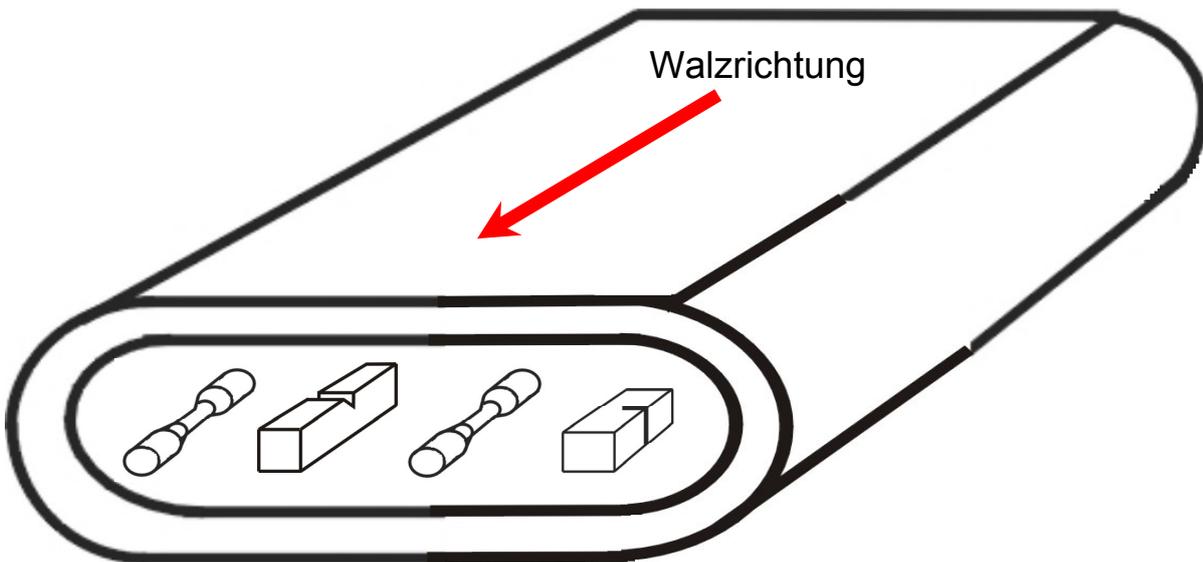


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der Probenorientierung der Zug-, Ermüdungs-, Kerbschlag-, Kriech- und Dreipunktbiegeproben (LT-Orientierung) nach dem Warmumformen [81]

A 4 Dimensionsloser Geometriefaktor nach ASTM E 1921-97 für die verwendeten Dreipunktbiegeproben zur Berechnung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{Jc} [70,90]

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{3 \cdot \sqrt{\frac{a_0}{W}} \cdot \frac{S}{W} \cdot \left(1,99 - \frac{a_0}{W} \cdot \left(1 - \frac{a_0}{W} \cdot \left\{2,15 - 3,93 \cdot \left(\frac{a_0}{W}\right) + 2,7 \cdot \left(\frac{a_0}{W}\right)\right\}\right)\right)}{2 \cdot \left(1 + 2 \cdot \frac{a_0}{W}\right) \cdot \left(1 - \frac{a_0}{W}\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{A 1.1})$$

mit: a_0 : Ermüdungsanrisslänge, W : Probenhöhe, S : Span (vgl. A 2)

A 5 d₁₀ und d₉₀ Kennwerte der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ nach dem mechanischen Legieren

a)

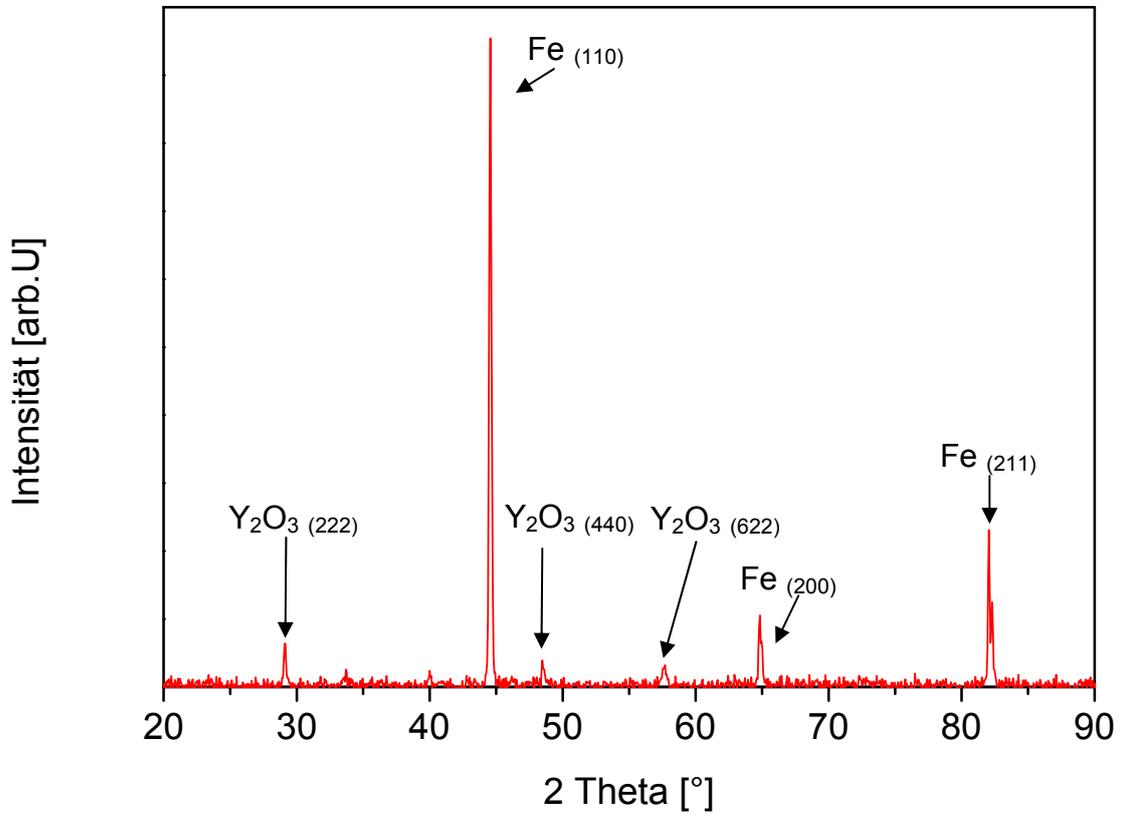
d ₁₀ [µm]	t _m [h]								
Pulver	4	7	10	14	21	28	35	42	49
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 500min ⁻¹ /300 min ⁻¹ // K:P 10:1)	32	-	-	-	-	-	37	36	34
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 1200min ⁻¹ /800 min ⁻¹ // K:P 10:1)	51	44	30	30	33	28	-	-	-
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 1600min ⁻¹ /800 min ⁻¹ // K:P 10:1)	-	-	-	24	-	-	-	-	-
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 1200min ⁻¹ /800 min ⁻¹ // K:P 5:1)	-	-	44	-	-	-	-	-	-
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 1200min ⁻¹ /800 min ⁻¹ // K:P 10:1 // H ₂ -Atmosphäre)	-	-	-	-	26	-	-	-	-

