

Philipp Lied

STEIGERUNG DER THERMISCHEN STABILITÄT  
VON WARM- UND KALTGEWALZTEM  
WOLFRAM DURCH KALIUM-DOTIERUNG  
FÜR DIE FUSIONENERGIETECHNIK

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS  
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 120



Scientific  
Publishing



Philipp Lied

**Steigerung der thermischen Stabilität von  
warm- und kaltgewalztem Wolfram durch  
Kalium-Dotierung für die Fusionsenergi 技术**

**Schriftenreihe  
des Instituts für Angewandte Materialien  
*Band 120***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände  
finden Sie am Ende des Buches.

# **Steigerung der thermischen Stabilität von warm- und kaltgewalztem Wolfram durch Kalium-Dotierung für die Fusionsenergietechnik**

von  
Philipp Lied

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Angewandte Materialien

Steigerung der thermischen Stabilität von warm- und kaltgewalztem  
Wolfram durch Kalium-Dotierung für die Fusionsenergi 技术

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Philipp Lied, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Oktober 2023

Erster Gutachter: Prof. Dr. Anton Möslang

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Pantleon

**Impressum**



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

KIT Scientific Publishing

Straße am Forum 2

D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark  
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding parts marked otherwise, the cover, pictures and graphs – is licensed under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons  
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2024 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-1356-8

DOI 10.5445/KSP/1000169486





# Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien (IAM), Abteilung Angewandte Werkstoffphysik (AWP) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Mein Herzlicher Dank gilt all denen, die auf verschiedenste Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und meine wissenschaftliche Herangehensweise prägten.

Herrn Prof. Dr. Anton Möslang und Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert, danke ich für die freundliche Aufnahme an das IAM-AWP. Herrn Möslang gilt außerdem ganz besonderer Dank für die Betreuung meiner Arbeit, sein anhaltendes Interesse, die fachlichen und persönlichen Ratschläge und die Übernahme des Hauptreferats bis in seinen wohlverdienten Ruhestand hinein. Auch seiner Nachfolgerin, Prof. Dr. Bronislava Gorr möchte ich für die wohlwollende Übernahme des Teilinstituts danken.

Großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Pantleon (DTU) für die Übernahme des Korreferats, die Möglichkeit sein Institut kennenzulernen sowie die langjährige und äußerst fruchtbare, freundschaftliche Kooperation, welche meine wissenschaftliche Arbeit durch den dynamischen Austausch und die zahlreichen kompetenten Ratschläge maßgeblich bereicherte und schärfte.

Dr. Michael Rieth und Dr. Jens Reiser danke ich vielmals, dass sie mich dazu ausgewählt haben, dieses unglaublich facettenreiche Thema bearbeiten zu dürfen, sowie für ihre engagierte Betreuung und Förderung, ihre anhaltende Motivationsgabe, ihren tatkräftigen Rückhalt und dass ich durch sie die internationale Forschungsgemeinschaft rund um die vielfältige Fusionsenergietechnik kennenlernen durfte. Ihren respektvollen Führungsstil auf Augenhöhe, der stets dem Zusammenhalt des Teams galt, werde ich in bester Erinnerung behalten.

An dieser Stelle möchte ich auch die herausragende kollegiale Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Carsten Bonnekoh erwähnen, welcher mir allzeit engagiert und hilfsbereit zur Seite stand und mit dem das Austüfteln unter-

schiedlichster Problemstellungen mir immer große Freude bereitet hat. Ihm sei mein herzlicher Dank ausgesprochen, insbesondere für die Übernahme meiner Aufgaben im Rahmen der Forschungsprojekte innerhalb des EUROfusion Konsortiums, um mir die finale Zusammenstellung dieser Dissertation zu erleichtern.

Mein Dank gilt ebenfalls meinen (teils ehemaligen) Kollegen der Arbeitsgruppe Hochtemperaturwerkstoffe Dr. Tim Gräning, Dr. Simon Bonk, Dr. Nikolai Zimber und Dr. Esther Simondon für den lebendigen, konstruktiven Austausch, die richtungsweisenden Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima. Dies gilt nicht minder für Rainer Ziegler, welcher mir zudem bei zahlreichen technischen Belangen zur Seite stand und durch seine praktische Erfahrung die Entwicklung von Diffusionsschweißprozessen wesentlich mitvorantrieb, sowie Siegfried Baumgärtner, welcher mich unermüdlich bei der Konzeptionierung, Durchführung und Optimierung der bruchmechanischen Versuchsreihen unterstützte. Ebenso danke ich Steffen Antusch und Alexander Klein (IAM-WK) für die kollegiale Zusammenarbeit in Bezug der Projekte für EUROfusion.

Gleichermaßen möchte ich meinen Dank den Kollegen innerhalb der Arbeitsgruppe Mikrostrukturanalytik aussprechen, Dr. Michael Klimenkov, Dr. Jan Hoffmann, Dr. Michael Dürrschnabel, Ute Jäntschi, Mirjam Hoffmann, Daniel Bolich und Kerstin Kaleta, welche mir die komplexe Praxis der Elektronenmikroskopie näherbrachten. Sie unterwiesen mich geduldig an drei Rasterelektronenmikroskopen, drei Transmissionselektronenmikroskopen sowie zahlreichen Gerätschaften zur Präparation und unterstützten mich bei der teils sehr schwierigen Probenpräparation sowie der EDX-Analyse.

Frau Tanja Fabry und Herrn Bernd Zimmermann (Technik-Haus) danke ich für die besonders zuverlässige Anfertigung zahlloser Proben von hoher Qualität und ihre großartige Hilfsbereitschaft. Herrn Dr. Thomas Bergfeldt (IAM-AWP) sei für die Durchführung der chemischen Analysen gedankt, Tobias Weingärtner (IAM-AWP) für die Ausführung der teilweise problembehafteten AES-Analysen, seiner Unterweisung und der konstruktiven Diskussion. Mein Dank gilt weiterhin Dr. Laurent Gallais-During (Institut

Fresnel, Marseille) für die aufheizratenkontrollierte Wärmebehandlung von Wolframproben.

Naturgemäß sind experimentelle Ansätze nicht immer von Erfolg gekrönt und sind daher in einer finalen Arbeit zuweilen nicht aufzufinden – trotz eines hohen Arbeitsaufwandes. Gerade deshalb möchte ich an dieser Stelle an den Einsatz der Beteiligten erinnern. Judith Jung (IAM-AWP) und Marvin Hildebrand (ZGH, RUB, Bochum) sei für die tatkräftige Unterstützung bei DSC-Messungen gedankt, Dr. Torben Boll und Marina Weinhard (IAM-WK) für ihre mühevolle Präparation und Analyse von APT-Proben, Dr. Johannes Hötzer und Henrik Hierl (IAM-MMS) für die Konzeptionierung von 3D-Simulationen rund um Kornwachstumsprozesse in Walzgefügen sowie Dr. Tobias Neuhauser für die Konzeptionierung einer Apparatur zur aufheizratenkontrollierten Wärmebehandlung mittels direktem Stromdurchgang.

Dabei sei auch an die vielfältige Unterstützung und die Bereicherung der Arbeitsqualität durch zahlreiche weitere Kollegen des IAM-AWP erinnert. Für den äußerst engagierten Beistand im Bereich der IT und seine enorme Hilfsbereitschaft gebührt Marco Klotz großer Dank. Ebenso danke ich Jutta Howell und Cathrin Schuler-Polzer für die ihre tatkräftige organisatorische Hilfestellung.

Mein herzlicher Dank gebührt den Mitarbeitern der Firma Plansee SE. Einerseits für die unkomplizierte Bereitstellung des untersuchten Materials und die zahlreichen Wärmebehandlungen, andererseits aber vor allem für den fortwährenden, kompetenten und vertraulichen Austausch, ohne den diese detaillierte Studie an Wolframblechen nicht möglich gewesen wäre, sowie die Möglichkeit den Produktionsprozess umfänglich begleiten zu dürfen. Nicht zuletzt möchte ich für die Ermöglichung meines fast dreimonatigen Forschungsaufenthaltes danken, an den ich stets mit Freude zurückdenke. Herauszustellen sind hier insbesondere Dr. Andreas Hoffmann und Dr. Wolfram Knabl, aber auch Dr. Christian Bienert und Dr. Tobias Mrotzek für ihre zuvorkommende Betreuung während meines Aufenthaltes sowie Andreas Feichtinger für die freundliche Aufnahme in seine Abteilung. Nicht zu vergessen ist das gesamte Team der Walzanlagen, welche mit viel

Geschick in schweißtreibender Arbeit die schweren und teils mehr als 1000 °C heißen Wolframplatten durch den Walzspalt jagten.

Ebenso sei den zahlreichen externen Kollegen gedankt, welche ich durch Konferenzen, Meetings und Austausche kennenlernen durfte und welche mir durch ihr Interesse und ihre Diskussionsbereitschaft oft zu einem neuen Blickwinkel verhalfen. Dies gilt insbesondere für Dr. Peter Schade (ehemals OSRAM), welcher trotz seines Ruhestandes stets großes Interesse an der Thematik zeigt und als willkommener Guest durch einen Seminarvortrag mit Workshop sowie zahlreichen Literaturhinweisen wertvolle Fachkenntnisse aus vielen Jahrzehnten der Forschung um Glühlampendrähte beisteuern konnte, Prof. Dr. Shuhei Nogami (Tohoku University) für die regen Diskussionen und nicht zuletzt Dr. Umberto Ciucani (DTU), der mir freundschaftlich seine Arbeit, sein Institut sowie Kopenhagen näher brachte und dabei viel auf sich nahm, um mir eine Unterkunft zu gewähren.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis mich bei meiner Familie und meinen Freunden nicht nur für das mühevolle Korrekturlesen zu bedanken (vor allem Janine, Reinhard und Krisi), sondern im Allgemeinen für ihren verlässlichen Rückhalt über all die Jahre hinweg. Von tiefstem Herzen danke ich meinen Eltern für ihre liebevolle Erziehung, das Zünden von Neugierde, die Förderung meiner Interessen, die Freiheit, die sie mir ließen, sowie die Fähigkeit über den Tellerrand hinweg zu blicken, die ich ihnen verdanke. Mein größter Dank gilt Nicola, für die Geduld, das Verständnis und die enormen Entbehrungen über die letzten Jahre hinweg, sowie meiner kleinen Nora, die weitaus mehr Papa verdient hat. Ich hoffe Dir die gleichen Möglichkeiten bieten zu können, wie sie mir geboten wurden. Mögen sich die konstanten „30 Jahre“ bis zur Realisierung der Fusionsenergie als inkonstant herausstellen und sei damit auch Deine Zukunft noch verbessert.

Karlsruhe, im Juni 2023

*Philipp Lied*

# Kurzfassung

Fusionskraftwerke der Zukunft stellen enorme Materialanforderungen, beispielsweise in Bezug auf Hitzeresistenz an Plasmakontaktzonen der inneren Reaktorwand und des Divertors. Als abschirmendes Material stellt Wolfram nach aktueller Konzeption die mit Abstand beste Alternative dar. Nachteilig ist dabei jedoch dessen hohe Spröd-duktil-Übergangstemperatur (BDTT), welche aufgrund thermischer und mechanischer Belastungszyklen zu katastrophalem Risswachstum führen kann. Zwar kann die BDTT durch starkes Kaltwalzen drastisch abgesenkt werden, das dabei entstehende, feinkörnige Gefüge ist jedoch thermisch instabil, wodurch es bei relativ niedrigen Temperaturen wiederum zu einer Erhöhung der BDTT kommt.

Neben einer Untersuchung der zu einer solchen Versprödung führenden mikrostrukturellen Restaurationsprozesse, wurde daher in der vorliegenden Arbeit das Potential zur Stabilisierung der Mikrostruktur durch eine Dotierung mit Kalium (K) umfassend analysiert, durch welche die Migration von Korngrenzen und Versetzungen mittels fein verteilter K-Blasen unterdrückt wird. Zwar wird K-Dotierung bereits seit mehr als 100 Jahren bei der industriellen Herstellung von Glühlampendrähten angewendet, die Kombination des Verfahrens mit hochgradiger Walzumformung von Wolfram stellt jedoch einen neuartigen Ansatz dar.

Grundlage der Studie war zunächst die erfolgreiche Herstellung zweier äquivalent gewalzter Blechserien von technisch reinem Wolfram (Referenz) und K-dotiertem Wolfram mit bis zu sehr hohen logarithmischen Umformgraden von 4,7 bzw. 4,6 durch Warm- und Kaltwalzen. Anhand beider Materialserien wurde eine detaillierte Analyse der verformungsbedingten Evolution von Mikrostruktur (durch REM und EBSD), mechanischer Eigenschaften (durch Härteprüfung, Zugversuche und Untersuchungen der Risszähigkeit) und Verteilung von K-Blasen (durch REM) nach den Walzschriften erstellt. Als weiteres Kernstück der Arbeit wurde die Mikrostruktur nach isochronen, isothermen und aufheizratenkontrollierten Wärmebehandlungsreihen zwischen 600 °C und 2400 °C mittels Härteprüfung und REM-Analysen hin-

sichtlich aufgetretener Restaurationsprozesse in unterschiedlichen Temperaturregimen systematisch untersucht.

Es ist herauszustellen, dass nach höchstem Umformgrad sowohl bei reinem als auch K-dotiertem Wolfram eine nochmals niedrigere BDTT unterhalb von  $-80^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zu bisherigen Studien an reinen Wolframblechen vorgefunden wurde. Die Analyse ergab weiterhin, dass die verformungsbedingte Evolution der Mikrostruktur zwischen beiden Blechserien annähernd gleich verlief. Allerdings traten in den K-dotierten Blechen mit geringerem Umformgrad mikrometerdicke Lagen auf, die jeweils einzelnen Texturkomponenten zuzuordnen sind und nahezu ausschließlich Kleinwinkelgrenzen enthalten. Da sich dieses Phänomen mit einer hohen BDTT der besagten Bleche in Verbindung bringen ließ, könnte dessen Vermeidung ein wichtiges Qualitätskriterium bei zukünftigen Materialproduktionen darstellen. Weitere mechanische Eigenschaften, wie Mikrohärte, Zugfestigkeit und Dehngrenze, ließen sich in Anlehnung an die Hall-Petch-Beziehung mit der Korngröße korrelieren, wobei in den kaltgewalzten Blechen ein signifikanter Einfluss durch Kleinwinkelgrenzen festgestellt wurde, welche oftmals in einer Hall-Petch-Beziehung nicht berücksichtigt werden.

Die Mechanismen, welche die Dispersion der K-Blasen und damit die Zener-Kräfte gegenüber Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum beeinflussen, wurden tiefgreifend analysiert. Maßgeblich ist dabei der Umformgrad der Bleche, der zu einer Streckung der Blasen führt, sowie die Parameter einer darauffolgenden Wärmebehandlung, die den Aufbruch der gestreckten Blasen ähnlich einer Plateau-Rayleigh-Instabilität bewirkt. Die theoretischen Grundlagen dieser Aufbruchskinetik wurden mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang gebracht und das Modell für den Grenzfall von Blasen mit geringem Streckungsverhältnis weiterentwickelt. Eine nanoskalige Analyse der chemischen Zusammensetzung zeigte erstmals in-situ eine heterogene Elementverteilung innerhalb des Volumens von K-Blasen aus einer aluminiumreichen und einer volatilen, kaliumreichen Phase sowie erhöhte Gehalte von Silizium und Sauerstoff. Es konnte zudem eine Instabilität dieser chemischen Zusammensetzung nach einer Wärmebehandlung im Bereich von ca.  $2400^{\circ}\text{C}$  nachgewiesen werden, welche bei Hochtemperaturanwendungen von Relevanz sein kann.

Die Analyse wärmebehandelter Proben ergab, dass Bleche mit geringem Umformgrad in einem niedrigen Temperaturregime nur schwache mikrostrukturelle Änderungen durch Erholung zeigten. Bleche mit hohem Umformgrad offenbarten jedoch drastische Änderungen durch sogenannte erweiterte Erholung (auch als kontinuierliche Rekristallisation bezeichnet), welche einen maßgeblichen Grund für die Versprödung dieser Bleche darstellt. Durch K-Dotierung konnte eine nur geringfügig retardierende Wirkung gegenüber erweiterter Erholung nachgewiesen werden. Erst in einem mittleren Temperaturregime bewiesen K-dotierte Bleche eine deutlich retardierende Wirkung gegenüber der dabei stattfindenden Rekristallisation in Blechen mit geringem Umformgrad bzw. in Blechen mit hohem Umformgrad gegenüber der fortschreitenden erweiterten Erholung mit direktem Übergang zu Kornwachstum. Zudem ergaben sich durch die Dotierung deutliche Unterschiede in der Texturentwicklung, welche den weiteren Verlauf der Restauration durch Kornwachstum beeinflusst. In einem hohen Temperaturregime bewirkte die Dotierung eine nahezu vollständige Stabilisierung gegenüber normalem und abnormalem Kornwachstum bei geringem Umformgrad, bei hohem Umformgrad jedoch besonders starkes abnormales Kornwachstum. Auch etwaige Einflüsse durch unterschiedliche Aufheizraten von 1 K/s und 200 K/s unter Berücksichtigung einer thermischen Aktivierungssäquivalenz wurden an den dicksten Blechen untersucht, jedoch kein aufheizratenbedingter Effekt festgestellt. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu bisherigen Studien, in denen eine thermische Aktivierungssäquivalenz nicht berücksichtigt wurde.

Die komplexen Zusammenhänge von thermomechanischer Behandlung reiner und K-dotierter Wolframmaterialien und der daraus resultierenden mikrostrukturellen Evolution wurden abschließend einander gegenübergestellt. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse scheint K-dotiertes Material mit geringem Umformgrad die meisten Vorteile für die Anwendung in Fusionsreaktorkomponenten aufzuweisen, insbesondere durch die enormen Auswirkungen der K-Dotierung auf Kornwachstum sowie der deutlichen Retardierung von Rekristallisation, aber auch durch einen geringeren Herstellungsaufwand im Vergleich zu hochgradig umgeformtem Wolfram.



# Abstract

Fusion power plants of the future pose enormous material requirements, for example regarding heat resistance at plasma contact zones of the inner reactor wall and the divertor. According to the current concept, tungsten represents by far the best alternative as a shielding material. A disadvantage, however, is its high brittle-to-ductile transition temperature (BDTT), which can result in unstable crack growth due to thermal and mechanical load cycling. Although the BDTT can be drastically lowered by severe cold-rolling, the resulting fine-grained microstructure is thermally unstable, which in turn leads to an increase of the BDTT at relatively low temperatures.

In addition to investigating the microstructural restoration processes leading to this embrittlement, the present work therefore comprehensively analysed the potential for stabilising the microstructure by doping with potassium (K), which suppresses the migration of grain boundaries and dislocations due to finely distributed K-bubbles. Although K-doping has already been used for more than 100 years in the industrial production of incandescent lamp wires, the combination of this method with high degree of deformation of tungsten by rolling represents a novel approach.

The study was firstly based on the successful production of two equivalently rolled sheet series of technically pure tungsten (reference) and K-doped tungsten with up to very high logarithmic degrees of deformation of 4.7 and 4.6, respectively, by warm- and cold-rolling. Both material series were analysed in detail for the deformation-induced evolution of microstructure (by SEM and EBSD), mechanical properties (by hardness testing, tensile testing, and fracture toughness investigations), and distribution of K-bubbles (by SEM) after the rolling steps. As another core part of the work, the microstructure was systematically investigated after isochronal, isothermal, and heating-rate-controlled annealing series between 600 °C and 2400 °C by means of hardness testing and SEM analyses with regard to restoration processes occurring in different temperature regimes.

## Abstract

---

It can be highlighted that after the highest degree of deformation, both pure and K-doped tungsten were found to have an even lower BDTT below  $-80^{\circ}\text{C}$  compared to previous studies on pure tungsten sheets. The analysis further revealed that the deformation-induced evolution of the microstructure was approximately the same between the two series of sheets. However, micro-metre-thick layers occurred in the K-doped sheets with lower degree of deformation, each of which could be attributed to single texture components and almost exclusively contained low-angle boundaries. Since this phenomenon was shown to be associated with high BDTT in said sheets, its avoidance could pose an important quality criterion in future material productions. Further mechanical properties such as microhardness, tensile strength and yield strength could be correlated with grain size on the principles of a Hall-Petch relationship. In the cold-rolled sheets, a significant influence of low-angle boundaries was found, which are traditionally not considered in the Hall-Petch relationship.

The mechanisms influencing the dispersion of the K-bubbles and thus the Zener-pinning forces against recovery, recrystallization and grain growth have been analysed in depth. The decisive factors are the degree of deformation of the sheets, leading to elongation of the bubbles, and the parameters of a subsequent heat treatment, which causes the breakup of the elongated bubbles similar to a Plateau-Rayleigh instability. The theoretical foundations of these breakup kinetics were brought into agreement with the experimental results, and the model was further developed for the limiting case of bubbles with low aspect ratio. A nanoscale analysis of the chemical composition revealed for the first time in-situ a heterogeneous distribution of elements within the volume of K-bubbles consisting of an aluminium-rich and a volatile potassium-rich phase as well as increased contents of silicon and oxygen. Furthermore, an instability of this chemical composition after heat treatment in the range of approx.  $2400^{\circ}\text{C}$  could be demonstrated, which may be relevant for high-temperature applications.

The analysis of annealed samples showed that sheets with low degree of deformation in a low temperature regime showed only minor microstructural changes due to recovery. However, sheets with high degree of deformation exhibited drastic changes due to so-called extended recovery (also referred to

as continuous recrystallization), which is a fundamental reason for the embrittlement of these sheets. K-doping demonstrated only a slight retarding effect against extended recovery. However, in a medium temperature regime, K-doped sheets showed a significant retarding effect against the recrystallization occurring in sheets with low degree of deformation and in sheets with high degree of deformation against the progression of extended recovery with direct transition to grain growth. In addition, doping resulted in significant differences in texture development, which influences the further progression of the restoration through grain growth. In a high temperature regime, the doping caused a nearly complete stabilization against normal and abnormal grain growth at low degree of deformation, but at high degree of deformation particularly strong abnormal grain growth occurred. Possible influences due to different heating rates of 1 K/s and 200 K/s, with consideration of a thermal activation equivalence, were also investigated on the thickest sheets, but no effect due to heating rate was found. This result contradicts previous studies in which thermal activation equivalence was not taken into account.

As a conclusion, the complex relationships between thermomechanical treatment of pure and K-doped tungsten materials and the resulting microstructural evolution were juxtaposed. Based on the findings, K-doped material with low degree of deformation seems to have the most advantages for the application in fusion reactor components, especially due to the enormous effects of K-doping on grain growth as well as the significant retardation of recrystallization, but also due to a lower manufacturing effort compared to highly deformed tungsten.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>i</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>ix</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Literaturübersicht</b> .....	<b>9</b>
2.1 Duktilisierung von Wolfram.....	9
2.2 Mikrostrukturelle Restauration.....	12
2.2.1 Verformter Materialzustand .....	13
2.2.2 Erholung .....	15
2.2.3 Rekristallisation .....	19
2.2.4 Kornwachstum .....	25
2.2.5 Kontinuierliche und diskontinuierliche Vorgänge .....	26
2.2.6 Stabilisierung der Mikrostruktur .....	29
2.3 Kalium-Dotierung in Wolfram .....	34
2.3.1 Historische Entwicklung .....	34
2.3.2 Herstellungsprozess .....	35
2.3.3 Verteilung von Kalium-Blasen .....	38
2.4 Ziele der Arbeit.....	49
2.4.1 Herstellung von K-dotierten W-Blechen und Referenzmaterial (AP1).....	50
2.4.2 Mikrostrukturanalyse der Walzzustände (AP2) .....	51
2.4.3 Analyse von Kalium-Blasen (AP3).....	51
2.4.4 Evolution mechanischer Eigenschaften durch Umformung (AP4).....	52
2.4.5 Vergleich des Restaurationsverhaltens (AP5).....	53
<b>3 Methodik</b> .....	<b>55</b>
3.1 Herstellung von Wolframblechen.....	55
3.1.1 Sintern und Walzprozess.....	55

3.1.2 Chemische Analyse .....	58
3.2 Wärmebehandlungen.....	59
3.3 Schliffherstellung.....	63
3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	64
3.4.1 RückstreuElektronenabbildung .....	64
3.4.2 RückstreuElektronenbeugung (EBSD).....	66
3.4.3 Auswertung von EBSD-Aufnahmen .....	68
3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	81
3.6 Augerelektronenspektroskopie (AES) .....	86
3.7 Mechanische Untersuchungen .....	87
3.7.1 Vickers-Härteprüfung .....	87
3.7.2 Uniaxiale Zugversuche.....	90
3.7.3 Untersuchung der Risszähigkeit.....	92
<b>4 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>95</b>
4.1 Mikrostruktur im Walzzustand .....	95
4.1.1 Kornstruktur.....	95
4.1.2 Walztextur.....	99
4.1.3 Korngrenzenquantifizierung und Desorientierungsverteilung.....	104
4.1.4 Korngröße .....	112
4.1.5 Versetzungsstrukturen .....	121
4.2 Analyse von Kalium-Blasen .....	124
4.2.1 Struktur und Verteilung.....	125
4.2.2 Interaktion mit Versetzungen und Korngrenzen.....	146
4.2.3 Nanoskalige Elementanalyse .....	149
4.3 Mechanische Eigenschaften im Walzzustand .....	162
4.3.1 Vickers-Härteprüfung .....	163
4.3.2 Uniaxiale Zugversuche.....	170
4.3.3 Analyse der Risszähigkeit.....	185
4.4 Analyse des Restaurationsverhaltens.....	191
4.4.1 Isochrone Wärmebehandlungen .....	191
4.4.2 Isotherme Wärmebehandlungen bei 750 °C.....	202
4.4.3 Isotherme Wärmebehandlungen bei 1100 °C.....	216
4.4.4 Isotherme Wärmebehandlungen bei 2200 °C.....	227
4.4.5 Aufheizratenkontrollierte Wärmebehandlungen .....	236

4.4.6 Restaurationsprozesse in W und Auswirkungen durch K-Dotierung .....	241
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>271</b>
5.1 Produktion und Mikrostruktur im Walzzustand.....	271
5.2 Verteilung und Zusammensetzung der Kalium-Blasen .....	273
5.3 Mechanische Eigenschaften im Walzzustand.....	275
5.4 Restaurationsverhalten und Wirkung der K-Dotierung.....	276
5.5 Optimierungspotential der K-Dotierung in Wolfram .....	282
5.6 K-dotiertes Wolfram in der Fusionsenergietechnik .....	285
<b>Anhang .....</b>	<b>291</b>
A Zur Methodik .....	291
A.1 Integrationsverfahren zur Erholungskinetik nach KUHLMANN .....	291
A.2 Probengeometrien für mechanische Prüfverfahren .....	293
A.3 Aufheizraten und thermische Aktivierungsäquivalenz.....	294
A.4 Texturkomponenten .....	297
B Zur Untersuchung von Kalium-Blasen .....	298
B.1 Rekonstruktion des Radius ursprünglicher Blasenellipsoide .....	298
B.2 Überlegungen zum kritischen Achsenverhältnis für Blasenaufbrüche.....	303
B.3 K-Blasen in TEM-Untersuchungen .....	309
B.4 Phasendiagramme zu möglichem Inhalt der Kalium-Blasen.....	313
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>315</b>
<b>Publikationsliste .....</b>	<b>347</b>



# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen

ADF	Ringförmiger Elektronendetektor zu Dunkelfeldaufnahme im TEM (engl.: <i>annular dark field</i> )
AES	Augerelektronenspektroskopie
AGG	abnormales Kornwachstum (engl.: <i>abnormal grain growth</i> )
AKS	Dotierung durch Beimengung von Aluminium, Kalium, Silizium
AP_	in Kapitel 2.4 definiertes Arbeitspaket für die vorliegende Dissertation
BDTT	Spröd-duktil-Übergangstemperatur (engl.: <i>brittle-to-ductile transition temperature</i> )
CGHE	Trägergas-Heißextraktion (engl.: <i>carrier gas hot extraction</i> )
CI	Quantifizierungsindex zur Unsicherheit der EBSD-Indizierung (engl.: <i>confidence index</i> )
CSL	Koinzidenzgitter (engl.: <i>coincidence site lattice</i> )
dK/dt	Lastrate
EBSD	RückstreuElektronenbeugung (engl.: <i>electron back-scatter diffraction</i> )
EDM	elektroerosive Bearbeitung (engl.: <i>electrical discharge machining</i> )
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
FIB	Ionenfeinstrahl (engl.: <i>focussed ion beam</i> )
GNB	geometrisch notwendige Grenzen (engl.: <i>geometrically necessary boundaries</i> )
GF-AAS	Graphitrohr-Ofen (engl.: <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i> )
GG	Kornwachstum (engl.: <i>grain growth</i> )

GOS	Spanne der Desorientierung innerhalb eines Korns (engl.: <i>grain orientation spread</i> )
HAADF	Ringförmiger Detektor zu Dunkelfeldaufnahme von Elektronen mit großen Streuwinkeln im Transmissionselektronenmikroskop (engl.: <i>high-angle annular dark field</i> )
HAB	Großwinkel(korn)grenzen (engl.: <i>high-angle boundaries</i> )
ICP-OES	Plasmaemissionsspektroskopie (engl.: <i>inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i> )
IDB	zufällige Versetzungsgrenzen (engl.: <i>incidental dislocation boundaries</i> )
IPF	inverse Polfigur
ISE	Größeneffektes bei Härteeindrücken (engl.: <i>indentation size effect</i> )
KAM	lokale Desorientierungen von EBSD-Pixeln zu Nachbarn (engl.: <i>kernel average misorientation</i> )
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
LAB	Kleinwinkel(korn)grenzen (engl.: <i>low-angle boundaries</i> )
MRD	Vielfaches einer Zufallsverteilung (engl.: <i>multiples of a random distribution</i> )
NaOH	Natriumhydroxid
ND	Normalenrichtung (engl.: <i>normal direction</i> )
NPAR	Methode zur EBSD-Bildkorrektur (engl.: <i>neighbour pattern averaging and reindexing</i> )
ODF	Orientierungsdichteveerteilungsfunktion
OIM	Software zur Auswertung von EBSD-Daten (Firma EDAX)
RD	Walzrichtung (engl.: <i>rolling direction</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskop
RX	Rekristallisation
SENT	einfach gekerbte Flachzugprobe (engl.: <i>single edge notched tensile specimen</i> )

STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl.: <i>scanning transmission electron microscope</i> )
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
TD	Transversalrichtung (engl.: <i>transversal direction</i> )
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
WK	in dieser Studie verwendetes Kalium-dotiertes Wolfram
WK_,-	Blech aus K-dotiertem Wolfram mit log. Umformgrad _,-
WP	in dieser Studie verwendetes technisch reines Wolfram (engl.: <i>pure tungsten</i> )
WP_,-	Blech aus technisch reinem Wolfram mit log. Umformgrad _,-
WVM	Produktbezeichnung von K-dotiertem W durch Firma Plansee SE
WZ	Walzzustand

## Lateinische Zeichen

$A_0$	Querschnittsfläche einer Zugprobe
$A_n$	Normalisierungsfaktor bei Korngrößenverteilung
$A_H$	Eindruckfläche des pyramidalen Vickers-Härteprüfkörpers
$a$	Kerblänge einer Flachzugprobe
<b>b</b>	Burgers-Vektor
$c$	Proportionalitätsfaktor zwischen Härte und Zugfestigkeit
$c_X$	Massenanteil an Fremdelement ( $X$ )
$D_s$	Oberflächendiffusionskoeffizient
$d$	mittlere Korngröße
$d_0$	kleinster Durchmesser eines gestreckten K-Blasenellipsoids
$d_{0/ND}$	Durchmesser eines gestreckten K-Blasenellipsoids entlang ND
$d_{0/TD}$	Durchmesser eines gestreckten K-Blasenellipsoids entlang TD
$d_B$	Durchmesser einer einzelnen sphäroidisierten K-Blase
$d_{LAB}$	mittlere Korngröße unter Berücksichtigung von HAB und LAB
$d_{lim}$	limitierende Korngröße, nach der kein weiteres Kornwachstum mehr möglich ist

$d_{\overline{ND}}$	arithmetisches Mittel der Korngröße aus mehreren Werten $\overline{d_{ND}}$
$d_{\overline{ND}}$	arithmetisches Mittel der entlang ND gemessen Korngrößen $d_i$
$d_{ND/LAB}$	arithmetisches Mittel der Korngröße (wie $d_{ND}$ ) unter Einbeziehung von LAB als Korgrenzen
$d_H$	Flächendiagonale der Eindruckfläche des pyramidalen Vickers-Härteprüförpers
$d_i$	Korngröße eines Korns, gemessen entlang ND
$E_V$	Volumenenergie
$F$	Kraft
$F_Q$	maximale Bruchkraft
$F_H$	Prüfkraft bei Messung der Härte
$f_A$	Flächenanteil von Korngrenzen, der durch den Schnitt mit K-Blasen vernichtet wird
$f_V$	Volumenfraktion
$G$	Schermodul
$g_n$	Gravitationsbeschleunigung
$H_0$	initialer Härtewert vor Wärmebehandlung
$H_0^*$	theoretischer, initialer Härtewert vor Wärmebehandlung
$H_{V(r)}$	offener Härteparameter
$H_V$	Vickers-Härte
$K_{IC}$	Spannungsintensitätsfaktor
$K_Q$	scheinbare Risszähigkeit
$k_1$	Hall-Petch-Koeffizient bei Berücksichtigung von HAB, ermittelt durch Zugversuche
$k_2$	Hall-Petch-Koeffizient bei Berücksichtigung von HAB und LAB, ermittelt durch Zugversuche
$k_1^*$	Hall-Petch-Koeffizient bei Berücksichtigung von HAB, ermittelt durch Härteprüfung
$k_2^*$	Hall-Petch-Koeffizient bei Berücksichtigung von HAB und LAB, ermittelt durch Härteprüfung
$k_B$	Boltzmann-Konstante

$L$	Anzahl an Reihengliedern in harmonischer Reihenentwicklung für ODFs
$L_0$	Messlänge im uniaxialen Zugversuch
$l$	Länge eines gestreckten K-Blasenellipsoids
$\bar{l}$	Mittelwert der Länge eines gestreckten K-Blasenellipsoids ( $l$ )
$M$	Mobilität einer Korngrenze
$M_0$	präexponentieller Faktor zur Mobilität
$M_T$	Taylor-Faktor
$m$	Steigung einer Regressionsgeraden
$N_A$	Avogadro-Konstante
$n$	Stoffmenge
$n$	Anzahl
$n_B$	Anzahl aus einem K-Blasenellipsoid entstandener sphäroidisierter K-Blasen in einer Kette
$\bar{n}_B$	mittlere Anzahl an Blasen innerhalb der K-Blasenketten nach Aufbruch
$\Delta P_{GG}$	Druck auf einer Korngrenze durch Triebkraft des Kornwachstums (engl.: <i>grain growth</i> )
$P_K$	Innendruck einer K-Blase durch Gasdruck von Kalium
$P_L$	Laplace-Druck durch Oberflächenspannung
$\Delta P_{RX}$	Druck auf einer Korngrenze durch Triebkraft der Rekristallisation
$P_R$	Druck auf einer Korngrenze durch Triebkräfte von Restaurationsvorgängen
$P_Z$	Zener-Druck
$P_{Z2}$	Zener-Druck unter Berücksichtigung der Flächenanteile von K-Blasen in Korngrenzen
$Q$	Aktivierungsenergie
$Q_0$	intrinsische Aktivierungsenergie
$Q(\sigma)$	effektive Aktivierungsenergie der thermisch aktivierten Versetzungsbewegung

$R$	molare Gaskonstante
$R^2$	Bestimmtheitsmaß einer Anpassungskurve
$R_m$	Zugfestigkeit
$R_{p0,2}$	Spannung bei 0,2 % plastischer Dehnung (Dehngrenze)
$r$	Radius der Krümmung einer Korngrenze
$r_0$	Radius eines gestreckten K-Blasenellipsoids
$\bar{r}_0$	Mittelwert des Radius von K-Blasenellipsoiden
$r_B$	Radius einer K-Blase
$\bar{r}_B$	Mittelwert des Radius von Blasen innerhalb von aufgebrochenen K-Blasenketten
$\bar{r}_B^*$	Mittelwert des Radius von Blasen mit $T_Q \geq 1270 \text{ } ^\circ\text{C}$
$\bar{r}_{B/\text{TEM}}$	Mittelwert des Radius von Blasen aus TEM-Analysen
$S_0$	Mittelwert aller Oberflächen von gestreckten K-Blasenellipsoiden vor Aufbruch
$S_B$	Mittelwert aller Gesamtoberflächen von K-Blasen einer K-Blasenkette nach Aufbruch
$S_V$	Korngrenzendichte, bzw. Fläche der Korngrenzen pro Volumeneinheit
$T$	Temperatur
$T_0$	Starttemperatur bei einer aufheizratenkontrollierten Wärmebehandlung
$T_{\text{BDT}}$	geschätzte Spröd-duktil-Übergangstemperatur (engl.: <i>brittle-to-ductile transition temperature</i> )
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_{\max}$	Maximaltemperatur während einer aufheizratenkontrollierten Wärmebehandlung
$T_Q$	Wärmebehandlungstemperatur
$T_t$	Testtemperatur
$t$	Zeit
$t_0$	infinitesimales Zeitinkrement
$t_B$	Blechdicke

$t_H$	Haltezeit einer gewissen Temperatur bei Wärmebehandlung als quasi-isotherme Aktivierungsäquivalenz einer Aufheizrampe
$\Delta t_H$	Ausgleichszeit zum äquivalenten Wärmeintrag bei unterschiedlichen Aufheizraten
$t_P$	Probendicke
$t_Q$	Wärmebehandlungsdauer
$u$	Dehnung
$v$	Geschwindigkeit einer Rekristallisationsfront
$V_0$	Volumen eines Blasenellipsoids
$V_B$	Volumen der Blasen innerhalb einer K-Blasenkette nach Aufbruch
$\Delta V$	Aktivierungsvolumen
$w$	Breite einer Flachzugprobe
$X$	Reaktionsfortschritt, z.B. definiert durch Volumenanteil rekristallisierter Körner
$x$	beliebige, von einer Aktivierungsenergie abhängige Größe
$Z$	geometriebedingter Faktor zur Wachstumsrate einer Perturbation

## Griechische Zeichen

$\alpha$	Flächenwinkel des pyramidalen Vickers-Härteprüfkörpers
$\beta$	Anpassungsfaktor zwischen Modifikationen des Zener-Modells
$\Gamma$	Aufheizrate bei Wärmebehandlung
$\gamma_s$	Oberflächenenergie
$\Delta_C$	Diskriminante einer kubischen Gleichung
$\Delta(\cdot)$	Differenz zwischen Größen ( $\cdot$ )
$\delta_{ND}$	Median aus logarithmischer Anpassungskurve
$\varepsilon_{eng}$	technischer Umformgrad
$\varepsilon_{log}$	logarithmischer Umformgrad
$\theta$	Desorientierungswinkel zweier Körner bzw. deren Grenzfläche
$\bar{\theta}$	arithmetisches Mittel der Desorientierungswinkel

$\kappa$	Umrechnungsfaktor zwischen $r_0$ und $r_B$
$\lambda$	Wellenlänge bei Perturbation eines gestreckten K-Blasenellipsoids
$\lambda'$	Wellenlänge mit maximaler Wachstumsrate der Perturbation
$\mu$	Schermodul
$\nu$	Anlauffrequenz einer Reaktion
$\bar{\rho}$	mittlere Versetzungsichte
$\sigma$	Spannung
$\sigma_0$	Fließspannung im Korninneren
$\sigma_F$	Fließspannung
$\sigma(\_)$	Standardabweichung einer bestimmten Größe $(\_)$
$\tau$	Zeit, um Aufbruchsvorgang eines gestreckten Blasenellipsoids zu zwei Dritteln zu vollziehen
$\varphi_1, \Phi, \varphi_2$	Rotationswinkel im Eulerraum
$\Psi$	Pinning-Parameter nach HUMPHREYS
$\Omega$	Volumen eines W-Atoms

# 1 Einleitung

Die Nutzung von Wolfram (W) in der Fusionsenergi 技术 als Material in Bauteilen, die hoher thermischer Last und Neutronenbestrahlung ausgesetzt sind, wird seit vielen Jahren diskutiert [1-3]. W besitzt den h 隆chsten Schmelzpunkt aller Metalle ( $T_m = 3693\text{ K} = 3420\text{ }^{\circ}\text{C}$  [4]) und dadurch einen niedrigen Dampfdruck im Plasma eines Fusionsreaktors sowie einen hohen Abnutzungswiderstand [2]. Experimente im Joint European Torus (JET in Culham, GB) zeigten deutlich niedrigere Erosionsraten f 隆r W im Vergleich zu karbonfaserbasierten Kompositmaterialien [5]. Hinzu kommen gute Hochtemperaturfestigkeit und gute thermische Leitf 膏igkeit [6]. Letztere ist insbesondere f 隆r Komponenten des Divertors von gro脙er Bedeutung, welcher u.a. eine m 隆glichst effiziente Abf 膏ung thermischer Energie aus dem Reaktorsystem erm 隆glichen soll. F 隆r die Divertor-Komponenten innerhalb eines geplanten Demonstrationsreaktors „DEMO“ wird beispielsweise im station 隆ren Betrieb eine W 隆mestromdichte von  $10\text{ MW/m}^2$  bzw. f 隆r kurzzeitige Plasmaeinstellungsphasen ca.  $20\text{ MW/m}^2$  veranschlagt [7-12].

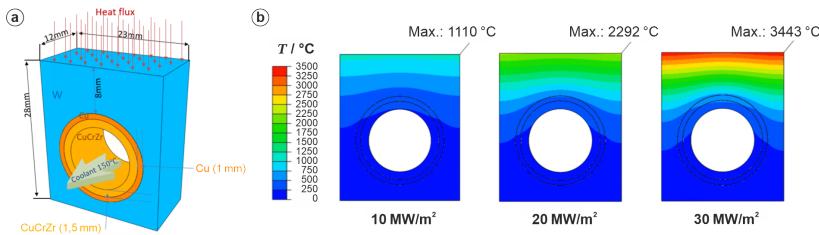
Ein aktuell erprobtes Divertor-Design auf Basis von Wasserkühlung setzt auf Rohre aus einer Kupfer-Legierung (CuCrZr), durch welche Kühlwasser transportiert wird. Zur Abschirmung der Rohre sollen Reihen von W-Blöcken („Monoblöcke“) darauf montiert werden, die die thermische Energie an Plasmakontaktzonen im Reaktor aufnehmen und weiterleiten (Abbildung 1.1a). Dadurch entsteht je nach thermischer Last und eingestellten Kühlmittelparametern ein starker Temperaturgradient zwischen der W-Oberfläche mit teils mehr als  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  und dem CuCrZr-Rohr mit ca.  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  [13] (Abbildung 1.1b). Die Maximaltemperatur auf der bestrahlten W-Oberfläche und der thermische Gradient sind stets abhängig vom Design der Divertor-Komponenten und der Konfiguration des Kühlmittelflusses und kann bis zur finalen Planungsiteration angepasst werden. Beispielsweise würde eine Reduktion der Dicke des W-Materials zwischen CuCrZr-Rohr und bestrahlter Oberfläche (nach derzeitigem Design 8 mm [7]) eine bessere Kühlung der W-Oberfläche ermöglichen. Gleichzeitig würde dies aber die Lebensdauer der Divertor-Komponente verkürzen, da

weniger Materialverlust durch Erosion an der Oberfläche in Kauf genommen werden kann [7, 14]. Nach aktuellem Stand wird eine Mindestlebensdauer der Divertor-Komponenten von  $\geq 1,5$  Jahren als Laufzeit bei maximaler Reaktorleistung angesetzt, welche sich durch Ruhe- und Wartungsphasen über eine Reaktorstandzeit von mehreren Jahren hinweg erstreckt [14].

Ein wesentlicher Nachteil konventionell hergestellter W-Materialien ist ihre hohe Spröd-duktil-Übergangstemperatur (engl.: *brittle-to-ductile transition temperature*, BDTT) von ca. 600 °C. Unterhalb dieser Temperatur tritt vermehrt katastrophales Risswachstum auf und sprödes Bruchverhalten resultiert. Aus diesem Grund wurde W generell bislang lediglich als Funktionswerkstoff und nicht als Strukturwerkstoff eingesetzt [3, 6]. Für die Divertor-Komponenten kommt diese problematische Eigenschaft durch den hohen Temperaturgradienten in den Monoblöcken zum Vorschein. Während des Betriebs erreichen einige Volumenbereiche der W-Monoblocke nahe der plasmazugewandten Seite eine Temperatur oberhalb von 600 °C, andere Bereiche liegen deutlich darunter (Abbildung 1.1). Innerhalb zyklischer Aufheiz- und Abkühlphasen (insbesondere bei gepulstem Reaktorbetrieb) sinkt die Temperatur der gesamten Komponente auf unterhalb von 600 °C. Dabei entsteht durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien und durch den Druck des Kühlmittels eine zyklische mechanische Belastung. Die Folge: Rissbildung von der bestrahlten W-Oberfläche bis hin zum CuCrZr-Rohr und damit die Gefahr einer Ablösung der Monoblöcke von den CuCrZr-Rohren bzw. eines Aufschmelzens des W-Monoblocks aufgrund unzureichender Wärmeabführung [9, 10, 13, 15, 16].

Allerdings kann das spröde Materialverhalten von W durch Kaltumformung überwunden werden und es wurde gezeigt, dass durch eine drastische Verfeinerung der Mikrostruktur mittels Kaltwalzen eine Reduktion der BDTT von 600 °C auf  $-65$  °C erreicht werden kann [17]. W kann damit sogar deutlich unterhalb der Raumtemperatur duktile Eigenschaften (d.h. plastische Verformung und stabiles Risswachstum) aufweisen. Dies eröffnet neue Einsatzmöglichkeiten W-basierter Werkstoffe im Bereich von Strukturmaterialien. Im Falle der Divertor-Komponenten wäre eine Erhöhung der Risszähigkeit der W-Monoblöcke willkommen, aber auch alternative An-

sätze sind dadurch denkbar, wie die Herstellung und Verwendung eines Wickelrohres aus W-Blechen anstelle des CuCrZr-Rohres [18–20].



**Abbildung 1.1:** (a) Schematische Darstellung eines W-Monoblocks auf einem CuCrZr-Rohr und (b) FEM-Simulation der thermischen Gradienten in einem Divertor-Monoblock mit Maximaltemperaturen an der bestrahlten Oberfläche bei unterschiedlichen Wärmeströmen. Für den Reaktorbetrieb während eines stationären Zustandes (2 h) sind Wärmeströme von maximal  $10 \text{ MW/m}^2$  und während kurzzeitiger Plasmainstellungsphasen ( $< 10 \text{ s}$ ) von  $20 \text{ MW/m}^2$  veranschlagt. Unerwünschte Plasmainstabilitäten können allerdings zu einer deutlichen Überschreitung dieser Wärmestrom-Grenzwerte führen [7–12], wie den hier beispielhaft aufgeführten  $30 \text{ MW/m}^2$ . Abbildungen nach ZHANG et al. [13], modifiziert.

Dieser Ansatz der Reduktion der BDTT durch hohe Kaltumformung beinhaltet wiederum zwei Nachteile: i) Zum einen ist durch das Aufbringen der hohen Umformgrade nach heutigem industriellem Standard meist nur die Fertigung von sehr flachen Halbzeugen mit einer Dicke zwischen  $500 \mu\text{m}$  bis  $50 \mu\text{m}$  möglich, welche für die Anwendung im Bereich der Strukturelemente meist nicht ausreichend dimensioniert ist. Dieses Problem kann mittels zweier Wege umgangen werden: Entweder durch die Verwendung eines dickeren Sinterlings zu Beginn des Walzprozesses, womit sich das gewalzte Endprodukt ebenfalls dicker dimensionieren lässt, oder durch die Herstellung eines Laminats aus mehreren Lagen dünner, kaltgewalzter Bleche [18–22]. Durch letztere Methode lassen sich zentimeterdicke Halbzeuge herstellen. ii) Zum anderen ist die geringe thermische Stabilität der ultrafeinkörnigen Mikrostruktur, die Grundvoraussetzung für die duktilen Eigenschaften ist, als weiterer Nachteil zu nennen. Die durch die hohe plastische Deformation in das Material eingebrachte Energie ist in Form einer hohen

Versetzungsdichte gespeichert, welche wiederum hohe Triebkräfte für Erholung und Rekristallisation erzeugt. Infolgedessen sinkt mit steigendem Umformgrad die nötige Zeit bzw. die nötige Temperatur, ab der eine Umwandlung der Mikrostruktur in ein grobkörnigeres Gefüge stattfindet, womit die duktilen Eigenschaften verloren gehen. Beispielsweise wird für W-Materialien mit geringem Umformgrad durch Warmwalzen der Beginn von statischer Rekristallisation bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 1250 °C erst nach ca. 3 h beobachtet [23]. Dagegen zeigt das W-Blech mit höchstem Umformgrad durch Kaltwalzen aus einer Blechserie produziert durch BONNEKOH et al. [24] bereits nach 6 min erste Anzeichen einer Vergrößerung der Mikrostruktur bei deutlich niedrigerer Wärmebehandlungs-temperatur von 1027 °C. Es wurde außerdem gezeigt, dass starke Erholungsvorgänge schon in einem Temperaturbereich von 800–1000 °C nach 1 h zu einer signifikanten Verschlechterung der duktilen Eigenschaften führen [18, 22, 25, 26].

Eine solche Versprödung von kaltumgeformten W-Materialien innerhalb eines niedrigen Temperaturbereiches ist in zweierlei Hinsicht problematisch. Einerseits behält angesichts der hohen thermischen Belastung während des Reaktorbetriebs nur ein kleiner Volumenanteil des W-Monoblocks um das CuCrZr-Rohr eine Temperatur unterhalb von 800 °C bei (Abbildung 1.1) – und damit auch langfristig die duktilen Eigenschaften. Andererseits liegt die Temperatur für einen erfolgreichen Diffusionsschweißprozess bei der Fertigung massiver W-Laminate bereits oberhalb von 800 °C [22] und eine Versprödung ist somit schon während des Fertigungsprozesses zu erwarten. Daher ist zur Vermeidung der Versprödung während der Fertigung und unter erhöhten Anwendungstemperaturen die Stabilisierung der ultrafeinkörnigen Mikrostruktur von höchster Priorität.

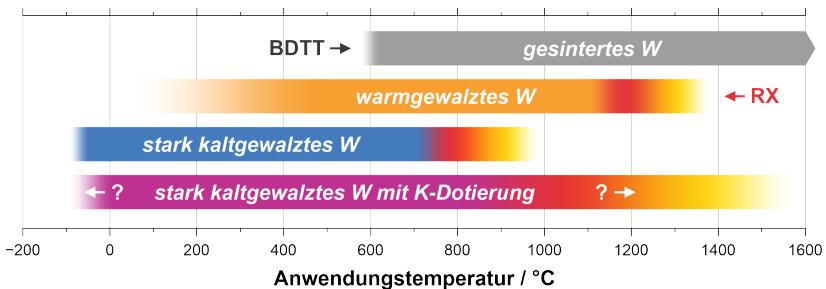
Ansätze zur Stabilisierung einer W-Mikrostruktur sind vielfältig (siehe Kapitel 2.2.6). Am vielversprechendsten erscheint indessen eine Dotierung mit Kalium (K), wie sie seit mehr als 100 Jahren in der Herstellung von W-Drähten in der Glühlampenindustrie praktiziert wird [27]. Dabei wird während der pulvermetallurgischen Verarbeitung des Wolframs ein Gemisch aus Al-, Si- und K-Verbindungen zugegeben, welche während des Sinterns durch einen mehrstufigen Umwandlungsprozess eine gewisse Restmenge an

K innerhalb der W-Matrix stabilisieren. Die verbleibenden wenigen ppm von K bilden nach weiterer mechanischer und thermischer Bearbeitung des Sinterlings fein verteilte Blasenstrukturen, die Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge stark beeinflussen können [28, 29]. Zwar wird eine K-Dotierung in Glühlampendrähten auch gegenteilig zur Provokation von abnormalem Kornwachstum bei sehr hohen Temperaturen ( $\sim 2400$  °C) eingesetzt, um ein möglichst grobkörniges Gefüge zu erhalten und Kriechvorgänge zu minimieren [30, 31], bei niedrigeren Einsatztemperaturen wird jedoch eine starke Beeinträchtigung von Rekristallisationsvorgängen erreicht [32].

Wie in Abbildung 1.2 schematisch zusammengefasst, wäre demnach das Ziel einer K-Dotierung von W die Erweiterung des möglichen temperaturbezogenen Einsatzbereiches für thermisch und mechanisch belastete Komponenten. Erste Untersuchungen zu K-dotierten W-Blechen mit geringem Umformgrad durch Heißwalzen existieren seit vergleichsweise kurzer Zeit [32]. Die Kombination des kaltgewalzten, duktilen W-Materials mit einer K-Dotierung ist jedoch neu. Dabei ist unklar, ob es möglich ist, die hohen Umformgrade durch Kaltwalzen in einem K-dotierten W-Material umzusetzen. Ebenso ist unklar, ob durch eine K-Dotierung die hinreichende Stabilisierung der Mikrostruktur zur Beibehaltung der duktilen Eigenschaften in kaltgewalzten W-Blechen gewährleistet werden kann. Diese Kernfragen sollen in der vorliegenden Arbeit untersucht werden.

Zu Beginn wird in Kapitel 2 eine Literaturübersicht gegeben, die die Entwicklung duktiler W-Werkstoffe umfasst sowie den Kenntnisstand über die mikrostrukturellen Restaurationsphänomene, die zur Degradation der mechanischen Eigenschaften führen können. Dabei sollen auch unterschiedliche Möglichkeiten zur Stabilisierung der W-Mikrostruktur aufgezeigt werden. Insbesondere die technische Entwicklung und die Gegebenheiten der K-Dotierung von W werden im Unterkapitel 2.3 tiefergreifend behandelt. Die Formulierung einer Zielsetzung schließt das Kapitel ab. Anschließend wird in Kapitel 3 (Methodik) die durchgeführte Herstellung K-dotierter und technisch reiner W-Bleche unterschiedlicher Umformgrade erläutert und die Ergebnisse der chemischen Analyse präsentiert. Darauf folgt die Beschreibung der in dieser Studie verwendeten Präparationstechnik und analytischen Methodik zur Charakterisierung der Bleche (REM, EBSD, TEM, EDX, AES

und mechanische Prüfverfahren). In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Analysen dargestellt und diskutiert, wobei stets zwischen technisch reinem und K-dotiertem W bzw. zwischen verschiedenen Umformgraden verglichen wird. Zunächst wird der Fokus auf eine Beschreibung der Mikrostruktur im Walzzustand gelegt (Kapitel 4.1), um u.a. Schlussfolgerungen auf die Evolution der Mikrostruktur während des Walzprozesses ziehen zu können. In der darauffolgenden Analyse der K-Blasen (Kapitel 4.2) wird insbesondere die Dynamik ihrer Verteilung und ihre chemische Zusammensetzung ausgiebig untersucht. Mit diesen Erkenntnissen werden die mechanischen Eigenschaften im Walzzustand verglichen (Kapitel 4.3), um einerseits etwaige mechanische Nachteile durch die eingebrachte K-Dotierung bewerten zu können, andererseits als Ergänzung zur Analyse der Mikrostruktur. Im letzten Abschnitt des Ergebniskapitels (Kapitel 4.4) wird der Schwerpunkt auf Untersuchungen nach einer isochronen sowie verschiedenen isothermen Wärmebehandlungsreihen gelegt, um die Stabilität der Mikrostruktur vergleichen zu können. Abschließend werden in Kapitel 5 die gewonnenen Erkenntnisse thematisch gegliedert zusammengefasst und Anwendungsmöglichkeiten der untersuchten Materialen in der Fusionsenergietechnik dargestellt.



**Abbildung 1.2:** Temperaturbezogener Anwendungsbereich verschiedener W-Materialien in mechanisch belasteten Komponenten. Durch Sintern hergestelltes W mit grobkörniger Mikrostruktur besitzt eine hohe Spröd-duktil-Übergangstemperatur (BDTT) im Bereich von 600 °C [17]. Diese lässt sich beispielsweise durch Warmwalzen mit einem technischen Umformgrad von 80 % auf ca. 100 °C senken [17], was jedoch Rekristallisation (RX) z.B. bei einer Temperatur von 1250 °C nach ca. 3 h bzw. von 1100 °C nach ca. 80 h ermöglicht [23]. Durch diese mikrostrukturelle Instabilität würde sich die BDTT und damit der gesamte Anwendungsbereich bei einem Betrieb oberhalb der Rekristallisationstemperatur zu höheren Temperaturen hin verschieben. Starkes Kaltwalzen kann die BDTT auf ein Niveau deutlich unterhalb der Raumtemperatur senken [17], jedoch ist die dadurch erzeugte ultrafeinkörnige Mikrostruktur nochmals anfälliger für Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge, die bereits bei ca. 800 °C einsetzen können und dabei die mechanischen Eigenschaften degradieren [18, 22, 25, 26]. K-Dotierung könnte eine Möglichkeit eröffnen die Mikrostruktur kaltgewalzter W-Bleche gegen thermische Einflüsse zu stabilisieren und damit den Anwendungsbereich von W als Strukturwerkstoff signifikant zu erweitern.



## 2 Grundlagen und Literaturübersicht

### 2.1 Duktilisierung von Wolfram

Die „Duktilisierung“, also die Verarbeitungsschritte, die nötig sind, um eine plastische Verformung des gewöhnlicherweise bei Raumtemperatur spröden Wolframs zu erreichen, geht auf den Coolidge-Prozess zurück, durch den Anfang des 20. Jahrhunderts die Entwicklung von Glühlampendrähten aus W möglich wurde [27, 33–35]. W. D. COOLIDGE zeigte, dass gesintertes W durch zunehmende Druckumformung mit erhöhten Temperaturen bei immer niedrigeren Temperaturen duktil wird und schließlich mittels Diamantpressformen zu Drähten gezogen werden kann [27, 36]. Dies ist in der prozessbedingten Verkleinerung der Korngroße von polykristallinen Materialien begründet, welche nach HALL [37, 38] und PETCH [39, 40] zu einer Erhöhung von Festigkeit und Risszähigkeit sowie Erniedrigung der BDTT führt. Nachgewiesen wurde diese Beziehung ebenso in W [41].

Insbesondere in den letzten beiden Jahrzehnten gewannen die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften kaltverformter W-Materialien an Interesse. Dies lag einerseits am Bedarf der Rüstungsindustrie zur Entwicklung panzerbrechender Munitionsarten [6, 42–44], andererseits aber vorwiegend an Entwicklungen in der diagnostischen Medizintechnik (insbesondere für flache Elektronenemitter in Röntgenröhren) [45] und an gestiegenen Materialanforderungen in der Energietechnik. Hier sind Kernfusion [1, 46], solarthermische Kraftwerke, thermische Abfallverwertung und die Erzeugung von synthetischen Biokraftstoffen [47] zu nennen.

Die hier vorgelegte Arbeit über das Erholungs- und Rekristallisationsverhalten von K-dotierten warm- und kaltgewalzten W-Blechen ist als Erweiterung der Arbeiten durch BONK et al. [48–50] und BONNEKOH et al. [17, 51, 52] zu verstehen – welche u.a. auf den Kerbschlagbiegeversuchen an verschiedenen W-Legierungen durch RIETH et al. [3, 53–56] und der W-Laminatentwicklung

durch REISER et al. [18, 20, 22, 47, 57–59] aufbauen. In den Studien durch BONK und BONNEKOH wurden die mechanischen Eigenschaften von Blechserien aus technisch reinem W untersucht, welche aus jeweils einem einzigen Sinterling durch unterschiedlich hohe logarithmische Umformgrade zwischen 1,8 und 4,1 gefertigt wurden (entsprechend eines technischen Umformgrades zwischen 83 % und 98 %). Die wichtigsten Ergebnisse jener Arbeiten werden im Folgenden im Kontext mit anderen Studien zusammengefasst.

WEI & KECKES [43] untersuchten 2008 den Effekt des Kaltwalzens auf das mechanische Verhalten von technisch reinem W in Zugversuchen. Die Ergebnisse zeigten, dass eine Reduktion der Walztemperatur von 800 °C auf 400 °C eine Erhöhung der Bruchdehnung im Zugversuch bewirkt. Dieses Ergebnis wurde durch Arbeiten von BONK et al. [48] und REISER et al. [57] bestätigt. Die systematischen Studien durch BONK et al. [48–50] untersuchten die Mechanismen der plastischen Deformation von warm- und kaltgewalzten W-Blechen. Dabei wurde gezeigt, dass die Kaltumformung von W-Blechen zu einer ultrafeinkörnigen Mikrostruktur führen kann, in der stark abgeflachte und ausgelängte Körner mit hoher Versetzungsichte sowie eine ausgeprägte Textur mit überwiegenden Anteilen der {001}⟨110⟩-Komponente ausgebildet werden. Aus den Ergebnissen der Zugversuche können drei Hauptschlussfolgerungen gezogen werden: i) Die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze ist ein klares Indiz dafür, dass die Plastizität auch in stark umgeformten W-Blechen noch durch das Gleiten von Schraubenversetzungen kontrolliert wird, genauer gesagt durch die thermisch aktivierte Kinkenpaarbildung. ii) Die Gleichmaßdehnung steigt nach starkem Kaltwalzen. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da es die übliche Beziehung zwischen Festigkeit und Duktilität verletzt. Denn generell wird eine Erhöhung der Festigkeit durch Versetzungsverfestigung (Taylor-Beziehung [60–62]:  $\sigma_F \sim \sqrt{\rho}$  mit Fließspannung  $\sigma_F$  und mittlerer Versetzungsichte  $\rho$ ) oder Korngrenzenverfestigung (Hall-Petch-Beziehung [37–39]:  $\sigma_F \sim 1/\sqrt{d}$  mit mittlerer Korngroße  $d$ ) durch eine Reduktion der Gleichmaßdehnung begleitet. iii) Alle untersuchten W-Bleche besitzen eine gewisse Duktilität bei Raumtemperatur. Ein Sättigungsverhalten in den mechanischen Kenngrößen ist selbst nach höchstem log. Umformgrad von 4,01 noch nicht

erkennbar, ergo ist eine weitere Verbesserung der Duktilität durch zusätzliches Kaltwalzen denkbar.

NIKOLIC et al. [63] veröffentlichten 2016 eine Studie zur Bruchmechanik von kaltgewalzten W-Blechen mit technischer Reinheit ( $> 99,97$  Gew.-%). Ihre Ergebnisse zeigen eine signifikant höhere Risszähigkeit im Vergleich zu W-Materialien mit geringerem Umformgrad. Des Weiteren lag die dabei festgestellte BDTT im Bereich der Raumtemperatur. Durch BONNEKOH et al. [17, 51, 52] wurden die Mechanismen untersucht, welche die BDTT in bereits verformtem, texturiertem, polykristallinem W kontrollieren. Die Ergebnisse zeigen die sich entwickelnde Duktilität bei Raumtemperatur von warm- und kaltgewalztem W. Das im Rahmen dieser Studie produzierte Blech mit dem höchsten Kaltumformgrad besitzt eine Übergangstemperatur von  $-65$  °C (208 K, Lastrate von  $1 \pm 0,1$  MPa m $^{0,5}$  s $^{-1}$ , durch EDM einfach gekerbte Zugprobe, Zugspannung in Rissöffnungsmodus). Damit wurde nicht nur das Ergebnis durch NIKOLIC et al. [63] bestätigt, sondern auch die ermittelte BDTT nochmals signifikant unterboten. Das Erreichen eines duktilen Verhaltens von W deutlich unterhalb der Raumtemperatur eröffnet neue Möglichkeiten zur Anwendung von W als Strukturwerkstoff und demonstriert, dass Verarbeitungsverfahren mit starker Kaltumformung eine neue Ära in der kommerziellen Ausschöpfung und Anwendung von W einleiten könnten. Die Ergebnisse durch BONNEKOH et al. deuten ebenso darauf hin, dass die BDTT auch in kaltgewalztem W durch das Gleiten von Schraubenversetzungen kontrolliert wird und dass ein Zusammenhang der BDTT mit dem Abstand von Versetzungsquellen in Form von Korngrenzen entlang der Rissfront besteht. Je geringer dieser Abstand, desto geringer die BDTT. Der Hauptgrund für die hohe Duktilität des kaltgewalzten Bleches scheint damit in der geringen Korngröße und in der Kornform begründet zu sein.

Studien durch REISER et al. [21, 26, 58] aber auch bereits 1959 durch PUGH [64] deuten weiterhin an, dass starkes Kaltwalzen auch Änderungen des Erholungs- und Rekristallisationsverhaltens bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung bewirkt. In der Folge degradieren die mechanischen Eigenschaften bereits in einem vergleichsweise niedrigen Temperaturniveau. Dieses Verhalten soll im Vergleich mit K-dotierten W-Blechen in der hier vorliegenden Studie untersucht werden.

## 2.2 Mikrostrukturelle Restauration

Im Folgenden wird eine Übersicht über die Vorgänge gegeben, die durch Wärmebehandlung in einem materialspezifischen Temperaturbereich zu einer Vergrößerung eines polykristallinen Gefüges führen können. Klassischerweise werden dabei drei Vorgänge unterschieden [65]: i) *Erholung* umfasst alle Vorgänge in verformten Metallen, die zur Reduktion kristalliner Defekte führen, wobei jedoch (je nach Definition) keine Migration von Großwinkelkorngrenzen (HAB) stattfindet. Auf diese Weise wird die durch plastische Verformung eingebrachte Energie (in Form von Spannungsfeldern durch erzeugte Versetzungen) reduziert, was typischerweise durch Neuordnung von Versetzungen zu Versetzungsnetzwerken und Subkorngrenzen (auch Kleinwinkelgrenzen, bzw. LAB von engl.: *low-angle boundaries*) geschieht. Die ausgebildeten Subkörner können daraufhin weiter wachsen. ii) *Rekristallisation* bezeichnet dagegen die Ausbildung eines neuen Korngefüges in verformten Metallen durch die Bildung und weitreichende Migration von HAB. Die Triebkraft hierfür liefert ebenso die im Material gespeicherte Energie durch den Umformprozess, jedoch werden die kristallinen Defekte durch das Wachstum einzelner Körner (sogenannte *Nuklei* oder *Keime*) reduziert, deren defektfreies Volumen das benachbarte deformierte Gefüge konsumiert. iii) Anschließendes *Kornwachstum* ist in ähnlicher Weise gekennzeichnet durch Migration von Korngrenzen, allerdings besteht die Triebkraft hierbei lediglich aus der Reduktion der Korngrenzenflächen. Diese drei Termini seien im Folgenden unter *mikrostruktureller Restauration* zusammengefasst [66].

Zu beachten ist, dass Zeit ein maßgeblicher Parameter für den Fortschritt eines Restaurationsvorgangs darstellt [67]. Sofern also beispielsweise eine materialspezifische „Rekristallisationstemperatur“ genannt werden soll, so muss stets eine zeitliche Angabe für die Wärmebehandlungsdauer (oft 1 h) und ein Grenzwert für den Volumenanteil an rekristallisierten Körnern (meist 50 %) definiert sein.

Weiterhin können diese Vorgänge nicht nur unter statischen Bedingungen durch eine Wärmebehandlung, sondern auch während Deformation des Materials bei gewissen Temperaturen stattfinden, z.B. während des Heiß-

walzens. Hierbei spricht man von *dynamischer Erholung* und *dynamischer Rekristallisation* [68].

Wie der im späteren Kapitel 2.2.5 dargestellte Diskurs um die Bezeichnung von kontinuierlicher Rekristallisation bzw. erweiterter Erholung deutlich macht, unterliegen die Mechanismen mikrostruktureller Restauration und deren Terminologie seit Jahrzehnten einer laufenden Diskussion [65, 66, 69]. Auch alternative Betrachtungsweisen, die die meisten Vorgänge unter einem einheitlichen Rahmenmodell zusammenfassen, wurden z.B. durch HUMPHREYS [70–72] vorangebracht. Da die Tiefe des Themas in dieser Arbeit nicht vollständig abgedeckt werden soll, werden in den nachfolgenden Unterkapiteln lediglich einige relevante Teilaспектe näher erläutert. Tiefergreifende Fachgrundlagen sind in zahlreicher Übersichtsliteratur dargestellt (siehe beispielsweise [65, 66, 69, 70, 73–78]). Unerlässlich ist dabei auch eine Betrachtung der Entwicklung von verformten Materialzuständen, die den Ausgangszustand für Restaurationsvorgänge bilden (siehe z.B. auch [79–83]).

## 2.2.1 Verformter Materialzustand

Wird ein Korn in einem polykristallinen Gefüge plastisch verformt, so wird mit zunehmendem Umformgrad eine steigende Dichte an Defekten in Form von Versetzungen eingebracht. Die vermehrte Akkumulation dieser Versetzungen zu Versetzungsgrenzen führt schließlich zur Unterteilung des Korns in einzelne Bereiche, die durch Rotation eine unterschiedliche Orientierung (i.e. Misorientierung bzw. Desorientierung) zueinander besitzen. Die Unterteilung der Bereiche folgt dabei einer gewissen Größenhierarchie: Die kleinsten Elemente stellen annähernd äquiaxiale Versetzungszellen dar. Diese sind nach höherer Ordnungsebene in Zellblöcken organisiert, welche durch dichte Versetzungswände oder Mikrobänder voneinander getrennt werden, die sich durch das Korn ziehen. Bei hohen Umformgraden werden dichte Versetzungsbänder und Mikrobänder durch parallel angeordnete lamellare Versetzungsgrenzen ersetzt, die dann meist nur einzeilige Zellblöcke untergliedern [81].

Während die Grenzen zwischen Versetzungszellen meist als „zufällige Versetzungsgrenzen“ (engl.: *incidental dislocation boundaries*, IDB) bezeichnet werden, sind dichte Versetzungswände, Mikrobänder und lamellare Versetzungsgrenzen meist als „geometrisch notwendige Grenzen“ (engl.: *geometrically necessary boundaries*, GNB) zusammengefasst [84–86]. Mit steigendem Umformgrad erhöhen sowohl IDB als auch GNB ihre mittlere Misorientierung und verringern ihre Abstände, wobei dies für GNB mit weitaus höherer Rate geschieht als für IDB [87, 88]. Durch diese Evolution können insbesondere aus GNB deformationsinduzierte HAB entstehen, deren hohe Mobilität eine Grundlage für die Entstehung von Rekristallisationsfronten bildet [65, 89].

An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Übergang zwischen LAB und HAB fließend verläuft und eine Unterscheidung generell nicht exakt zu definieren ist. Für die meisten Materialien (wie auch W) wird meist eine Grenze bei einem Misorientierungswinkel ( $\theta$ ) von  $15^\circ$  gezogen. Dieses Kriterium ist begründet im starken Anstieg der Korngrenzenenergie in W mit steigendem  $\theta$  von  $0^\circ$  bis  $15^\circ$  durch die gleichzeitig steigende Dichte des Versetzungsnetzwerkes innerhalb der Korngrenze [61, 90]. Ab einer gewissen Versetzungsdichte kommt es rechnerisch zur Überlappung von Versetzungskernen, wodurch die Versetzungen ihre Identität verlieren. Die Korngrenze gewinnt somit zunehmend den Charakter einer HAB und die Korngrenzenenergie bleibt ab ca.  $\theta > 15^\circ$  auf einem konstanten Maximum, mit Ausnahme von Minima durch Korngrenzen mit Koinzidenzgitter (CSL) [61]. Dieser Übergang ist allerdings unscharf und die Wahl des Kriteriums mit  $\theta$  von  $15^\circ$  demnach mehr oder weniger arbiträr [91]. Indessen bildet dieses historisch gewachsene Konzept die Grundlage für eine simple Unterscheidung von *Körnern*, welche in einem polykristallinen Gefüge durch HAB begrenzt werden, zu darin enthaltenen *Subkörnern*, welche durch LAB von benachbarten Subkörnern getrennt werden [92]. Der Begriff *Korngrenze* soll in der vorliegenden Arbeit jedoch als Überbegriff sowohl für HAB als auch LAB verstanden werden.

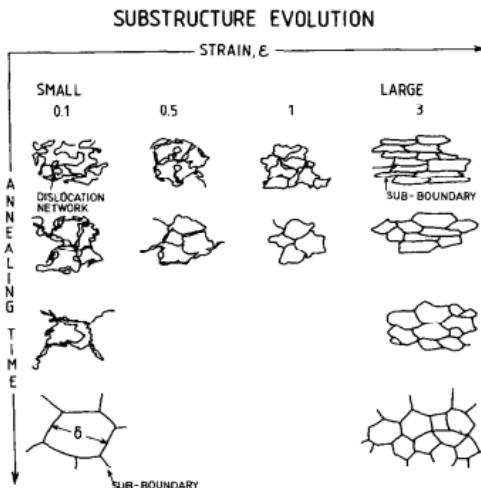
## 2.2.2 Erholung

Während Erholung reduziert das kristalline System seine durch das Walzen gespeicherte Energie durch thermisch aktivierte, kleinräumige Versetzungsinteraktionen, wobei die Versetzungsichte durch Annihilation von Versetzungsdiolen drastisch abnehmen kann [66, 77, 93]. Daher spielen während Wärmebehandlungen Erholungsvorgänge eine große Rolle – insbesondere für Metalle mit starker Kaltverformung und dadurch hoher Versetzungsichte [66]. Die verbleibenden Versetzungen sind meist niedrigenergetisch angeordnet [77]. Die damit einhergehende Evolution der Subkornstruktur ist in Abbildung 2.1 skizziert. Wurde ein Metall nur geringfügig umgeformt, so bilden die losen Versetzungen während einer Wärmebehandlung bei ausreichend hoher Temperatur zunächst Versetzungsnetzwerke, die sich durch die Akkumulation der Versetzungen zu LAB mit höherer Misorientierung entwickeln können (*Polygonisierung*). Die daraus gebildete Subkornstruktur kann im weiteren Verlauf durch *Subkornwachstum* vergrößern. Besitzt das Metall durch einen hohen Umformgrad bereits eine ausgeprägte Zellstruktur, so findet vornehmlich Subkornwachstum statt [78].

Die Reorganisation der Versetzungen und Versetzungsnetzwerke wird über eine Kombination von Gleiten, Quergleiten und Klettern der Versetzungen umgesetzt, wobei die Triebkraft in der Reduktion der Versetzungsichte gegeben ist [78, 94]. Die Triebkraft des Subkornwachstums ähnelt dagegen der des normalen Kornwachstums (siehe Gleichung (2.11) und Beschreibung in Kapitel 2.2.4), welche durch die Krümmung von Korngrenzen entsteht und diese zwecks Oberflächenminimierung in Richtung des Krümmungszentrums migrieren lässt [94–96]. Zu beachten ist dabei allerdings die starke Abhängigkeit von Korngrenzenenergie und Mobilität der LAB zur Misorientierung [97]. Damit dürfte die Migrationsgeschwindigkeit bei Subkornwachstum deutlich langsamer als bei normalem Kornwachstum mit Migration von HAB ausfallen, bei dem diese Abhängigkeit durch die annähernd konstant hohe Energie und Mobilität der HAB kaum relevant ist. Trotz der niedrigeren Geschwindigkeit von Subkornwachstum treten dadurch ausgelöste Gefügeänderungen mit einer sehr hohen räumlichen Dichte auf, wodurch vergleichsweise geringe Wärmebehandlungszeiten und niedrige Temperaturen

bereits deutliche Änderungen der mechanischen Eigenschaften eines Materials bewirken können.

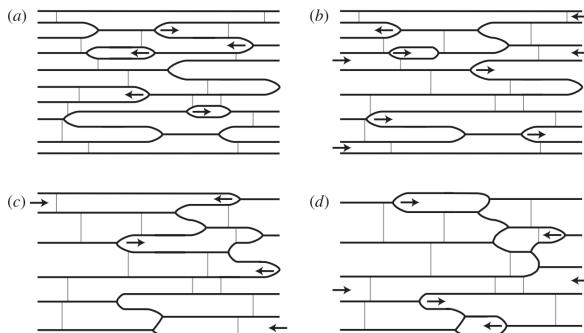
Gleichzeitig führt die durch die Evolution der LAB bedingte Steigerung der Misorientierung auch zu Änderungen in der Migrationsgeschwindigkeit, noch während der Erholungsprozess abläuft. Die Wachstumsrate einzelner Subkörner mit hochmobilen Grenzen kann dadurch die von anderen Subkörnern übersteigen und *diskontinuierliches Subkornwachstum* ist die Folge [98]. Dies gilt zusammen mit *Subkornkoaleszenz* als ein wichtiger Mechanismus für die Keimbildung als Voraussetzung von nachfolgender Rekristallisation [65, 66, 99] (siehe auch Kapitel 2.2.3 und 2.2.5).



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Subkornevolution mit steigendem Umformgrad und jeweils nach anschließender Wärmebehandlung. Abbildung nach NES [78].

Als ein weiterer Erholungsmechanismus ist zudem *triple junction motion* [100] zu nennen, welcher z.B. durch die Arbeiten von YU et al. [101–103] in hochumgeformtem Aluminium eingehend untersucht wurde. Dieser Mechanismus spielt bei stark umgeformten Metallen mit lamellarem Korngefüge

eine große Rolle, in denen eine hohe Dichte von Y-förmigen *triple junctions* besteht und in deren Nähe die Korngrenzen meist eine starke Krümmung aufweisen. Diese Krümmung lässt eine hohe Triebkraft für *triple junctions* entstehen (siehe auch Kapitel 2.2.4), wodurch letztendlich das hohe Achsenverhältnis der gestreckten, lamellaren Körner innerhalb des Gefüges drastisch abnehmen kann (Abbildung 2.2).



**Abbildung 2.2:** Skizzierter Ablauf des Mechanismus der *triple junction motion* in einem lamellaren Walzgefüge. Abbildung nach YU et al. [101].

Trotz der Vielfältigkeit der während Erholung stattfindenden Mechanismen, ist eine empirische Kinetik meist mit zufriedenstellender Näherung durch das Modell nach KUHLMANN [66, 104–106] beschreibbar. Dabei wird die effektive Aktivierungsenergie der thermisch aktivierte Versetzungsbewegung als Funktion der inneren Spannung der Versetzungen ( $\sigma$ ) aufgefasst. Für nicht zu große  $\sigma$  gilt ein linearer Zusammenhang, wonach die intrinsische Aktivierungsenergie der Erholung bzw. der Versetzungsannihilation ( $Q_0$ ) durch  $\sigma$  mit einem Aktivierungsvolumen ( $\Delta V$ ) erniedrigt wird:

$$Q(\sigma) = Q_0 - \sigma \Delta V \quad (2.1)$$

$\Delta V$  beschreibt das durchschnittliche Flächenareal (multipliziert mit dem Burgersvektor), das eine Versetzung durch thermische Aktivierung durch-

läuft, beginnend von der Loslösung eines Hindernisses bis zur Annihilation z.B. an einer Korngrenze, sodass die Versetzung nicht mehr zur Härtung beiträgt [105–107]. Erwartungsgemäß sinkt also die effektive Aktivierungsenergie mit zunehmender Versetzungsdichte durch Umformung und steigt während der Erholung durch Abnahme der Versetzungsdichte [66]. Die Rate der Erholung, also die Abnahme der Spannung mit der Zeit ( $t$ ), ist durch eine Arrhenius-artige Beziehung bestimmt [66, 104, 105]:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\nu \exp\left(-\frac{Q(\sigma)}{k_B T}\right) = -\nu \exp\left(-\frac{Q_0 - \sigma \Delta V}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

mit einer Anlauffrequenz der Reaktion ( $\nu$ ), die die Wahrscheinlichkeit innerhalb eines Zeitinkrements für das Überwinden der Energiebarriere und den Sprung der Versetzung in Spannungsrichtung beschreibt, der Boltzmann-Konstante ( $k_B$ ) und der Temperatur ( $T$ ), bei welcher der Erholungsvorgang abläuft. Durch Integration (siehe Gleichungen in Anhang A, S. 291) ergibt sich:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{k_B T}{\Delta V} \ln\left(\nu \frac{\Delta V}{k_B T} \exp\left(-\frac{Q_0 - \sigma_0 \Delta V}{k_B T}\right) t + 1\right) \quad (2.3)$$

Ein Teil des Terms in Gleichung (2.3) wird durch die Größe  $t_0$  substituiert, welche ein möglichst kleines Zeitinkrement im System repräsentiert:

$$t_0 = \nu \frac{k_B T}{\Delta V} \exp\left(\frac{Q_0 - \sigma_0 \Delta V}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{k_B T}{\Delta V} \ln\left(\frac{t}{t_0} + 1\right) \quad (2.5)$$

Für  $t_0 \ll t$  entspricht Gleichung (2.5) der Form eines logarithmischen Zeitgesetzes, das meist dann empirisch beobachtet werden kann, wenn die Aktivierungsenergie eines Vorgangs linear von der sich ändernden Größe ( $x$ ) abhängt (mit Konstanten  $A$  und  $B$ ) [104, 105]:

$$x(t) = B - A \ln(t) \quad (2.6)$$

Die Einführung der Größe  $t_0$  verhindert in diesem Zusammenhang das in Gleichung (2.6) bedingte Streben von  $x \rightarrow \infty$  für den Grenzfall  $t \rightarrow 0$ , d.h. für  $t = 0$  entspricht  $\sigma$  der Ausgangsspannung vor Beginn des Erholungsvorgangs ( $\sigma_0$ ).