b)

d ₉₀ [µm]	t _m [h]								
Pulver	4	7	10	14	21	28	35	42	49
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 500min ⁻¹ /300 min ⁻¹ // K:P 10:1)	170	-	-	-	-	-	107	105	105
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 1200min ⁻¹ /800 min ⁻¹ // K:P 10:1)	<250	248	182	179	180	164	-	-	-
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 1600min ⁻¹ /800 min ⁻¹ // K:P 10:1)	-	-	-	156	-	-	-	-	-
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 1200min ⁻¹ /800 min ⁻¹ // K:P 5:1)	-	-	<250	-	-	-	-	-	-
13Cr-1W-0,3Y ₂ O ₃ -0,3TiH ₂ (n _m : 1200min ⁻¹ /800 min ⁻¹ // K:P 10:1 // H ₂ -Atmosphäre)	-	-	-	-	163	-	-	-	-

Tabelle A.1: Vergleich der Partikeldurchmesser a) d₁₀ bzw. b) d₉₀ des Ausgangspulvers 13Cr-1W und der gemahlene Pulver 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Herstellungsparameter beim mechanischen Legieren t_m, n_m, K/P und Prozessgas ermittelt durch Siebanalyse

A 6 Röntgendiffraktometrische Kontrollmessung des ungemahlene Pulvers 13Cr-10Y₂O₃-1W zur Detektion der Y₂O₃ Reflexionen



A 7 Einfluss der Position in HIP-Kapsel auf das Gefüge der Materialien 13Cr-1W und 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃

A) OBEN

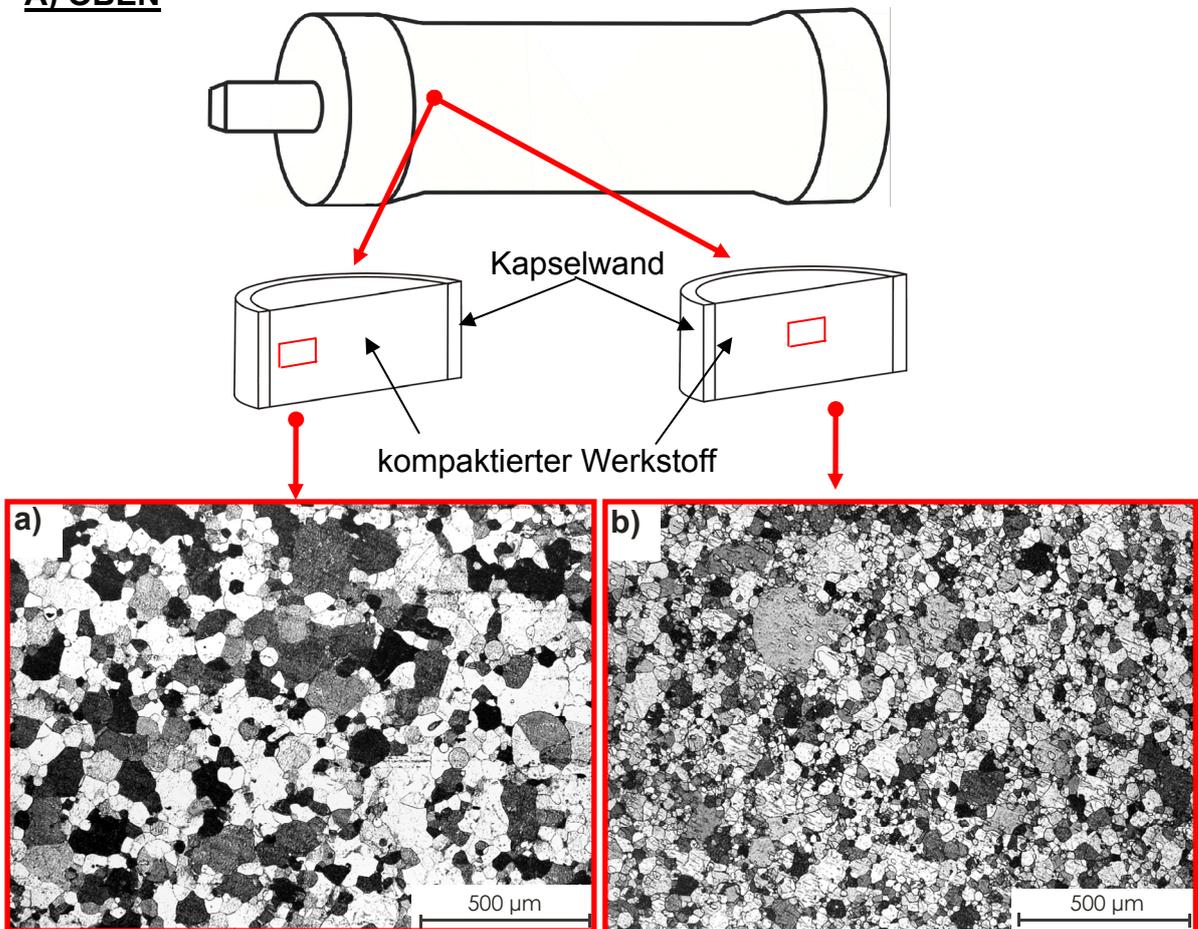


Abbildung A.2 a), b): Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W; Mahlparameter: ungemahlen; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