Zwar kann diese empirische Kinetik oft an der Entwicklung eines einzelnen Parameters  $x(t)$  (z.B. durch Härte, Streckgrenze oder Leitfähigkeit) gemessen werden und bietet eine Grundlage zum Vergleich des Erholungsverhaltens verschiedener Materialien, die Erlangung spezifischer Erkenntnisse über die tatsächlich dabei stattfindenden atomistischen Mechanismen gestaltet sich dabei jedoch als schwierig: Erstens ist die Beziehung des Parameters zur Mikrostruktur meist komplex und zweitens laufen während Erholung oft mehrere Mechanismen mit jeweils eigener Kinetik parallel oder seriell ab [66], wie beispielsweise an hochumgeformtem Aluminium gezeigt [103].

### 2.2.3 Rekristallisation

Nachdem oder während Erholung in einem plastisch verformten Material abläuft, kann Rekristallisation auftreten. Rekristallisation beschreibt die Entstehung und das Wachstum „neuer“ Körner in einer deformierten Mikrostruktur. Dabei wurde über einen langen Zeitraum hinweg der Diskurs geführt, ob diese *Nuklei* bzw. *Keime* tatsächlich durch Fluktuationen auf atomarer Basis neu aufgebaut werden [108, 109] oder durch Wachstum bestehender kleinräumiger Bereiche hervorgehen, wie Zellen oder erholten Subkörnern [110–112]. Mittlerweile hat sich aufgrund kinetischer Gegebenheiten ein Konsens um letztere Theorie gebildet [65, 66].

Basierend auf dem durch BECK [110], CAHN [111] und COTTRELL [112] beschriebenen Mechanismus entstehen Rekristallisationskeime durch thermisch aktivierte Migration von LAB (*Subkornwachstum*), wodurch diese Versetzungen akkumulieren und ihre Misorientierung wächst. Bei entsprechend hohen Orientierungsgradienten können sich HAB ausbilden, welche ihrerseits durch eine höhere Mobilität eine Rekristallisationsfront bilden und in die benachbarten Regionen hineinwachsen können. Die Bildung einzelner Keime kann damit auch als *diskontinuierliches Subkornwachstum* aufgefasst

werden [99] (siehe auch Kapitel 2.2.5). Wird nur von diesem Mechanismus ausgegangen, so ist Keimbildung immer mit Erholungsvorgängen verbunden, die ihrerseits eine gewisse Zeit benötigen. Daher wird für Rekristallisation oft eine sogenannte „Inkubationszeit“ genannt [61], nach der sich eine Wachstumsphase der Keime anschließt. Eine Unterscheidung in Nukleations- und Wachstumsphase ist jedoch insofern problematisch, da die Evolution der Korngrenzen von LAB zu HAB eine dynamische Veränderung ihrer Mobilität umfasst, wodurch sich keine wohldefinierte Grenze zwischen beiden Wachstumsphasen ziehen lässt [112].

Jedoch besteht für Nukleation keinesfalls die Notwendigkeit eines Subkornwachstums, da auch die Präexistenz z.B. deformationsinduzierter HAB bereits eine Voraussetzung für Korngrenzenmigration schafft und aus Bereichen mit hoher Dichte von HAB, wie in Scherbändern, oft eine hohe Anzahl an wachsenden Nuklei entspringt [89]. Daher wird als weiterer Mechanismus die *verformungsinduzierte Korngrenzenmigration* angesehen, wie durch BECK & SPERRY [113] sowie BAILEY & HIRSCH [114] beschrieben und z.B. durch FAVRE et al. [115] ergänzt. Grenzt ein erholter Subkornbereich an eine präexistente HAB, so kann sich diese in die benachbarten Bereiche mit höherer Defektdichte hineinwölben. Demnach muss das Subkorn keine Evolution einer angrenzenden LAB zur HAB durchlaufen, sondern besitzt bereits eine mobile Grenze, die als Rekristallisationsfront migrieren kann.

Ein dritter Mechanismus ergibt sich durch *Subkornkoaleszenz*, postuliert 1949 durch SMITH (zitiert nach [69, 116]). Hierbei nähern sich die Orientierungen zweier benachbarter Subkörner durch Rotation einander an, wodurch die dazwischenliegende LAB aufgelöst wird. Durch die Rotation kann sich die Misorientierung zu anderen benachbarten Subkörnern erhöhen und HAB können ausgebildet werden, sofern dabei insgesamt die freie Enthalpie durch die Auflösung von LAB reduziert werden kann [69, 93, 116, 117]. Die Relevanz von Subkornkoaleszenz als maßgeblicher Keimbildungsprozess wird jedoch als niedrig eingestuft, da diese lediglich bei sehr hohen homogenen Temperaturen ( $\sim 0,9 T_m$ ) beobachtet wird [66].

Da nach diesen drei Mechanismen die Orientierungen der durch Rekristallisation wachsenden Körner bereits in der Verformungsstruktur existieren,

muss geschlussfolgert werden, dass die gesamte Rekristallisationstextur bereits mehr oder weniger latent im verformten Materialzustand vorliegt [65, 66]. Zwar zeigen beispielsweise auch neuere Experimente mithilfe von 3D-Röntgenbeugung an kaltgewalztem Aluminium, dass Rekristallisationskeime in Erscheinung treten können, deren gänzlich neue Orientierungen zuvor nicht in der Walztextur detektiert wurden [118]. Da jedoch die Misorientierung zwischen Keimen und dem jeweiligen Korn, aus dessen Volumen die Keime wuchsen, in einem direkten Bezug zur Misorientierungsachse anderer Subkörner innerhalb dieses Korns steht, ist der Ursprung der Nukleation höchstwahrscheinlich dennoch im Wachstum von kleinen, präexistenten Regionen zu suchen, deren Volumen durch die niedrige Voxel-Auflösung des verwendeten 3D-Röntgenbeugungsverfahrens ( $> 1 \mu\text{m}$ ) nicht erfasst werden konnte [118]. Dieses Auflösungsproblem gilt es demnach generell bei der Diskussion um die Entstehung von neuen Texturkomponenten in Rekristallisationstexturen zu beachten.

Trotz der Inhärenz der Rekristallisationstextur wird oftmals eine drastische Abweichung von der ursprünglichen Deformationstextur beobachtet (siehe Beispiele in [66, 80, 119]). Im Gegensatz zu kfz Metallen sind krz Metalle allerdings dafür bekannt die Komponenten ihrer Walztextur größtenteils beizubehalten, auch wenn sich deren Anteile meist verschieben [66]. Als Beispiel seien hier Stahllegierungen gegeben, bei denen Rekristallisation zu einer teilweise drastischen Verstärkung der  $\gamma$ -Faser auf Kosten der  $\alpha$ -Faser führen kann. Da ein hoher Anteil der  $\gamma$ -Faser besonders gute Voraussetzungen für das Tiefziehen von kohlenstoffarmen oder chromhaltigen Stählen ermöglicht und in Si-Stählen für Elektrobänder eine wichtige Vorstufe zur präferierten Ausbildung einer Goss-Textur mit optimalen magnetischen Eigenschaften darstellt, ist diese Umwandlung in der Stahlindustrie von hoher technischer Relevanz [120, 121].

Es bleibt jedoch die Frage bestehen, warum nur eine geringe Anzahl an Keimen mit bevorzugter Orientierung in einer Matrix wachsen kann, während Keime anderer Texturkomponenten unterrepräsentiert bleiben und dadurch eine Änderung der Textur hervorgerufen wird. Auch hier herrschte über Jahrzehnte ein Disput zwischen Vertretern der Theorien um *orientierte Nukleation* (engl.: *oriented nucleation*) gegenüber *orientiertem Wachstum*

(engl.: *oriented growth*) [65, 69, 122–124]. Im Falle von orientierter Nukleation wird angenommen, dass sich Nuklei bestimmter Orientierungen vorgezugsweise bilden [124, 125]. Bei orientiertem Wachstum wird dagegen von einer großen Anzahl von vorhandenen Nuklei mit einem breiten Orientierungsspektrum ausgegangen, von denen jene mit den besten Wachstumsbedingungen in Bezug auf die umgebende Matrix am schnellsten wachsen und damit die Rekristallisationstextur bestimmen [80, 122, 126–128]. Durch technologische Fortschritte in der analytischen Methodik konnte jedoch gezeigt werden, dass die Entstehung von Rekristallisationstexturen nur durch die Möglichkeit beider Mechanismen hinreichend erklärt werden kann [122]. Die finale Rekristallisationstextur ist damit sowohl durch die verfügbare Bandbreite an Orientierungen der Nuklei als auch durch den Wachstumsvorteil gewisser Körner bestimmt.

Ergänzend sei hier auch das durch JUUL JENSEN [129, 130] formulierte Konzept des *Orientierungspinnings* (engl.: *orientation pinning*) erwähnt. Im Wesentlichen beschreibt diese Theorie einen ähnlichen Mechanismus zum orientierten Wachstum, allerdings mit der gegenteiligen Auffassung, dass nicht das Wachstum bestimmter Orientierungen bevorzugt, sondern das Wachstum bestimmter Orientierungen behindert wird. Trifft eine Rekristallisationsfront (i.e. eine HAB mit hoher Mobilität) eines wachsenden Korns auf ein anderes Korn, das eine ähnliche Orientierung zum wachsenden Korn besitzt, so bildet sich durch die Konvergenz<sup>1</sup> beider Körner eine LAB mit niedriger Mobilität und die weitere Migration der Rekristallisationsfront ist stark gehemmt. Herrscht eine gewisse Texturkomponente vor, so ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass wachsende Keime mit dieser Orientierung auf Körner ähnlicher Orientierung treffen, wodurch diese einen Wachstumsnachteil besitzen. In den letzten Jahren gewann diese Theorie an

---

<sup>1</sup> Für diesen Vorgang wird in der Literatur zuweilen der Begriff *Koaleszenz* verwendet [91, 131–133], teilweise nur in Bezug zu Korngrenzen. Zur Vermeidung einer Verwechslung mit dem Mechanismus der bereits beschriebenen Subkornkoaleszenz, der eine Rotation der Subkörner beinhaltet [65, 66], wird hier der Begriff *Konvergenz* verwendet.

Aufmerksamkeit [65, 121, 122], was auch der steigenden analytischen Qualität im Bereich der 3D-Röntgenbeugungsverfahren zu verdanken ist [76, 134].

Wie eingangs erwähnt, ist die Kinetik der Rekristallisation durch die deformationsinduzierte Volumenenergie ( $E_V$ ) in Form von kristallinen Defekten (d.h. Versetzungen) bestimmt. Eine Korngrenze erfährt durch diese Triebkraft einen Druck ( $\Delta P_{RX}$ ) durch den sie von einer Region mit niedriger Versetzungsichte in eine Region mit hoher Versetzungsichte migrieren kann. Der dabei frei werdenden Volumenenergie steht ein Laplace-Druck durch die Oberflächenenergie ( $\gamma_s$ ) entgegen, die für die Vergrößerung der Korngrenzenfläche mit dem Volumen ( $dA/dV$ ) nötig ist [108, 114]:

$$\Delta P_{RX} = E_V - \gamma_s \frac{dA}{dV} \quad (2.7)$$

Unter der näherungsweisen Annahme einer sphärischen Geometrie der Nuklei lässt sich der Laplace-Druck in Abhängigkeit des Radius eines wachsenden Korns bzw. des Radius der Krümmung von dessen Korngrenze ( $r$ ) setzen [108]. Mit der mittleren Versetzungsichte ( $\bar{\rho}$ ), dem Schermodul ( $\mu$ ) und dem Burgers-Vektor ( $\mathbf{b}$ ) lässt sich Gleichung (2.7) näherungsweise umformulieren als

$$\Delta P_{RX} = \frac{1}{2} \mu \mathbf{b}^2 \bar{\rho} - \frac{2\gamma_s}{r} \quad (2.8)$$

Die Geschwindigkeit einer Rekristallisationsfront ( $v$ ) ist allerdings nicht nur durch die Triebkraft, sondern auch durch ihre Mobilität ( $M$ ) bestimmt [135, 136]:

$$v = M \cdot \Delta P_{RX} \quad (2.9)$$

Die Formulierung von  $M$  ist im Vergleich zu  $\Delta P_{RX}$  deutlich komplexer und obwohl die grundlegenden Konzepte bereits vor vielen Jahren ausgearbeitet wurden, mangelt es an einer allgemein akzeptierten quantitativen Beschreibung. Im Kern lässt sich jedoch festhalten, dass die Mobilität durch eine Aktivierungsenergie ( $Q$ ) beeinflusst wird und in einer Arrhenius-artigen Beziehung temperaturabhängig ist [97]. Eine vereinfachte Form [66] ergibt:

$$M = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

Die im präexponentiellen Faktor  $M_0$  enthaltenen Größen werden in der Literatur oft unterschiedlich dargestellt [66, 69, 94, 97].  $Q$  liegt für LAB im Bereich der Aktivierungsenergie von Volumendiffusion, für HAB allerdings deutlich niedriger im Bereich der Aktivierungsenergie von Oberflächendiffusion [74, 137].  $M$  ist daher auch eine Funktion des Misorientierungs- bzw. Desorientierungswinkels ( $\theta$ ), wie u.a. durch Arbeiten von LIEBMANN et al. [138] gezeigt werden konnte (zitiert nach [69]). Ein Modell, das sich mit experimentellen Beobachtungen deckt, beschreibt diese Abhängigkeit zu  $\theta$  als leichten Anstieg von  $M$  zwischen 2–5° und deutlichen Anstieg zwischen 5–14°, bevor sich zwischen 14–20° eine Sättigung einstellt. Für HAB ist  $M$  unabhängig zu  $\theta$  [74, 94]. Ausgenommen sind hierbei allerdings einige spezielle Orientierungen mit CSL, für die experimentell eine sehr hohe Mobilität festgestellt wurde. Für krz Materialien sind als Beispiele besonders mobile Korngrenzen mit einer Orientierungsbeziehung durch eine Rotation von 20–30° um die ⟨111⟩-Achse (entspricht etwa  $\Sigma 13b$ ) in Niob [139] und durch eine Rotation um 27° um die ⟨110⟩-Achse (entspricht etwa  $\Sigma 19$ ) für Fe-Si [140] zu nennen. Eine experimentelle Bestimmung dieser speziellen Korngrenzen gestaltet sich jedoch als schwierig, da hierfür nicht nur  $\theta$  sondern auch die räumliche Lage der Korngrenzen bestimmt werden muss, was beispielsweise anhand der zweidimensionalen EBSD-Aufnahmen nicht möglich ist.

Um aus experimentellen Daten Rückschlüsse über thermisch aktivierte Prozesse auf atomarer Ebene abzuleiten, wird oftmals die Aktivierungsenergie über ihre Temperaturabhängigkeit bestimmt. Wie aus Gleichung (2.10) folgt, lässt sich  $Q$  bei konstantem  $\Delta P_{RX}$  mithilfe eines Arrhenius-Plots von  $\ln(M)$  bzw.  $\ln(v)$  gegen  $1/T$  anhand der Steigung berechnen. Der Bezug dieser experimentell gemessenen, scheinbaren Aktivierungsenergie zu den thermisch aktivierten Prozessen ist hingegen nicht immer eindeutig, was die Interpretation erschwert [66].

## 2.2.4 Kornwachstum

Nach vollständigem Ablauf von Rekristallisation ist die Mikrostruktur allerdings weiterhin instabil und weiteres Wachstum der bereits rekristallisierten Körner kann auftreten. Die Triebkraft für das sogenannte *Kornwachstum* besteht in der Oberflächenminimierung von Korngrenzen [108, 141–143]. Eine gekrümmte Korngrenze ist demnach bestrebt ihre Oberfläche durch Begradigung zu minimieren und in Richtung des radialen Zentrums ihrer Krümmung zu migrieren [108, 144]. Eine solche Korngrenze erfährt einen Druck ( $\Delta P_{GG}$ ), der von der Oberflächenspannung ( $\gamma_s$ ) und dem Radius ihrer Krümmung ( $r$ ) abhängig ist [108, 145]:

$$\Delta P_{GG} = \frac{2\gamma_s}{r} \quad (2.11)$$

Dabei kann  $r$  als proportional zur Korngröße ( $d$ ) angenommen werden [108]. Analog zu Gleichung (2.9) ergibt sich für die Geschwindigkeit der Korngrenzen [108]:

$$v = M \cdot \Delta P_{GG} \quad (2.12)$$

Eine Krümmung der Korngrenzen ergibt sich meist durch *triple junctions*. Zur Einhaltung einer Äquidistanz sind Korngrenzen an diesen Punkten bestrebt einen Winkel von  $120^\circ$  voneinander einzuhalten. In einer theoretischen Mikrostruktur, in der ausschließlich gerade Korngrenzen existieren würden, besäße jedes Korn die gleiche Anzahl an Korngrenzenflächen, die in  $120^\circ$ -Winkeln zueinander angeordnet wären. Eine solche Struktur ohne gekrümmte Korngrenzen wäre stabil und es würde kein Kornwachstum stattfinden. Naturgemäß ist solch ein Idealzustand jedoch nicht vorzufinden und es ergeben sich Abweichungen. Um in unmittelbarer Nähe der *triple junctions* dennoch einen Winkel von  $120^\circ$  einhalten zu können, sind Krümmungen der Korngrenzen geometrisch notwendig, wodurch nach Gleichung (2.11) eine Triebkraft gegeben ist und bei gewisser Temperatur Kornwachstum stattfinden kann [108, 146].

$\Delta P_{GG}$  liegt im Durchschnitt meist etwa zwei Größenordnungen unterhalb von  $\Delta P_{RX}$ . Die Geschwindigkeit der Korngrenzen ist daher während

Kornwachstum deutlich langsamer als während Rekristallisation und ihre Migration wird in stärkerem Maße durch Partikel einer zweiten Phase oder gelöste Fremdatome beeinflusst [66]. Zudem macht die Abhängigkeit der Triebkraft  $\Delta P_{GG}$  von  $\gamma_s$  und damit von  $\theta$ , die auch für den Mobilitätsterm gegeben ist, Kornwachstum ebenso wie Rekristallisation anfällig für Effekte durch das bereits beschriebene Orientierungspinning.

### **2.2.5 Kontinuierliche und diskontinuierliche Vorgänge**

Mit zunehmender Qualität und Verfügbarkeit mikrostruktureller Analysemethoden und Simulation wurde deutlich, dass eine strikte Trennung der Restaurationsmechanismen in die klassischen Kategorien nicht ausreicht, um neu gewonnene Erkenntnisse in Bezug auf beobachtete mikrostrukturelle Vorgänge adäquat beschreiben zu können, und dass Kornwachstum, Rekristallisation und Erholung durch Subkornwachstum auf jeweils zwei unterschiedliche Arten ablaufen können: *kontinuierlich* und *diskontinuierlich*. Diese zusätzliche Kategorisierung ist jedoch rein phänomenologisch und impliziert keinen bestimmten Mikromechanismus [70, 71].

So lässt sich beispielsweise beobachten, dass Kornwachstum nicht nur kontinuierlich stattfinden kann, sondern auch selektiv einzelne Körner eines Gefüges nach bereits vollständig abgelaufener Rekristallisation zu weit überdurchschnittlicher Korngröße heranwachsen können. Auch wenn dieser Mechanismus der Kinetik des Kornwachstums unterliegt, wird dafür oft missverständlichweise der Begriff *sekundäre Rekristallisation* herangezogen. Meist wird das Phänomen jedoch als *abnormales* (bzw. diskontinuierliches) Kornwachstum zur Unterscheidung von *normalem* (bzw. kontinuierlichem) Kornwachstum bezeichnet [66]. Simulationen deuten an, dass abnormales Kornwachstum entweder durch eine Anisotropie der Korngrenzenenergie oder eine Anisotropie der Korngrenzenmobilität ausgelöst werden kann, wobei letzteres in den meisten experimentellen Fällen zutreffen dürfte. Die durch das normale Wachstum maximal auftretende Korngröße (relativ zur mittleren Korngröße) skaliert mit der Magnitude der Anisotropie der Mobilität [131]. Abnormales Kornwachstum entsteht meist durch die

Anwesenheit von Partikeln (bei bestimmter Verteilung), Dotierelementen (welche die Anisotropie von Korngrenzenenergie und Korngrenzenmobilität verstärken), Oberflächeneffekten (beispielsweise in Dünnschichten) oder Textureffekten (sofern besonders hohes Orientierungspinning hervorgerufen wird).

Auch Subkornwachstum kann als kontinuierlich und diskontinuierlich unterschieden werden. Letzteres wurde erst 1996 durch FERRY & HUMPHREYS [98] nachgewiesen und gilt mittlerweile u.a. als einer der maßgeblichen Nukleationsvorgänge für Rekristallisation [65, 66, 99].

Zuweilen lässt sich in stark umgeformten Metallen nach erfolgter Erholung ein Restaurationsprozess beobachten, der zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Mikrostruktur führt. Im Unterschied zu „klassischer“ Rekristallisation mit weitreichender Migration von Korngrenzen, bei der Texturänderungen durch Wachstum unterrepräsentierter Texturkomponenten als Quellen von Rekristallisationskeimen auftreten können, ist bei diesem Restaurationsprozess keine weitreichende Migration von Korngrenzen und die nahezu vollständige Erhaltung der Deformationstextur gegeben. Die Bildung dedizierter Rekristallisationskeime wird in diesem Fall durch einen frühzeitigen Abbau der Triebkräfte durch besonders starke Erholungsvorgänge verhindert. Dieses Phänomen wurde maßgeblich in den späten 1960er Jahren durch HORNBOGEN et al. [147, 148] in Al-Cu-Legierungen untersucht, aber auch bereits 1959 durch PUGH [64] für kaltgewalzte Wolframbleche beschrieben. Strittig ist allerdings die meist dafür verwendete Bezeichnung von *kontinuierlicher Rekristallisation* bzw. auch veraltet *Rekristallisation in-situ* als Unterscheidung gegenüber der klassischen *diskontinuierlichen Rekristallisation* bzw. die Eingliederung dieses Vorgangs als Rekristallisationsprozess. Der Meinung von ROLLETT folgend (in DOHERTY et al. [65]), sollte der Begriff *Rekristallisation* durch weitreichende Migration von Korngrenzen definiert sein. Da ausgeprägte Rekristallisationsfronten bei kontinuierlicher Rekristallisation nicht beobachtet werden, wäre dieser Prozess demnach eher als *erweiterte Erholung* einzuordnen, wie beispielsweise auch durch ØRSUND & NES [95] benannt. MCNELLEY argumentiert hingegen in der gleichen Veröffentlichung [65], dass der Vorgang zwar mit einem deutlichen Einfluss von Erholung verbunden ist (durch Ausbildung von Subkörnern, Subkornwachs-

tum und Subkornkoaleszenz zu HAB), jede weitere Migration von HAB jedoch als Rekristallisationsvorgang angesehen werden sollte. Wiederum beschreibt KING (ebenso in DOHERTY et al. [65]) kontinuierliche Rekristallisation für den Fall eines partikelstabilisierten Gefüges (wie auch erstmals durch HORNBØGEN et al. [147, 148] benannt), in dem lediglich starkes Subkornwachstum stattfindet und die Migration von HAB verhindert wird, auch wenn der Terminus *Rekristallisation* nicht adäquat wäre. HUMPHREYS et al. [66, 74] sehen kontinuierliche Rekristallisation und erweiterte Erholung hingegen nicht synonym, sondern plädieren für eine Trennung: Erweiterte Erholung stünde für das Subkornwachstum in partikelstabilisiertem Gefüge, kleinräumige Migration von HAB hingegen für den Vorgang in stark umgeformten Metallen ohne Partikelstabilisierung. Ein Kriterium zur Unterscheidung wäre die Entwicklung der Anteile von LAB zu HAB während Wärmebehandlung [66, 74]. Dem ist allerdings entgegenzuhalten, dass HAB eine höhere Mobilität als LAB besitzen und eine vollständige Stabilisierung von HAB in der Realität kaum möglich wäre, selbst wenn diese durch eine höhere Korngrenzenenergie eine stärkere Rückhaltekraft durch Partikel erfahren. Dadurch würde erweiterte Erholung nach der Definition durch HUMPHREYS et al. [66] nur einen theoretischen Idealfall darstellen und eine Abgrenzung zu kontinuierlicher Rekristallisation in der Realität nicht möglich. Erschwert wird diese Unterscheidung durch die bereits beschriebene unscharfe Trennung zwischen LAB und HAB durch die arbiträre Definition eines bestimmten Misorientierungswinkels als Trennungskriterium. Eine Abgrenzung von Rekristallisation nach dem Kriterium der weitreichenden Migration durch ROLLETT (wie sie im Übrigen in der gleichen Veröffentlichung [66] dargestellt wird) ist dagegen einfacher zu definieren, wenn der Begriff *weitreichend* für die Migration über mehrere Kornvolumina hinweg steht. Experimentell wäre damit kontinuierliche Rekristallisation oder erweiterte Erholung von diskontinuierlicher Rekristallisation durch eine unimodale bzw. bimodale Korngrößenverteilung zu unterscheiden. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die Triebkraft für die dabei ablaufenden Mechanismen aus der Krümmung der Korngrenzen besteht und damit der von Kornwachstum (siehe z.B. [103]) gleicht und nicht der von diskontinuierlicher Rekristallisation. Ursächlich dafür ist die bereits im frühen Erholungsstadium stark abnehmende Versetzungsdichte, wodurch kaum

noch Triebkräfte für Rekristallisation vorhanden sind. Dieser Argumentation folgend, wird für einen solchen Erholungsvorgang, der zu einer Vergrößerung der Mikrostruktur unter Beibehaltung einer unimodalen Korngrößenverteilung in der vorliegenden Arbeit der Begriff *erweiterte Erholung* bevorzugt.

## 2.2.6 Stabilisierung der Mikrostruktur

Zur thermischen Stabilisierung einer feinkörnigen Mikrostruktur, bzw. der Reduktion der hier in Kapitel 2.2 beschrieben Restaurationsprozesse während einer Wärmebehandlung, ist es nötig eine zweite Phase in die W-Matrix einzubringen, die die Migration von Versetzungen und Korngrenzen hemmt (mehr dazu auch Kapitel 2.3.3.1). Dabei ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, von denen einige Beispiele zusammengefasst in Tabelle 2.1 dargestellt und im Folgenden kurz beschrieben werden.

Da gelöste Fremdatome im Material eine Auswirkung auf die Mobilität von Korngrenzen besitzen [65, 66, 97], besteht eine dieser Möglichkeiten in der *Mischkristallbildung* bzw. der Erzeugung einer Legierung. Für W bietet sich dabei beispielsweise die Beimengung weiterer Refraktärmetalle wie Molybdän (Mo), Niob (Nb), Vanadium (V), Tantal (Ta), und Rhenium (Re) an [6]. Mo und Nb sind allerdings durch Neutronenbestrahlung im Reaktor hochgradig aktivierbar, bilden also durch Transmutation Isotope mit besonders hoher Halbwertszeit und sollten daher keinesfalls eingesetzt werden, um die Entstehung eines langlebigen radioaktiven Abfalls zu vermeiden [149–151]. Ta kann bei hohen Konzentrationen die Rekristallisationstemperatur erhöhen, gleichzeitig aber auch die Kaltverfestigung und die BDTT [6, 152], was auch die Verarbeitung erschwert. Ähnliches gilt für V [149, 152]. Jüngste Untersuchungen durch NOGAMI et al. (2022) [151] zeigen jedoch vielversprechende Ergebnisse für heißgewalztes W mit nur geringen Mengen von Ta (1 Gew.-%) durch niedrigere BDTT und höhere Rekristallisationstemperatur. Von allen Elementen mit hoher Löslichkeit in W ergibt die Beimengung von Re die meisten positiven Eigenschaften: Niedrigere BDTT, bessere Hochtemperaturfestigkeit, Stabilisierung der Mikrostruktur und damit Reduktion von rekristallisationsbedingter Versprödung sowie verbes-

sertes Korrosionsverhalten [6, 32, 53, 56, 153, 154]. Bereits geringe Mengen von z.B. 3 % zeigen eine deutliche Wirkung [155]. Nachteilig sind hingegen nicht nur der hohe Preis für Re [6] und eine niedrigere thermische Leitfähigkeit bei hohen Re-Gehalten [155] (wie auch bei Zugabe anderer Elemente zur Mischkristallbildung), sondern insbesondere die hohe neutronenbestrahlungsinduzierte Versprödung, durch welche sich W-Re für einen Einsatz im Fusionsreaktor gänzlich ungeeignet erweist. Grund hierfür ist vermutlich die in reinem W stattfindende Transmutation und Bildung von W-Re-Os-Clustern, die durch den zusätzlichen Gehalt an Re verstärkt wird [156, 157].

Eine andere Möglichkeit ergibt sich durch die Beimengung von *Partikeln* einer zweiten Phase, welche sowohl Kornwachstum und Rekristallisation als auch Erholung beeinflussen können. Dies geschieht über eine direkte Wechselwirkung der Partikel mit Korngrenzen und Versetzungen, die dadurch in ihrer Migration gehemmt werden. Dieser Effekt wird durch das so genannte *Zener-Pinning* beschrieben [142, 143, 158, 159], welches in Kapitel 2.3.3.1 näher erläutert wird. Als stabilisierende Partikel für W kommen Oxide und Karbide verschiedener Elemente infrage, die teils bereits seit Jahrzehnten technische Anwendung finden [6].

Thoriumoxid, welches in der Vergangenheit insbesondere in Schweißelektroden eingesetzt wurde, zeichnet sich durch eine Erhöhung der Rekristallisationstemperatur, gute Hochtemperaturfestigkeit sowie eine Erniedrigung der BDTT aus. Aufgrund seiner Radioaktivität findet es jedoch durch die erschwerten Verarbeitungsbedingungen kaum noch Anwendung [6, 161]. Durch seine zusätzlich hohe Aktivierbarkeit ist der Einsatz unter Neutronenbestrahlung ausgeschlossen [149].

Weitere Möglichkeiten sind Beimengungen von Lanthanoxid, Yttriumoxid und Ceroxid, die unproblematisch in Bezug auf Aktivierbarkeit sind. Problematisch ist allerdings ein niedriger Schmelzpunkt, der je nach Oxid in einem Temperaturbereich von 2000–2400 °C liegt und somit im Falle von Extremereignissen im Reaktor an der Oberfläche eines W-Monoblocks überschritten werden kann (Abbildung 1.1). Da zur effektiven Retardierung von Restaurationsprozessen Beimengungen von > 1 % nötig wären, ist eine oberflächennahe Freisetzung nicht unerheblicher Mengen dieser Oxide denkbar, welche

eine Verunreinigung des Plasmas zu Folge haben könnten. Eigene Walzversuche<sup>2</sup> an W-2%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigten zudem, dass die mechanische Verarbeitung im Vergleich zu reinem W deutlich erschwert ist und selbst durch Warmwalzen bei Weitem nicht die nötigen Umformgrade erreicht werden können, die zur Duktibilisierung von W nötig sind. Wie außerdem RIETH et al. [1] anmerken, ist bei Verwendung solcher dispergierten Oxide von generellem Nachteil, dass durch die Anwesenheit der Partikel an Korngrenzen interkristalline Brüche erleichtert werden können, was dem eigentlichen Ziel der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von W entgegensteht.

Karbide zeigen in Verbindung mit W oftmals eine Instabilität bei hohen Temperaturen, die zur Infiltration von W führt, wie beispielsweise in Titankarbidpartikeln beobachtet [165]. Die dadurch entstehenden W-Karbide sind hingegen durch sprödes Materialverhalten gekennzeichnet [174].

Ein großer Nachteil von eingebrachten Oxid- bzw. Karbidpartikeln ist die an die Pulvermetallurgie geknüpfte Dispersion und die dadurch verhältnismäßig großen Partikel, die die kleinräumigen Versetzungs- und Korngrenzbewegungen durch Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge in W nur unzureichend beeinflussen können. Eine Ausnahme bildet hier Hafnium-Karbid, dessen Partikel durch Ausscheidung eine gute Dispersion in W erreichen können und auch bei hohen Temperaturen noch stabil sind [6, 165]. Von Nachteil ist allerdings die hohe Verfestigung während der Verarbeitung [6] sowie eine geringfügig höhere Aktivierbarkeit [149, 150].

Eine Sonderstellung nimmt die Dotierung von W mit wenigen ppm Kalium (K) ein, welche durch die meist hinzugegebenen Begleitelemente Aluminium (Al) und Silizium (Si) teilweise auch AKS-Dotierung genannt wird. Die geringen Mengen des Kaliums, die nach dem Herstellungsprozess im Material verbleiben, können nach je nach Umformgrad und nachfolgender thermischer Behandlung Blasenstrukturen mit Durchmessern im Bereich von 500 nm bis 10 nm ausbilden [27, 29, 34, 172]. Die gängige Verwendung dieses Prozesses zur Herstellung von Glühlampendrähten macht dieses Vorgehen

---

<sup>2</sup> Durchgeführt im April 2019 in Kooperation mit Plansee SE, unveröffentlicht.

nicht nur industriell etabliert und vergleichsweise kostengünstig, sondern auch gut erforscht – zumindest in Bezug auf die Anwendung in W-Drähten. Aus diesen Gründen wurde die K-Dotierung als Strategie zur Stabilisierung der W-Mikrostruktur in kaltgewalzten Blechen für die vorliegende Studie ausgewählt. Im folgenden Kapitel wird näher auf Historie, Herstellungsverfahren und die Verteilungsparameter der sich ausbildenden K-Blasen eingegangen.

**Tabelle 2.1:** Vergleich möglicher Strategien für eine Stabilisierung der Mikrostruktur stark verformter Wolframwerkstoffe gegenüber Restauration durch thermische Einflüsse.  
\*) Geringe Mengen an Ta (1 Gew.-%) können auch eine Erniedrigung der BDTT bewirken [151].

Strategie	Bsp. für Stoffkombination	⊕ Vorteile / ⊖ Nachteile	Referenzen
Mischkristall	Molybdän (W-Mo)	⊖ ↑ Aktivierbarkeit	[6, 149, 151]
	Niob (W-Nb)	⊕ ↑ RX-Temp. / ⊕ ↑ BDTT, ↑ Aktivierbarkeit	[6, 149, 151]
	Tantal (W-Ta)	⊕ ↑ RX-Temp. / ⊕ ↑ BDTT*, ↑ Verfestigung	[6, 149, 151, 152]
	Vanadium (W-V)	⊕ ↑ RX-Temp. / ⊕ ↑ BDTT, ↑ Verfestigung	[149, 152]
	Rhenium (W-Re)	⊕ ↑ RX-Temp., ⊥ BDTT / ⊕ ↑ Kosten, ↑ Versprödung durch Neutronenbestrahlung	[6, 32, 53, 56, 153, 154, 156]
Dispersion von Oxiden	Lanthanoxid (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	⊕ ↑ RX-Temp. / ⊕ ↑ BDTT, ↓ Dispersion	[3, 53, 56, 160-165]
	Yttriumoxid (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	⊕ ↑ RX-Temp. / ⊕ ↑ BDTT, ↓ Dispersion	[163, 165, 166]
	Ceroxid (Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	⊕ ↑ RX-Temp. / ⊕ ↑ BDTT, ↓ Dispersion	[6, 149, 161]
	Thoriumoxid (ThO <sub>2</sub> )	⊕ ↑ RX-Temp. ↓ BDTT / ⊕ radioaktiv, ↑ Aktivierbarkeit	[6, 149]
Dispersion von Karbiden	Wolframkarbid (WC, W <sub>2</sub> C)	⊕ ↑ RX-Temp. / ⊕ ↑ BDTT, ↓ Dispersion	[167]
	Zirkoniumkarbid (ZrC)	⊕ ↑ RX-Temp. / ⊕ ↑ BDTT, ↓ Dispersion	[168, 169]
	Titankarbid (TiC)	⊕ ↑ RX-Temp. / ⊕ ↑ BDTT, ↓ Partikelstabilität ⊕ ↑ RX-Temp., ↑ Dispersion / ⊕ ↑ Aktivierbarkeit, ↑ Verfestigung,	[149, 163, 165, 170, 171]
	Hafniumkarbid (HfC)		[6, 149, 165]
AKS-Dotierung	Kalium (K)	⊕ ↑ RX-Temp., ↑ Dispersion, ↑ thermische Leitfähigkeit / ⊕ komplexer Sinterprozess	[27, 53, 56, 154, 156, 172, 173]

## 2.3 Kalium-Dotierung in Wolfram

### 2.3.1 Historische Entwicklung

Anfang des 20. Jahrhunderts, während der Entwicklung von W-Glühlampendrähten durch COOLIDGE, wurde deutlich, dass die Langlebigkeit der W-Drähte maßgeblich durch die Herkunft des Wolframpulvers bestimmt wurde. COOLIDGE realisierte, dass die Verwendung spezieller Tontiegel bei der Pulverherstellung entscheidend ist und dadurch die chemische Zusammensetzung des W-Pulvers beeinflusst wird [27, 34]. Aus heutiger Perspektive ist dies nachvollziehbar, da Tonminerale bekanntermaßen als Schichtsilikate entweder bereits eingelagerte K-Ionen enthalten (wie u.a. Illit, Biotit, Muskovit) oder diese zusätzlich binden können [175, 176] und somit eine Verunreinigung des W-Pulvers mit K-haltigen Silikatverbindungen aus dem Tiegel möglich ist. Eine erste vorsätzliche Dotierung mit K- und Na-Silikat erfolgte 1917 durch PACZ [27, 34, 177]. Die gezielte Hinzugabe des dritten Dotierungselementes, Al, wurde schließlich 1937 durch TURY & MILLNER [27, 34, 35] durchgeführt.

Auch wenn die AKS-Dotierung bereits seit diesem Zeitraum Anwendung fand, wurde die Bedeutung des Dotierungselementes K für die Entstehung einer verzahnten, kriechresistenten Mikrostruktur erst mit dem Voranschreiten der Entwicklung moderner Analysemethoden ab den 1960er Jahren deutlich [27, 178]. So wurden „Punktreihen“ entlang von Bruchflächen K-dotierter Drähte gefunden, die zunächst als Partikel von Mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) gedeutet wurden [179]. Jedoch wurde daraufhin festgestellt, dass solche Punktreihen aus Hohlräumen bestehen [29, 180] und dass diese lediglich Kalium in metallischer Form enthalten, das bereits bei niedrigen Temperaturen in die flüssige Phase übergeht [181]. Es konnte sogar beobachtet werden, wie Kalium durch die Energie des Elektronenstrahls eines Transmissionselektronenmikroskops aufgeschmolzen und innerhalb des Hohlraums mobilisiert wird [182]. Seither hat sich die Bezeichnung „Kalium-Blasen“ durchgesetzt [178].

Zahlreiche weitere Arbeiten führten in den darauffolgenden Dekaden zu einem tieferen Verständnis der Mechanismen zur Bildung und Verteilung von K-Blasenreihen in W und deren Beeinflussung von Kornmorphologie und Kriecheigenschaften in W-Drähten. Hierzu sei beispielsweise auf die Übersichtsarbeit von SCHADE [27] sowie das Sammelwerk von PINK & BARTHA [172] verwiesen. Einige relevante Aspekte zum aktuellen Kenntnisstand werden in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt.

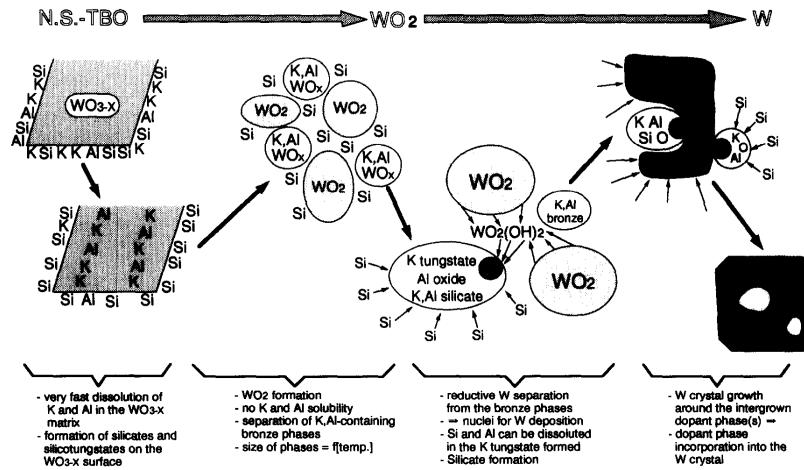
## 2.3.2 Herstellungsprozess

### 2.3.2.1 Pulver

Die Herstellung von K-dotiertem W-Pulver nach heutigem Stand erfolgt in drei Produktionsschritten: i) Die Kalzinierung von Ammoniumparawolframat (engl.: *ammonium paratungstate*, APT; ein Produkt aus der Aufbereitung W-haltiger Erze) zur Bildung eines Pulvers von blauem W-Oxid (engl.: *tungsten blue oxide*, TBO), wobei die Partikel eine hohe Porosität entwickeln, ii) die Beigabe einer wässrigen Lösung von Kaliumsilikat ( $K_2Si_2O_5$ ) und Aluminiumchlorid ( $AlCl_3$ ) oder Aluminiumnitrat ( $Al[NO_3]_3$ ) und die Trocknung der infiltrierten Partikel sowie iii) die mehrstufige Reduktion des dotierten TBO zu W unter Wasserstoff-Atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen von 650–900 °C [183–185].

Durch die Dotierung werden dem Pulver ca. 3000–3500 ppm K, 2000–2500 ppm Si und 400–500 ppm Al hinzugegeben. Dieser Gehalt wird durch den ersten Reduktionsprozess kaum beeinflusst, jedoch werden nur ca. 10 % davon in die porösen TBO-Partikel aufgenommen und der restliche Anteil bleibt oberflächlich angelagert. Während der Reduktion des TBO finden eine Vielzahl von Reaktionen im System K-Al-Si-W-O-(N,H) statt, welche schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt werden. So kommt es zunächst u.a. zur Bildung von Silikowolframaten ( $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ ,  $K_9[SiW_{12}O_{40}]$ ) und Alumosilikaten (bspw.  $KAlSi_3O_8$ , aber auch amorph und teils ohne K). Wichtig für eine möglichst homogene Verteilung und Stabilisierung der Dotierelemente ist die Bildung einer Sauerstoff-defizitären Struktur von  $WO_{3-x}$ , welche als Reaktionspartner zur Bildung von W-Bronzen eine aus-

reichende Aufnahme von K und Al in die Pulverpartikel bietet. Der größte Anteil des Si bleibt gebunden an Wolframate und Silikate an der Oberfläche der nun reduzierten W-Partikel zurück und wird durch eine anschließende Auslaugung des Pulvers mit HCl und HF nahezu vollständig entfernt [183, 185–187].



**Abbildung 2.3:** Schema des Modells zur Bildung von Partikeln aus Dotierungsphasen während der Reduktion von AKS-dotiertem W-Oxid (N.S.-TBO). Abbildung nach SCHUBERT et al. [183].

In den nächsten Reduktionsschritten bildet sich zunehmend WO<sub>2</sub>, welches durch seine strikte Stöchiometrie keine Dotierelemente aufnehmen kann. Dies führt zur teilweisen Abtrennung der gebildeten W-Bronzen und Anlagerung an der Partikeloberfläche, ihrerseits in Form von Partikeln in einer Größenordnung von 100 nm oder sogar 1000 nm. Zusammen mit restlichem Si bilden sich aus den zerfallenden W-Bronzen schließlich erneut K-Wolframate und K-Al-Silikate. Im weiteren Prozessverlauf wird WO<sub>2</sub> zu W reduziert, welches an den Partikeln der Dotierungsphasen nukleiert und diese umwächst. Große Partikel werden oft nur unvollständig umwachsen, wodurch diese während einer weiteren Auslaugung entfernt werden. Damit

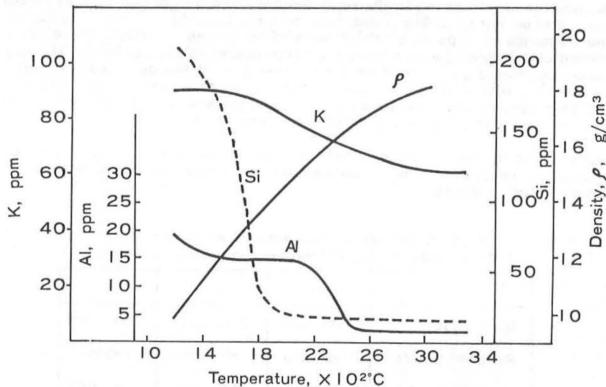
verbleiben Dotierungsphasen mit einer Partikelgröße von < 200 nm in der neu gewachsenen Matrix von W-Partikeln. Die Gesamtmenge und die Verhältnisse der letztlich verbliebenen Gehalte von K, Al und Si lassen sich durch die Temperatur während der Reduktion beeinflussen. Durch Siebung und Vermischung von Pulverchargen kann die W-Partikelgröße und der Gehalt an Dotierungsphasen gesteuert werden. Meist liegt die Zielvorgabe im Bereich von 100–160 ppm K, ca. 60 ppm Al und ca. 200 ppm Si [183].

Zusammengefasst stellt das komplexe Wechselspiel der Dotierungsphasen während des Reduktionsprozesses eine entscheidende Rolle zur Stabilisierung von K dar, welches in elementarer Form einen Siedepunkt von lediglich 774 °C (1047 K, [188]) besitzt. Wird auf Si verzichtet, ist der Gehalt an verbleibendem K verschwindend gering [183]. Zwar lassen sich ohne die Zugabe von Al ebenso W-Pulver mit gewissen Gehalten an K herstellen, mit Al wird jedoch eine drastische Steigerung erreicht [183, 189, 190].

### 2.3.2.2 Sintern

Nach Kompaktieren des Pulvers zu einem Grünling erfolgt der Sinterprozess unter Wasserstoffatmosphäre durch direkten Stromdurchgang mit einer Vorstufe bei 1100–1300 °C für ca. 30 min und einer langsamen Aufheizrate auf eine Maximaltemperatur von 2800–3000 °C mit einer Haltezeit von 10–20 min [28, 190]. Dadurch werden chemische Verunreinigungen und die Porosität reduziert. Eine zu schnelle Aufheizrate führt zu einer geringeren Dichte des Sinterlings, da die als Kanäle zur Oberfläche fungierenden Poren zu schnell verdichten und unerwünschte Verunreinigungen als volatile Phasen nur unzureichend entweichen können [184, 190]. Auch während dieser Phase des Sinterprozesses tragen Alumosilikate zur Stabilisierung des K-Gehaltes bei. Mit steigender Temperatur wird allerdings gleichzeitig ein Zerfall der Alumosilikate in Si, Al und deren Oxide in Gang gesetzt, welche entweder direkt durch die noch teils geöffnete Porenstruktur oder durch kurze Diffusionswege in selbige entweichen können. Alumosilikate, welche kein K enthalten, werden dabei schneller volatilisiert. Abbildung 2.4 veranschaulicht die Reduktion der Elemente K, Al und Si. Während der Gehalt an Si bereits oberhalb von 1400 °C deutlich gesenkt wird, ist selbiges für Al erst ab ca. 2000 °C in Gang gesetzt [185, 191]. Der Gehalt an K erfährt dagegen

nur geringe Änderungen, da K durch seine Unlöslichkeit nicht durch die W-Matrix diffundieren kann und dementsprechend zurückbleibt [187, 192, 193].



**Abbildung 2.4:** Gehalte von K, Al und Si sowie Dichte eines Sinterlings bei unterschiedlichen Sintertemperaturen. Abbildung nach YAMAZAKI [185].

Der finale K-Gehalt des Sinterlings liegt meist bei 50–80 ppm, Si- und Al-Gehalte dagegen unterhalb von 20 ppm [190]. Meist wird eine Dichte von ca. 90 % der theoretischen Dichte ( $19,3 \text{ g/cm}^3$ ) erreicht. Ein Sinterling von reinem W erreicht hierbei meist ca. 95 % [184, 185].

### 2.3.3 Verteilung von Kalium-Blasen

Eine Besonderheit von K-Blasen in Glühlampendrähten ist deren feine Verteilung mit einer kettenartigen Anordnung in Reihen entlang der Zugrichtung des Drahtes, was letztlich zu einem hohen Wechselwirkungspotential mit Versetzungen, Versetzungsnetzwerken, Kleinwinkel- und Großwinkelgrenzen führt und deren Bewegung behindert [28]. Während im nachfolgenden Unterkapitel zunächst betrachtet werden soll welchen Einfluss die Verteilung auf das Wechselwirkungspotential haben kann, so wird in den darauffolgenden Unterkapiteln beleuchtet durch welche Vorgänge die Verteilung beeinflusst wird und wie thermische Instabilitäten zu einer Unter-

teilung der Blasenvolumina durch die Triebkraft der Oberflächenreduktion führen können.

### 2.3.3.1 Zener-Pinning

Interagiert eine Korngrenze mit einer K-Blase, so wird deren Oberfläche innerhalb der Schnittfläche mit der Blase reduziert. Beim Ablösen der Korngrenze von der Blase muss Energie für die Wiederherstellung der Korngrenzenfläche aufgebracht werden. Dieser Mechanismus wurde 1948 durch ZENER (veröffentlicht durch SMITH [142], republiziert durch ROHRER [143]) als eine auf die Korngrenze wirkende, rücktreibende Kraft durch die Anwesenheit von Partikeln einer zweiten Phase formuliert. Eine Ansammlung von Partikeln (bzw. von K-Blasen) erzeugt dadurch einen Druck ( $P_Z$ ), der gegen den Druck einer durch Triebkräfte von Rekristallisation oder Kornwachstum beeinflussten Korngrenze ( $P_R$ ) gerichtet ist. Die mathematischen Grundlagen dieses Prinzips wurden in der Vergangenheit vielfach diskutiert und angepasst [142, 158, 194]. In seiner einfachsten Form wird der Druck durch das sogenannte *Zener-Pinning* formuliert als:

$$P_Z = -\frac{3}{2}\gamma_s \frac{f_V}{\bar{r}_B} \quad (2.13)$$

mit Oberflächenenergie der Korngrenze ( $\gamma_s$ ), Volumenfraktion ( $f_V$ ) und mittlerem Radius der Blasen ( $\bar{r}_B$ ). Die Geschwindigkeit der Korngrenze wird nach Gleichung (2.9) bzw. (2.12) über die Triebkraft beeinflusst, der der Zener-Druck entgegensteht [66]:

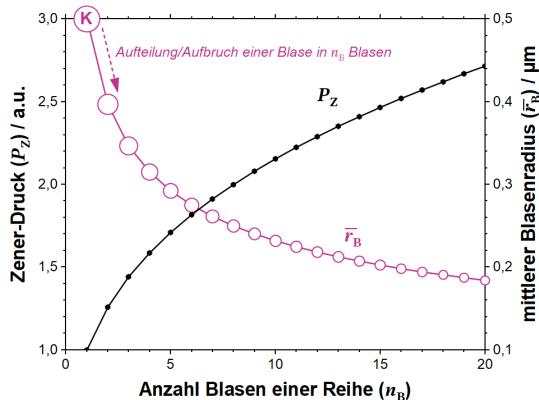
$$v = M \cdot (P_R - P_Z) \quad (2.14)$$

Nach Gleichung (2.13) ergibt eine feinere Verteilung der Blasen (also kleinerer Radius bei konstanter Volumenfraktion) eine Steigerung des Zener-Drucks, die proportional mit der Vergrößerung der potentiellen gesamten Schnittfläche zwischen Blasen und Korngrenze zusammenhängt. Da der Blasenradius reziprok zur Rückhaltekraft steht, bewirkt bereits die Aufteilung einer Blase in zwei Blasen eine Steigerung von  $P_Z$  um ca. 26 %. Bei Aufteilung in acht Blasen ist es dagegen schon eine Verdoppelung, wie Abbildung 2.5 veranschaulicht.

Wie bereits erwähnt, stellt Gleichung (2.13) allerdings die einfachste Form des Modells dar, die lediglich für zufällig verteilte Partikel gültig ist. Durch die Anordnung der K-Blasen in Ketten sind jedoch lokal höhere Dichten von Blasen vorzufinden. Eine Korngrenze kann sich somit zwischen den Blasenreihen relativ ungehemmt bewegen, ist nach dem Zusammentreffen mit einer Blasenreihe aber mit einem sehr hohen Zener-Druck konfrontiert. Zusätzlich ergibt die Ausrichtung der Ketten entlang der Zugrichtung des Drahtes eine anisotrope Komponente des Zener-Drucks. Durch geometrische Überlegungen wurde eine entsprechende Anpassung des Modells für eine Konzentration von Partikeln in ebenen Lagen durch NES et al. [194] versucht, was sich hingegen nur begrenzt auf die Anordnung der K-Blasen anwenden lässt. Zudem ist die darin angenommene Geometrie der Korngrenze zwar noch für eine Rekristallisationsfront plausibel, nicht jedoch für Kornwachstum. WARLIMONT et al. [195] beobachteten in K-dotierten W-Drähten eine hauptsächliche Verteilung der Blasen entlang von Korngrenzen und nutzen daher statt  $f_V$  den Flächenanteil der Korngrenzen, der durch die Anwesenheit der Blasen vernichtet wird ( $f_A$ ). Daraus ergibt sich:

$$P_{Z2} = 2\gamma_s \frac{f_A}{r_B} \quad (2.15)$$

Problematisch für die Anwendung dieses Modells ist dagegen die schwierige Abschätzung von  $f_A$ , zumal in den folgenden mikrostrukturellen Untersuchungen der hier vorliegenden Studie gezeigt werden konnte, dass ein großer Anteil der K-Blasen nicht an Korngrenzen, sondern innerhalb der Kornvolumina zu finden ist. Weitere Einflussgrößen auf das Modell nach ZENER ergeben sich – unter anderen – durch unterschiedliche Annahmen über die Form einer gewölbten Korngrenze und dem Winkel, mit der sie an eine Blasenoberfläche anschließt, durch unterschiedliche Größenverteilungen der Partikel und durch die Geometrie der Partikel (z.B. erhöht sich  $P_Z$  durch eine ellipsoide Partikelform, da bei optimaler Schnittlage der Korngrenze die Schnittfläche vergrößert wird). All dies gestaltet die Anwendung der simplen durch SMITH & ZENER formulierten Beziehung deutlich komplexer, insbesondere für die Verteilung von K-Blasen in W [158, 194].



**Abbildung 2.5:** Steigerung des potentiellen Zener-Drucks ( $P_Z$ ) einer K-Blase mit einem Durchmesser von  $1 \mu\text{m}$  durch Aufteilung des (konstanten) Blasenvolumens in mehrere Blasen ( $n_B$ ) und gleichzeitiger Verkleinerung des jeweiligen Blasenradius ( $r_B$ ). Die Proportionalität der Blasengröße wird zusätzlich zur Veranschaulichung durch die Symbolgröße der Datenpunkte für  $r_B$  dargestellt.

Gleichwohl gibt Gleichung (2.13) einen Trend vor: Mit feinerer Verteilung der K-Blasen ergibt sich eine höhere Rückhaltekraft gegenüber den Triebkräften von Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum. Die Art und Weise, wie eine Verteilung der Blasen beeinflusst werden kann, und der Mechanismus, der der Blasenverteilung entlang von Reihen zugrunde liegt, werden im Folgenden beschrieben.

### 2.3.3.2 Aufbruchsmechanismus

Die charakteristische Blasenverteilung in K-dotierten Drähten wird durch einen mehrstufigen Vorgang während der Drahtherstellung ausgelöst (Abbildung 2.6a). Zu Beginn steht dabei der Sinterling, welcher im zuvor geschilderten Prozess hergestellt wurde und in dem sich nun große, sphärische K-Blasen befinden. Diese werden im nächsten Schritt durch Warmverformung (Rundschmieden und Ziehen) des Drahtes entlang einer Dimension gestreckt, wobei proportional zum zunehmendem Umformgrad des Drahtes auch das Achsenverhältnis der so entstehenden ellipsoiden Blasen ansteigt. Im letzten Schritt wird der Draht bei hohen Temperaturen

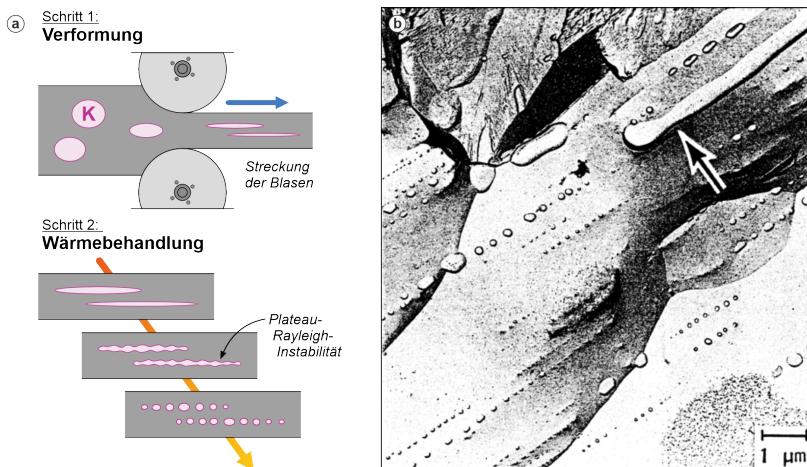
wärmebehandelt, wodurch ein Aufbruch der „Blasenschläuche“ durch eine Plateau-Rayleigh-Instabilität provoziert wird [29, 185]: Die Seitenwände der lang gestreckten Ellipsoide schnüren in wellenförmiger Regelmäßigkeit zunehmend ein, bis sich das Ellipsoid in eine Kette von einzelnen Sphären aufspaltet, die wie eine Perlenkette nebeneinander aufgereiht sind (Abbildung 2.6b). Die mathematischen Grundlagen dieses Phänomens wurden bereits im 19. Jahrhundert durch Arbeiten von dessen Namensgebern PLATEAU [196] und LORD RAYLEIGH [197] dargelegt, wobei sich dies auf Instabilitäten von Jets durch Perturbation bezieht. Dadurch kann beispielsweise der durch die eigene Oberflächenspannung bedingte Aufbruch eines dünnen Wasserstrahls in eine Kette von Wassertropfen beschrieben werden. Stets wird dabei von einem konstanten Volumen ausgingen, das durch Aufteilung der anfangs zylindrischen Geometrie des Wasserstrahls in Einzelsegmente und deren Sphäroidisierung zu kugelförmigen Tropfen die Oberfläche reduziert. Zwar würde idealerweise das Zusammenziehen der langen Wassersäule zu einer einzigen Kugel die größte Oberflächenreduktion bewirken. Demgegenüber steht jedoch der dafür nötige und unverhältnismäßig große Materialtransport (in Form der Umlagerung von Molekülen), der seinerseits Energie benötigt. Der wellenförmige Aufbruch stellt somit ein energetisches Gleichgewicht zwischen Oberflächenminimierung und minimal nötigem Materialtransport dar. Diese Problemstellung ähnelt dem Aufbruch eines eindimensional gestreckten Ellipsoids, welches sich ebenso durch die Triebkraft der Oberflächenreduktion aufteilt. Daher wurde das Modell in den 70er Jahren durch MOON & KOO [28, 29] zur Beschreibung des Aufbruchs von K-Blasen in W-Drähten nach Temperaturbehandlung übertragen.

Aus dem Modell nach RAYLEIGH [197] lässt sich ableiten, dass die Wellenlänge  $\lambda$ , mit der die Einschnürung des gestreckten Blasenellipsoids (mit Durchmesser  $d_0$  und Länge  $l$ ) geschieht, mindestens  $\pi d_0$  betragen muss, damit durch den Aufbruch eine Verkleinerung der Oberfläche und damit eine Triebkraft gegeben ist [29, 197, 198]. Überträgt man dieses Modell mit Annahme eines unendlichen Zylinders nun auf Ellipsoide mit begrenzter Länge, so wird klar, dass ein Ellipsoid ein gewisses minimales Achsenverhältnis ( $l/d_0$ ) aufweisen muss, um eine Fluktuation seines Durchmessers

mit  $\lambda \geq \pi d_0$  und damit eine Aufspaltung in mindestens zwei Blasen zu erlauben. Ist dieses minimale Achsenverhältnis nicht gegeben, so sphäroidisiert das Ellipsoid durch Oberflächenminimierung zu einer einzelnen, kugelförmigen Blase. Für dieses kritische Achsenverhältnis wird beispielsweise durch BRIANT & BEWLAY [192, 199] mit Verweis auf RAYLEIGH [197] ein Wert von  $2\pi$  angegeben, jedoch ohne Herleitung. Denkbar ist, dass hierbei von einem Zylinder mit  $l = 2\lambda$  ausgegangen wurde, um zwei Amplituden zu ermöglichen. Allerdings besitzen Blasenellipsoide keine zylindrische Form und das Verhalten der Blasenwände an den Enden führt zu komplexen geometrischen Problemen. Eine realistischere Näherung an die Blasengeometrie wäre die Annahme eines Sphärozylinders, d.h. eines Zylinders mit halbkugelförmig abgerundeten Enden. Eine eigene Berechnung des kritischen Achsenverhältnisses auf dieser Basis mit minimalem  $\lambda$  ergibt  $l/d_0 = 4,62$  (Herleitung siehe Anhang B.1, S. 298). Jedoch ist dieser Wert eher von theoretischem Interesse, da hierbei ein absoluter Grenzfall betrachtet wird, in dem  $l/d_0$  eines Blasenellipsoids gerade noch ausreichend hoch ist für einen Zerfall in zwei Blasen. Experimentell wäre dies an K-Blasen schwerlich nachweisbar, da erstens nur mit Glück ein solcher Grenzfall gefunden werden könnte, zweitens sich nach dem Aufbruch lediglich der Radius der Einzelblasen ( $d_B$ ) messen lässt, welcher ca. das 1,5-fache des ursprünglichen kleinsten Radius des Ellipsoids ( $d_0$ ) betragen kann und dessen Umrechnung nur näherungsweise möglich ist, und drittens eine Kette von nur zwei Blasen kaum von zufällig nebeneinander befindlichen, einzelnen Blasen zu unterscheiden ist.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass in der Literatur vielfach für das kritische Achsenverhältnis von  $l/d_0$  ein Wert von 8,89 genannt wird [28, 200–202], meist mit Verweis auf MOON & KOO [29]. Tatsächlich handelt es sich dabei jedoch nicht um das minimal nötige Achsenverhältnis für den Aufbruch, sondern um das Verhältnis der idealen Wellenlänge  $\lambda'$  zu  $d_0$ , mit dem die Perturbation die maximale Wachstumsrate besitzt, also am schnellsten zur Desintegration des (theoretisch unendlichen) Zylinders führt, und somit statistisch am häufigsten auftreten sollte [197]. Ein Aufbruch unterhalb dieses Wertes sollte also dennoch möglich sein, wie durch BRIANT experimentell gezeigt wurde [199]. Der durch MOON & KOO [29] genannte Wert bezieht

sich dabei wohlgemerkt auch nicht auf  $d_0$ , wie oft fälschlicherweise angegeben, sondern den Radius  $r_0$ , und besitzt lediglich für Zylinder mit ausreichend hohem Achsenverhältnis Gültigkeit, bei denen Randeffekte eine geringe Rolle spielen. Während RAYLEIGH noch  $\lambda' = 4,508 d_0$  errechnete [197], erhielten MOON & KOO [29] auf Basis von Berechnungen durch NICHOLS & MULLINS [203] und später ebenso STÜWE & KOLEDNIK [198] durch korrigierte Berechnungen  $\lambda' = \pi\sqrt{2} d_0 \approx 4,44 d_0 \approx 8,89 r_0$ . Auch dies liegt nahe der experimentellen Werte durch BRIANT [199].



**Abbildung 2.6:** (a) Schema der Arbeitsschritte zur Erzeugung aufgebrochener Blasen in Wolfram. (b) Bruchflächenreplika an K-dotiertem W-Draht (0,88 mm Draht-Durchmesser), welche die typische Verteilung von K-Blasen nach thermischer Behandlung (2800 °C für 10 s in diesem Fall) aufzeigt. Der Pfeil deutet auf eine beginnende Einschnürung eines großen Blasenellipsoids, das durch seine Größe noch keinen Aufbruch vollzogen hat. Abbildung aus MOON & KOO [29].

Festzuhalten bleibt, dass sich mit zunehmender Verformung von K-dotierten W-Drähten eine längere Streckung der darin enthaltenen Blasen einstellt, wodurch mehr und mehr Blasenellipsoide das kritische Achsenverhältnis erfüllen und somit die Wahrscheinlichkeit nach Temperaturbehandlung in mindestens zwei Blasen zu zerfallen für diese Ellipsoide erhöht wird. Ein

weiterer Anstieg des Achsenverhältnisses führt dazu, dass die Ellipsoide in immer längere Ketten aus kleineren Blasen aufbrechen können, wodurch der Zener-Druck gegenüber Korngrenzenmigration z.B. durch Rekristallisation potentiell weiter erhöht wird. Somit ergibt sich eine für die Problemstellung dieser Arbeit interessante Synergie: Die hohen Umformgrade, die zur Duktilisierung von W nötig sind, verstärken zwar einerseits die Triebkräfte für mikrostrukturelle Restauration, gleichzeitig sollte aber – zumindest theoretisch – auch die Effektivität der K-Dotierung erhöht werden, die der Restauration entgegenwirken soll.

### 2.3.3.3 Kinetik des Blasenaufbruchs

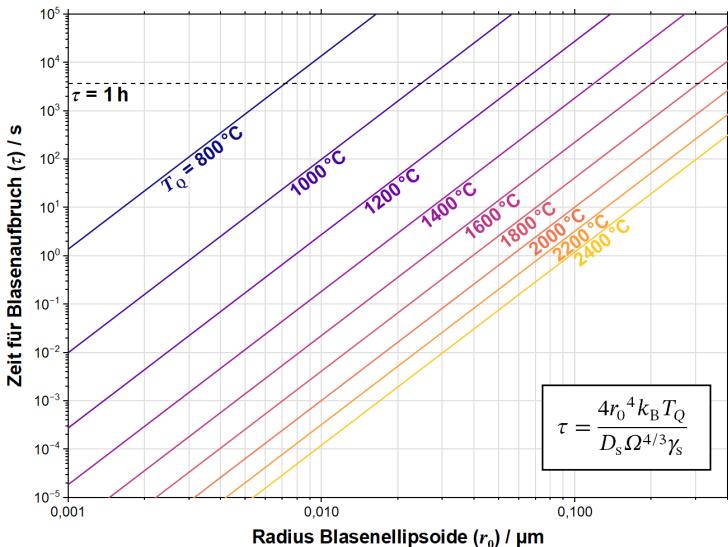
Ist das kritische Achsenverhältnis für ein Blasenellipsoid gegeben, so bestimmen als nächste Kriterien die voneinander abhängigen Parameter von Temperatur und Zeit der Wärmebehandlung über einen erfolgreichen Aufbruch. Zur kinetischen Beschreibung des Vorgangs sollte man sich vergegenwärtigen, dass der Wechsel des Zustands von einer ausgelängten Blase in eine Kette von mehreren Blasen vor allem eine Verlagerung der umgebenden W-Atome beinhalten und somit durch Selbstdiffusion und/oder durch Oberflächendiffusion an der Grenzfläche der Blase umgesetzt werden muss. Da die Phasen innerhalb der Blase ab gewissen Temperaturen in den flüssigen oder gar gasförmigen bzw. überkritischen Aggregatzustand übergehen [193] und Oberflächendiffusion eine deutlich geringere Aktivierungsenergie benötigt als Selbstdiffusion [61], sollte die Diffusion von W-Atomen an der Grenzfläche der Blase der dominierende Mechanismus sein. Dies deuten auch experimentelle Daten an [29]. Interessant wird diese Erkenntnis insbesondere im Vergleich mit dem bei hohen Temperaturen konkurrierenden Vorgang der Rekristallisation. Da die Kinetik von Rekristallisation auf Selbstdiffusion fußt und somit eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie besitzt, sollte demnach theoretisch der Blasenaufbruch noch vor dem Einsetzen der Rekristallisation stattfinden [204].

Diffusionsvorgänge enthalten durch die Sprungfrequenz der Atome immer eine zeitliche Komponente, welche ihrerseits stark von der Temperatur abhängig sind [61]. Ist der beobachtete Zeitraum für einen Blasenaufbruch also endlich und die Temperatur gegeben, so ist der Diffusionsstrom (bzw. in

diesem Fall der Konvektionsstrom) begrenzt. Somit ist die Wahrscheinlichkeit für einen vollständigen Blasenaufbruch bei einem größeren Volumen des Blasenellipsoids niedriger, da hierzu eine größere Anzahl von W-Atomen diffundieren muss. Die Kinetik des Blasenaufbruchs wurde 1971 durch MOON & KOO [29] auf Grundlage der Berechnungen von NICHOLS & MULLINS [203, 205] beschrieben, welche das Modell nach RAYLEIGH [197] erweiterten. Dabei gilt für die Zeit  $\tau$ , die nötig ist, um den Aufbruch zu zwei Dritteln zu durchlaufen:

$$\tau = \frac{4r_0^4 k_B T_Q}{D_s \Omega^{4/3} \gamma_s} \quad (2.16)$$

mit Boltzmann-Konstante ( $k_B$ ), Temperatur der Wärmebehandlung ( $T_Q$ ), Oberflächendiffusionskoeffizient ( $D_s$ ), Oberflächenenergie ( $\gamma_s$ ) und dem Volumen eines W-Atoms ( $\Omega$ ). Typische Werte finden sich dazu in der Literatur [28]. Die daraus folgende Abhängigkeit des Aufbruchsvorgangs vom Radius des Blasenellipsoids (mit  $r_0^4$ ) und den Parametern der Temperaturbehandlung ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Fraktionen kleiner Blasen brechen also besonders schnell durch entsprechende Temperaturbehandlung auf. Ein Nebeneffekt ist dabei jedoch auch, dass diese eine starke Tendenz haben, bereits während der Anwärmphasen zwischen den Walzstichen wieder zu sphäroidisieren. Daher ist es schwierig bei sehr kleinen Blasen ein hohes Achsenverhältnis durch Umformung zu erreichen, weshalb sie nach späterer Temperaturbehandlung eher kürzere Blasenketten bilden [200].



**Abbildung 2.7:** Kinetik des Blasenaufbruchs durch eine Plateau-Rayleigh-Instabilität während einer Wärmebehandlung. Liegt die Kombination einer gegebenen Zeit für den Aufbruch und einem Radius eines Blasenellipsoids oberhalb einer der isothermen Geraden, so ist bei dieser Temperatur für diese Blasengröße eine ausreichende Zeit gegeben, um den Aufbruchsvorgang zu mindestens zwei Dritteln zu durchlaufen. Wird beispielsweise eine Wärmebehandlung bei 1200 °C für 1 h durchgeführt, so brechen alle Blasenellipsoide mit  $r_0 \leq 60 \text{ nm}$  auf. Abbildung modifiziert nach BRIANT [199] und SCHADE [28].

### 2.3.3.4 Gleichgewichtsgröße von K-Blasen

Ein weiteres beobachtetes Phänomen für K-Blasen in Glühlampendrähten ist das Wachstum des Blasenvolumens bei hohen Temperaturen [206]: Nachdem die Ellipsoide aufgebrochen bzw. sphäroidisiert sind, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Innendruck der Blase durch den Gasdruck von verdampfendem K ( $P_K$ ) und dem Laplace-Druck ( $P_L$ ) durch die Oberflächenspannung der umgebenden W-Matrix ( $\gamma_s$ ) ein. Mit  $P_K > P_L$  wächst der Radius der Blase bis mit  $P_K = P_L$  das Gleichgewicht hergestellt ist. Geht man von einem Blaseninhalt mit K als idealem Gas aus und betrachtet kugelförmige Blasen, so ergibt sich [204, 206]:

$$P_K = P_L \Leftrightarrow \frac{3nRT}{4\pi r_B^3} = \frac{2\gamma_s}{r_B} \quad (2.17)$$

mit Stoffmenge ( $n$ ) und molarer Gaskonstante ( $R$ ). Hierbei wird deutlich, dass  $P_K$  mit kleiner werdendem  $r_B$  stärker wächst als  $P_L$  und somit insbesondere kleine Blasen wachsen, bis sie einen Gleichgewichtszustand erreicht haben. Der Einfluss der Temperatur ist dagegen als geringer einzuordnen. Experimentell konnte dieses Verhältnis bestätigt werden [192, 199, 207].

Einschränkend muss hierbei jedoch erwähnt werden, dass Einflüsse durch den K-Dampfdruck erst bei hohen Temperaturen zum Tragen kommen und nicht bereits oberhalb der Siedetemperatur von K mit 774 °C [188]. Dies ist begründet im hohen Laplace-Druck bei gegebenen kleinen Blasenradien, der die Siedetemperatur des K entsprechend erhöht. Eine beispielhafte Berechnung durch GAÁL [193], welche von einem minimalen  $\gamma_s$  von 0,5 J/m<sup>2</sup> ausgeht, kommt so bei einem Blasenradius von > 50 nm auf einen Laplace-Druck von > 20 MPa, der damit oberhalb des kritischen Drucks von K mit ca. 16 MPa [208] liegt. Der Übergang in eine überkritische fluide K-Phase erfolgt damit erst oberhalb der kritischen Temperatur. Nach GAÁL [193] sollte demnach K innerhalb der Blasen oberhalb der Schmelztemperatur von 63 °C [209] und unterhalb der kritischen Temperatur von 1925 °C [208] ausschließlich im flüssigen Aggregatzustand vorliegen.

Als typisch wird ebenso die Ausbildung von kristallografischen Gleichgewichtsflächen beschrieben, wodurch sich die Blasen in ihrer Morphologie den Kristallebenen im kubischen Wolframgitter anpassen und oft im Querschnitt hexagonal in Erscheinung treten (*Facettierung*). Für den Wachstumsmechanismus spielt neben Akkumulation von Leerstellen möglicherweise auch Diffusion von K-Atomen entlang von Korngrenzen von kleineren zu größeren Blasen eine Rolle. Auch spannungsinduziertes Wachstum (durch Eigenlast des hängenden Glühlampendrahtes) und Akkumulation von großen Blasen bei sehr hohen Temperaturen (> 2600 °C) werden als mögliche Gründe angeführt [193, 206, 210].

Zuweilen tritt bei extremen Temperaturen von ca. 3000 °C nach längeren Zeiten (1–100 h) ein besonders starkes Wachstum einzelner Blasen auf, was zum Ausfall des Glühlampendrahtes führen kann. Die Gründe für diesen

Wachstumsprozess wurden jedoch nicht abschließend geklärt, lediglich dass die Anwesenheit von Sauerstoff diesen fördern kann [33]. Dabei könnte die Segregation von Sauerstoff an die Grenzflächen zwischen W und K eine Rolle spielen, da somit die Oberflächenspannung der Blasen reduziert wird [193].

## 2.4 Ziele der Arbeit

Wie bereits einleitend dargestellt, ist das Hauptziel der vorliegenden Dissertation die Bewertung des Potentials von K-Dotierung hinsichtlich der Mikrostrukturstabilisierung von stark umgeformten Wolfram-Materialien. Als zentral wird dabei die Beantwortung folgender Fragestellungen erachtet:

- Lassen sich die produktionstechnischen Methoden von K-Dotierung und hoher Kaltumformung von W miteinander kombinieren?
- Führt, im Vergleich zu technisch reinem W, eine K-Dotierung zu Unterschieden in der Evolution von mikrostrukturellen Parametern und mechanischen Eigenschaften von W während des Walzvorgangs?
- Erwartungsgemäß erzeugen möglichst fein verteilte K-Blasen einen größtmöglichen Zener-Druck und damit die bestmögliche Stabilisierung der Mikrostruktur. Wie lässt sich dahingehend die Blasenverteilung durch das Zusammenspiel der Parameter *Umformgrad*, *Streckungsverhältnis von K-Blasen* und *Wärmebehandlung* optimieren? Und ist der Aufbruchsmechanismus gestreckter K-Blasen in dotierten Blechen vergleichbar mit dem in dotierten Drähten?
- Wie interagieren die K-haltigen Blasen mit Versetzungen und Korngrenzen in W? Können Verunreinigungen durch weitere Dotierungselemente im Blasenvolumen auftreten und diese Interaktion beeinträchtigen?
- Welche Restaurationsmechanismen führen zur bereits beobachteten Versprödung von kaltgewalzten W-Blechen bei niedrigen Temperaturen? Ist ein Wechsel der Restaurationsmechanismen nach Wärmebehandlung zwischen mehr oder weniger stark umgeformten Mikrostrukturen festzustellen?

- Welche Auswirkungen hat eine K-Dotierung auf das Restaurationsverhalten von W bei unterschiedlichen Umformgraden? Ist dabei insbesondere für kaltgewalzte W-Bleche eine Retardierung der zur Versprödung führenden mikrostrukturellen Restauration möglich?
- Hat eine Änderung der Aufheizrate einen Einfluss auf das Restaurationsverhalten von technisch reinem und K-dotiertem W?

Zur Bearbeitung dieser Kernfragen wurden Arbeitspakte (AP) definiert, die in den folgenden Unterkapiteln beschrieben werden.

#### **2.4.1 Herstellung von K-dotierten W-Blechen und Referenzmaterial (AP1)**

K-Dotierung ist ein seit Jahrzehnten etablierter Prozess bei der Herstellung von W-Glühlampendrähten. Fraglich ist dabei, inwieweit sich der Umformgrad von K-dotierten W durch Walzen (anstelle des Drahtziehens) maximieren lässt und ob dabei ähnliche Umformgrade erreicht werden können, wie sie für technisch reines W möglich sind.

Die Herstellung eines solchen Materials, welches auch die Grundlage für weitergehende Analysen bildet, soll in Kooperation mit der Firma Plansee SE (Reutte, Österreich) durchgeführt und dabei begleitet werden. Ziel ist es, sowohl Bleche aus K-dotiertem W als auch technisch reinem W mit möglichst ähnlichem Umformgrad herzustellen, um einen direkten Vergleich der Auswirkungen von K-Dotierung auf diverse Materialeigenschaften zu ermöglichen. Beide Materialsorten werden bereits standardmäßig in der Produktpalette von Plansee SE angeboten (K-dotiert mit Produktbezeichnung „WVM“). Um jedoch die Evolution der Mikrostruktur mit dem Walzprozess bestmöglich abilden und Variationen der chemischen Zusammensetzung vermeiden zu können, gelten in dieser Arbeit spezielle Anforderungen an den Produktionsprozess: Ähnlich wie in vorangegangen Studien durch BONK [50] und BONNEKOH [52] sollen Bleche aus demselben Sinterling durch schrittweises Walzen und Abtrennung von Teilstücken mit jeweils fünf unterschiedlichen Umformgraden hergestellt werden. Als weiteres Ziel gilt dabei die Maximierung des Umformgrades des K-dotierten Materials. Bei

der pulvermetallurgischen Verarbeitung soll zudem darauf geachtet werden den K-Gehalt des dotierten W möglichst hoch anzusetzen. Essentiell ist dabei eine Kontrolle der Gehalte von prozessrelevanten Elementen, für die geeignete Methoden zur chemischen Analyse gewählt werden sollen.

## 2.4.2 Mikrostrukturanalyse der Walzzustände (AP2)

Um ein Verständnis über die bei gewissen Temperaturen ablaufenden Vorgänge der mikrostrukturellen Restauration zu erlangen, ist eine detaillierte Kenntnis über den verformten Materialzustand als Ausgangszustand nötig [65]. In Ergänzung zu den Arbeiten von BONK [50] und BONNEKOH [52] soll zudem die Evolution von Mikrostrukturparametern mit dem Umformgrad erfasst und zwischen technisch reinem und K-dotierten W verglichen werden.

Hierzu sollen die herzustellenden Materialien beprobt und durch REM-Analysen (insbesondere mittels fortschrittlicher Verfahren wie EBSD) Korngrößenverteilungen und eine Quantifizierung von HAB und LAB bzw. Desorientierungsverteilungen ermittelt werden. Auch Unterschiede in der Textur sind dabei zu untersuchen. Zur Analyse von Versetzungsstrukturen soll eine Präparationsmöglichkeit von dünnen TEM-Proben erarbeitet werden.