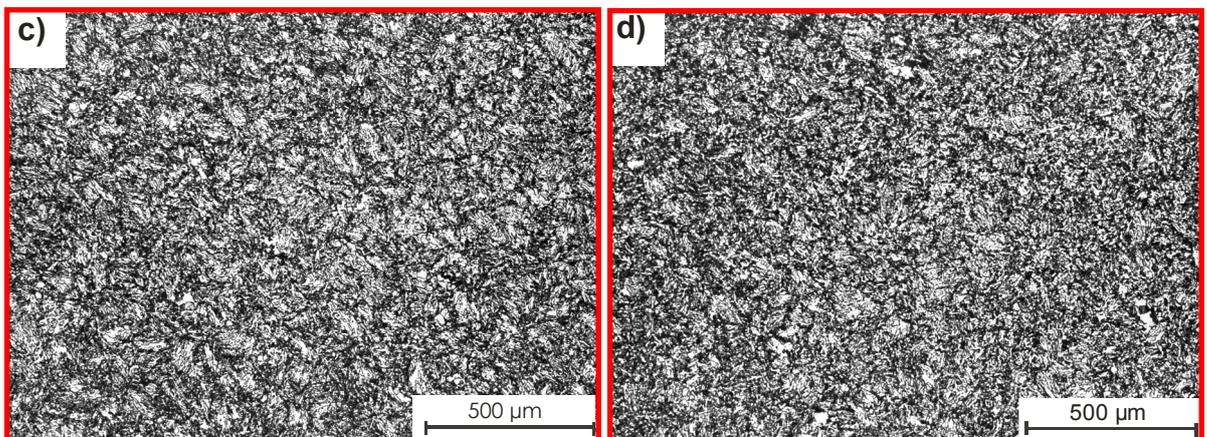


Abbildung A.2 c), d): Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃; Mahlparameter: $t_{\text{m}}=21\text{h}$, $n_{\text{m}}=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

B) MITTE

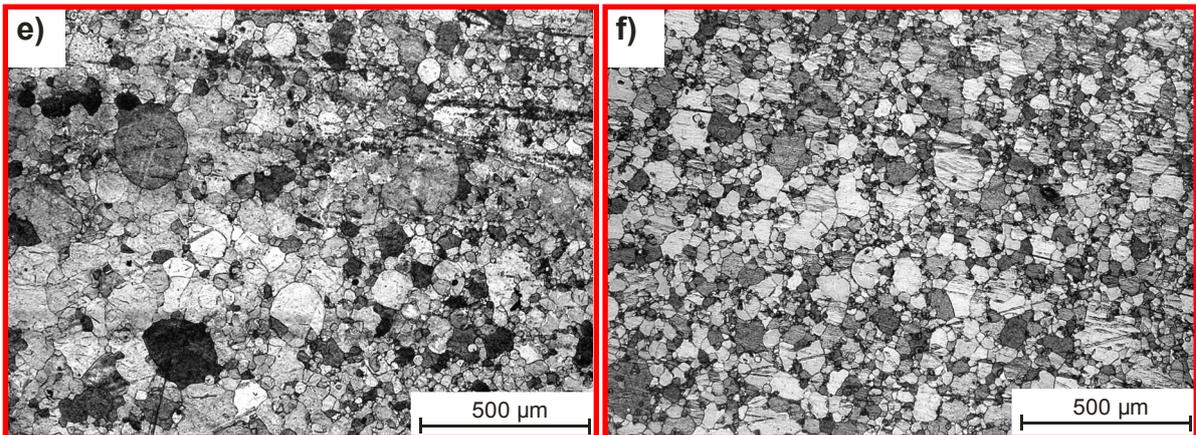
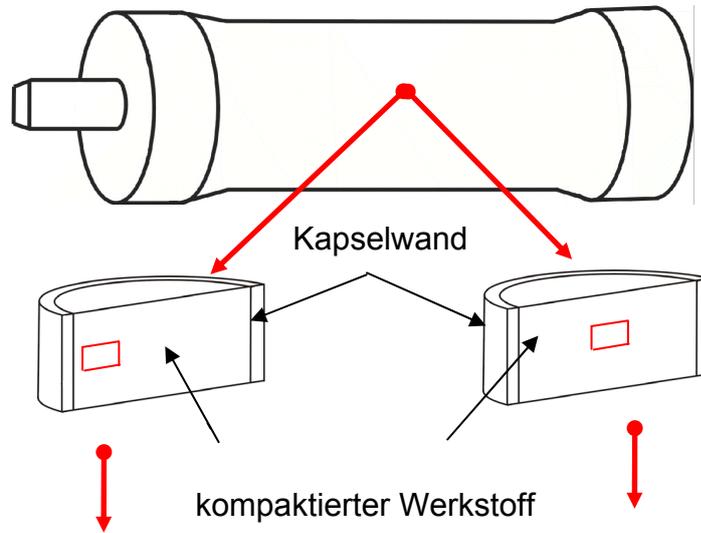


Abbildung A.3 a), b): Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W; Mahlparameter: ungemahlen; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

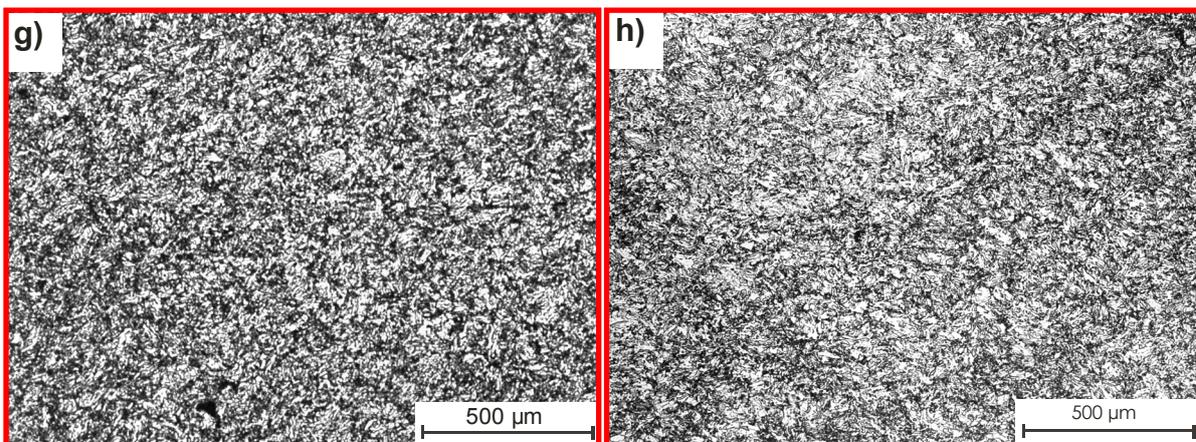


Abbildung A.3 c), d): Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃; Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$

C UNTEN

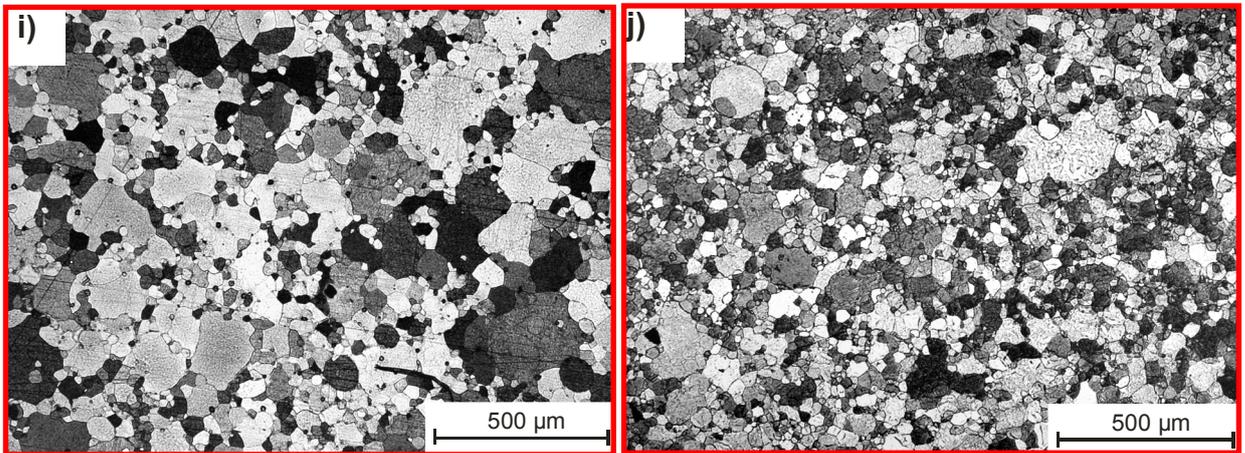
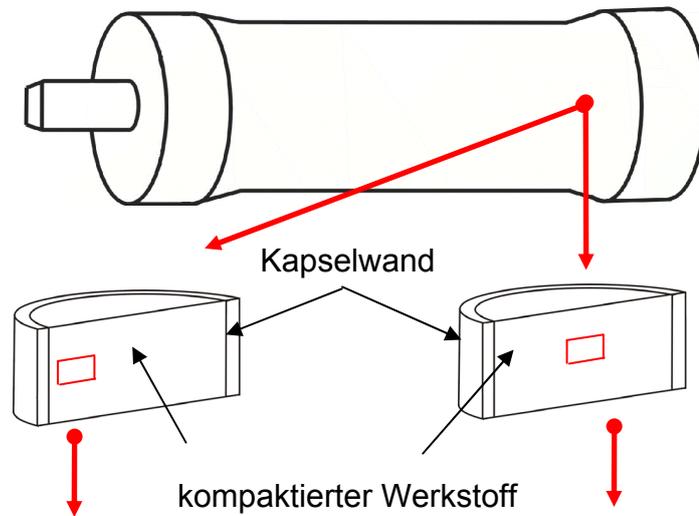


Abbildung A .4 a), b): Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W; Mahlparameter: ungemahlen; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$

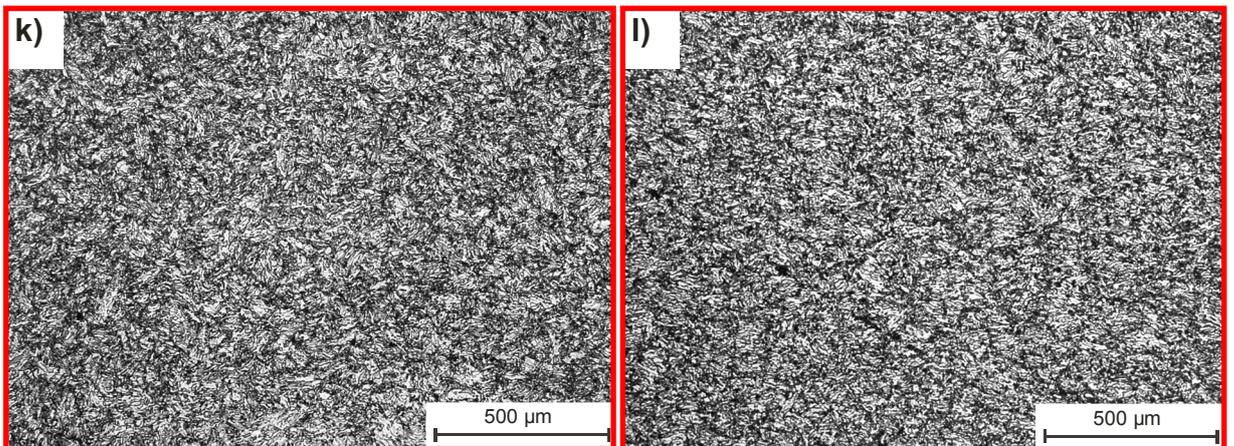


Abbildung A .4 c), d): Lichtmikroskopische Aufnahmen angeätzter Längsschliffe des Werkstoffs 13Cr-1W-0,3TiH₂-0,3Y₂O₃; Mahlparameter: $t_{\text{m}}=21\text{h}$, $n_{\text{m}}=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^{\circ}\text{C}$