Basierend auf der Annahme der Kornfeinung durch Kornfragmentierung kann sich ab einem gewissen Umformgrad bei gewisser Walztemperatur durch konkurrierend ablaufende Vorgänge von dynamischer Erholung und Rekristallisation eine Sättigung in der Korngröße einstellen; diese wird also bei weiterer Umformung nicht kleiner [82]. Die gewonnenen Daten sind daher auf ein Sättigungsverhalten zu prüfen, um die Möglichkeiten einer weiteren Verkleinerung der Korngröße durch den Walzprozess zu eruieren.

## 2.4.3 Analyse von Kalium-Blasen (AP3)

Im Fokus der Analyse von K-Blasen steht die Frage, ob der bekannte Mechanismus des Blasenaufbruchs durch eine Plateau-Rayleigh-Instabilität in

gezogenen W-Drähten mit hohem Umformgrad ebenfalls in kaltgewalzten oder warmgewalzten Blechen mit niedrigerem Umformgrad auftritt. Von großem Interesse ist dabei auch eine Betrachtung der Aufbruchsdynamik und welche Wärmebehandlungsparameter für einen solchen Aufbruch vonnöten sind. Hierzu sollen Analysen mithilfe von REM und TEM im Walzzustand und an unterschiedlich wärmebehandelten Proben durchgeführt und Blasenstrukturen semiquantitativ miteinander verglichen werden.

Im Hinblick auf das komplexe Zusammenspiel von Dotierungsphasen während der pulvermetallurgischen Produktion von K-dotiertem W wird zusätzlich eine qualitative, nanoskalige Analyse der chemischen Zusammensetzung von vorgefundenen K-Blasen angestrebt. In Bezug auf den Umfang vorhandener Studien aus dem letzten Jahrhundert soll dabei die drastisch gestiegene Qualität moderner TEM-gestützter EDX-Analytik ausgeschöpft werden.

#### **2.4.4 Evolution mechanischer Eigenschaften durch Umformung (AP4)**

Essentiell ist zudem die Ermittlung von mechanischen Kennwerten im Walzzustand, um die Evolution der duktilen Eigenschaften durch einen steigenden Umformgrad sowohl für technisch reines als auch für K-dotiertes W zu dokumentieren. Durch einen Vergleich der Evolution von Zugversuchsduktilität und Risszähigkeit zwischen beiden Materialien soll herausgefunden werden, ob das Einbringen fein verteilter K-Blasen Nachteile in Bezug auf die Duktilität bewirkt. Da sich die Untersuchungen der Zugversuchsduktilität von kaltgewalzten W-Blechen durch BONK [50] auf die Belastungsrichtung entlang RD beschränken, soll zusätzlich eine etwaige mikrostrukturbedingte Anisotropie in den mechanischen Eigenschaften [211, 212] durch Zugversuche entlang TD eruiert werden.

Die in AP2 zu gewinnenden mikrostrukturellen Daten sollen anschließend mit den mechanischen Observablen korreliert und auf eine Hall-Petch-Beziehung geprüft werden. Hierbei sind auch Messungen der Mikrohärte an den Blechen im Walzzustand durchzuführen, um durch die Hall-Petch-

Beziehung eine einfache Quantifizierung der Korngröße zu ermöglichen. Diese Ergebnisse sollen auch mit Messungen der Härte an wärmebehandelten Proben (AP5) verglichen werden.

## 2.4.5 Vergleich des Restaurationsverhaltens (AP5)

Zentraler Aspekt der vorliegenden Studie ist der Vergleich der Mikrostrukturentwicklung durch Wärmebehandlung zwischen den zu erzeugenden technisch reinen und K-dotierten W-Blechserien. Primär soll dabei eine Abhängigkeit der thermischen Stabilität vom Umformgrad von technisch reinem W untersucht werden und inwiefern eine K-Dotierung das Restaurationsverhalten bei äquivalentem Umformgrad beeinflusst. Dazu wird eine isochrone Wärmebehandlungsreihe angesetzt (500–2400 °C für 1 h), deren Proben anschließend zur Bewertung von Korngrößenänderungen durch Messungen der Mikrohärte und bildgebender REM- und TEM-Verfahren zu untersuchen sind. Folgende Fragen stellen sich: Wodurch sind die Erholungsprozesse zu charakterisieren? Findet Keimbildung und/oder Kornwachstum statt? Kann aus den Mikrostrukturuntersuchungen ein konkreter Wirkmechanismus von K-Blasen zur Unterdrückung von Restaurationsprozessen abgeleitet werden? Ist ein Einfluss von K-Blasen auch während Erholung zu beobachten? Insbesondere für letzteren Punkt soll neben einer qualitativen Beschreibung auch eine quantitative Beschreibung der Restaurationskinetik (bspw. durch Anwendung der Erholungskinetik nach KUHLMANN [66, 104–106]) versucht werden, wofür isotherme Wärmebehandlungsreihen vonnöten sind.

Eine weitere Versuchsreihe soll den Einfluss der Aufheizrate auf das Restaurationsverhalten beurteilen, da in einigen Studien von einem signifikanten Unterschied in der resultierenden Korngröße nach Wärmebehandlung mit unterschiedlichen Aufheizraten berichtet wird [30, 213, 214]. Die in AP3 und AP5 anzusetzenden Wärmebehandlungsreihen basieren auf moderaten Aufheizraten von ca. 1–3 K/s. Im Vergleich dazu soll im Rahmen dieser zusätzlichen Versuchsreihe untersucht werden, inwiefern eine besonders schnelle Aufheizrate (z.B. 100 K/s oder höher) einen Einfluss auf die mikrostrukturelle Entwicklung von sowohl technisch reinem als auch

K-dotierter W hat. Dabei sind Möglichkeiten zur Realisierung solch hoher Aufheizraten, wie etwa durch direkten Stromdurchgang in möglichst sauerstofffreier Umgebung, zu ermitteln.

# 3 Methodik

## 3.1 Herstellung von Wolframblechen

### 3.1.1 Sintern und Walzprozess

Entsprechend der Zielvorgabe wurde durch Plansee SE ein W-Sinterling mit möglichst hohem Gehalt an K produziert. Eine Analyse des auf diese Weise hergestellten Sinterlings (im Folgenden als Material WK bezeichnet) ergab einen vergleichsweise hohen K-Gehalt von 60 ppm in Relation zur firmeneigenen Spezifikation<sup>1</sup>. Die Produktion eines Sinterlings von technisch reinem W (im Folgenden als Material WP bezeichnet) entsprach der eines Standardprodukts [216] mit einer Reinheit von > 99,97 Gew.-% W. Anzumerken ist hier, dass für die Blechherstellung von W ein *indirekter* Sinterprozess durch äußerlichen Wärmeeintrag angewendet wird. Dies unterscheidet den Herstellungsprozess des in dieser Arbeit untersuchten WK von dem für K-dotierte Drähte, bei dem der Wärmeeintrag durch direkten Stromdurchgang erfolgt [6, 33, 187, 192]. Die maximal erreichten Temperaturen bei indirektem Sintern zur Blechproduktion sind niedriger einzuordnen (< 2400 °C) als die bei direktem Sintern zur Drahtherstellung.<sup>2</sup> Dies kann zu Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung führen [6, 185].

Beide Sinterlinge von WK und WP wurden anschließend einem schrittweisen Walzprozess unterzogen, der im Rahmen der Kooperation bei Plansee SE (Reutte, Österreich) beaufsichtigt wurde. Genaue Angaben zu Walztemperaturen sind durch den Hersteller geschützt. Im Folgenden wird daher lediglich eine Einteilung in Temperaturbereiche mit Heiß-, Warm- und Kaltwalzen vorgenommen, welche der Nomenklatur durch TREFILOV & MILMAN [217]

---

<sup>1</sup> Spezifikation nach Plansee SE [215]: 30–70 ppm K

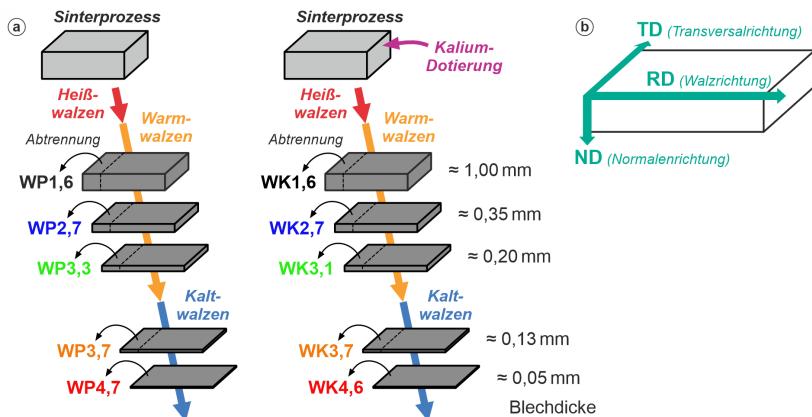
<sup>2</sup> W. KNABL (Plansee SE), persönliche Kommunikation.

entspricht. Die „Walztemperatur“ ist zudem immer als die Temperatur zu verstehen, mit der die Bleche zwischen den Walzstichen in einem Wasserstoffofen für mehrere Minuten angewärmt wurden. Zunächst wurde der Sinterling des K-dotierten W durch Heißwalzen (oberhalb der „Rekristallisationstemperatur“ von 1250 °C) geformt und auf eine Dicke von 5,4 mm heruntergewalzt. Anschließend erfolgte das strikt unidirektionale Warmwalzen mit abgesenkter Temperatur (800–1000 °C) bis zu einer Dicke von 1,09 mm und eine Abtrennung des ersten Probenstücks WK1,6 (Dickenreduktion von 80 %, entspricht logarithmischem Umformgrad von 1,6). Das verbliebene Material wurde weiter warmgewalzt und entsprechend die Probenstücke WK2,7 und WK3,1 mit log. Umformgrad von 2,7 und 3,1 separiert. Im letzten Schritt wurde das restliche Material mit drastisch abgesenkter Temperatur unidirektional kaltgewalzt (unterhalb von 300 °C) und die Blechproben WK3,7 und WK4,6 abgetrennt. Eine Fortsetzung des Kaltwalzprozesses bis zu einer Dicke von 0,049 mm führte schließlich zur Beschädigung der Bleche durch Wellenbildung und longitudinaler Rissbildung infolge der zu hohen Walzverfestigung des Materials. Damit war der maximale (praktikable) Umformgrad der K-dotierten Bleche festgelegt und die restlichen verfügbaren Bleche von WK4,6 bei einer Dicke von 0,052 mm belassen. Diese Methodik wurde mit dem Sinterling aus technisch reinem W wiederholt, um Bleche mit möglichst ähnlichem Umformgrad zu den K-dotierten Pendants herzustellen. Eine Gesamtübersicht der hergestellten Blechserien von WP und WK und der verwendeten Probenbezeichnungen findet sich in Abbildung 3.1a und Tabelle 3.1.

Aus den fertigen Blechen wurden durch elektroerosive Bearbeitung (engl.: *electrical discharge machining*, EDM) Teilstücke entnommen und je nach Analyseverfahren entsprechende Probengeometrien gefertigt. Innerhalb dieser Arbeit wird die Probenlage durch Verwendung eines Blechkoordinatensystems referenziert, welches von Walzrichtung (engl.: *rolling direction*, RD), Transversalrichtung (engl.: *transversal direction*, TD) und Normalenrichtung (engl.: *normal direction*, ND) aufgespannt wird (Abbildung 3.1b).

**Tabelle 3.1:** Vergleich der initial hergestellten heißgewalzten Platten (WP0,0 und WK0,0) mit den untersuchten warmgewalzten und kaltgewalzten Materialien von technisch reinem (WP) und K-dotiertem Wolfram (WK) nach Blechdicke ( $t_B$ ), technischem ( $\varepsilon_{\text{eng}}$ ) und logarithmischen Umformgrad ( $\varepsilon_{\log}$ ). Ergänzt dazu das Verhältnis von Messlänge ( $L_0$ ) zur Wurzel der Querschnittsfläche ( $A_0$ ) in daraus gefertigten Zugproben (siehe Kapitel 3.7.2).

ID	Material	Walzprozess	$t_B / \text{mm}$	$\varepsilon_{\text{eng}} / \%$	$\varepsilon_{\log} / \text{-}$	$L_0/(A_0)^{1/2} / \text{-}$
WP0,0	W, rein	heißgewalzt (HR)	5,4	0,0	0,0	-
WP1,6	W, rein	warmgewalzt (WR)	1,09	79,8	1,6	9,1
WP2,7	W, rein	warmgewalzt (WR)	0,36	93,3	2,7	15,5
WP3,3	W, rein	warmgewalzt (WR)	0,19	96,5	3,3	19,6
WP3,7	W, rein	kaltgewalzt (CR)	0,134	97,5	3,7	25,8
WP4,7	W, rein	kaltgewalzt (CR)	0,051	99,1	4,7	21,7
WK0,0	W, K-dotiert	heißgewalzt (HR)	5,0	0,0	0,0	-
WK1,6	W, K-dotiert	warmgewalzt (WR)	1,03	79,4	1,6	8,8
WK2,7	W, K-dotiert	warmgewalzt (WR)	0,35	93,0	2,7	15,3
WK3,1	W, K-dotiert	warmgewalzt (WR)	0,22	95,6	3,1	21,1
WK3,7	W, K-dotiert	kaltgewalzt (CR)	0,127	97,5	3,7	25,1
WK4,6	W, K-dotiert	kaltgewalzt (CR)	0,052	99,0	4,6	21,9



**Abbildung 3.1:** (a) Übersicht der beiden Produktionsrouten (Sinter- und Walzprozess) von technisch reinen Wolframblechen (WP) und Kalium-dotierten Wolframblechen (WK) aus jeweils einem Sinterling. (b) In dieser Studie verwendetes Probenkoordinatensystem zur Richtungsbeschreibung in Blechen.

### 3.1.2 Chemische Analyse

Zur Voruntersuchung wurden der Gehalt der wichtigsten prozessrelevanten Elemente K, Si, Al, O [218, 219] in WP und WK festgestellt. Weitere Elemente wurden nicht untersucht, da dies bereits in früheren Untersuchungen an ähnlichen W-Blechen durchgeführt wurde [48, 51] und dabei die durch Plansee SE garantierten Toleranzen eingehalten wurden [216]. Die Analysen wurden teilweise durch Plansee SE, teilweise durch die Abteilung chemische Analytik des IAM-AWP am KIT durchgeführt. Dazu wurden würfelförmige Probenstücke aus Abschnitten der jeweiligen heiß gewalzten Platte mit 5,4 mm bzw. 5,0 mm Dicke mittels EDM entnommen. Zur Entfernung von eventuell eingetragenen Verunreinigungen durch den Messingdraht an den Schnittflächen erfolgte eine Beize der Probenstücke, bevor diese anschließend in Flusssäure vollständig aufgeschlossen wurden.

Die Analyse des gelösten K- und Al-Gehalts geschah mithilfe von Plasmaemissionsspektroskopie (engl.: *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*, ICP-OES), bei der die Lösung in eine durch ein Magnetfeld stabilisierte, heiße Plasmaflamme eingebracht und darin durch Ionisierung in atomare Bestandteile (bzw. Ionen) zerlegt wird. Durch gleichzeitige thermische Anregung emittieren die Atome bzw. Ionen innerhalb der Flamme Photonen mit elementspezifischer Wellenlänge, die ihrerseits durch ein Gitter wellenlängendifpersiv getrennt und mithilfe eines *Photomultipliers* detektiert werden [220].

Nachteilig für die Emissionsspektroskopie von Si ist ein hoher Störeinfluss durch das Emissionsspektrum von W-Atomen. Daher wurde die Probenlösung ebenso über Atomabsorptionsspektroskopie in einem elektrisch beheizten Graphitrohr-Ofen (engl.: *graphite furnace atomic absorption spectrometry*, GF-AAS) analysiert [220], da sich die Absorptionsspektren von Si und W weniger stark beeinflussen.

Die Analyse von O erfolgte dagegen an Probenstücken in der festen Phase durch Trägergas-Heißextraktion (engl.: *carrier gas hot extraction*, CGHE). Hierbei wird das Probenmaterial in einem elektrisch beheizten Graphittiegel bei hohen Temperaturen durch Reaktion mit dem Graphit reduziert. Das sich

bildende CO wird durch ein Trägergas (Helium) abgeführt und photometrisch detektiert [221]. Die Ergebnisse der chemischen Analyse von reinem und K-dotiertem W sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die Gehalte von K, Si, Al, O liegen jeweils für WP und WK innerhalb der von Plansee SE vorgegebenen Toleranzbereiche der Spezifikation.

**Tabelle 3.2:** Chemische Analyse von Massenanteilen an Fremdelementen in den hergestellten Materialien von technisch reinem Wolfram (WP) und Kalium-dotiertem Wolfram (WK). Alle Werte in ppm (nach Gewicht) mit Nachweisgrenze durch Messmethode, arithmetischer Mittelwert der Massenanteile ( $c_X$ ), Standardabweichung ( $\sigma(c_X)$ ) und tolerierte Massenanteile laut Spezifikation durch Plansee SE [216]. \*) Gehalte von O und Al analysiert durch IAM-AWP, KIT als Dreifachmessung. \*\*) Gehalte von Si und K analysiert durch Plansee SE mittels Zweifachmessung.

Element	Analyse- verfahren	Nachweis- grenze	WP			WK		
			$c_X$	$\sigma(c_X)$	Spez.	$c_X$	$\sigma(c_X)$	Spez.
O	CGHE*	3	6	$\pm 2$	< 20	5	$\pm 2$	< 50
Al	ICP-OES*	0,8	1,40	$\pm 0,03$	< 15	17,7	$\pm 0,1$	< 30
Si	GF-AAS**	5	< 5		< 20	5		< 30
K	ICP-OES**	5	< 5		< 10	60,0	$\pm 0,5$	30–70

## 3.2 Wärmebehandlungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Wärmebehandlungsverfahren für unterschiedliche Experimentreihen angewandt, die im Folgenden beschrieben werden. Eine Übersicht aller durchgeführten Wärmebehandlungen ist in Tabelle 3.3 gegeben.

Zur Wärmebehandlung der Proben bis 1400 °C wurden Muffelöfen der Firma Heraeus Instruments am IAM-AWP verwendet. Die Kalibration der Temperatursteuerung des jeweiligen Ofens wurde im Voraus mithilfe einer externen Thermometereinheit überprüft und gegebenenfalls daraus ein Korrekturprofil erstellt. Das Thermoelement wurde dazu durch eine Öffnung des Ofens nahe an die spätere Probenposition geführt und die Temperatur

protokolliert, nachdem sich über 15 min hinweg keine Änderung der Temperatur außerhalb einer Spanne von  $\pm 1$  K ergab.

Für isochrone und isotherme Wärmebehandlungsversuche wurden aus den Blechen Probenstücke mit 15 mm entlang RD und 10 mm entlang TD durch EDM entnommen. Da W oberhalb von 600 °C zu starker Oxidation neigt, wurden die Probenstücke paketweise (jeweils ein Blechstück der fünf Umformgrade) in Ampullen aus Quarzglas eingeschweißt. WP und WK wurden dabei in getrennte Ampullen gefüllt, um Kreuzkontaminationen der Dotierungselemente (Tabelle 3.2) zwischen beiden Materialien während der späteren Wärmebehandlung zu vermeiden. Zunächst wurden die offenen Glasampullen evakuiert, bevor diese unter Schutzgas (99,9999 % Argon) verschlossen wurden. Da der Glasübergangstemperatur des verwendeten Quarzglases bei den späteren Wärmebehandlungen mit bis zu 1400 °C überschritten wird und dieses damit leicht verformbar wird, wurde bei ersten Vorversuchen eine deutliche Deformation der Ampullen durch Unterdruck im Inneren festgestellt. Daher wurde der Druck der Schutzgasatmosphäre während des Verschweißens bei ca. 1000 °C auf etwa 0,7 bar justiert (0,2 bar bei Raumtemperatur), wodurch der innere Gasdruck in der dann verschlossenen Ampulle bei Wärmebehandlung von 1400 °C nahe dem atmosphärischen Druck im Muffelofen lag und ein übermäßiges Zusammenziehen oder Aufblähen der weichen Glasampulle verhindert werden konnte.

Bei Wärmebehandlungen  $\leq 1100$  °C wurde der Ofen auf Maximaltemperatur gebracht, bevor Proben eingelegt wurden. Bei Wärmebehandlungen mit höheren Temperaturen wurden die Proben aus Sicherheitsgründen schon während der Aufheizphase bei ca. 1000 °C eingebracht. Die Maximaltemperatur wurde in diesen Fällen innerhalb von weniger als 6 min nach Einlegen der Proben erreicht. Nach Ablauf der geplanten Wärmebehandlungsdauer geschah die Entnahme der Proben gleichermaßen entweder direkt (bei Wärmebehandlungen  $\leq 1100$  °C) oder nach Abkühlung des Ofens auf 1000 °C (max. 10 min nach Ende der geplanten Wärmebehandlungsdauer) mit anschließender rascher Abkühlung an Luft bis Raumtemperatur. Um eine äquivalente Wärmebehandlung zu gewährleisten, wurden jeweils die beiden Ampullen mit Proben von WP und WK stets gleichzeitig in den Ofen eingebracht bzw. daraus entnommen.

Wärmebehandlungen mit 1400–2400 °C wurden in Wasserstofföfen der Firma Plansee SE durchgeführt. Wasserstofföfen bieten den Vorteil einer schnellen Aufheizrate und einer reduzierenden Atmosphäre, die vor Oxidation der W-Proben schützt. Nachteilig ist jedoch, dass keine Abschirmung zwischen WP und WK stattfindet, weshalb die Probensätze getrennt wärmebehandelt wurden.

Die beiden bei 1400 °C wärmebehandelten Probensätze (durch Muffelöfen des IAM-AWP und durch Wasserstofföfen bei Plansee SE) wurden durch Härteprüfung miteinander verglichen, wobei die beobachteten Abweichungen von max.  $\pm 15$  HV0,1 innerhalb der Standardabweichung der Messung einzuordnen sind (Messwerte im Bereich von 400–800 HV0,1). Die Temperaturbehandlung beider Probensätze bei 1400 °C wird in dieser Arbeit daher als äquivalent erachtet und lediglich auf die Ergebnisse des im Wasserstoffofen wärmebehandelten Probensatzes eingegangen. Ein direkter Vergleich aller durch Muffelöfen und Wasserstofföfen wärmebehandelten Proben innerhalb einer isochronen Wärmebehandlungsreihe wird somit als legitim erachtet. Bei isothermen Wärmebehandlungsreihen wurde jeweils nur eine Art von Wärmebehandlungsverfahren durchgeführt: Muffelöfen bei Temperaturen von 750 °C und 1100 °C, Wasserstofföfen bei 2200 °C.

Proben, welche zur Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) präpariert werden sollten, wurden aus Blechen im Walzzustand in eine mit dem später verwendeten Mikroskop-Halter kompatible Größe als Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm gestanzt und in Wasserstofföfen bei Plansee SE bei unterschiedlichen Temperaturen (700–2400 °C) wärmebehandelt. Die Dünning erfolgte nachträglich zur Vermeidung von Oberflächeneffekten und Verunreinigungen.

Blechproben von WK2,7 und WK3,7 zur Analyse mittels Augerelektronenspektroskopie wurden bei 1400 °C für eine Stunde in Glasampullen im Muffelofen wärmebehandelt.

**Tabelle 3.3:** Übersicht der in dieser Studie durchgeführten Wärmebehandlungen an Proben von WP und WK für unterschiedliche Experimentreihen mit Wärmebehandlungs-temperatur ( $T_Q$ ) und Wärmebehandlungsdauer ( $t_Q$ ). Siehe Text zur näheren Erläuterung.

Experimentreihe	Heizverfahren	$T_Q / ^\circ\text{C}$	$t_Q / \text{h}$	Probenart
isochrone Wärmebehandlung	Muffelofen	500, 600, 700, 750, 800, 890, 1100, 1270, (1400)		Bleche $10 \times 15 \text{ mm}^2$ in Glasampullen
	Wasserstoffofen	1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400	1	Bleche $10 \times 15 \text{ mm}^2$
isotherme ( $750^\circ\text{C}$ ) Wärmebehandlung	Muffelofen	750	1, 2, 8, 48, 200, 1000	Bleche $10 \times 15 \text{ mm}^2$ in Glasampullen
	Muffelofen	1100	2, 8, 48, 200, 1000	Bleche $10 \times 15 \text{ mm}^2$ in Glasampullen
isotherme ( $1100^\circ\text{C}$ ) Wärmebehandlung	Wasserstoffofen	2200	2, 4, 8	Bleche $10 \times 15 \text{ mm}^2$
	Wasserstoffofen	700, 1000, 1400, 1800, 2400	1	Scheiben- $\varnothing 3 \text{ mm}$
TEM-Analysen	Muffelofen	1400	1	Bleche $10 \times 15 \text{ mm}^2$ in Glasampullen
	Laser-Bestrahlung	1800	0,25	Bleche $3,4 \times 3,4 \text{ mm}^2$
heizratenkontrollierte Wärmebehandlung				

Ein weiteres Experiment umfasste eine Laser-induzierte Wärmebehandlung von Proben mit unterschiedlicher Aufheizrate. Hierbei wurde die Anlage ChauCoLase (*Chaufrage Contrôlé par Laser*) des Institute Fresnel (Marseille, Frankreich) verwendet, in der Proben innerhalb einer Vakuumkammer durch einen hochenergetischen Ytterbium-Laser beschossen werden können. Detaillierte Angaben zu diesem Verfahren wurden durch MINISSALE et al. [222] beschrieben. Die wärmebehandelten Proben umfassten per EDM präparierte Zuschnitte der Bleche WP1,6 und WK1,6 mit den Maßen  $3,4 \times 3,4 \times 1 \text{ mm}^3$ . Diese wurden innerhalb der Vakuumkammer durch zwei Laserstrahlen auf den beiden größten Probenoberflächen (mit  $3,4 \times 3,4 \text{ mm}^2$ ) bestrahlt. Der Temperaturverlauf auf der Probenoberfläche wurde dabei mithilfe mehrerer Pyrometer gemessen und die Leistung des Lasers über eine Rückkopplung gesteuert. Von WP1,6 und WK1,6 wurden jeweils zwei Proben mit unterschiedlicher Aufheizrate von 1 K/s bzw. 200 K/s auf eine Maximaltemperatur von 1800 °C gebracht. Die Haltezeit dieser Maximaltemperatur wurde so konzipiert, dass jeweils eine äquivalente Wärmemenge eingebracht wurde (Berechnung siehe Anhang A.3, S. 294), womit die Proben mit Aufheizrate von 1 K/s für 900 s auf 1800 °C gehalten wurden, während die Proben mit 200 K/s für 982 s auf 1800 °C gehalten wurden (Abbildung A.4, S. 296).

### 3.3 Schliffherstellung

Die Präparation für die Rasterelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchungen und Vickers-Härteprüfung wurden die Proben zunächst mithilfe einer Verschraubung durch ein Bohrloch der Blechstücke stapelweise zusammengefasst. Zwei zusätzliche Edelstahlbleche (V2A) wurden dabei von außen als Einfassung hinzugefügt, wodurch die Kantenbereiche der im Stapel außenliegenden W-Bleche während des nachfolgenden Schleifvorgangs vor Verrundung geschützt werden konnten. Zudem erhielten die Edelstahlbleche eine Markierung, um Verwechslungen der nebeneinander liegenden reinen und K-dotierten Bleche zu vermeiden. Die Blechstapel wurden in ein leitfähiges Duroplast auf Phenolharzbasis eingebettet, sodass jeweils die zu präparierende Probenfläche (RD/ND-Schnitt) frei lag.

Im anschließenden Schleifvorgang wurde zunächst mit Schleifpapier der Körnung 180 (Schleifpartikelgröße 75 µm) mindestens 1 mm des Materials auf der frei liegenden Fläche entfernt, da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass das Material nahe der Schnittkanten durch den EDM-Prozess thermisch beeinflusst wurde. Anschließend wurde der Schliff stufenweise mit Körnung 320 (46 µm), 800 (22 µm) und 1200 (15 µm) fortgesetzt, um dann auf Poliertüchern mit Diamantsuspension der Korngrößen 9 µm, 6 µm, 3 µm und 1 µm möglichst glatt poliert zu werden.

Für die Härteprüfung wurden die Proben im mechanisch polierten Zustand belassen. Für die REM-Analyse wurde notwendigerweise eine zusätzliche Elektropolitur durchgeführt, da die nach dem mechanischen Polieren vorhandene Deformationsschicht eine Aufnahme der Mikrostruktur durch das REM verhindert. Für die Elektropolitur wurde eine wässrige NaOH-Lösung genutzt (2,0 g in 300 ml dest. Wasser, entspricht 0,17 mol/l NaOH), in die eine ringförmige Kathode (V2A-Stahl) eingelassen wurde. Die eingebetteten W-Proben wurden mit der Anode verbunden und in Zyklen von 10 s in die NaOH-Lösung mit einer angelegten Spannung von ca. 12 V eingetaucht, herausgenommen, mit destilliertem Wasser abgespült und erneut für 10 s eingetaucht. Diese Zyklen wurden wiederholt durchgeführt, bis die Deformationsschicht abgetragen war (ca. 50 Zyklen).

## 3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

### 3.4.1 RückstreuElektronenabbildung

Die mikrostrukturellen Untersuchungen wurden mithilfe eines Zeiss Merlin Rasterelektronenmikroskops mit Feldemissionskathode als Elektronenquelle durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird mithilfe einer Beschleunigungsspannung ein Elektronenstrahl punktförmig auf die Probenoberfläche gelenkt (Primärelektronen). Innerhalb eines begrenzten Volumens kommt es innerhalb der Probe zu Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomen des Materials, was zur Aussendung von Sekundärelektronen und RückstreuElektronen aus der Probe führt, welche mithilfe von Detektoren

aufgefangen und je nach Menge der detektierten Elektronen in ein Helligkeitssignal umgewandelt werden können. Durch rasterförmiges Abtasten der Probenoberfläche entsteht so ein Graustufenbild. Eine ausführliche Beschreibung der Methodik und deren Möglichkeiten wird in einschlägiger Literatur aufgeführt [223].

Zur Darstellung der Mikrostruktur von polykristallinen Werkstoffen ist die Bildgewinnung mittels RückstreuElektronen hilfreich. Je nach Kristallorientierung und damit der Ausrichtung des Kristallgitters zum einfallenden Primärelektronenstrahl werden, statistisch gesehen, mehr oder weniger Elektronen bereits oberflächennah gestreut, wodurch sie mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Detektor zurückgeworfen werden oder erst in tiefen Probenbereiche vermehrt gestreut und von dort nur noch mit geringer Wahrscheinlichkeit zurückgestreut werden. Dementsprechend ergibt sich ein sogenannter Orientierungskontrast im Graustufenbild [223], mit dem sich einzelne Körner für einen qualitativen Ersteindruck meist zufriedenstellend unterscheiden lassen.

Da K-Blasen mutmaßlich mit Elementen wesentlich geringerer Ordnungszahl als W gefüllt sind, dringen die senkrecht eingestrahlten Primärelektronen an einer Blase tiefer in das Material ein und werden mit höherer Wahrscheinlichkeit von der umgebenden W-matrix absorbiert. Dementsprechend stellen sich oberflächennahe, geschlossene Blasen als dunkle Flecken im Rasterbild dar. Da hierbei die Elektronen zunächst eine Schicht von W durchdringen, bevor sie den Blasenraum passieren, werden diese teilweise gestreut bevor sie auf das Blasenvolumen treffen. Weiterhin ist durch die kugelförmige Geometrie der Blasen ein Gradient hin zum lateralen Rand gegeben, wodurch die tief liegenden Blasen unscharf abgebildet werden. Deutlicher in Erscheinung treten dagegen durch Präparation geöffnete Blasen direkt an der Oberfläche. K sollte durch die elektrochemische Präparation an einer solchen Stelle nicht mehr vorhanden sein, womit eine Vertiefung in der Probenoberfläche zurückbleibt, welche ebenso die Elektronen tiefer in die W-Matrix eindringen lässt und die Wahrscheinlichkeit für eine Rückstreuung reduziert. Da die eingestrahlten Elektronen dabei keine erste W-Schicht zu durchdringen haben, erscheint der Kontrastverlauf an der Kante des Blasenrands im Rasterbild deutlich schärfer als bei tiefer liegenden

Blasen. Ein Kanteneffekt lässt zuweilen die Blasenränder heller als die umgebende Matrix erscheinen.

Die in dieser Arbeit dargestellten Rückstreu elektronenbilder wurden mit einem Strahlstrom von 10 nA und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen. Zum direkt über dem Polschuh positionierten, ringförmigen Rückstreu elektronendetektor wurde ein Arbeitsabstand von  $7,4 \pm 0,1$  mm eingestellt.

### 3.4.2 Rückstreu elektronenbeugung (EBSD)

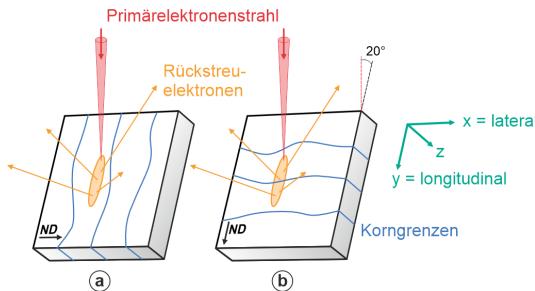
Die Aufnahme von Rückstreu elektronenbeugungsbildern erlaubt die Ermittlung der Kristallorientierung in einem Probenbereich, aus dessen Wechselwirkungsvolumen Rückstreu elektronen emittiert werden. Im Gegensatz zur simplen Detektion der Rückstreu elektronenintensität und der Umwandlung in gerasterte Helligkeitsinformationen, werden beim EBSD-Verfahren (engl.: *electron back-scatter diffraction*) für jeden Rasterpunkt die Beugungsbilder der Rückstreu elektronen über einen Detektor erfasst und die darin enthaltenen Kikuchi-Muster mit einer Hough-Transformation maschinell in eine konkrete Kristallorientierung übersetzt. EBSD bildet die Grundlage vieler mikrostruktureller Analysen in der modernen Materialwissenschaft und wird eingehend in der Literatur beschrieben (z.B. [80, 223–225]).

Zur Detektion der Rückstreu elektronenbeugungsbilder wird ein Hikari Kamerasystem (Firma EDAX) mit Phosphorschirm verwendet, das in die Probenkammer des Zeiss Merlin REM gefahren wird. Die Flächennormale der polierten Probenoberfläche wird dabei um  $70^\circ$  zum senkrecht einfallenden Primärelektronenstrahl in Richtung des EBSD-Detektors geneigt. Durch diese Neigung wird das sich in die Tiefe der Probe ausdehnende Wechselwirkungsvolumen näher an die Probenoberfläche gebracht, wodurch die Anzahl an emittierten Rückstreu elektronen aus dem Probenvolumen in Richtung des Detektors drastisch erhöht wird. Durch diese Neigung gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl ergibt sich jedoch eine Anisotropie des potentiellen Auflösungsvermögens des EBSD-Systems: Wird das Wechselwirkungsvolumen von einer Korngrenze geschnitten, so überlagern sich die

Beugungsbilder zweier Körner [226, 227]. Da sich die Geometrie des Wechselwirkungsvolumens meist mehr in die Tiefe und longitudinal der Probe als lateral ausweitet (Abbildung 3.2), entsteht eine geringere Überlagerung von Beugungsbildern, wenn der Primärelektronenstrahl parallel statt senkrecht zur Korngrenze ausgerichtet ist [226–229]. Um sich die höhere laterale Auflösung für die in dieser Studie untersuchten Werkstoffe mit anisotropem, lamellarem Walzgefüge zunutze zu machen, wurden die Proben entsprechend so positioniert, dass die laterale Ausbreitungsrichtung des Wechselwirkungsvolumens entlang ND erfolgte (Abbildung 3.2a), da entlang dieser Richtung die höchste Dichte von Korngrenzen zu erwarten ist. Ein zweiter Vorteil dieser Probenausrichtung ist eine Reduktion von Abschattungseffekten, welche aufgrund eventueller Unebenheiten auf der Probenoberfläche durch die Elektropolitur des lamellaren Korngefüges entstehen können und in Vorversuchen beobachtet wurden.

Die für diese Studie eingestellten Strahlstromparameter von 10 nA bei 20 kV ergeben für W-Proben einen bewährten Kompromiss zwischen möglichst kleinem Wechselwirkungsvolumen und möglichst hoher Signalausbeute an RückstreuElektronen. Mithilfe der Aufnahmesoftware TEAM (Firma EDAX) wurde ein hexagonales Aufnahmeraster eingestellt. Im Vergleich zu einem quadratischen Pixelraster ist somit jeder Messpunkt von einer höheren Anzahl direkt benachbarter Pixel umgeben und die Beschreibung von Grenzflächen ist realitätsnäher [80]. Aufgrund einer programmseitig vorgegebenen Ausrichtung des hexagonalen Gitters ergibt sich zugunsten der im Abschnitt zuvor erläuterten Probenausrichtung ein dritter Vorteil: Geometrisch bedingt ist der Abstand der Pixelzentren entlang lateraler Rasterrichtung deutlich dichter als entlang longitudinaler Rasterrichtung (ca. 3,5-fach), was sich günstig auf die Korngrößenbestimmung entlang ND auswirkt (siehe Kapitel 3.4.3.5). Die Schrittweite des Rasters wurde in den meisten Fällen auf 40 nm festgelegt, um möglichst feine Korngrößen noch erfassen zu können und gleichzeitig akzeptable Aufnahmezeiten zu ermöglichen. Diese Schrittweite nähert sich auch der Auflösungsgrenze von EBSD-Aufnahmen an W, welche durch die Größe des Wechselwirkungsvolumens bestimmt wird, die wiederum von der Ordnungszahl des untersuchten Materials und der Strahlstromspannung abhängt. Eine weiterführende

Diskussion zur verwendeten Schrittweite findet sich in Kapitel 3.4.3.5 (S. 78). Für großflächige Aufnahmen an grobkristallinen Proben und zur Texturermittlung wurden Schrittweiten von 200 nm, 400 nm oder 1600 nm verwendet.



**Abbildung 3.2:** Unterschiedliche Ausrichtung einer Probe mit lamellarem Walzgefüge im EBSD-System. Die Neigung der Probenoberfläche beträgt jeweils 20° zum einfallenden Elektronenstrahl. Die Austrittsfläche der Rückstreu-Elektronen aus dem Wechselwirkungsvolumen ist orange auf der Probenoberfläche skizziert. (a) Die laterale Ausbreitungsrichtung des Wechselwirkungsvolumens ist parallel zu ND orientiert und die bestmögliche Auflösung der Korngrenzen erreicht. (b) Die longitudinale Ausbreitungsrichtung ist parallel zu ND orientiert. Die Wahrscheinlichkeit einer Überlagerung von Beugungsbildern aus zwei oder mehr Körnern liegt damit höher.

### 3.4.3 Auswertung von EBSD-Aufnahmen

#### 3.4.3.1 Orientierungsdaten

Die aus EBSD-Aufnahmen gewonnenen Daten wurden mithilfe der Software OIM-Analysis (Firma EDAX) in der Version 8.6 ausgewertet. Für Aufnahmen an Proben im Walzzustand und an Proben mit geringem Grad an Rekristallisation wurde ein Minimum an Datenbereinigung durchgeführt, um die Daten in Kristallbereichen mit hoher Defektdichte möglichst nicht zu verfälschen und lediglich Artefakte zu filtern, wie sie beispielsweise durch sich überschneidende Beugungsbilder nahe an Korngrenzen und daraus resultierender Fehlindizierung durch das Aufnahmesystem entstehen können. Bei einer solchen Überschneidung werden durch die Auswertungssoftware

vermehrt Lösungen gefunden, die nach einem Datenbankabgleich mit ähnlich hoher Wahrscheinlichkeit zutreffen. Zur Quantifizierung der Sicherheit, mit der die Software die wahrscheinlichste Lösung aus der Menge der Lösungen auswählen kann, dient der sogenannte *confidence index* (CI), der jedem Pixel zugeordnet wird. Je eindeutiger die Lösung, desto höher der CI. Über einen Partitionsfilter können dementsprechend Pixel mit einem niedrigen CI entfernt werden. Zuweilen werden dadurch allerdings auch Pixel entfernt, die zwar einen niedrigen CI besitzen, aber eine sehr ähnliche Orientierung zu ihren Nachbarn aufweisen und daher mit großer Wahrscheinlichkeit korrekt indiziert wurden. Daher wurden zunächst zusammenhängende Pixelcluster mit einer Größe von mind. fünf Pixeln und äußeren Grenzen von mind.  $2^\circ$  Desorientierung (Misorientierungsbeziehung zweier Pixel mit symmetribedingt kleinstem Winkel,  $\theta$  [230–232]) als Körner definiert und der CI eines jeden Pixels innerhalb dieser definierten Körner auf den maximalen CI des jeweiligen Korns gesetzt (*grain CI standardization*). Dabei wird die Orientierung der Pixel nicht verändert. Durch die darauf folgende Anwendung des Partitionsfilters mit  $CI > 0,1$  werden somit hauptsächlich Pixel entfernt, die tatsächlich fehlindiziert wurden.

Bei Proben mit fortgeschrittenener Rekristallisation bzw. Kornwachstum (Wärmebehandlung  $\geq 1800\text{ }^\circ\text{C}$ ) traten in einigen Körnern große Anhäufungen von fehlindizierten Pixeln auf, möglicherweise durch Pseudosymmetrien bedingt. Zur Bereinigung solcher Artefakte wurde bei diesen Proben ein zusätzliches Verfahren für Pixel angewandt, für die das reale Beugungsbild und das laut der Indizierung theoretisch zu erwartende Beugungsbild deutlich voneinander abweichen (Partitionsfilter mit  $fit > 1,2^\circ$ ). Dabei wurden die während der EBSD-Aufnahme entstandenen Beugungsbilder durch OIM-Analysis mit veränderten Parametern der Hough-Transformierung neu indiziert. Ein reduzierter Winkelabstand für die Bestimmung der Hough-Peaks ( $Theta\ step = 0,25^\circ$ ), eine erhöhte Anzahl an Bändern, welche zur Indizierung herangezogen werden (*max. band count = 10*), und eine besser an die Bänder angepasste Faltungsmaske (*convolution mask = 11  $\times$  11*) führten zu einer deutlichen Reduktion der Fehlindizierungen. Zur weiteren Verbesserung wurde im gleichen Zug auch das *neighbour pattern averaging and reindexing* (NPAR) angewandt [233]. Dabei wird die Bilddatei des

Beugungsbilds eines neu zu indizierenden Pixels mit den Beugungsbildern der benachbarten Pixel gemittelt und somit das Signal-Rausch-Verhältnis signifikant verbessert. Um die Artefakte auf ein Minimum zu reduzieren, wurde zusätzlich eine Korrelation der Orientierungsdaten zwischen benachbarten Pixeln durchgeführt (*neighbour orientation correlation*). Hierbei wird pixelweise auf folgende Kriterien geprüft: 1)  $CI < 0,1$ ; 2) Vorhandensein eines benachbarten Pixels mit deutlich abweichender Desorientierung  $> 2^\circ$  (*cleanup level 5*). Sind beide Bedingungen erfüllt, so wird die Orientierung dieses Pixels mit der eines benachbarten Pixeln (zufällige Auswahl) ersetzt, der umgekehrt einen benachbarten Pixel mit ähnlicher Desorientierung  $< 2^\circ$  besitzt. Danach wurden gleichermaßen *grain CI standardization* und Partitionsfilter angewandt. Wohlgernekt wird durch NPAR und insbesondere *neighbour orientation correlation* die Orientierungsinformation der Pixel beeinflusst. Dabei gehen durch Mittelung Informationen über feine Strukturen verloren. Letztere sind tendenziell jedoch in Proben, die bei hohen Temperaturen wärmebehandelt wurden, unterrepräsentiert und die Reduktion der Artefakte wurde hier höher priorisiert, um eine möglichst präzise Bestimmung von Korngrößen zu erreichen.

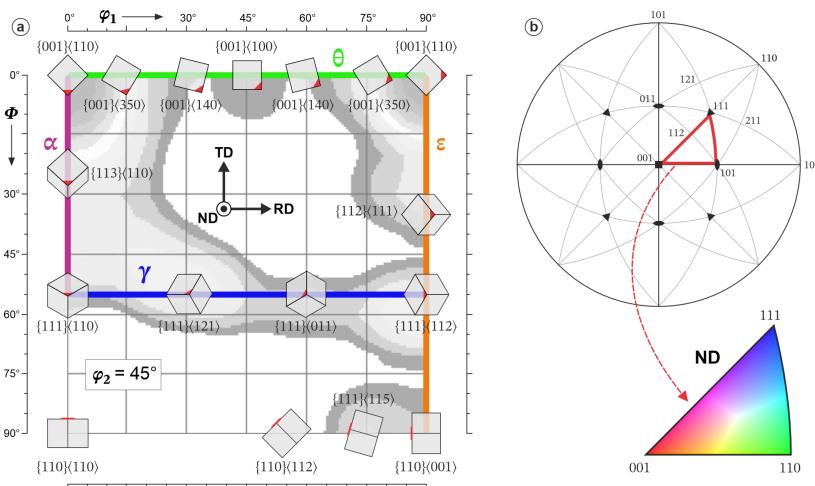
Im nächsten Schritt wurden die so vorbehandelten kristallographischen Orientierungsdaten mithilfe von OIM-Analysis ausgewertet, was die Ausgabe als Dichtefunktionen in Polfiguren und Orientierungsverteilungsfunktionen (engl.: *orientation distribution functions*, ODFs) beinhaltete (zur Erläuterung siehe beispielsweise ENGLER & RANDLE [80]). Dabei wurde jeweils eine harmonische Reihenentwicklung nach BUNGE [79] bis zum 34. Reihenglied mit einer Halbwertsbreite der Gauß-Funktion von  $5^\circ$  durchgeführt. Zwar sollte die maximale Anzahl der Reihenglieder ( $L$ ) stets so begrenzt werden, dass nicht einzelne Punkte aufgelöst werden; wie anhand von Untersuchungen an vergleichbaren W-Blechen durch BONNEKOH [52] gezeigt werden konnte, ist dies jedoch mit dem in OIM-Analysis maximal möglichen  $L = 34$  noch nicht der Fall. Gleichzeitig werden Geisterartefakte, wie sie bei zu hoher Glättung bei kleinem  $L$  auftreten, bestmöglich reduziert. Die Anzahl der durch die Messung erfassten Körner spielt für die statistische Aussagekraft über die Textur ebenso eine maßgebliche Rolle. In der Studie durch BONNEKOH [52] wurde eine ausreichende Aussagekraft zur Ermittlung

eines Texturindex nach BUNGE [79] bei einer Kornanzahl ( $n$ ) von mindestens 8000 Körnern ermittelt. Sinkt die Stichprobengröße bzw. die Anzahl der Körner auf  $n = 800$ , so ist die Abweichung eines daraus ermittelten Texturindex [79] vom einem extrapolierten wahren Texturindex mit  $-2,5\%$  dennoch sehr gering. Da die Größe der gewählten Sektionen für die EBSD-Aufnahmen insbesondere im Hinblick auf die Ermittlung von Korngrößen mit gewissen Anforderungen an die Auflösung festgelegt wurde, ist die Stichprobengröße bei dickeren Blechen im Walzzustand (WP1,6 & WK1,6 mit  $n > 1200$ ) niedriger als bei dünneren Blechen (WP4,7 & WK4,6 mit  $n > 6000$  Körnern). Ebenso liegt  $n$  für grob rekristallisierte Proben teilweise unterhalb von 200 Körnern. Aussagen zur Texturschärfe sind in diesen Extremfällen nur begrenzt zutreffend, wobei das Hauptaugenmerk dabei eher auf der Entwicklung von Rekristallisationskeimen liegt und ob diese von der Walztextur abweichen. Die Stichprobengröße bzw. Kornanzahl  $n$  wird aus diesem Grund für jede der dargestellten ODFs angegeben. Für die Berechnung der ODFs wurde generell von orthotroper Symmetrie ausgegangen. Lediglich bei Polfiguren wurde keine Symmetrie berücksichtigt, da diese zur Ermittlung von möglicherweise bestehenden Artefakten durch Fehlerorientierungen der Probe während der Messung herangezogen wurden. Die berechneten Intensitäten werden als Vielfaches einer Zufallsverteilung (engl.: *multiples of a random distribution*, MRD) angegeben. Die Ausgabe von Polfiguren erfolgt als stereographische Projektion. ODFs werden als Schnitte im Eulerraum dargestellt, wobei die Notation durch BUNGE [79] mit den Rotationswinkeln  $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$  verwendet wird. Für gewöhnlich lässt sich der Eulerraum bei krz Materialien auf einen Schnitt von  $\varphi_2 = 45^\circ$  begrenzen, da dieser Schnitt alle üblicherweise vorzufindenden Orientierungen (Texturkomponenten) für krz Materialien beinhaltet. Eine Übersicht typischer Orientierungen für krz Materialien im Eulerraum findet sich in Abbildung 3.3a. Aus den ODFs wurden vereinzelt die Verteilungen entlang der  $\theta$ -Faser ( $\varphi_1 = 0^\circ - 90^\circ, \Phi = 0^\circ, \varphi_2 = 45^\circ$ ) in Schritten von  $2,5^\circ$  entlang  $\varphi_1$  extrahiert.

Für die Darstellung von Orientierungsabbildungen werden die Richtungsdaten eines jeden Pixels durch unterschiedliche Farben repräsentiert. Der Definition des Farbschemas liegt das Einheitsdreieck der inversen Polfigur (IPF) zugrunde (siehe Abbildung 3.3b), das die Ausrichtung einer

Probenrichtung (in diesem Falle ND) innerhalb des referenzierten Kristallkoordinatensystems darstellt.

Durch Abbildungen der *kernel average misorientation* (KAM) werden lokale Desorientierungen von Pixeln zu ihren Nachbarn (hier des zweiten Grades) dargestellt. Die in dieser Studie verwendete Farbskala gibt eine Desorientierung mit 0–2,5° an. Erholte Körner und Rekristallisationskeime erscheinen in diesen Abbildungen tiefblau, Bereiche mit hoher lokaler Desorientierung erscheinen dagegen hellgrün.



**Abbildung 3.3:** Darstellung des Eulerraums mit Schnitt entlang  $\varphi_2 = 45^\circ$ , auf dem die Darstellung von Orientierungsverteilungsfunktionen (ODFs) basiert. Die Notation der Winkel  $\varphi_1$ ,  $\varphi$  und  $\varphi_2$  entspricht der nach BUNGE [79]. Einige relevante Kristallorientierungen für krz Materialien werden durch graue Würfel repräsentiert (siehe auch Tabelle 3.4). Ebenfalls relevante Fasern im Eulerraum ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\varepsilon$ -Faser) sind farblich markiert. (b) Kristallkoordinatensystem, in welches zur Erstellung der inversen Polfigur die Probenrichtung ND projiziert wird und das darin enthaltene symmetriebedingte Einheitsdreieck. Die dargestellte Farbcodierung des Einheitsdreiecks entspricht den verwendeten Farben in den Orientierungsabbildungen dieser Arbeit (z.B. Abbildung 4.1). Grau hinterlegte ODF aus großflächiger EBSD-Aufnahme von WP1,6 nach Temperaturbehandlung bei 1270 °C für 1 h.

### 3.4.3.2 Anteile von Texturkomponenten

Texturkomponentenabbildungen (beispielsweise Abbildung 4.57, S. 225) dienen der Anteilsbestimmung von Texturkomponenten und wurden mit Hilfe von OIM-Analysis direkt aus den EBSD-Daten gewonnen. Dies bietet gegenüber der Anteilsbestimmung anhand von ODFs, wie sie z.B. bei Makrotexturdaten durch Röntgenbeugung nötig ist, eine geringere Fehleranfälligkeit, da ODFs immer einen geglätteten Datensatz darstellen. Dabei ergeben unterschiedliche Auswertungsparameter (Grad der harmonischen Reihenentwicklung, Gauß-Funktion) auch unterschiedliche Halbwertsbreiten der Peaks in den ODFs. Zudem muss bei ODFs ein Untergrund subtrahiert werden, welcher für zufällig verteilte Orientierungen angenommen wird. Die direkte Bestimmung erfolgt durch Klassifizierung von Pixeln deren Orientierung innerhalb eines definierten Toleranzwinkels von einer definierten Ideallage einer Texturkomponente abweicht. So kann beispielsweise der Anteil von Pixeln ausgegeben werden, deren Orientierungen sich in der Nähe der Komponente  $\{001\}\langle110\rangle$  (*rotated cube*) mit einer maximalen Abweichung von  $20^\circ$  befinden. Durch solche Texturkomponentenabbildungen wurden die Anteile verschiedener Komponenten, wie sie häufig in gewalzten und rekristallisierten Gefügen zu beobachten sind, erfasst.

Üblicherweise werden die Toleranzwinkel bei einer solchen Analyse klein gehalten ( $< 15^\circ$ ), um Überschneidungen zu anderen Texturkomponenten und damit eine mehrfache Zählung von Orientierungen zu unterschiedlichen Komponenten zu vermeiden [234]. Das Ziel dieser Studie ist jedoch ein Vergleich der Entwicklung bestimmter Texturkomponenten vor und nach Rekristallisation bzw. Kornwachstum, um herauszufinden, ob gewisse Komponenten auf Kosten anderer Komponenten wachsen. Dazu ist eine möglichst große Abdeckung des Eulerraums durch definierte Klassen nötig, weshalb jeweils ein vergleichsweise großer Toleranzwinkel von  $20^\circ$  gewählt wurde. Die Überschneidung zu anderen Texturkomponenten ist bei der Berechnung durch OIM-Analysis unproblematisch, da im Zweifelsfall ein Pixel immer der am nächsten liegenden Texturkomponentenklasse zugeordnet wird und keine Zuordnung des Pixels in mehrere Klassen stattfindet. Sich überschneidende Klassenbereiche begrenzen sich also stets gegenseitig.

Eine Übersicht der hier als Klassenbereiche definierten Texturkomponenten ist in Abbildung 3.4 und Tabelle 3.4 gegeben. Diese repräsentieren Bereiche im Eulerraum der ODFs, die in einigen der untersuchten gewalzten sowie partiell rekristallisierten Proben eine signifikant erhöhte Intensität gegenüber einer Zufallsverteilung aufgewiesen haben.

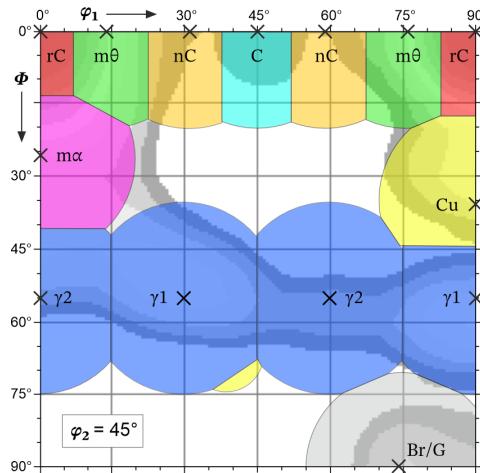
Um sicherzustellen, dass keine Konflikte durch Symmetrieverhältnisse und Überschneidungen auftreten, wurde graphisch der sphärische Toleranzbereich einer jeden Texturkomponentenklasse in einigen  $\varphi_2$ -Schnitten des Eulerraums aufgetragen (Abbildung A.5, S. 297). Maßgebliche Konflikte sind dabei nicht festzustellen. Da die Klassenzuweisung pixelweise und nicht pro Korn geschieht, kommt es in geringer Zahl zu Grenzfällen, bei denen Bereiche eines einzelnen Korns in zweierlei Komponenten aufgeteilt werden. Für eine statistische Gesamtbetrachtung der Texturkomponentenanteile sind diese Grenzfälle allerdings unerheblich. Es ist jedoch zu beachten, dass durch den zahlreichen gegenseitigen Beschnitt der Toleranzbereiche die Gesamtvolumina der Texturkomponentenklassen im Eulerraum ungleich sind. Zwar sind diese Volumenunterschiede entgegen dem ersten subjektiven Eindruck sehr gering<sup>3</sup>, jedoch sollten die hier bestimmten Anteile der Texturkomponenten nicht direkt miteinander verglichen werden (z.B. Anteile *cube* gegenüber *copper*), sondern nur die jeweilige Zunahme oder Abnahme einer Komponente nach gewisser Temperaturbehandlung (z.B. Anteile *cube* im Walzzustand gegenüber *cube* nach 1270 °C / 1 h).

---

<sup>3</sup> Berechnung durch und persönliche Kommunikation mit W. PANTLEON, DTU

**Tabelle 3.4:** Auflistung der in Abbildung 3.4 dargestellten Texturkomponenten im Eulerraum zur Quantifizierung von Texturunterschieden als Orientierung mit jeweiligen Toleranzwinkeln.

Komponente	Abkürzung	Miller-Index $\{hkl\}\langleuvw\rangle$	Euler-Winkel / °			Toleranzwinkel / °
			$\varphi_1$	$\Phi$	$\varphi_2$	
<i>cube</i>	C	$\{001\}\langle100\rangle$	45	0	45	20
<i>near cube</i>	nC	$\{001\}\langle140\rangle$	31,0	0	45	20
mittlere $\theta$ -Faser	m $\theta$	$\{001\}\langle350\rangle$	14,0	0	45	20
<i>rotated cube</i>	rC	$\{001\}\langle110\rangle$	0	0	45	20
mittlere $\alpha$ -Faser	m $\alpha$	$\{113\}\langle110\rangle$	0	25,2	45	20
$\gamma$ -Faser 1	$\gamma$ 1	$\{111\}\langle112\rangle$	90	54,7	45	20
$\gamma$ -Faser 2	$\gamma$ 2	$\{111\}\langle110\rangle$	0	54,7	45	20
<i>copper</i>	Cu	$\{112\}\langle111\rangle$	90	35,3	45	20
<i>near brass/Goss</i>	Br/G	$\{111\}\langle115\rangle$	74,2	90	45	20



**Abbildung 3.4:** Darstellung der in dieser Arbeit als Texturkomponenten definierten Bereiche (Tabelle 3.4) im Eulerraum zur Quantifizierung von Texturänderungen (Schnitt mit  $\varphi_2 = 45^\circ$ ). Eine Darstellung weiterer Schnitte des Eulerraums entlang verschiedener Winkel  $\varphi_2$  findet sich in Abbildung A.5 (S. 297). Grau hinterlegte ODF aus großflächiger EBSD-Aufnahme von WP1,6 nach Temperaturbehandlung bei 1270 °C für 1 h.

### 3.4.3.3 Anteile von Texturkomponenten rekristallisierter Körner

Über Texturkomponentenabbildungen wurden auch die Anteile von rekristallisierten Körnern und deren Texturkomponenten in thermisch behandelten Proben quantifiziert. Hierzu wurden dem Partitionsfilter vor der Texturkomponentenanalyse zwei Kriterien hinzugefügt, wodurch der Datensatz lediglich Körner (abgegrenzt durch LAB) enthielt, (a) die aus einer gewissen Mindestanzahl an Pixeln bestehen<sup>4</sup> und (b) deren Pixel innerhalb des jeweiligen Korns zueinander nur eine geringe Desorientierung von  $< 0,3^\circ$  aufweisen (*grain orientation spread, GOS*). Durch die so gewählten Filterparameter traten in Proben mit Wärmebehandlung oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$  einzelne Körner zutage, die sich meist deutlich durch ihren niedrigen GOS von der umgebenden Matrix abheben und somit mit hoher Wahrscheinlichkeit tatsächlich einen Rekristallisationskeim darstellen. Zwar werden mit dieser Methodik insbesondere kleine Rekristallisationskeime nicht erfasst und so ihr Anteil unterschätzt, umgekehrt wird jedoch die Wahrscheinlichkeit einer Falschzuordnung eines Korns zum rekristallisierten Anteil reduziert. Proben im Walzzustand und mit Wärmebehandlung bei niedrigerer Temperatur, bei der im beobachteten Zeitraum keine nennenswerte Rekristallisation in W zu erwarten ist, zeigten einen vertretbaren maximalen Pixelanteil von 0,5 % solcher Körner. Die so ermittelten Anteile der Mikrostruktur und die daraus ermittelten Texturen sind also maßgeblich der rekristallisierten Mikrostruktur zuzuordnen.

Ähnliche Kriterien für ein potentiell rekristallisiertes Korn mit Mindestgröße und maximaler Desorientierung innerhalb des Korns wurden bereits durch HUMPHREYS [224] und WU & JUUL JENSEN [235] definiert. Dabei wurde jedoch die zusätzliche Bedingung eingeführt, dass das Korn zu einem gewissen Anteil durch eine HAB abgegrenzt sein muss. Somit soll sichergestellt werden, dass das Korn mindestens eine hochenergetische Korngrenze besitzt, die eine Wachstumsfront darstellen kann. Hieraus folgt allerdings unter gewissen

---

<sup>4</sup> Hierfür wurde bei Datensätzen mit Schrittweite von 40 nm eine Anzahl von 250 Pixeln verwendet, bei Datensätzen mit Schrittweite von 200 nm eine Anzahl von 10 Pixeln. Dies entspricht in beiden Fällen einer Fläche von ca.  $0,35 \mu\text{m}^2$ .

Bedingungen auch, dass ein gewachsener Rekristallisationskeim nicht mehr als Keim klassifiziert wird, sobald sämtliche ihn umgebende HAB als Wachstumsfronten an andere Körner mit ähnlicher Orientierung stoßen und sich somit in LAB umwandeln. Zwar mag dieser Fall in mikrostrukturellen Gefügen mit schwach ausgebildeter Textur eher selten auftreten, in Gefügen mit hohen Anteilen weniger Texturkomponenten allerdings dagegen häufiger, wodurch eine große Anzahl an bereits entstandenen und gewachsenen Rekristallisationskeimen aus der Statistik entfernt wird. Daher wurde auf ein Filterkriterium durch Korngrenzencharakter in der vorliegenden Arbeit verzichtet.

### 3.4.3.4 Korngrenzencharakterisierung

Zur Quantifizierung und Qualifizierung von Korngrenzen wurden Desorientierungsverteilungen erstellt, die die Desorientierung (Misorientierungsbeziehung zweier Pixel mit symmetribedingt kleinstem Winkel,  $\theta$  [230–232]) eines jeden benachbarten Pixelpaares eines EBSD-Datensatzes innerhalb von 305 Klassen im Bereich von  $2\text{--}63^\circ$  aufsummiert (Klassengröße von  $0,2^\circ$ ). Die untere Grenze von  $\theta$  mit  $2^\circ$  kann als Auflösungsgrenze des Aufnahmesystems betrachtet werden ([224], konservative Annahme). Die obere Grenze von  $63^\circ$  ergibt sich durch die maximale mögliche Desorientierung bei der im krz Gitter gegebenen Symmetrie [232]. Die Anzahl der Pixelpaare innerhalb der Klassen wurde durch die Gesamtzahl aller indizierten Pixel innerhalb des Datensatzes und der Schrittweite (in nm) normiert. Diese normierte Anzahl repräsentiert damit die Dichte von Korngrenzen im Bereich einer gewissen Desorientierung. Ein direkter Vergleich zwischen den in dieser Studie dargestellten Datensätzen ist damit möglich, auch wenn die EBSD-Aufnahmen mit unterschiedlichen Schrittweiten und Größen angefertigt wurden oder eine größere Anzahl fehlindizierter Pixel die tatsächliche Größe des Datensatzes signifikant reduzieren sollte.

Zusätzlich zur korrelierten Desorientierungsverteilung wurde für einige Datensätze die unkorrelierte Desorientierungsverteilung betrachtet. Hierbei wird gewöhnlich die Desorientierung eines jeden Pixelpaares im Datensatz erfasst, nicht nur von benachbarten Pixeln. Zur Reduktion des Rechenaufwandes werden hier allerdings nur jeweils 200.000 zufällig ausgewählte

Pixelpaare ausgewertet, was ebenfalls statistisch repräsentative Ergebnisse liefert [236].

Durch Division von korrelierter mit unkorrelierter Desorientierungsverteilung wurde zudem in einigen Fällen die sogenannte textureduzierte Verteilung errechnet [80, 236], um den Anteil von verformungsinduzierten LAB bewerten zu können.

Korngrenzenabbildungen stellen die Grenzen zwischen Pixelpaaren gewisser Desorientierung dar, wobei in der vorliegenden Arbeit Kleinwinkelgrenzen (LAB) mit  $\theta$  von  $2\text{--}15^\circ$  und Großwinkelgrenzen (HAB) mit  $\theta$  von  $15\text{--}63^\circ$  definiert werden [61, 91]. Die aufsummierte Länge der einzelnen Liniensegmente in den Korngrenzenabbildungen ergibt die Gesamtlänge der Korngrenzen an der aufgenommenen Probenoberfläche. Die angegebene Gesamtlänge wird auf die Gesamtfläche aller indizierten Pixel in der EBSD-Aufnahme normiert, um Einflüsse durch eine mehr oder weniger hohe Anzahl an fehlindizierten Pixeln zu vermeiden. Die Gesamtfläche der indizierten Pixel berechnet sich aus der Gesamtanzahl der indizierten Pixel multipliziert mit der Fläche eines hexagonalen Pixels bei gegebener Schrittweite.

### 3.4.3.5 Korngrößenbestimmung

Aus den Korngrenzenabbildungen wurden die Korngrößen entlang ND vermessen. Dies geschah mithilfe des Linienschnittverfahrens [224], bei dem durch die Software OIM-Analysis genau 256 virtuelle Linien entlang ND in regelmäßigen Abständen gezogen wurden. Die Distanz der Schnittpunkte einer solchen Linie mit den HAB (oder je nach Definition auch mit HAB und LAB) ergaben dann die jeweils durch diesen Linienschnitt detektierten Korngrößen ( $d_i$ ). Für gewöhnlich werden dabei Fraktionen durch festgelegte Korngrößenintervalle zusammengefasst und die jeweilige Häufigkeit von Korngrößen innerhalb der Intervalle gezählt [61]. In dieser Studie wurde das Korngrößenintervall auf die jeweils verwendete Schrittweite bei der EBSD-Messung festgelegt (40 nm bzw. 200 nm), da dies das kleinstmögliche Intervall darstellt und somit Rückschlüsse auf die Korngrößenverteilung von Fraktionen besonders kleiner Körner zulässt. Aus den Korngrößen  $d_i$  wurde

durch OIM-Analysis das arithmetische Mittel ( $\overline{d_{ND}}$ ) bestimmt mit  $n$  als Anzahl der gemessenen Körner [224, 237]:

$$\overline{d_{ND}} = \frac{1}{n} \sum d_i \quad (3.1)$$

Für die Korngrößenbestimmungen der Bleche im Walzzustand wurde  $\overline{d_{ND}}$  aus drei verschiedenen EBSD-Aufnahmen an unterschiedlichen Stellen der jeweiligen Probe bestimmt (wie beispielsweise durch Norm ASTM E112 [237] empfohlen), aus diesen drei Werten als  $d_{ND}$  gemittelt und daraus eine Standardabweichung  $\sigma(d_{ND})$  erzeugt. Zusätzlich wurden Anpassungskurven an die Korngrößenverteilungen mithilfe von der Software OriginPro erstellt. Sofern Kleinwinkelgrenzen in die Berechnung miteinbezogen werden, wird dies als  $d_{ND/LAB}$  dargestellt.

Nach HUMPHREYS [224] sollte bei der Korngrößenbestimmung der durch nicht indizierte Pixel eingeführte Fehler unterhalb von 5 % liegen, sofern eine Indizierungsquote von > 93 % erreicht wurde. Da generell in der hier vorliegenden Arbeit Indizierungsquoten von mindestens 99 % erreicht wurden, ist dieser Fehler als geringer einzustufen.

Ein weiterer Punkt in der Fehlerbetrachtung ist die verwendete Schrittweite im Verhältnis zur Korngröße. Beträgt die Schrittweite nur etwa ein Fünftel der durchschnittlichen Korngröße, so ist mit einem Fehler von ca. 10 % zu rechnen, bei einem Achtel beträgt der Fehler ca. 5 % [224]. In DIN ISO 13067 wird daher eine Schrittweite von einem Zehntel der zu erwartenden Korngröße empfohlen [230]. Wie sich in dieser Arbeit herausstellte, beträgt  $d_{ND/LAB}$  in den am stärksten gewalzten Blechen nur ca. 100 nm. Um jene feinen Strukturen auflösen zu können, wäre nach DIN ISO 13067 eine Schrittweite von 10 nm nötig. Mit einer solch hohen Auflösung ergibt sich jedoch eine enorm hohe Aufnahmedauer durch das EBSD-System (ca. 26 h bei einer Abbildungsgröße von  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ ), Effekte durch sich überschneidende Wechselwirkungsvolumina treten möglicherweise zutage und andere apparaturbedingte Probleme (wie beispielsweise Probendrift) werden verstärkt. Da die um Faktor ca. 10 bis 20 größeren Mikrostrukturen der dickeren Bleche sowie der nochmals wesentlich grobkörnigeren, rekristallisierten Gefüge bei konstant bleibender Schrittweite untersucht werden sollen und

somit ausreichend große Abbildungsgrößen nötig sind, ist die Verwendung einer Schrittweite von 10 nm nicht praktikabel.

Um die zu erwartenden Fehler bei einer Schrittweite von 20 nm und 40 nm zu ermitteln, wurden drei EBSD-Aufnahmen an unterschiedlichen Stellen einer Probe aus dem feinkörnigsten Material WK4,6 mit einer reduzierten Fläche von  $10 \times 20 \mu\text{m}^2$  (RD  $\times$  ND) bei einer Schrittweite von 10 nm durchgeführt (Aufnahmedauer jeweils ca. 3 h). Diese Aufnahmen wurden anschließend in OIM-Analysis durch *coarsening* in ihrer Auflösung reduziert, um die Verwendung einer Schrittweite von 20 nm und 40 nm zu simulieren. Besonders kleine Körner werden aufgrund der verringerten Pixelanzahl pro Korn durch die Partitionsvorgabe (Definition von Körnern mit mind. fünf Pixeln) entfernt. Die daraus berechneten Korngrößen und Subkorngrößen sind in Tabelle 3.5 dargestellt. Während sich beim Vergleich der Resultate für die Schrittweiten 10 nm und 20 nm kaum Unterschiede ergeben, wird bei 40 nm Schrittweite eine um ca. 12 % gröbere Mikrostruktur für  $\Delta(d_{\text{ND}})$  ermittelt, ähnlich wie durch HUMPHREYS [224]. Widersprüchlich ist jedoch, dass bei einem *coarsening* auf 20 nm die Abweichung  $\Delta(d_{\text{ND/LAB}})$  deutlich negativ ist und bei 40 nm Schrittweite nur 1,4 % beträgt, was durch Artefakte durch das *coarsening* begründet sein könnte. Weitere EBSD-Aufnahmen mit Schrittweite von 20 nm, 30 nm und 40 nm an jeweils derselben Probenstelle von WK4,6 (Abbildungsgröße  $13 \times 13 \mu\text{m}^2$ ) zeigen ein realistischeres Bild mit  $\Delta(d_{\text{ND}})$  von 10,9 % und  $\Delta(d_{\text{ND/LAB}})$  von 7,1 %. Dies berücksichtigend, wurde die Schrittweite von 40 nm dennoch als sinnvoller Kompromiss erachtet, um statistisch aussagekräftige Abbildungen mit vertretbaren Aufnahmezeiten zu ermöglichen. Für WK3,7 zeigen mehrfache Aufnahmen an derselben Probenstelle (Abbildungsgröße  $21 \times 21 \mu\text{m}^2$ ) keine nennenswerten Abweichungen, trotz dass die Schrittweite von 40 nm lediglich ein Siebtel von  $d_{\text{ND}}$ , bzw. ein Viertel von  $d_{\text{ND/LAB}}$  darstellt.

**Tabelle 3.5:** Ermittelte Korngrößen bei unterschiedlicher Schrittweite für dünne K-dotierte W-Bleche. Das arithmetische Mittel  $d_{ND}$  wurde mit Standardabweichung  $\sigma(d_{ND})$  aus EBSD-Aufnahmen an drei unterschiedlichen Stellen innerhalb der Probe ermittelt. Im ähnlich berechneten arithmetischen Mittel  $d_{ND/LAB}$  wurden nicht nur Großwinkelgrenzen (HAB), sondern zusätzlich Kleinwinkelgrenzen (LAB) berücksichtigt, ebenfalls mit Angabe der Standardabweichung  $\sigma(d_{ND/LAB})$ . Markierte Schrittweiten (\*) von 20 nm und 40 nm wurden aus den ursprünglichen drei EBSD-Aufnahmen mit 10 nm Schrittweite durch *coarsening* in OIM-Analysis erstellt. Die Abweichung ( $\Delta$ ) vom ermittelten  $d_{ND}$  bzw.  $d_{ND/LAB}$  mit kleinsten Schrittweite wird in % angegeben. Für WK4,6 und WK3,7 wurden weitere Aufnahmen an jeweils derselben Probenstelle bei 20 nm, 30 nm und 40 nm angefertigt (nativ, ohne *coarsening*).

Probe	Schrittweite	$d_{ND}$ / $\mu\text{m}$	$\sigma(d_{ND})$ / $\mu\text{m}$	$\Delta(d_{ND})$	$d_{ND/LAB}$ / $\mu\text{m}$	$\sigma(d_{ND/LAB})$ / $\mu\text{m}$	$\Delta(d_{ND/LAB})$
WK4,6 (3×)	10 nm	0,155	$\pm 0,011$	-	0,098	$\pm 0,002$	-
WK4,6 (3×)	20 nm*	0,155	$\pm 0,011$	+0,0 %	0,094	$\pm 0,002$	-3,3 %
WK4,6 (3×)	40 nm*	0,173	$\pm 0,010$	+12,0 %	0,099	$\pm 0,003$	+1,4 %
WK4,6	20 nm	0,115	-	-	0,082	-	-
WK4,6	30 nm	0,117	-	+2,0 %	0,082	-	+0,4 %
WK4,6	40 nm	0,127	-	+10,9 %	0,088	-	+7,1 %
WK3,7	20 nm	0,279	-	-	0,168	-	-
WK3,7	30 nm	0,285	-	+2,1 %	0,173	-	+2,9 %
WK3,7	40 nm	0,282	-	+1,0 %	0,166	-	-0,9 %

## 3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Untersuchung der in den W-Blechen vorhandenen Defektstrukturen und K-Blasen wurden TEM-Analysen in Verbindung mit EDX angewandt. Die Interpretationsmöglichkeiten von TEM-Abbildungen werden im Folgenden erläutert. Weitergehende Informationen zum Aufbau eines TEM und dessen Analysemöglichkeiten sind in der einschlägigen Literatur beschrieben [223, 238–241].

Das Grundprinzip eines TEM basiert auf einem Strahl von durch ein Spannungsfeld beschleunigten Elektronen (Primärelektronenstrahl), der durch

ein Kondensor-Linsensystem möglichst kohärent auf eine dünne Probe in der Objektebene gelenkt wird und diese durchstrahlt. Durch Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem kristallinen Gitter der Probe und darin enthaltenen Defektstrukturen (beispielsweise Versetzungen, Korngrenzen und Hohlräume) kann die Intensität des aus der Probe austretenden Strahls lokal verändert werden. Durch ein weiteres magnetisches Linsensystem können so mikrostrukturelle Merkmale der Probe auf einen Phosphorschirm in der Bildebene projiziert werden. Damit ähnelt das Prinzip dem eines Lichtmikroskops, wobei jedoch die Optik – statt auf lichtbrechenden Medien – auf magnetischen Linsen basiert. Durch die wesentlich geringere Wellenlänge von Elektronen ergibt sich zudem ein drastischer Gewinn im potentiellen lateralen Auflösungsvermögen (ca. 0,05 nm) im Vergleich zu konventioneller Lichtmikroskopie (ca. 100 nm).

Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls basiert auf elastischer und inelastischer Streuung an den Elektronenhüllen der Atome innerhalb des durchstrahlten Probenvolumens. Mit zunehmender Probendicke und/oder Probendichte nimmt die Intensität des Primärstrahls ab, wodurch ein Massendickenkontrast im Bild entsteht. Dies ermöglicht beispielsweise die Abbildung von K-Blasen in W, da diese ein mit leichteren Elementen gefülltes Volumen repräsentieren. Zusätzlich kann es zu Fresnelbeugung durch eine lokal abrupte Änderung im Brechungsindex kommen, die dunkle Ränder als Kontrast um den Hohlraum erzeugt.

Wird eine kristalline Probe mit regelmäßigm atomarem Gitter durchstrahlt, so kommt es bei gewissen (elastischen) Streuwinkeln durch Erfüllung der Bragg-Bedingung zu konstruktiver Interferenz und der Ausbildung von Bragg-Reflexen in der hinteren Brennebene. Dies kann zur Rekonstruktion der Gitterparameter der Orientierung eines durchstrahlten Kristalls genutzt werden, ist jedoch auch eine Ursache für die Entstehung von Dickenkonturen und Biegekonturen in einem verspannten Kristallgitter. Werden die so gebeugten Elektronen durch eine lochförmige Objektivblende vom Rest des Primärelektronenstrahls abgeschirmt (Hellfeldaufnahme), so reduziert sich die Anzahl der Elektronen, die die Bildebene erreichen, und damit die Intensität bzw. die daraus folgende Helligkeit des Bildes.

Versetzungen, als eindimensionale Defekte im Kristallgitter, krümmen durch ein lokales Spannungsfeld die Gitterebenen um den Versetzungskern. Lokal kann es somit zur exakten Erfüllung der Bragg-Bedingung und zu starker Beugung kommen, wodurch Versetzungen im Hellfeld dunkel erscheinen. Entlang einer gewissen Durchstrahlungsrichtung in Abhängigkeit zur Ausrichtung des Verschiebungsvektors der Versetzung (Burgers-Vektor) ist jedoch keine Verzerrung um die Versetzung zu beobachten, wodurch kein Kontrast in der Abbildung zu sehen ist. Provoziert man durch Proben-drehung bewusst eine Auslöschung des Versetzungskontrasts, so lässt sich die Richtung ihres Burgers-Vektors ableiten. Korngrenzen treten als zweidimensionale Defekte durch das enthaltene dichte Versetzungsnetzwerk hervor oder sind als Kontrastunterschied durch die Desorientierung und der damit unterschiedlichen Beugung der benachbarten Körner zu erkennen.

Eine Variation des TEM stellt das Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl.: *scanning transmission electron microscope*, STEM) dar. Dabei wird der Elektronenstrahl möglichst punktförmig (konvergent) auf die dünne Probe fokussiert, um diese – ähnlich dem Prinzip des REMs – rasterförmig abzutasten. Die Intensität des aus der Probe wieder austretenden Primärelektronenstrahls kann ohne nachgeschaltetes Linsensystem direkt mithilfe eines Detektors unterhalb der Probe erfasst und durch die rasterförmige Abtastung ein Bild konstruiert werden (Hellfeld-Aufnahme). Alternativ können ringförmige Detektoren (*annular dark field*, ADF, sowie *high-angle annular dark field*, HAADF) unterhalb der Probe auch die lateral gestreuten Elektronen des Primärstrahls detektieren (Dunkelfeld-Aufnahme). Besonders der HAADF-Detektor des STEM, der großwinklig gestreute Elektronen aufnimmt, ist sensitiv für Elemente mit großen Unterschieden in der Ordnungszahl (Z-Kontrast). Bragg-Reflexe werden vornehmlich durch den ADF-Detektor aufgenommen und sind im HAADF reduziert, wohingegen durch Versetzungen großwinklig gestreute Elektronen stärker im HAADF in Erscheinung treten. Der im Vergleich zum TEM größere Konvergenzwinkel im STEM-Modus reduziert für die Versetzungsanalyse störende Dicken- und Biegekonturen und reduziert die Wahrscheinlichkeit der Auslöschungsbedingung einer Versetzung, wodurch grundsätzlich in einer Aufnahme mehr Versetzungen detektiert werden können, als im klassischen TEM-

Modus. Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit für eine qualitative Analyse der Versetzungsdichte, der Aufnahme von K-Blasen und deren Wechselwirkung mit Versetzungen die Verwendung des HAADF-Detektors im STEM-Modus bevorzugt.

Die Nutzung des STEM-Modus gestattet zudem eine Ergänzung der Analytik durch energiedispersiv Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung von K-Blasen. Dieses Prinzip basiert auf teilweise stattfindenden inelastischen Streuprozessen, bei denen die hochenergetischen Elektronen des Primärstrahls Elektronen beispielsweise aus der inneren Schale eines Probenatoms herausschlagen oder diese anregen. Werden die entfernten Elektronen durch Elektronen aus der äußeren Schale ersetzt, so wird charakteristisch für Schale (z.B.  $K_{\alpha}$ ,  $M_{\alpha}$ ) und Element Energie in Form eines jeweiligen Röntgenquants frei. Diese wird über die Zählung der Röntgenquanten in einem Detektor energiedispersiv quantifiziert. Gewisse Peaks im aufgenommenen Röntgenspektrum stehen somit für die Anwesenheit eines gewissen Elements an der durchstrahlten Probenstelle, dessen Quantifizierung über die Anzahl der Röntgenquanten erfolgt.