A 8 HAADF-Aufnahmen des Materials $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$

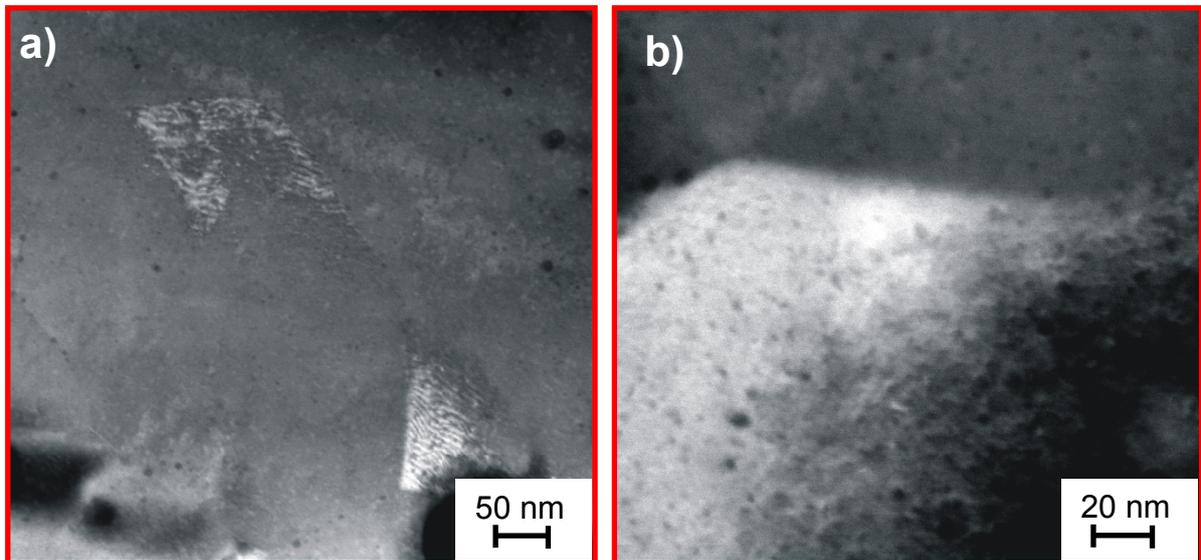


Abbildung A .5: HAADF-Aufnahmen der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$
 Mahlparameter: $t_m=4\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$,
 $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$, a) Nanometerkornbereich, b) Mikrometerkornbereich

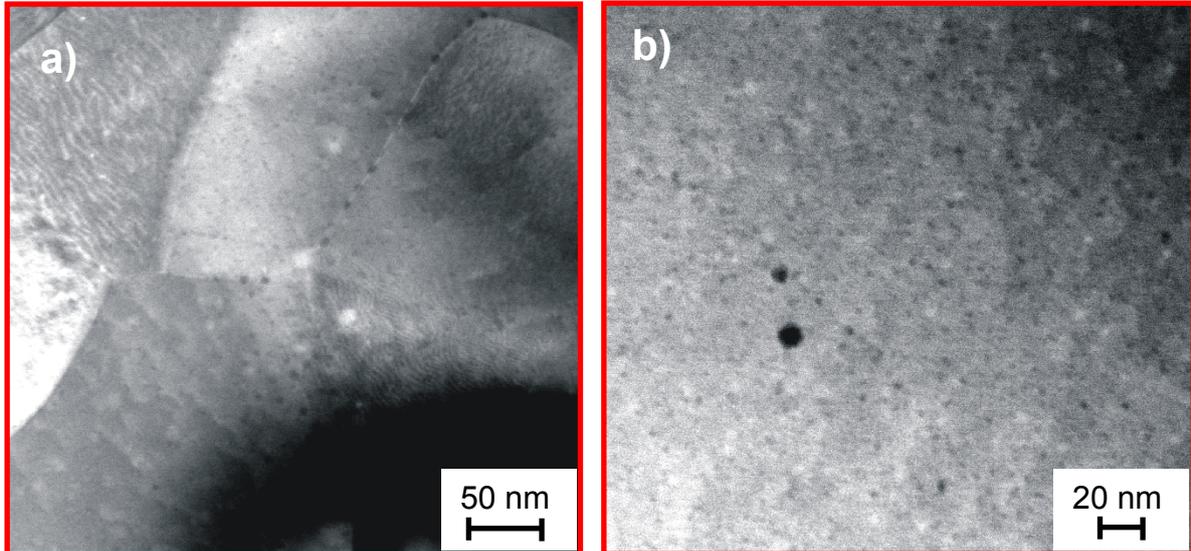


Abbildung A .6: HAADF-Aufnahmen der Legierung $13\text{Cr-1W-0,3Y}_2\text{O}_3\text{-0,3TiH}_2$
 Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$,
 $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$, a) Nanometerkornbereich, b) Mikrometerkornbereich