Durch die zum Teil inelastische Streuung der Elektronen des Primärstrahls in der Probe, ist eine möglichst dünne Probedicke nötig, um eine ausreichende Durchstrahlung zu ermöglichen. Bedingt durch die hohe Ordnungszahl von W ist mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV eine Durchstrahlung erst bei einer Probendicke von ca.  $\leq 150$  nm gewährleistet, wodurch besondere Sorgfalt bei der Präparation nötig ist.

Zur Probenherstellung wurde zunächst versucht eine Präparation von dünnen TEM-Lamellen durch *focussed ion beam* (FIB) zu realisieren. Einerseits offenbarte sich dabei jedoch eine unzureichende Oberflächenqualität der Proben durch Strahlenschädigung und amorphe Anlagerungen von W-Atomen, die eine weitere aufwändige und verlustbehaftete Elektropolitur nötig machte. Andererseits ist das untersuchbare Probenvolumen einer durch FIB erzeugten TEM-Lamelle sehr eingeschränkt und damit auch die Wahrscheinlichkeit gering eine genügende Anzahl an geschlossenen K-Blasen zu erfassen.

Die Probenherstellung wurde daher über ein rein elektrochemisches Ausdünnungsverfahren durchgeführt. Hierzu wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm aus W-Blechen mit einer Dicke von bis zu 220  $\mu\text{m}$  (WK3,1 bis WK4,6) mithilfe einer Stanze entnommen. Diese wurden je nach Untersuchungszweck im Walzzustand belassen oder im Wasserstoffofen temperaturbehandelt Tabelle 3.3). Die vorbereiteten Probenscheiben wurden anschließend durch ein TenuPol-System der Firma Struers elektrochemisch ausgedünnt. Dabei wird die Probenscheibe jeweils senkrecht von beiden Seiten durch einen stetigen Elektrolytstrahl beschossen, wodurch bei gleichzeitig angelegter Spannung (ca. 12 V) ein Materialabtrag erzeugt wird. Als Elektrolyt wurde hierbei eine wässrige NaOH-Lösung genutzt (1,6 g NaOH in 1000 ml dest. Wasser, entspricht 0,04 mol/l NaOH). Diese Präparationsmethode bedingt jedoch, dass bei der TEM-Analyse lediglich die Blickrichtung entlang ND (und nicht entlang TD oder RD) möglich ist.

Zur Bildgebung mikrostruktureller Merkmale im Walzzustand der W-Proben wurde ein Tecnai 20 TEM/STEM der Firma FEI verwendet, das mit einem Strahlstrom mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV arbeitet und eine Rastereinheit für STEM-Aufnahmen besitzt. Die in dieser Arbeit dargestellten Dunkelfeldaufnahmen wurden mithilfe des HAADF-Detektors aufgenommen.

Aufnahmen an temperaturbehandelten W-Proben und die EDX-Analysen darin enthaltener K-Blasen wurden mithilfe eines Talos F200X STEM (Firma Thermo Fisher) durchgeführt, das mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV arbeitet und über vier EDX-Detektoren verfügt, die radial um die Probenposition angeordnet sind. STEM-EDX-Aufnahmen wurden mithilfe der Software Velox mit einer Spektralauflösung von 5 eV erstellt. Die Auflösung des EDX-Detektors beträgt nach Herstellerspezifikation  $\leq 136$  eV bei Mn- $K_{\alpha}$ . An der Linie W- $L_{\alpha}$  (bei einer Energie von 8.396 keV) beträgt diese noch ca. 150–160 eV. Zur Signalverbesserung wurde eine Korrektur von Einflüssen durch unterschiedliche Ordnungszahl der Elemente, Absorption und Fluoreszenz vorgenommen (ZAF-Korrektur). Analysiert wurde die lokale Konzentration von W, Al, K und O. Zwar wäre der Gehalt an Si durch potentielle Restgehalte nach dem Sinterprozess ebenso von besonderem Interesse, leider kommt es jedoch zu einer starken Überlagerung der  $K_{\alpha}$ -Linie von Si

durch die  $M_{\alpha}$ -Linie von W, wodurch keine verlässliche Detektion von Si möglich ist. Daher wurde auf weitere Analysemethoden, wie Augerelektronenspektroskopie, zurückgegriffen.

### 3.6 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Zur qualitativen Detektion von Si innerhalb der K-Blasen wurde zusätzlich ein Elektronenmikroskop zur Analyse von Augerelektronen eingesetzt. Prinzipiell ähnelt der Aufbau dem eines REM, jedoch ist der Detektor speziell auf die Erfassung der Energiespektren emittierter Auger-Elektronen ausgelegt.

Die Entstehung von Auger-Elektronen geschieht ähnlich zur Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung durch externe Anregung eines Elektrons in der inneren Schale eines Probenatoms durch den Primärelektronenstrahl. Dieses wird ebenso durch ein nachrückendes Elektron einer übergeordneten Schale ersetzt. Die dabei freiwerdende Energie wird jedoch noch innerhalb des Atoms durch ein weiteres äußeres Elektron absorbiert, das daraufhin seinerseits angeregt und mit bestimmter kinetischer Energie emittiert wird. Anhand der energiedispersiven Detektion dieser Elektronen können Rückschlüsse auf die in der Probe enthaltenen Elemente gezogen werden. Da Auger-Elektronen im niederenergetischen Spektrum (unterhalb der RückstreuElektronen) angesiedelt sind, ist deren Emission aus dem Probenvolumen auf eine Tiefe von nur wenigen Atomlagen begrenzt. Die detektierten Elementverteilungen beziehen sich demnach unmittelbar auf die Probenoberfläche [223, 241].

Für die Elementanalyse der K-Blasen sollte ein Material untersucht werden, das bereits einen Blasenaufbruch durch thermische Behandlung durchlaufen hat. Infolgedessen wurden Blechstücke von WK2,7 und WK3,7 durch Wärmebehandlung in Glasampullen bei 1400 °C für 1 h präpariert. Mithilfe einer mechanischen Vorrichtung konnten diese Probenstücke durch Bruch innerhalb des Augerelektronenmikroskops unter Vakuum ( $10^{-7}$  Pa) zerteilt und die Bruchflächen unmittelbar im Anschluss analysiert werden. Die dabei verwendeten Strahlparameter beliefen sich auf 10 nA bei einer Beschleuni-

gungsspannung von 10 kV. Die Energie der Auger-Elektronen wurde mit einer Spektralauflösung von 1 eV erfasst.

## 3.7 Mechanische Untersuchungen

### 3.7.1 Vickers-Härteprüfung

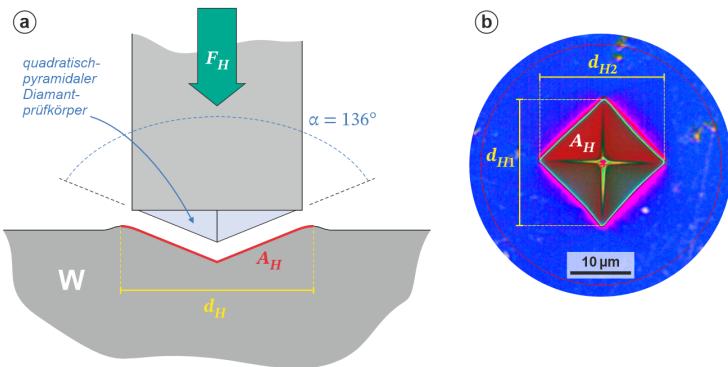
Zur Messung der Härte wurde ein Prüfverfahren nach Vickers angewendet, das auf dem Prinzip der Messung der Eindruckfläche basiert. Dabei wird die Spitze einer Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche mit einer definierten Prüfkraft ( $F_H$ ) auf die Probenoberfläche aufgesetzt und nach definierter Verweildauer wieder angehoben (Abbildung 3.5). Aus der Größe der zurückbleibenden Eindruckfläche ( $A_H$ ) auf der Probe wird anschließend der Härtewert ( $H_V$ ) berechnet [92, 242]:

$$H_V = \frac{F_H}{g_n A_H} = \frac{2F_H \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{g_n d_H^2} \approx 0,189 \frac{F_H}{d_H^2} \quad (3.2)$$

mit Gravitationsbeschleunigung ( $g_n \approx 9,81 \text{ m/s}^2$ ), Flächenwinkel des quadratisch-pyramidalen Diamantprüfkörpers ( $\alpha = 136^\circ$ ) und Flächendiagonale ( $d_H$ ). Je kleiner die Eindruckfläche, desto härter ist die Probe.

Die Vickers-Härteprüfung wurde mithilfe eines Geräts der Firma Clemex (Model MMT-X7B) mit Diamantprüfkörper durchgeführt. Dazu wurde der Prüfkörper mit einer Geschwindigkeit von 50  $\mu\text{m/s}$  und einer Prüfkraft von 0,981 N (entspricht 100 g, bzw. HV0,1) auf die Probenoberfläche gesetzt und nach einer Verweildauer von 12 s wieder angehoben. Der Eindruck wurde jeweils auf der polierten Oberfläche der im Paket eingebetteten Blechstücke auf der RD/ND-Fläche platziert. Die Druckrichtung des Prüfkörpers erfolgte senkrecht zu dieser Fläche (dementsprechend entlang TD). Die Härteeindrücke wurden anschließend durch ein optisches Mikroskop mit Digitalkamera bei 400-facher Vergrößerung erfasst und mithilfe der Software Clemex CMT.HD vermessen. Je Blechprobe wurden mindestens sieben Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe durchgeführt, um

arithmetisches Mittel und Standardabweichung der Härte berechnen zu können. Insbesondere bei dicken Blechen wurde darauf geachtet die Messpunkte so anzurordnen, dass ein Querschnitt über einen großen Teil der Blechdicke entlang ND hinweg erfasst wird, um Unterschiede im Gefüge nahe der äußeren gewalzten Oberfläche im Vergleich zu den inneren kristallinen Lagen des Bleches erfassen zu können.



**Abbildung 3.5:** (a) Verfahren der Härteprüfung nach Vickers durch Eindruck eines Diamantpräfkörpers in die W-Probenoberfläche. (b) Falschfarbenbild eines Härteeindrucks auf einer W-Oberfläche (hier beispielhaft WP02) in der lichtmikroskopischen Kameraaufnahme des Prüfgeräts. Der Härtewert wird aus beiden digital vermessenen Flächen diagonalen berechnet.

Auf eine elektrochemische Behandlung der polierten Oberfläche zur Entfernung der feinen Deformationsschicht wurde bewusst verzichtet, da bei einer Messung auf einer elektrochemisch präparierten Oberfläche die Härteeindrücke durch die meist lamellare Mikrostruktur der W-Proben sehr unregelmäßige Kantenbereiche aufweisen, wodurch die Vermessung des Eindrucks drastisch verfälscht wird. Es bleibt jedoch zu berücksichtigen, dass die zurückbleibende Deformationsschicht tendenziell zu einer etwas höheren Härte führen könnte als bei Studien ohne Deformationsschicht auf der W-Oberfläche. Um festzustellen, ob zusätzlich unbeabsichtigte Variationen bei Schleif und Politur der Proben (beispielsweise durch unterschiedlichen

Anpressdruck) zu signifikanten Abweichungen der Messergebnisse zwischen unterschiedlichen Probenpaketen führen, wurden die initial durchgeführten Messungen zu einem späteren Zeitpunkt zweifach wiederholt. Somit wurden insgesamt drei Probenpakete (mit jeweils allen zehn Blechtypen im Walzzustand) präpariert und untersucht und deren jeweilige Mittelwerte miteinander verglichen. Dabei kam es zu Standardabweichungen zwischen diesen drei Proben von lediglich bis zu 1,36 % (entspricht  $\pm 10,5$  HV0,1) bei WK4,6. Dementsprechend wird der Einfluss eventuell abweichender Präparationsparameter in dieser Studie als nicht signifikant erachtet und eine ausreichende Vergleichbarkeit der Werte innerhalb dieser Studie ist gegeben.

Gründe für die Wahl der Druckrichtung des Prüfkörpers entlang TD anstelle von ND sind einerseits die bereits genannte Möglichkeit Gefügeunterschiede entlang ND erfassen zu können, andererseits die Vermeidung von Problemen durch die geringe Probendicke einiger Bleche. Jedoch ergibt sich daraus ein anderes Problem: Die Größe der Härteeindrücke erreicht einen maximalen Durchmesser von bis zu 21  $\mu\text{m}$  (bei ca. 410 HV0,1). Während die Blechdicke entlang ND für die Bleche WP3,7 (134  $\mu\text{m}$ ) und WK3,7 (127  $\mu\text{m}$ ) noch ausreichend ist, um Konformität mit DIN EN ISO 6507-1 [242] und ASTM E92 [243] zu gewährleisten, sind die Bleche WP4,7 und WK4,6 mit  $\sim 50$   $\mu\text{m}$  zu dünn, sodass die Härteeindrücke nicht den geforderten Mindestabstand der 2,5-fachen ihrer Diagonalen vom Rand des Bleches einhalten können. Eine mögliche Auswirkung auf das Versuchsergebnis wäre eine niedrigere gemessene Härte als erwartet. Wie sich allerdings im Verlauf der Experimente und durch die Korrelation von Härte zu Korngröße herausstellte, sind die Härtewerte von WP4,7 und WK4,6 sogar höher als durch einen Trend nach einer Hall-Petch-Relation erwartet (Abbildung 4.29, S. 168). Weiterhin konnten keine Verformungen an den Rändern der dünnen W-Bleche beobachtet werden.

Zuletzt soll an dieser Stelle das Potential des Größeneffektes bei Härteeindrücken (engl.: *indentation size effect*, ISE) bewertet werden, der bei besonders kleinen Härteeindrücken in Metallen zu Tragen kommt und dabei mit kleiner werdenden Eindrücken und geringerer Eindringtiefe des Prüfkörpers zu einer höheren gemessenen Härte führt. Nach dem Modell von NIX & GAO [244] ist dies begründet im verhältnismäßig großen plastischen

Verformungsgradienten bei kleinem Härteeindruck und dem dadurch größeren Einfluss von neu generierten geometrisch notwendigen Versetzungen innerhalb der Verformungszone. Wie experimentell gezeigt werden konnte, ist das Modell nach NIX & GAO für polykristalline W-Werkstoffe anwendbar [245, 246] und der ISE wird ab einer Eindringtiefe von ca. 1,5 µm vernachlässigbar [245]. Da für die geprüften Proben von WP und WK eine minimale Eindringtiefe von 2,2 µm (bei ca. 770 HV0,1 für WK4,6) erreicht wird, erfolgt hier keine weitere Berücksichtigung des ISE.

### 3.7.2 Uniaxiale Zugversuche

Zur Durchführung von Zugversuchen wurden aus allen zehn untersuchten Blechtypen (Tabelle 3.1) jeweils mehrere Flachzugproben mit seitlich verjüngter Breite durch EDM gefertigt. Die Länge des verjüngten Probenbereiches betrug 14,1 mm, die Breite in der Verjüngung 2 mm. Die Probendicke entspricht der Dicke des jeweiligen Bleches. Eine technische Zeichnung der Probengeometrie ist in Abbildung A.1 dargestellt (siehe Anhang A.2, S. 293). Beim Zuschnitt wurde die Längsrichtung der Proben (bzw. Zugrichtung) für eine erste Messkampagne parallel entlang RD orientiert, für eine zweite Messkampagne zum Vergleich der Anisotropie parallel entlang TD. Die Proben wurden weder poliert noch geschliffen, sodass die Rauheit der Oberfläche die ursprüngliche Beschaffenheit der gewalzten Oberfläche bzw. an den Kanten der durch EDM bearbeiteten Oberfläche widerspiegelt.

Die Zugversuche wurden mithilfe einer Universalprüfmaschine Z150 der Firma Zwick-Roell durchgeführt, die mit einem Vakuum-Ofen der Firma MAYTEC Mess- und Regeltechnik ausgestattet ist und mithilfe eines Schrittmotors und Spindeln Kraft über ein Querhaupt auf eine eingespannte Probe ausübt. Zur Durchführung der Versuche bei Testtemperaturen ( $T_t$ ) von 20–800 °C wurde ein Halter eingesetzt, der bereits für Versuche durch BONK et al. [49, 50] entworfen und eingesetzt wurde. In diesem können die Proben vor dem Zugversuch durch die umgebenden Heizelemente des Vakuum-Ofens aufgeheizt werden, ohne dabei eine erhöhte Vorlast an der Probe oder gar eine Verformung zu erzeugen. Weiterhin erlaubt der Halter die Nutzung eines Extensometers, wodurch die Messung der Verformung präziser erfasst

wurde, als lediglich über den Fahrweg der Universalprüfmaschine. Die über das Extensometer erfasste Messlänge ( $L_0$ ) innerhalb des verjüngten Probenbereiches betrug bei nahezu jeder Messung 13 mm, mit Ausnahme der Messung an den dünnsten Proben: Um eine Durchbiegung zu vermeiden, musste die Messlänge für Proben von WP4,7 und WK4,6 auf 7 mm reduziert werden. Ein sinkendes Verhältnis von Messlänge zur (Wurzel der) Querschnittsfläche ( $A_0$ ) im verjüngten Probenbereich (in diesem Fall durch dickere Proben) kann zu einer höheren Gesamtdehnung führen. Selbst das Beibehalten eines konstanten Verhältnisses kann potentielle Unterschiede durch eine schwankende Probendicke nicht vollständig ausschließen. Wie in ASTM E8/E8M [247] empfohlen, sollten die hier dargestellten Gesamtdehnungen daher mit Vorsicht betrachtet werden. Die Verhältnisse von  $L_0/(A_0)^{1/2}$  sind in Tabelle 3.1 gegeben.

Bei Messungen oberhalb der Raumtemperatur wurden die Proben zunächst auf die jeweilige Testtemperatur (300, 400, 600 oder 800 °C) innerhalb der Universalprüfmaschine aufgeheizt. Auch wenn in Vorversuchen die durch einen Temperaturaufnehmer auf der Probenoberfläche gemessene Temperatur bereits nach 15 min der  $T_t$  entsprach, wurde  $T_t$  für weitere 45 min gehalten, um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung über das Probenvolumen zu garantieren. Somit wurde generell vor dem Start eines jeden Zugversuches eine Stunde nach Ingangsetzung des Aufheizprozesses gewartet. Alle Versuche (auch bei Raumtemperatur) wurden mit einer konstanten Verfahrgeschwindigkeit äquivalent zu einer Dehnrate von  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  durchgeführt.

Bei der Datenauswertung wurde die Zugfestigkeit ( $R_m$ ) vom Maximum in der Spannungs-Dehnungs-Kurve abgeleitet. Als Annäherung zur Streckgrenze wird eine Dehngrenze ( $R_{p0,2}$ ) bestimmt, die sich aus der Festigkeit nach 0,2 % plastischer Verformung ergibt. Erfasst wird dabei der Schnittpunkt der Spannungs-Dehnungs-Kurve mit einer Geraden, die parallel zur Steigung im elastischen Anteil der Kurve und mit einem Versatz um +0,2 % Dehnung angesetzt wird [248]. Ein Beispiel für die Bestimmung von  $R_m$  und  $R_{p0,2}$  ist im Ergebnisteil in Abbildung 4.30 für WP4,7 und WK4,6 dargestellt.

### 3.7.3 Untersuchung der Risszähigkeit

Der Vergleich von Risszähigkeit und BDTT für alle zehn untersuchten Blechtypen (Tabelle 3.1) geschah mithilfe einfach gekerbter Flachzugproben (engl.: *single edge notched tensile specimen*, *SENT specimen*) mit L-T-Rissystem. Eine technische Zeichnung der Probengeometrie ist in Abbildung A.2 in Anhang A.2 dargestellt. Der Zuschnitt von Probenkontur und Kerbe erfolgte durch EDM. Die Kerblänge ( $a$ ) gleicht der Hälfte der Probenbreite ( $w$ ). Die Probendicke ( $t_p$ ) entspricht der jeweiligen Blechdicke.

Bedingt durch das spröde Materialverhalten von W ist das Einbringen eines Ermüdungsrisses durch Anschwingung (wie in ASTM E399 [249] empfohlen) nur schwierig durchzuführen und durch die hohe Probenanzahl (110 durchgeführte Versuche) unverhältnismäßig zeitaufwändig. Ebenso wäre eine Schärfung des Kerbgrunds mittels Ionenfeinstrahl (engl.: *focussed ion beam*, FIB), wie sie in ähnlichen Studien an dünnen W-Blechen durchgeführt wurde [63], an Blechen mit einer Dicke von bis zu 1 mm nicht praktikabel. Aus diesen Gründen wurde für diese Experimentreihe die durch EDM erzeugte Kerbe in den Proben nicht weiter bearbeitet. Die in diesem Zustand belassene Kerbe besitzt ein abgerundetes Ende mit einem Radius von ca. 75  $\mu\text{m}$  [52] und lässt sich demnach nicht mit einem scharfen Ermüdungsriss vergleichen. Typischerweise neigt die W-Oberfläche jedoch durch hohe lokale thermische Spannungen während des EDM-Prozesses bereits zur Nukleation von feinen Spaltrissen, die als Ausgangspunkt für die Rissausbreitung während des Experiments dienen können [17, 52, 250, 251]. Diese experimentelle Vorgehensweise ist zwar ein allgemein akzeptierter Ansatz [252], dennoch ist es wahrscheinlich, dass die scheinbare Risszähigkeit überschätzt und die BDTT unterschätzt wird. Dies sollte bei einem Vergleich der hier präsentierten Ergebnisse mit den Ergebnissen anderer Studien stets berücksichtigt werden. Gleichwohl zielt diese Studie auf den Vergleich zwischen reinen und K-dotierten Blechen ab und die hier gezeigten Ergebnisse sind untereinander vergleichbar. Eine Vergleichbarkeit sollte auch zu Studien gegeben sein, bei denen eine gleichartige Methode zur Einkerbung verwendet wurde [17, 52, 251].

Die Risszähigkeit der präparierten SENT-Proben wurden mithilfe einer Universalprüfmaschine der Modellreihe 1474 der Firma Zwick-Roell getestet, welche gleich zur Z150 eine Kraftausübung über Schrittmotor und Spindeln umsetzt. Statt eines Vakuum-Ofens ist diese Prüfmaschine jedoch mit einer Klimakammer SFL 3119-400 der Firma Instron ausgestattet, welche Versuche in einem Temperaturbereich zwischen  $-150^{\circ}\text{C}$  bis  $+320^{\circ}\text{C}$  in Luftatmosphäre erlaubt. Eine Kühlung der Probenkammer wird dabei durch Einleitung von flüssigem Stickstoff realisiert. Da in diesem Temperaturbereich keine Oxidation von W zu erwarten ist, wurden die Versuche bis zu  $320^{\circ}\text{C}$  unter Luft-Atmosphäre durchgeführt. Die SENT-Proben wurden während der Versuche durch Zugspannung im Rissöffnungsmodus (gemeinhin als „Modus I“ bezeichnet [249]) mit konstanter Geschwindigkeit des Querhaupts belastet. Abhängig von der Probendicke wurde diese Geschwindigkeit bei jedem Versuch so angepasst, dass sich jeweils eine Lastrate von  $1\text{ MPa m}^{1/2}\text{ s}^{-1}$  im elastischen Bereich einstellte.

Aus den aufgenommenen Datenkurven von Kraft ( $F$ ) zu Fahrweg ( $u$ ) wurde für jede Probe die kritische Kraft ( $F_Q$ ) nach ASTM E399 berechnet [249]: Ein Sekante mit 95 % der Steigung des linear-elastischen Teils der  $F$ - $u$ -Kurve wurde dafür an den Koordinatenursprung angelegt. Die Kraft am Schnittpunkt dieser Sekante mit der  $F$ - $u$ -Kurve ist als Wert für  $F_Q$  definiert. Die Probe wird als duktil klassifiziert, wenn die  $F$ - $u$ -Kurve einen deutlichen Scheitelpunkt mit einem Spannungsabfall vor dem Bruch der Probe zeigt (kleinskalige Spannungsschwankungen ausgenommen). Als semiduktiles Verhalten wird ein Materialverhalten bezeichnet, bei dem einerseits die  $F$ - $u$ -Kurve keinen Kraftabfall vor dem Bruch zeigt und der Bruch in einem Verformungsbereich geschieht, der bereits durch plastische Verformung dominiert wird, und andererseits zusätzlich einen Schnittpunkt mit der Sekante mit 95 % Steigung bildet. Existiert kein Schnittpunkt zwischen Sekante und  $F$ - $u$ -Kurve, so wird das Materialverhalten bei den gegebenen Testbedingungen als spröde klassifiziert und die maximale Bruchkraft als  $F_Q$  ausgewertet. Die scheinbare Risszähigkeit ( $K_Q$ ) wird aus  $F_Q$  berechnet:

$$K_Q = \frac{F_Q}{w t_p} \sqrt{\pi a} f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (3.3)$$

mit Probendicke ( $t_p$ ), Probenbreite ( $w$ ), Länge der Kerbe ( $a$ ) und dem Korrekturfaktor  $f(a/w)$ , der die endliche laterale Größe der Probe kompensiert [249]. In dieser Studie wurde für  $f(a/w)$  nach MURAKAMI [253] ein Wert von 2,85 festgelegt, passend für ein Verhältnis  $a/w$  von 0,5.

Es sei angemerkt, dass Gleichung (3.3) zwar die Probendicke miteinbezieht, für dünne Proben der hier verwendeten Art jedoch kein ebener Dehnungszustand garantiert werden kann. Die experimentellen Gegebenheiten erfüllen damit nicht die Anforderungen nach ASTM E399 [249] zur Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors ( $K_{IC}$ ) und die hier ermittelten Werte für  $K_Q$  müssen als geometrieabhängige Werte betrachtet werden, die die Risszähigkeit tendenziell überschätzen und keinen direkten Vergleich zwischen Blechen mit unterschiedlicher Dicke erlauben. Dies schließt jedoch einen Vergleich zwischen reinen und K-dotierten Blechen mit jeweils ähnlichem Umformgrad nicht aus.

Für weitere Details über Testprozedur, Datenauswertung sowie Klassifikation in duktiles, semiduktile und sprödes Materialverhalten sei auf eine vorhergehende Studie durch BONNEKOH et al. [17, 52] verwiesen, die auf ähnliche Weise ausgeführt wurde.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Mikrostruktur im Walzzustand

Zu Beginn der Analyse von K-dotierten und technisch reinen Wolframblechen steht zunächst eine Bestandsaufnahme der Mikrostruktur im Ausgangszustand nach dem Walzvorgang im Vordergrund. Durch die hier dargestellten Ergebnisse soll einerseits die Evolution des Walzgefüges während der Herstellung beurteilt werden, andererseits auf bestmögliche Weise eine Momentaufnahme der jeweiligen Mikrostruktur festgehalten werden, bevor diese durch thermische Einflüsse verändert wird. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse aus den EBSD-Analysen dargestellt und die Evolution von Kornstruktur, Walztextur, Korngrößenverteilungen und Desorientierungsverteilungen diskutiert. Zum Abschluss des Kapitels geben TEM-Untersuchungen einen tieferen Einblick in die Mikrostruktur der hochgradig umgeformten Wolfram-Bleche und deren Versetzungsstrukturen.

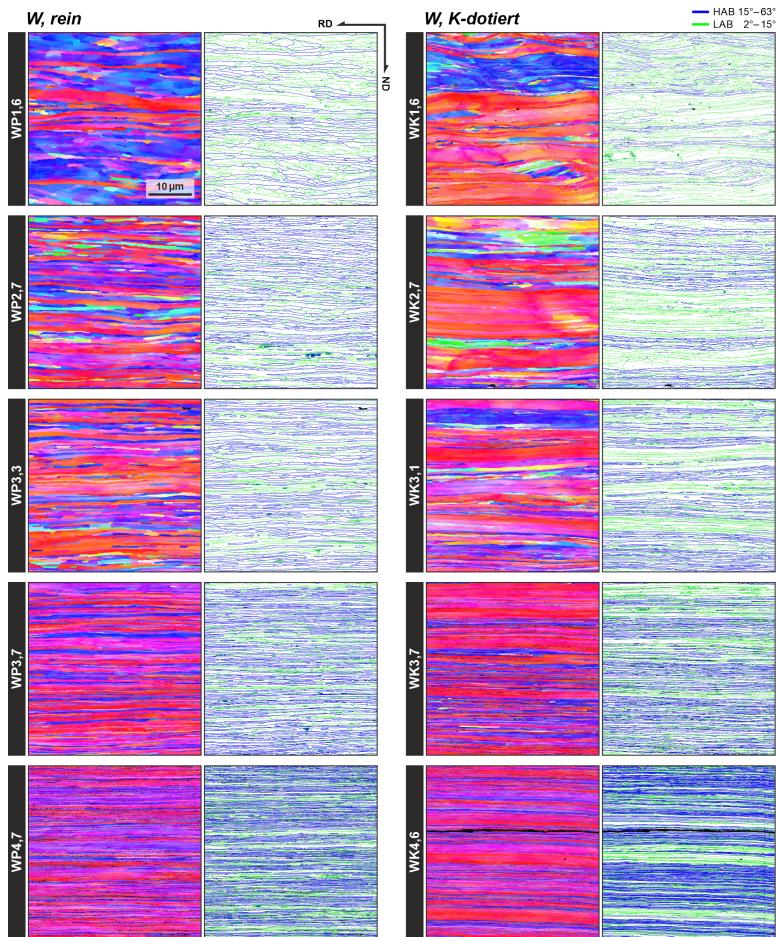
### 4.1.1 Kornstruktur

In der Vergangenheit wurden durch Materialstudien an ähnlich hergestellten Wolframblechen bereits EBSD-Untersuchungen durchgeführt, die die Mikrostruktur der Bleche anhand von TD/RD, TD/ND und RD/ND-Schnitten beurteilten [17, 18, 48, 50, 52, 57]. In der hier vorliegenden Studie wurden die EBSD-Analysen auf RD/ND-Schnitte beschränkt, da innerhalb dieser beobachteten Ebene einerseits die Auswirkungen des Walzprozesses am besten zu beurteilen sind (z.B. Auslängung der Körner entlang RD sowie Korngrößenreduktion entlang ND) und andererseits nach einer Wärmebehandlung die größten mikrostrukturellen Änderungen zu erwarten sind, z.B. durch Rekristallisation.

Abbildung 4.1 stellt die Orientierungsabbildungen mit RD/ND-Schnitten für reines und K-dotiertes Wolfram mit jeweils allen fünf Walzstufen dar. Hierbei zeigt sich bereits augenscheinlich die Evolution des Korngefüges durch

den Walzprozess für beide Materialen. Schon in den beiden dicksten Blechen WP1,6 und WK1,6 ist ein deutlich lamellares Gefüge erkennbar, welches die durch die Walzdeformation zu erwartende, stark abgeflachte Kornmorphologie andeutet, die bereits in früheren Studien beschrieben wurde [48, 83]. Einige größere Körner besitzen eine derart ausgelängte Kornstruktur, dass der Abbildungsbereich von  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  ihre Ausdehnung entlang der Walzrichtung (RD) nicht mehr umfassen kann. Der Eindruck des lamellaren Gefüges verschärft sich mit zunehmendem Umformgrad der Bleche: Korngrenzen (insbesondere HAB) erscheinen mit höherem Umformgrad dichter entlang der Normalenrichtung (ND) angeordnet. Scherengefüge, wie sie hier beispielsweise in der Orientierungsabbildung für WK1,6 als wellenförmige Bänder und sigmoidale Strukturen sichtbar sind, lassen sich in Blechen mit höherem Umformgrad nicht erkennen. Die bereits dominierenden Anteile der Kornorientierungen zwischen {001} und {111}, welche in den Orientierungsabbildungen das Farbspektrum von Rot über Violett, bis Blau abdecken, erhöhen sich weiter.

Diese Texturentwicklung mit zunehmender Verformung ist für beide Blechtypen gleichermaßen zu beobachten. Im direkten Vergleich ergibt sich jedoch ein Unterschied in der Mikrostruktur durch die Verteilung der Korngrenzen: WK zeigt eine Tendenz zur Ausbildung von mehreren Mikrometer dicken Bändern, welche oftmals nahezu ausschließlich Kleinwinkelgrenzen (LAB) enthalten und weitestgehend aus einer einzigen Orientierungskomponente bestehen (Abbildung 4.1, zur Verdeutlichung auf der rechten Seite orange markiert). Dieses Phänomen, welches im Folgenden „Orientierungsänder“ genannt werden soll, kann selbst noch im dünnsten K-dotierten Blech beobachtet werden, wenn auch in wesentlich geringerer Dicke von bis zu  $2 \mu\text{m}$  entlang ND. Im Gegensatz dazu ist dieses Phänomen in WP generell deutlich geringer ausgeprägt, wodurch LAB und HAB homogener entlang ND verteilt sind.



**Abbildung 4.1:** Orientierungs- und Korngrenzenabbildungen aus RD/ND-Schnitten in technisch reinem W (links) und K-dotiertem W mit jeweils fünf Umformformgraden. Pixel mit niedrigem CI ( $< 0,1$ ) erscheinen schwarz. In den Orientierungsabbildungen wird die kristallografische Richtung entlang ND durch das in Abbildung 3.3b (S. 72) definierte Farbschema innerhalb des Einheitsdreiecks der IPF wiedergegeben. In den Korngrenzenabbildungen werden HAB durch blaue, LAB durch grüne Linien dargestellt. Orientierungsbänder, wie sie in WK beobachtet werden, sind beispielhaft am rechten Rand durch orangefarbene Balken markiert. Jeweils gleicher Maßstab.

Die Ursache für die Entstehung dieser Orientierungsbänder bleibt bis zum jetzigen Zeitpunkt spekulativ. Einerseits könnte durch den Walzprozess eine Konvergenz der Orientierung benachbarter Körner hervorgerufen worden sein. Hierbei werden Körner mit zunehmendem Umformgrad durch das Herausbilden einer Walztextur vornehmlich in ähnliche Orientierungen rotiert, wodurch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass Desorientierungen benachbarter Körner von vormals  $\geq 15^\circ$  auf  $< 15^\circ$  reduziert werden, demnach sich HAB zu LAB entwickeln. Allerdings liefert dies keine Erklärung dafür, warum die Orientierungsbänder in WK1,6 sehr viel breiter ausgebildet sind als in WP1,6, sofern für beide Materialien von einem ähnlichen mikrostrukturellen Ausgangszustand im Sinterling ausgegangen wird. Andererseits – und für wahrscheinlicher – sind daher Unterschiede im Gefüge der beiden Sinterlinge zu erachten. Eine mögliche Ursache könnte dabei indirekt durch die K-Dotierung gegeben sein: Bekanntermaßen kann durch das Vorhandensein von Partikeln (oder Blasen) Kornwachstum stark gehemmt und dadurch allerdings abnormales Kornwachstum begünstigt werden [66, 254], wie es auch bei K-dotiertem W beobachtet wurde [255, 256]. Diese Neigung von K-dotiertem W zu abnormalem Kornwachstum wird experimentell auch später in Kapitel 4.4 offensichtlich, jedoch nur für stark umgeformte Bleche. Tatsächlich wurde aber auch von abnormalem Kornwachstum in gesintertem K-dotierten W berichtet [33, 192]. Als mögliche Gründe für dessen Auftreten werden eine zu hohe Sintertemperatur, ein zu hoher Kompressionsdruck, ein zu hoher Wassergehalt in der Wasserstoffatmosphäre sowie eine Korrelation zu einem hohen Gehalt an Dotierungs-elementen vermutet [184]. Auch bereits während der pulvermetallurgischen Reduktionsphase kann die Zugabe von Alkali-Metallen zu außerordentlich grobkörnigem W-Pulver führen [6]. Möglicherweise stellen die beobachteten Orientierungsbänder in WK1,6 (und zum Teil in den weiteren Blechen der Serie WK) Relikte von abnormal gewachsenen Körnern aus dem Sinterprozess dar, welche durch das Walzen entlang der bevorzugten Flächen gescherzt und vornehmlich in eine der in der Walztextur vorherrschenden Orientierungskomponenten rotiert wurden.

Da innerhalb dieser Studie lediglich die Folgeprodukte nur jeweils eines Sinterlings von reinem und K-dotierten W untersucht wurden, ist nicht abzu-

leiten, ob Orientierungsbänder ein spezifisches Merkmal von K-dotierten Blechen sind oder gleichermaßen in reinem W unter gewissen Umständen auftreten können. In den folgenden Kapiteln wird allerdings gezeigt, dass die Anwesenheit der Orientierungsbänder nicht nur einen erheblichen Einfluss auf die mittlere Korngröße hat, sondern möglicherweise auch von Relevanz für die bruchmechanischen Eigenschaften der Bleche sind. Auch Auswirkungen auf das Rekristallisationsverhalten sind gegeben.

### 4.1.2 Walztextur

Aus den Daten der Orientierungsabbildungen in Abbildung 4.1 wurden mithilfe von Orientierungsdichteverteilungsfunktionen (ODFs) Schnitte im Eulerraum für  $\varphi_2 = 45^\circ$  errechnet, welche als Plots in Abbildung 4.2a für alle zehn Blechtypen dargestellt werden. Das jeweils dargestellte Maximum gibt die relative Häufigkeit an, mit der die am meisten auftretende Kornorientierung in diesem Schnitt vorhanden ist, und kann als Maß für die Schärfe der Walztextur gesehen werden. Zu beachten ist hierbei die logarithmische Farbskala, wodurch in einer bereits stark ausgebildeten Walztextur noch Orientierungen mit vergleichsweise geringer Häufigkeit hervortreten können.

Die ODF-Plots zeigen typische Walztexturen, wie sie in ähnlicher Weise auch bei anderen krz Materialien (z.B. ferritische Stähle, Tantal, Molybdän, Niob) vorzufinden sind [80]. Diese zeichnen sich durch besonders ausgeprägte Komponenten der  $\alpha$ -Faser ( $\langle 110 \rangle$  entlang RD) und etwas geringer ausgeprägte Komponenten der  $\gamma$ -Faser ( $\{111\}$  in Walzebene) aus, welche bereits deutlich in den Blechen mit niedrigstem Umformgrad auszumachen sind. Mit steigendem Umformgrad erhöht sich einerseits die Dichte der Orientierungen nahe  $\{111\}\langle 121 \rangle$  entlang der  $\gamma$ -Faser, insbesondere aber auch nahe  $\{001\}\langle 110 \rangle$  (gedrehte Würfellage, engl.: *rotated cube*) an. Diese Texturkomponente der gedrehten Würfellage wird typischerweise auch in anderen kaltgewalzten krz Materialien beobachtet, wie beispielsweise ferritischen Stählen [257–260], und wurde auch für kaltgewalzte Wolframbleche nachgewiesen [17, 48, 261]. Die einzige Ausnahme der Tendenz der steigenden Orientierungsdichte entlang der  $\alpha$ -Faser bildet der Walzschnitt von WP2,7 zu WP3,3. Im weiteren Walzverlauf steigt die Texturschärfe in WK und WP sprunghaft

nach der ersten Kaltwalzstufe an und erreicht letztendlich im dünnsten Blech 56 MRD für WP4,7 und nahezu 75 MRD für WK4,6. Obwohl der Anstieg der Orientierungsdichte ein übliches Phänomen nach unidirektonaler Walzverformung darstellt [262], sind die hier vorgefundene maximalen Orientierungsdichten außergewöhnlich hoch und eine Folge des für Bleche sehr hohen Umformgrads.