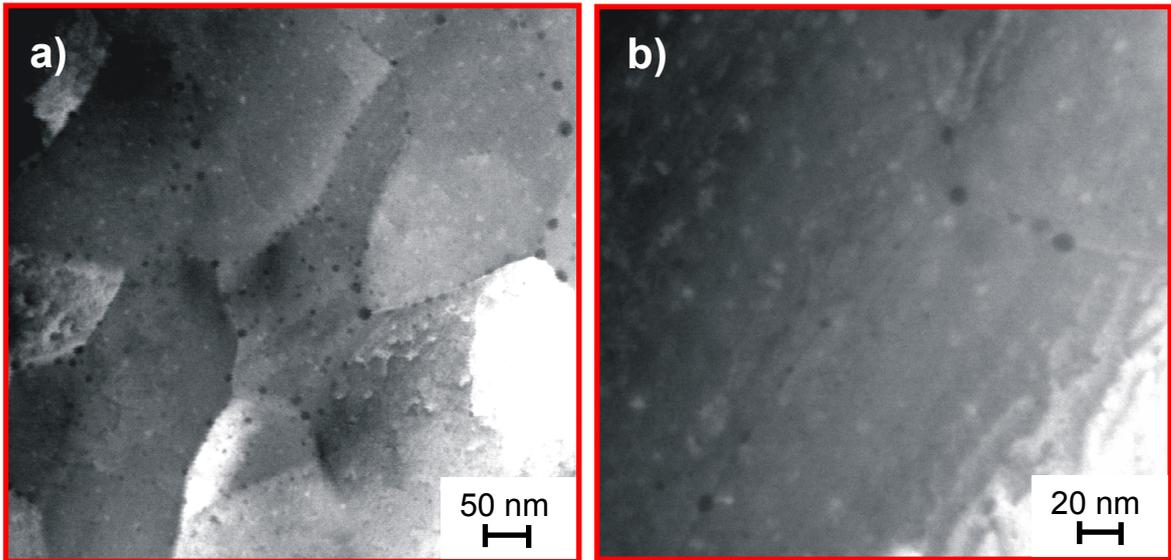


Abbildung A.7: HAADF-Aufnahmen der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂
 Mahlparameter: $t_m=49h$, $n_m=500min^{-1}/300min^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{HIP}=2h$,
 $p_{HIP}=1000bar$, $T_{HIP}=1150^\circ C$, a) Nanometerkornbereich, b) Mikrometerkornbereich

A 9 Zugspannungs-Totaldehnungskurven der Legierungen 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂

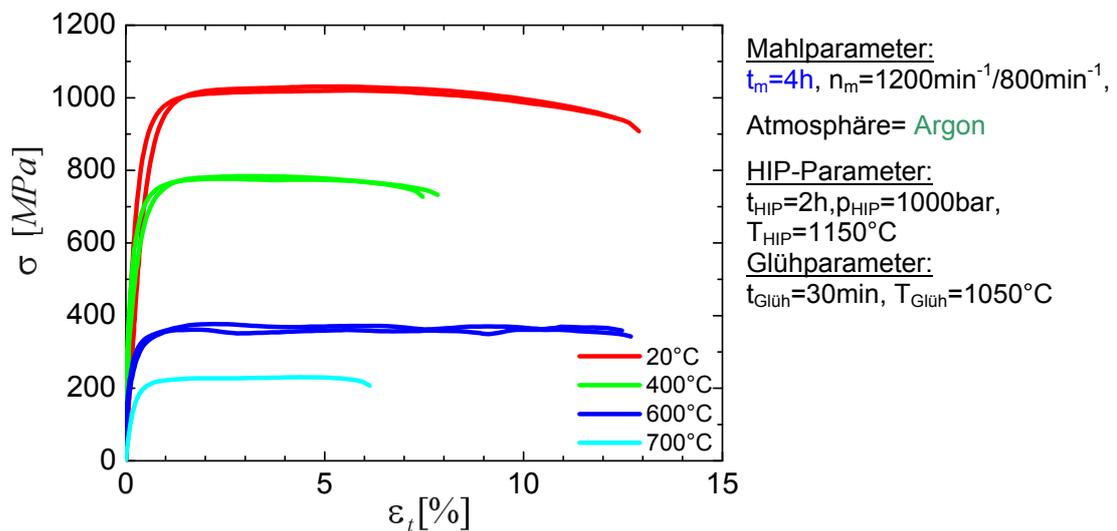


Abbildung A.8: Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Test-Temperatur und der Herstellungsparameter

ANHANG

Kennwerte (Durchschnitt aus zwei Versuchen)					
Temperaturen	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_g [%]	A_t [%]	E-Modul [GPa]
20	776	1026	5	13	196
400	685	780	3	8	225
600	314	369	2	13	171
700	198	230	4	6	77

Tabelle A.2: Mechanische Kennwerte der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Test-Temperatur und der Herstellungsparameter (vgl. Abb. A 6)

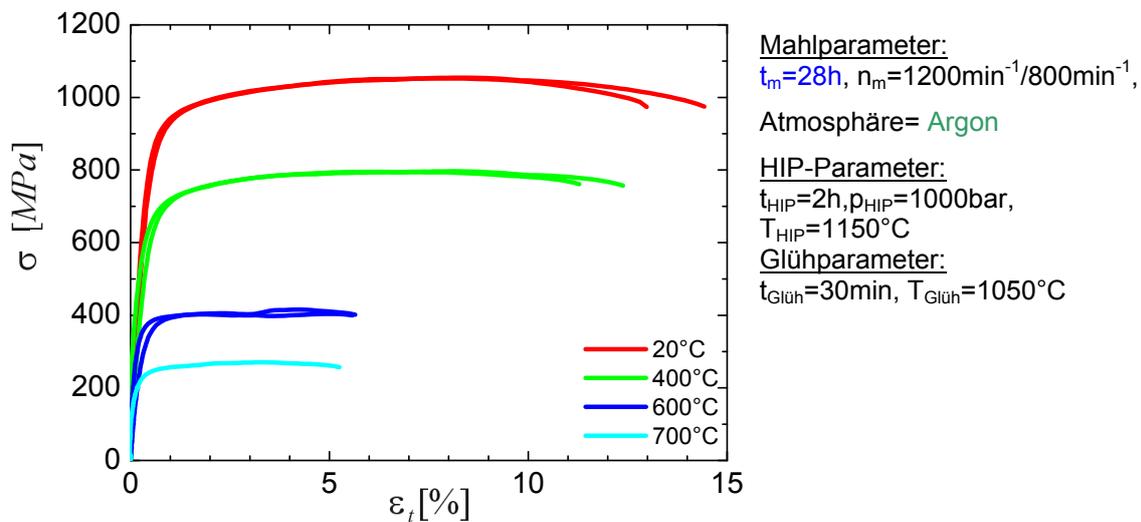


Abbildung A.9 : Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Test-Temperatur und der Herstellungsparameter

Kennwerte (Durchschnitt aus zwei Versuchen)					
Temperaturen	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_g [%]	A_t [%]	E-Modul [GPa]
20	850	1053	8	14	207
400	590	795	8	12	237
600	346	410	5	6	235
700	238	270	3	5	85

Tabelle A.3: Mechanische Kennwerte der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Test-Temperatur und der Herstellungsparameter (vgl. Abb. A 7)

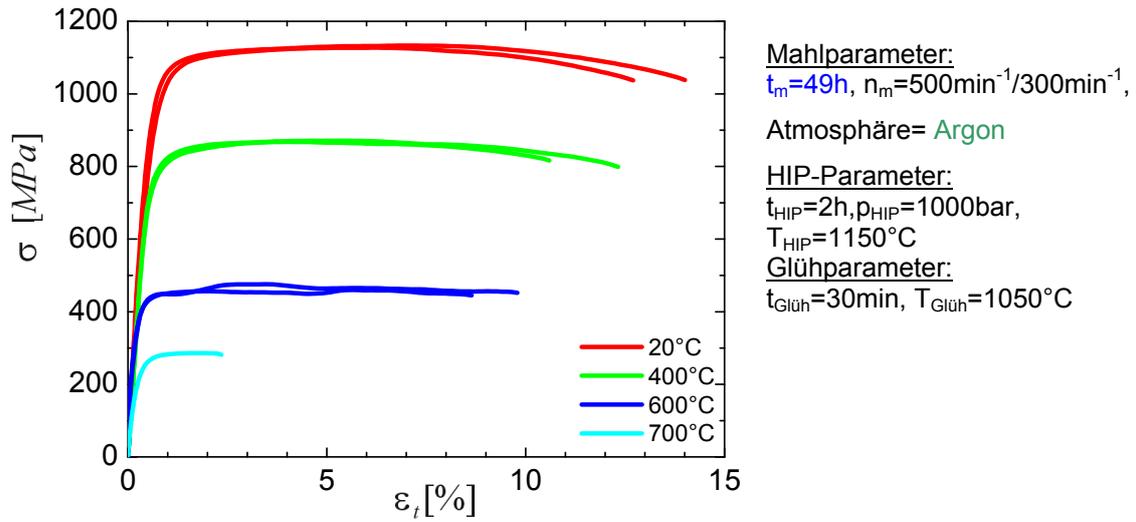
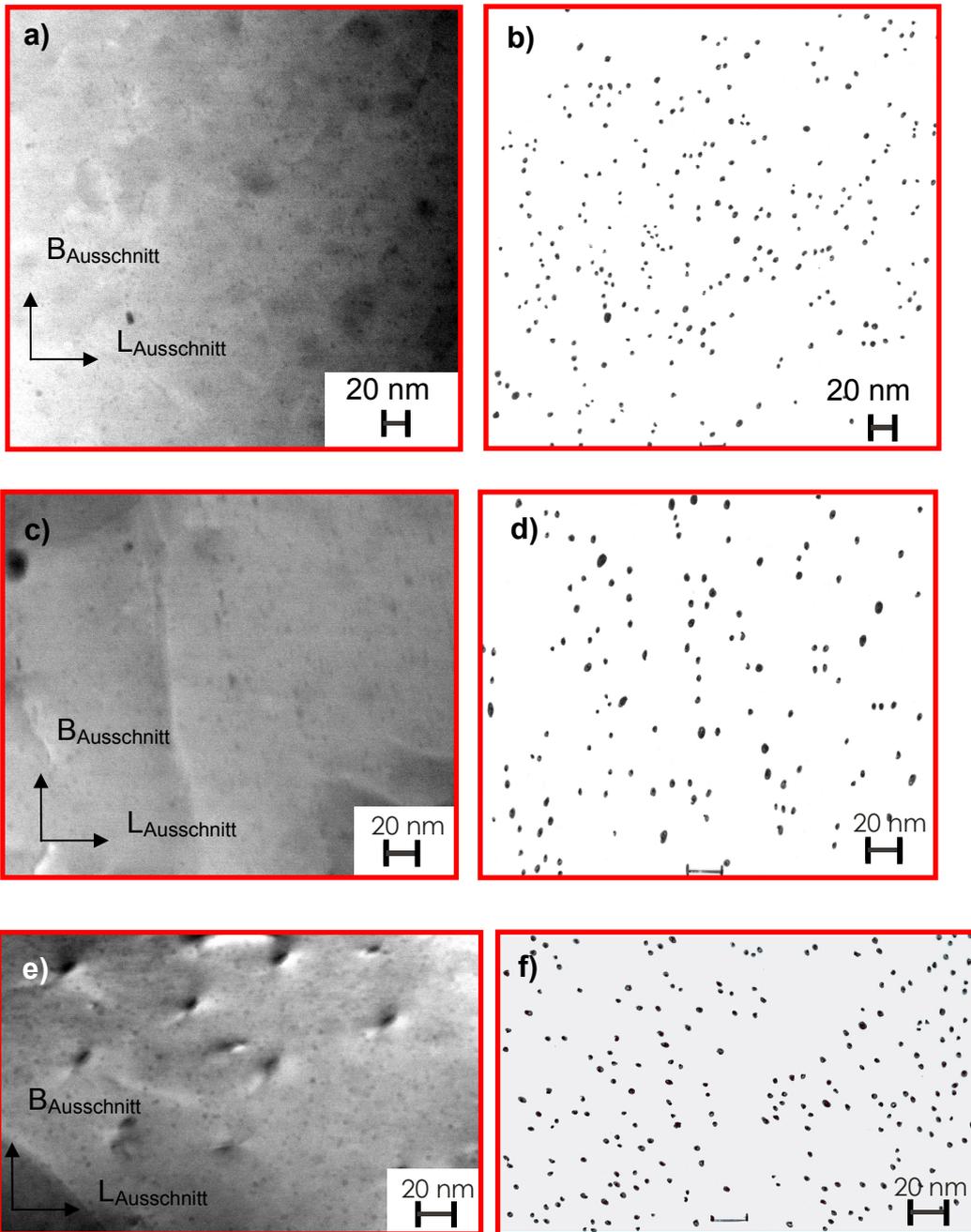


Abbildung A.10: Zugspannungs- Totaldehnungsdiagramme der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Test Temperatur und der Herstellungsparameter

Temperaturen	Kennwerte (Durchschnitt aus zwei Versuchen)				
	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A _g [%]	A _t [%]	E-Modul [GPa]
20	911	1130	7	13	208
400	158	869	5	12	158
600	409	468	5	9	253
700	253	286	1	2	104

Tabelle A.4: Mechanische Kennwerte der Legierung 13Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ in Abhängigkeit der Test Temperatur und der Herstellungsparameter (vgl. Abb. A.7)

A 10 HAADF Aufnahmen des Materials $13\text{Cr-1W-0,3TiH}_2\text{-0,3Y}_2\text{O}_3$ zur Abschätzung des mittleren ODS-Teilchendurchmessers d_{Ti} und des mittleren Volumenteils f_{Ti} und des mittleren Teilchenabstands λ_{Ti}



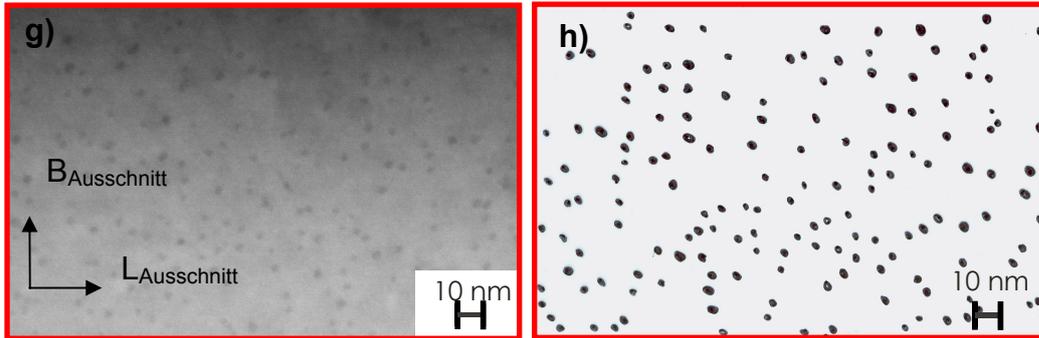


Abbildung A.11a)-h): HAADF-Aufnahmen der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ Mahlparameter: $t_m=21\text{h}$, $n_m=1200\text{min}^{-1}/800\text{min}^{-1}$; HIP-Parameter: $t_{\text{HIP}}=2\text{h}$, $p_{\text{HIP}}=1000\text{bar}$, $T_{\text{HIP}}=1150^\circ\text{C}$; Walz-Parameter: $T_{\text{Walz}}=800^\circ\text{C}$

Abbildung	$d_{\text{Ausschnitt}}$ [nm]	$f_{\text{Ausschnitt}}$	$\Delta_{\text{Ausschnitt}}$ [nm]
A.11 a),b)	4	1,14E-03	35
A.11 c),d)	3	1,37E-03	29
A.11 e),f)	3	1,07E-03	30
A.11 g),h)	3	1,68E-03	23
\emptyset	3	1,32E-03	29

Tabelle A.5: Kennwerte der ODS-Partikel in den Ausschnitten in A.8 a)-h) der Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-0,3\text{TiH}_2$ im gewalzten Zustand

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Charles Christopher Eiselt
Geburtsdatum/ -ort: 15.06.1979, Frankfurt am Main
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1985 – 1989 Grundsschule Linter
1989 – 1998 Allgemeines und altsprachliches Gymnasium
Tilemannschule Limburg a. d. Lahn

Zivildienst

1998 – 1999 Mobiler sozialer Hilfsdienst bei der Sozialstation
der Caritas in Limburg a. d. Lahn

Hochschulausbildung

10/1999 – 03/2005 Universität Karlsruhe (TH)
Fachrichtung Allgemeiner Maschinenbau
Abschluss: Diplom-Ingenieur (TH)
Hauptfächer:
1) Thermische Turbomaschinen I und II
2) Werkstoffkunde III, Werkstoffauswahl und -
verwendung

Diplomarbeit am Institut für Thermische Strömungs-
maschinen (ITS) an der Universität Karlsruhe (TH)
Thema :

Möglichkeiten zur Berechnung von Schaufelschwin-
gungen in Radialturbinen mit Hilfe der Methode der
Finiten Elemente

Schul- und Studienbegleitende Tätigkeiten

07/1997–08/1997	Praktikum bei der Bilfinger & Berger AG, Wiesbaden
08/1999–09/1999	Technisches Grundpraktikum bei der August Strecker GmbH & Co. KG, Limburg a. d. Lahn
04/2003–07/2003	1. Technisches Fachpraktikum bei der ALSTOM Power AB, Finspång, Schweden
08/2003–12/2003	Studienarbeit am Institut für Kern u. Energietechnik (IKET) am Forschungszentrum Karlsruhe (FZK)
03/2004–05/2004	2. Technisches Fachpraktikum bei der SIEMENS Power Generation, Mülheim a. d. Ruhr
05/2005–08/2005	3. Technisches Fachpraktikum bei der ELLIOT EBARA Turbomachinery Corporation, Sodegaura, Japan

Berufspraxis

11/2005 – 01/2010	Promotion am Institut für Materialforschung I (IMF I) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) <u>Thema:</u> Eigenschaftsoptimierung der nanoskaligen ferritischen ODS-Legierung $13\text{Cr}-1\text{W}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3-$ $0,3\text{TiH}_2$, metallkundliche Charakterisierung und Bestimmung von Struktur-Eigenschaftskorrela- tionen
07/2008 – 11/2008	Forschungsaufenthalt an der University of California, Santa Barbara (UCSB), USA