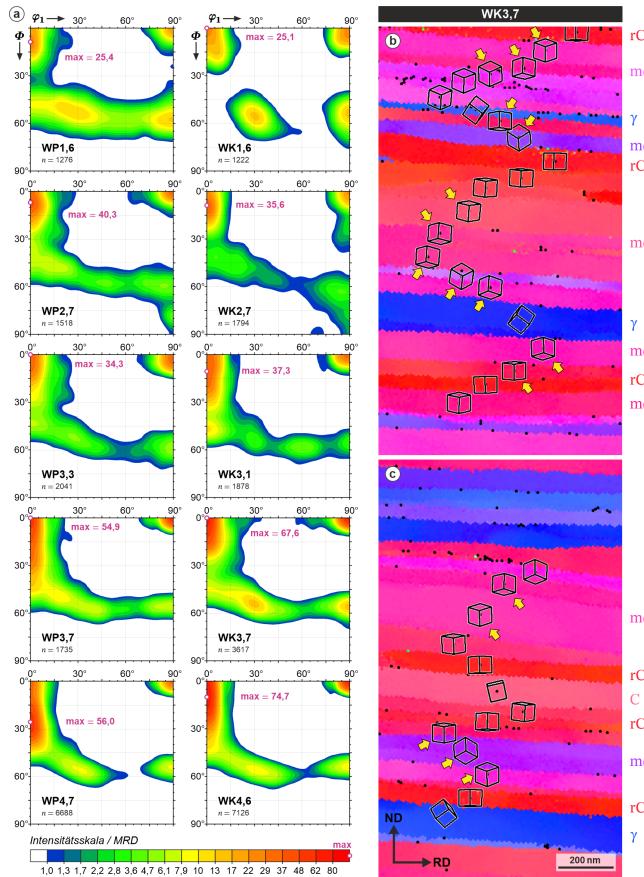
Teilweise ist zu beobachten, dass das Dichtemaximum bei  $\{001\}\langle 110 \rangle$  in Richtung der  $\{113\}\langle 110 \rangle$  Orientierung (entlang  $\Phi$ ) verschoben ist (insbesondere bei WP4,7), was einer Rotation um eine Achse entlang RD entspricht. Innerhalb der Orientierungsabbildungen (Abbildung 4.1) erscheinen diese Orientierungskomponenten violett und bilden zusammen mit der rot erscheinenden gedrehten Würfellage (rC-Komponente) und den blau erscheinenden Komponenten der  $\gamma$ -Faser den Hauptanteil der Wechsellagen von Kornorientierungen im Gefüge. Stichprobenartige Untersuchungen dieser Wechsellagen zeigen, dass dabei teilweise in entgegengesetzte Richtung in RD zueinander verdrehte Würfellagen (von  $\{001\}\langle 110 \rangle$  ausgehend) nebeneinander existieren (Abbildung 4.2b, c). Dieses Phänomen ist jedoch nicht mit Ausbildung von Zwillingsgrenzen zu verwechseln, die in krz Materialien höchst instabil sind [263, 264].

Bis auf das höhere Dichtemaximum von WK4,6 im Vergleich zu WP4,7, ergibt sich zwischen WP und WK eine sehr ähnliche Evolution der Textur mit steigendem Umformgrad, die nach LÜCKE & HÖLSCHER [120] durch das *lath model* und das *pancake model* beschrieben werden können. Eine durch LÜCKE & HÖLSCHER [120] experimentell mit zunehmendem Umformgrad beobachtete Transformation des Deformationsprozesses von *lath* (Bildung verstärkter Dichtemaxima bei  $\{111\}\langle 112 \rangle$  und  $\{111\}\langle 121 \rangle$ ) zu *pancake* (eher gleichmäßig ausgebildete Dichtevertteilung entlang der  $\gamma$ -Faser) ist jedoch für WP und WK eher umgekehrt zu beobachten, da sich die Maxima bei  $\{111\}\langle 112 \rangle$  und  $\{111\}\langle 121 \rangle$  besonders deutlich für die kaltgewalzten Bleche herausgebildet haben. Diese Entwicklung könnte am Verfahren des Paketwalzens liegen [77], das verfahrenstechnisch bedingt bei den dünneren Blechen angewandt wurde, um das Erreichen besonders hoher Umformgrade zu erleichtern. Lediglich WK1,6 zeigt dagegen ein atypisches Verhalten mit deutlich hervorstehenden lokalen Dichtemaxima bei  $\{111\}\langle 112 \rangle$

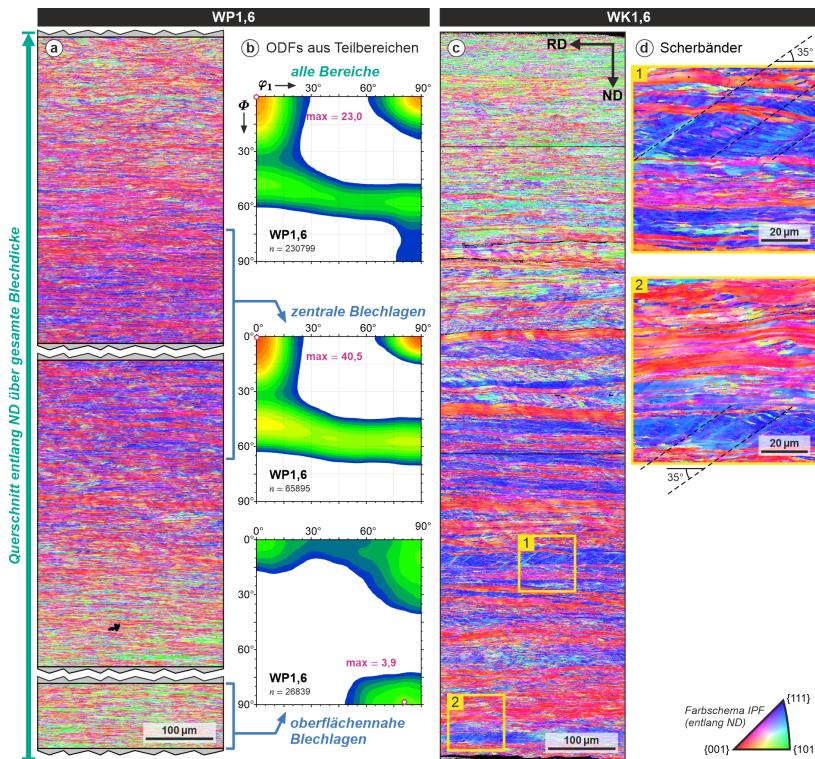
bei  $\{111\}\langle121\rangle$  in der  $\gamma$ -Faser. Weitere EBSD-Aufnahmen an derselben Blechprobe von WK1,6 ergeben jedoch ODF-Plots, die eher den Orientierungsverteilungen von WP1,6 ähneln (hier nicht dargestellt). Dies gibt Anlass zur Vermutung einer Heterogenität in der kristallographischen Textur des K-dotierten Blechs mit geringstem Umformgrad, welche mit steigendem Umformgrad zunehmend homogenisiert. In diesem Fall wäre der gewählte Ausschnitt durch die EBSD-Aufnahme für die Texturanalyse an WK1,6 nicht repräsentativ.

Diese vermutete Heterogenität in der räumlichen Verteilung der Texturkomponenten wurde durch großflächige EBSD-Aufnahmen über die vollständige Blechdicke hinweg an WP1,6 und WK1,6 weiter untersucht. In der daraus erstellten Orientierungsabbildung für WP1,6 (Abbildung 4.3a) wird deutlich, dass erhebliche Unterschiede in den Orientierungsverteilungen nahe dem Zentrum des Blechquerschnitts entlang ND und nahe der beiden Blechoberflächen auftreten: ODF-Plots, welche lediglich aus den Daten nahe dem Zentrum des Blechquerschnitts erstellt werden, zeigen einen hohen Anteil der bereits bekannten Walztexturkomponenten aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser (Abbildung 4.3b, zentrale Blechlagen). ODF-Plots aus den Bereichen nahe der Walzoberflächen zeigen dagegen einen Peak zwischen  $\{110\}\langle001\rangle$  *Goss*- und  $\{110\}\langle112\rangle$  *brass*-Komponente sowie leicht erhöhte Anteile der  $\{112\}\langle111\rangle$  *copper*-Komponente (Abbildung 4.3b, oberflächennahe Blechlagen). Letztere Komponenten sind als Teil einer Schertextur in krz Materialien bekannt und haben eine Rotationsbeziehung von  $90^\circ$  zur Walztextur [120, 265, 266]. Da beispielsweise gewalzte, ferritische Stähle mit hohem Umformgrad ebenfalls nahe der Walzoberfläche unterschiedliche Texturen im Vergleich zu den zentralen Bereichen entlang ND aufweisen [267], liegt die Vermutung nahe, dass dieses Verhalten auch in anderen krz Materialien (wie Wolfram) typischerweise auftreten kann. Es bleibt anzumerken, dass die oberflächennahen Schertexturen in den dünnsten Blechen nicht mehr beobachtet werden (siehe beispielsweise Bildausschnitte in Abbildung 4.1 für WP4,7 und WK4,6, welche nahezu vollständig die Blechdicke von 50  $\mu\text{m}$  abdecken). Möglicherweise ist dies durch das Paketwalzen der dünnen Bleche bedingt.

WK1,6 zeigt ähnlich zu WP1,6 Walz- und Schertexturkomponenten, allerdings ist deren räumliche Verteilung in der Orientierungsabbildung durch die bereits erwähnten Orientierungsbänder heterogener (Abbildung 4.3c) und insbesondere die dominierenden Komponenten der Walztextur aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser bilden alternierende Lagen von jeweils bis zu 20  $\mu\text{m}$  Dicke. Einige Orientierungsbänder, welche aus Komponenten der  $\gamma$ -Faser bestehen, zeigen zusätzlich stellenweise Anzeichen von Scherbänderung (siehe Vergrößerungen in Abbildung 4.3d, siehe auch zum Vergleich Abbildung 2.12 und 2.23 in HUMPHREYS et al. [66]), welche auf eine plastische Instabilität hindeuten und möglicherweise durch eine zu niedrige Walztemperatur entstanden sein könnten [66, 77]. Scherbänder bilden sich in gewalzten krz Materialien meist in Körnern mit Orientierungen der  $\gamma$ -Faser aus und zeigen meist eine Neigung um  $\sim 35^\circ$  zur Walzebene [66, 77, 268, 269], was ebenfalls in Abbildung 4.3d zu erkennen ist. Während nachfolgender Temperaturbehandlung können Scherbänder lokal die Nukleation von Rekristallisationskeimen fördern [66, 268]. Wie bereits erwähnt, nimmt die Dicke der Orientierungsbänder in WK mit steigendem Umformgrad stark ab und Scherbänder sind nicht mehr erkennbar (Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.2:** (a) Schnitte der Orientierungsdichteverteilungsfunktionen (ODFs) für  $\varphi_2 = 45^\circ$  (Notation nach BUNGE [79]) als Beschreibung der Kristallorientierungsverteilung im Eulerraum. Orientierungsdichten gegeben als Vielfache einer Zufallsverteilung (engl.: *multiples of a random density*, MRD). Jeweilige Maxima durch violetten Kreis markiert und in MRD angegeben, dazu die Anzahl der Körner ( $n$ ) unter Berücksichtigung von LAB. Die zugrunde liegenden EBSD-Datensätze entsprechen denen der Orientierungs- und Korngrenzenabbildungen in Abbildung 4.1. (b, c) Orientierungsabbildungen mit hoher Vergrößerung zur Darstellung der Wechsellsagen verschiedener Texturkomponenten in WK4.6. Benachbarte, entlang der Achse RD entgegengesetzt rotierte Komponenten durch gelbe Pfeile markiert.

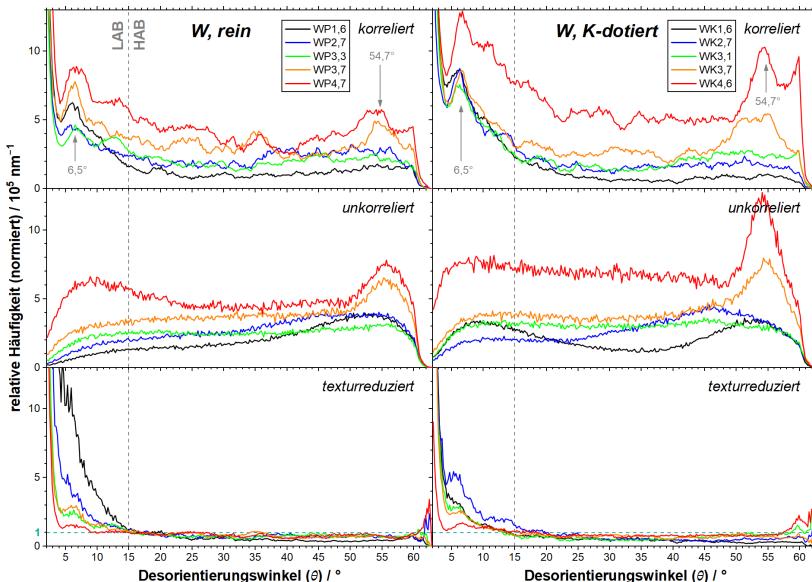


**Abbildung 4.3:** Orientierungsabbildungen von großflächigen EBSD-Aufnahmen entlang von RD/ND-Schnitten über die Blechdicke hinweg für (a) WP1,6 mit (b) ODFs aus bestimmten Teilbereichen der EBSD-Aufnahme sowie (c) WK1,6 mit (d) vergrößerten Bereichen 1 und 2 zur Verdeutlichung von auftretenden Scherbändern im K-dotierten Material. Das Farbschema der IPF zur Orientierungsangabe findet sich in Abbildung 3.3b (S. 72). Für Intensitätsskala der ODFs siehe Abbildung 4.2.

#### 4.1.3 Korngrenzenquantifizierung und Desorientierungsverteilung

Die Verteilung von Desorientierungswinkeln zwischen indizierten Pixelpaaren in den Orientierungsabbildungen wird in Abbildung 4.4 als die Häufigkeit von Korngrenzen mit gewissen Desorientierungswinkeln dargestellt,

welche zwecks Normierung durch die Anzahl der indizierten Pixel in der jeweiligen Aufnahme und der Schrittweite dividiert wird. Hierbei wird unterschieden in der korrelierten Verteilung, bei der stets benachbarte Pixelpaare miteinander verglichen werden, und der unkorrelierten Verteilung, bei der kein räumlicher Bezug zwischen den Pixelpaaren angenommen wird, bzw. deren räumliche Anordnung randomisiert wird.



**Abbildung 4.4:** DichteVerteilung der Desorientierungswinkel als Zahl der Pixelpaare mit spezifischem Desorientierungswinkel ( $\theta$ ) normiert auf die Anzahl der indizierten Pixel innerhalb des Datensatzes einer EBSD-Aufnahme und der jeweils verwendeten Schrittweite. Die Klassengröße liegt bei  $0,2^\circ$ . Die Datensätze entsprechen den in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 zugrunde liegenden EBSD-Aufnahmen der W-Bleche im Walzzustand. Korrelierte Verteilungen (obere Reihe) geben die Desorientierungsbeziehung direkt benachbarter Pixel an, unkorrelierte Verteilungen (mittlere Reihe) hingegen von zufällig verteilten Pixeln. Die textureduzierte Verteilung entspricht jeweils dem Quotienten von korrelierter zu unkorrelierter Verteilung (untere Reihe).

Sofern kaum Unterschiede in korrelierter und unkorrelierter Verteilung zu beobachten sind, so ist die Desorientierungsverteilung ein direktes Ergebnis der Textur und es besteht kein Zusammenhang zu einer speziellen räumlichen Anordnung der Körner mit gewisser Orientierung zueinander. Tritt ein Peak bzw. eine erhöhte Häufigkeit in einem ganzen Bereich bestimmter Desorientierungswinkel in beiden Verteilungen auf, so kann dies ein Hinweis auf eine statistische Anhäufung von Texturkomponenten mit bestimmten Desorientierungswinkeln sein. Ist der Peak dagegen zwar in der korrelierten, aber nicht in der unkorrelierten Verteilung zu beobachten, so ist eine räumliche Beziehung gegeben. Peaks letzterer Art sind ein Indiz für Anhäufungen spezieller Korngrenzen, welche beispielsweise ein CSL besitzen. Der Unterschied zwischen beiden Verteilungen wird nochmals durch die texturreduzierte Verteilung verdeutlicht, die durch Division von korrelierter und unkorrelierter Verteilung berechnet wurde [80, 236].

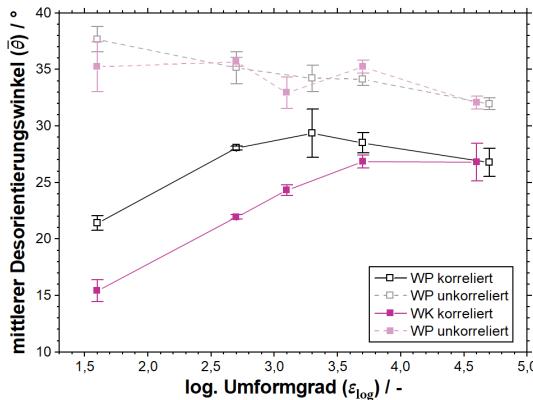
Insgesamt ist für alle Bleche im Walzzustand in den korrelierten Desorientierungsverteilungen ein hoher Anteil an LAB und ein ausgeprägter Peak bei  $6,5^\circ$  zu beobachten. Die texturreduzierten Verteilungen verdeutlichen zusätzlich, dass ein höherer Anteil an Korngrenzen mit  $\theta < 15^\circ$  in den korrelierten Verteilungen als in den unkorrelierten auftritt. Dieser Anteil an LAB kann verformungsinduzierten Korngrenzen zugeordnet werden, d.h. IDB und GNB, die deformationsbedingt durch Unterteilung größerer Körner während des Walzprozesses entstanden sind [65, 82, 85, 86]. Dabei mag es zunächst paradox erscheinen, dass dieser Anteil von verformungsinduzierten Korngrenzen bei den Blechen mit höchstem Umformgrad auf ein Minimum absinkt, während beispielsweise WP1,6 den mit Abstand höchsten Anteil an verformungsinduzierten Korngrenzen aufweist. Der Grund für dieses Verhalten dürfte aber der Weiterentwicklung von GNB zu verformungsinduzierten HAB geschuldet sein.

Ein Indiz für eine solche Weiterentwicklung lässt sich generell im Anstieg des durchschnittlichen Desorientierungswinkels ( $\bar{\theta}$ ) mit dem Umformgrad feststellen [82, 88]. Wie in Abbildung 4.5 zu erkennen, ist dies für WP in den Übergängen zwischen WP1,6 und WP3,3 zu beobachten ( $\bar{\theta}$  von  $21-29^\circ$ ), bei den Übergängen zu höheren Umformgraden sinkt  $\bar{\theta}$  jedoch (bis auf  $27^\circ$ ). Für WK1,6 erscheint  $\bar{\theta}$  deutlich niedriger mit ca.  $15^\circ$  im Vergleich zu WP1,6, was

durch die niedrigere Dichte von HAB durch die beobachteten Orientierungsänder zu erklären ist. Der lineare Anstieg von  $\bar{\theta}$  mit dem log. Umformgrad verläuft zwischen WK1,6 und WK3,7 mit der gleichen Steigung wie zwischen WP1,6 und WP2,7 und bleibt anschließend im Übergang zu WK4,6 konstant bei ca.  $27^\circ$ . Theoretisch ist allerdings eine Sättigung von  $\bar{\theta}$  erst bei  $40^\circ$  zu erwarten [231, 232]. Insbesondere auch das Absinken der Werte zwischen WP3,3 und WP4,7 ist ungewöhnlich. Betrachtet man zusätzlich  $\bar{\theta}$  für die unkorrelierten Desorientierungsverteilungen (Abbildung 4.5), so wird deutlich, dass diese Werte mit zunehmendem Umformgrad absinken und nicht bei dem theoretisch zu erwartenden konstanten Wert von ca.  $40^\circ$  liegen. Dieser Effekt könnte mit einer unzureichenden Auflösung der besonders dicht angeordneten LAB durch die verwendete EBSD-Schrittweite von 40 nm zusammenhängen. Vergleichsaufnahmen mit einer Schrittweite von 20 nm und 10 nm führen jedoch zu ähnlichen Werten von  $\bar{\theta}$  ( $\pm 3^\circ$ ), sowohl für korrelierte als auch unkorrelierte Verteilungen (hier nicht dargestellt). Eine unzureichende Auflösung scheidet daher als Erklärungsversuch für das beobachtete Verhalten aus. Viel eher dürfte der Grund im Wechsel vom Warmwalzprozess zum Kaltwalzprozess nach WP3,3 bzw. WK3,1 zu suchen sein, der offenbar zu einer verstärkten Bildung von neuen LAB führt, die den Anstieg von  $\bar{\theta}$  durch die Evolution der GNB zu HAB negiert. Ein weiterer Grund könnte aber auch die sich mit steigendem Umformgrad verschärfende Walztextur sein, die sich insbesondere während des Kaltwalzens deutlich intensiviert (Abbildung 4.2). Damit wäre die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass sich benachbarte Körner durch Rotation in ihrer Orientierung aneinander annähern und sich eine dazwischen liegende HAB zu einer LAB entwickelt.

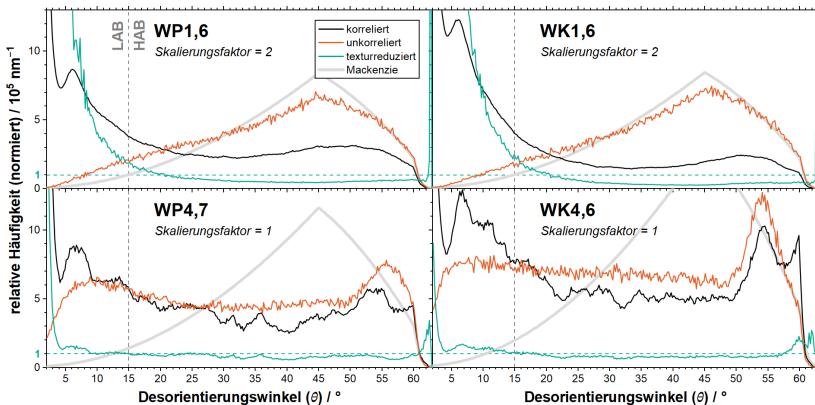
Zwei weitere Peaks treten in den korrelierten Verteilungen nahe  $54,7^\circ$  und  $60^\circ$  auf, vorrangig allerdings nur in den kaltgewalzten Blechen. Der Peak nahe  $54,7^\circ$  lässt sich durch die stark ausgeprägte Walztextur erklären, denn genau dieser Winkel findet sich in der Desorientierung der  $\{001\}\langle 110 \rangle$  rC-Komponente zur  $\{111\}\langle 110 \rangle$   $\gamma_2$ -Komponente (und von  $56,6^\circ$  zur  $\{111\}\langle 112 \rangle$   $\gamma_1$ -Komponente). Dies wird bei Betrachtung der unkorrelierten Verteilung nochmals deutlicher, da hier ebenso für die kaltgewalzten Bleche ein auffälliger Peak bei  $54\text{--}57^\circ$  zu beobachten ist und das gehäufte Auftreten dieser Desorientierungswinkel in korrelierter und unkorrelierter Verteilung einen

Rückschluss auf eine texturbedingte Ursache zulässt. Damit wird deutlich, dass Kaltwalzen zu einem besonders starken Zuwachs der rC und  $\gamma$ -Komponenten führt.



**Abbildung 4.5:** Mittlerer Desorientierungswinkel ( $\bar{\theta}$ ) als Mittelwert von verschiedenen  $\bar{\theta}$  aus jeweils drei EBSD-Aufnahmen für jedes Blech von WP und WK in Abhängigkeit zum logarithmischen Umformgrad der Bleche.

Der vornehmlich bei WK4,6 auftretende Peak bei  $60^\circ$  dürfte durch die Komponenten innerhalb der  $\alpha$ -Faser mit zwillingssartiger Beziehung zueinander bedingt sein, welche bereits im Kapitel zuvor im Hinblick auf die Verschiebung des Intensitätsmaximums in Richtung der Orientierung  $\{113\}\langle 110 \rangle$  diskutiert wurden (Abbildung 4.2). Diese Verschiebung bedeutet ausgehend von der Orientierung  $\{001\}\langle 110 \rangle$  eine Desorientierung von ca.  $30^\circ$  um eine Achse entlang RD in zwei mögliche Richtungen. Grenzen zwei auf diese Art zueinander entgegengesetzt rotierte Körner aneinander, so bilden diese eine HAB mit einer Desorientierung von ca.  $60^\circ$ . Dass dieser Peak in der unkorrelierten Verteilung nicht sichtbar ist (Abbildung 4.4 und Abbildung 4.6), gibt einen weiteren Hinweis darauf, dass hier eine räumliche Beziehung von Texturkomponenten vorliegt und die zueinander symmetrischen Orientierungen von  $\{113\}\langle 110 \rangle$  gehäuft aneinander angrenzen.



**Abbildung 4.6:** Korrelierte, unkorrelierte und textrurreduzierte Desorientierungsverteilungen für ausgewählte Bleche im Walzzustand mit theoretischen Zufallsverteilungen nach MACKENZIE [231, 232]. Normierung auf Anzahl der indizierten Pixel innerhalb des Datensatzes einer EBSD-Aufnahme und jeweils verwendete Schrittweite. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte mit dem angegebenen Skalierungsfaktor multipliziert. Die Verteilungen für WP1,6 und WK1,6 entstammen nicht aus den in Abbildung 4.4 verwendeten Datensätzen, sondern aus denen der großflächigen EBSD-Aufnahmen in Abbildung 4.3, welche jeweils einen Querschnitt über die gesamte Blechdicke hinweg entlang ND erfassen.

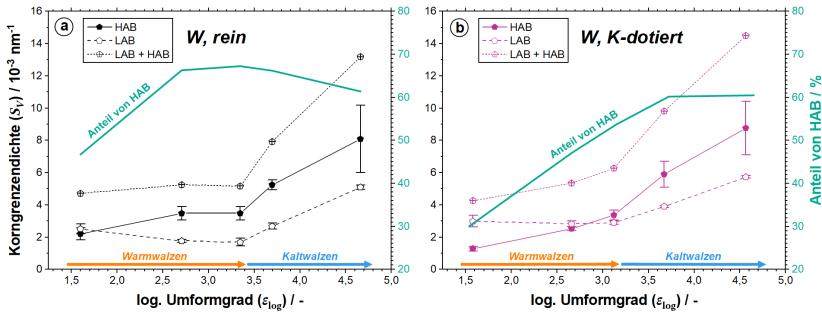
Ein weiterer Punkt betrifft die in Abbildung 4.3 beobachtete Heterogenität der räumlichen Verteilung der Texturkomponenten für WP1,6 und WK1,6. Da die in Abbildung 4.4 dargestellten Verteilungen auf EBSD-Aufnahmen mit nur einer Größe von  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  basieren, die nahe dem Zentrum des Blechquerschnitts entlang ND aufgenommen wurden, wurden die Scher-Texturkomponenten nahe der Blechoberfläche (Abbildung 4.3) in den Desorientierungsverteilungen bisher nicht berücksichtigt. Daher wurden zusätzlich Desorientierungsverteilungen aus den Daten der großflächigen EBSD-Aufnahmen (Datensatz von Abbildung 4.3) für WP1,6 und WK1,6 gebildet und in Abbildung 4.6 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass zwar die korrelierten Verteilungen für WP1,6 und WK1,6 denen aus Abbildung 4.4 ähneln, die unkorrelierten Verteilungen jedoch wesentlich geringere Anteile von LAB aufweisen und nahezu einer zufälligen Mackenzie-Verteilung gleichen, wie sie für Walztexturen (bei niedrigem Umformgrad) zu erwarten ist [231, 232].

Die ebenfalls in Abbildung 4.6 dargestellten Daten für WP4,7 und WK4,6, welche bereits in Abbildung 4.4 gezeigt wurden, decken mit der Aufnahmegröße von  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  nahezu den vollständigen Blechquerschnitt entlang ND von ca.  $50 \mu\text{m}$  ab und sind dadurch mit den großflächigen Aufnahmen für WP1,6 und WK1,6 vergleichbar. Die Unterschiede der texturreduzierten Verteilungen zwischen WP1,6 und WP4,7 sowie zwischen WK1,6 und WK4,6 verdeutlichen nochmals die ausgeprägte Evolution der verformungsinduzierten Korngrenzen von LAB zu HAB.

Betrachtet man die Gesamtdichte der Korngrenzen als Integral der korrelierten Verteilungskurven in Abbildung 4.4, so ist ein ansteigender Trend mit wachsendem Umformgrad zu beobachten (siehe auch Abbildung 4.1). Warmwalzen bis zu einem  $\varepsilon_{\log}$  von 3,3 erhöht die Dichte von HAB, während die Dichte der LAB konstant bleibt (für WK) oder sich gar verringert (für WP). Kaltwalzen erhöht dagegen die Dichte sowohl von HAB als auch LAB beträchtlich. Diese Beziehung wird auch durch Abbildung 4.7 beschrieben, in der die ermittelte Gesamtlänge von HAB und LAB aufsummiert und auf die Fläche aller indizierten Pixel in der jeweiligen Korngrenzenabbildung normiert wurden. Die daraus resultierende Korngrenzendichte zeigt ebenso nach dem Warmwalzen einen Anstieg der Dichte von HAB, wohingegen die Dichte von LAB lediglich während des Kaltwalzens ansteigt. Das Verhältnis des Anteils von HAB gegenüber LAB ändert sich während des Kaltwalzens nur geringfügig.

Der Grund für die konstante bzw. leicht sinkende Dichte von LAB während des Warmwalzens kann in zwei Wirkungsmechanismen gesehen werden: Einerseits eine Transformation von bereits existierenden LAB (GNB) zu HAB während der Walzverformung, andererseits eine Reduktion von LAB durch Erholung. Da das Warmwalzen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde (mit Anwärmphasen zwischen den Walzstichen) und damit der Prozess oberhalb der Kniestemperatur von W stattfand, können prinzipiell Versetzungen ohne thermische Aktivierung gleiten, wodurch Erholungsmechanismen in Gang gesetzt werden können. Dies kann auch anhand von Daten aus Härteteprüfungen nach isochronen Temperaturbehandlungen interpretiert werden (siehe Kapitel 4.4.1.1), wo Restaurationsphänomene der Mikrostruktur bei  $\geq 600^\circ\text{C}$  auftreten. Ob während des Warmwalzens der Mechanismus durch

Reduktion von LAB oder deren Transformation zu HAB dominiert, lässt sich an dieser Stelle nicht deuten.



**Abbildung 4.7:** Korngrenzendiffe für HAB ( $> 15^\circ$ ) und LAB ( $2-15^\circ$ ), als Gesamtlänge der Korngrenzen normiert auf die Gesamtfläche aller indizierten Pixel in der jeweiligen Korngrenzenabbildung, in Abhängigkeit vom Umformgrad. Mittelwerte und Standardabweichung wurden aus jeweils drei Datensätzen ermittelt. Der prozentuale Anteil von HAB gegenüber allen Korngrenzen ( $2-63^\circ$ ) ist durch den blauen Graphen aufgetragen.

Die vorangegangene Diskussion wirft gleichzeitig die Frage auf, warum die Dichte der LAB während des Kaltwalzens drastisch steigt. Dafür kann es zwei hauptsächliche Gründe geben: (i) Durch die starke Ausprägung einer Walztextur können sich die Orientierungen benachbarter Körner aneinander annähern und ursprüngliche HAB können sich zu LAB entwickeln. Dieser Effekt könnte ebenso die Bildung von Orientierungsbändern begünstigen. (ii) Während sich LAB zu HAB entwickeln, können stetig neue IDB durch sich gegenseitig behindernde Versetzungen gebildet werden [270]. Die Bildungsrate solcher IDB sollte unabhängig von der Walztemperatur sein. Der antagonistische Prozess der Vernichtung von LAB durch Erholung läuft jedoch während des Kaltwalzens mit wesentlich geringerer Rate ab als während des Warmwalzens. Im Hinblick einer Kaltwalztemperatur von  $\leq 300^\circ\text{C}$  dürfte hier, wenn überhaupt, lediglich dynamische Erholung stattfinden, wohingegen bei Warmwalztemperaturen  $\geq 800^\circ\text{C}$  sowohl dynamische als auch statische Erholung stattfinden sollte. Dieser Zusammenhang kann auch im späteren Verlauf in Kapitel 4.1.4.2 gesehen werden, wo die Korngrößen-

reduktion entlang ND (mit Berücksichtigung der LAB) während des Kaltwalzens deutlich stärker voranschreitet als während des Warmwalzens (Abbildung 4.10).

Die Untersuchungen zeigen, dass die Produktion eines W-Materials mit hoher Dichte von LAB lediglich durch Kaltwalzen möglich ist. Welche Auswirkungen eine hohe Dichte von LAB auf die mechanischen Eigenschaften hat, wird in Kapitel 4.3 beleuchtet.

#### 4.1.4 Korngröße

Korngrößenverteilungen, welche aus den EBSD-Daten der Korngrenzenabbildungen in Abbildung 4.1 mithilfe des Linienschnittverfahrens entlang ND ermittelt wurden, sind in Abbildung 4.8 dargestellt, wobei die Korngrößenfraktionen in Intervallen von 40 nm gegen ihre relative Häufigkeit aufgetragen werden. Wie bei einer unimodalen Korngrößenverteilung üblich, ergibt sich so eine logarithmische Normalverteilung [224], welche auf einer logarithmisch skalierten Abszisse symmetrisch erscheint. Diese Verteilung lässt sich für die ermittelten Korngrößen ( $d_i$ ) durch eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f(d_i)$  ausdrücken:

$$f(d_i) = \frac{A_n}{d_i \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(\ln(d_i/\delta_{ND}))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.1)$$

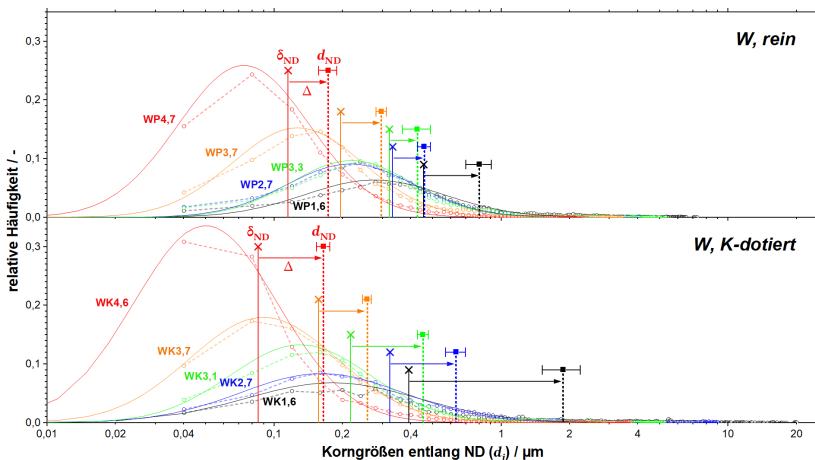
Hierbei stellt  $\delta_{ND}$  einen Medianwert<sup>1</sup> der logarithmischen Normalverteilung und  $\sigma$  eine Standardabweichung dar [61]. Durch das verwendete Korngrößenintervall von 0,04  $\mu\text{m}$  wird bei der Kurvenanpassung die Verwendung eines Normalisierungsfaktors (mit  $A_n = 0,04$ ) nötig. Im Gegensatz zu einer linearen Gauß-Verteilung ist bei einer logarithmischen Normalverteilung zu beachten, dass die jeweils am häufigsten vorkommende Korngrößenfraktion

---

<sup>1</sup> Ausgehend von einer missverständlichen Formulierung durch GOTTHEIN [61], wurde dieser Wert in einer früheren Version der Arbeit fälschlicherweise als arithmetisches Mittel bezeichnet. Die Diskussion im nachfolgenden Unterkapitel wurde in der vorliegenden Version entsprechend korrigiert.

(Modalwert) nicht dem Median ( $\delta_{ND}$ ) entspricht und letzterer in Richtung der Fraktionen größerer Körner versetzt ist [61].

Mithilfe von Gleichung (4.1) wurde für jedes Material eine Anpassungskurve erstellt und somit  $\delta_{ND}$  ermittelt. Die Anpassungskurven in Abbildung 4.8 konvergieren für neun der zehn Datensätze mit  $R^2 > 0,96$  hinreichend gut (siehe Tabelle 4.1) und die Korngrößenverteilungen scheinen auf den ersten Blick eine typische logarithmische Normalverteilung darzustellen, wie sie bereits in vorangegangenen Studien für kaltgewalzte Wolframbleche gezeigt werden konnte [51]. Einzige Ausnahme bildet Probe WK1,6 mit einer deutlich schlechteren Konvergenz ( $R^2 = 0,84$ ). Generell lässt sich sowohl bei reinem als auch dotiertem W ein eindeutiger Trend beobachten: Mit höheren Walzgraden steigt die relative Häufigkeit bei Fraktionen kleinerer Körner. Diese Verteilungen werden im Folgenden näher betrachtet.



**Abbildung 4.8:** Korngrößenverteilungen für WP und WK. Relative Häufigkeiten ermittelt durch Linienschmittverfahren entlang ND anhand der für Abbildung 4.1 zugrunde liegenden EBSD-Datensätze. Die Klassengröße liegt bei  $0,04 \mu\text{m}$ . Der jeweilige Median ( $\delta_{ND}$ ) wurde anhand der log. Anpassungskurve für den jeweiligen Datensatz bestimmt. Das arithmetische Mittel  $d_{ND}$  und dessen Standardabweichung wurde dagegen anhand der relativen Häufigkeiten bestimmt und aus jeweils drei Datensätzen gemittelt (siehe Methodik S. 78). Ermittelte Parameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Für Probe WK4,6 ist auffällig, dass die maximale relative Häufigkeit im Bereich von 40 nm liegt, also bei der Fraktion der kleinsten Körner. Da besonders kleine Körner unterhalb von 40 nm durch die verwendete Schrittweite der EBSD-Aufnahme nicht aufgelöst werden können, erscheint die Korngrößenbestimmung von WK4,6 durch mangelnde Auflösung beeinträchtigt. Dieses Auflösungslimit stellt für alle anderen untersuchten Bleche jedoch kein Problem dar, da hier die maximale relative Häufigkeit bei 80 nm oder sogar 120 nm festgestellt werden kann. Körner innerhalb der Fraktionen mit geringerer Größe haben demnach jeweils eine geringere relative Häufigkeit und die Anpassungskurve der Lognormal-Verteilung lässt sich sinnvoll konvergieren. Dies trifft ebenfalls auf die Anpassungskurve für WP4,7 zu sowie auf die Korngrößenverteilungen zweier weiterer EBSD-Aufnahmen an Probe WK4,6 (hier nicht dargestellt). Wie bereits in Kapitel 3.4.3.5 gezeigt, könnte die tatsächliche Korngröße für WK4,6 und WP4,7 möglicherweise kleiner einzuordnen sein als die ermittelte, da EBSD-Aufnahmen mit halber Schrittweite von 20 nm ca. 10 % kleinere mittlere Korngrößen erzeugen.

#### 4.1.4.1 Einfluss von Orientierungsbändern

In Abbildung 4.8 wird der Median ( $\delta_{ND}$ ) dem ebenfalls berechneten arithmetischen Mittel ( $d_{ND}$ ) gegenübergestellt. Zur Berechnung von  $d_{ND}$  wurde zunächst das arithmetische Mittel  $\bar{d}_{ND}$  für insgesamt drei EBSD-Aufnahmen an unterschiedlichen Stellen der jeweiligen Probe errechnet (u.a. für die in Abbildung 4.1 gezeigten Datensätze) und diese drei Werte gemittelt (siehe Kapitel 3.4.3.5). Dieses Vorgehen erlaubt die Bildung einer Standardabweichung  $\sigma(d_{ND})$  zwischen den drei arithmetischen Mitteln  $\bar{d}_{ND}$ , welche als Fehlerbalken in Abbildung 4.8 dargestellt werden. Eine große Standardabweichung von  $d_{ND}$  zeigt somit eine Varianz der ermittelten Korngröße zwischen verschiedenen Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe an, ergo ob eine heterogene Verteilung der Korngrößen innerhalb der Probe vorliegt.

Die ermittelten Korngrößenparameter lassen sich in Tabelle 4.1 miteinander vergleichen. Hierbei fällt auf, dass  $d_{ND}$  generell deutlich von  $\delta_{ND}$  zu höheren Werten hin abweicht (angedeutet durch Pfeile in Abbildung 4.8), wobei

$\Delta(d_{\text{ND}} - \delta_{\text{ND}})$  bei WK1,6 mit Abstand am größten ist.<sup>2</sup> Eine solche Abweichung zwischen Median und arithmetischem Mittelwert ist bei logarithmischen Normalverteilungen dieser Art zwar zu erwarten, die unterschiedlich starke Ausprägung dieser Abweichung deutet jedoch einen interessanten Sachverhalt an. Einerseits könnte die erhöhte Abweichung  $\Delta(d_{\text{ND}} - \delta_{\text{ND}})$  für WK1,6 an fehlenden Werten der Kornfraktionen  $< 40 \text{ nm}$  liegen, was jedoch eher auf Bleche mit hohem Umformgrad zutrifft und die wesentlich größeren Abweichungen bei Blechen mit niedrigem Umformgrad nicht erklärt. Viel eher deutet die beobachtete Diskrepanz an, dass hier keine rein unimodale Korngrößenverteilung vorliegt, was beispielsweise durch die in Abbildung 4.1 beobachteten Orientierungsbänder bedingt sein könnte und den vergleichsweise hohen Wert des Datenpunktes für  $d_{\text{ND}}$  von WK1,6 mit  $1,874 \mu\text{m}$  (im Vergleich zu  $0,803 \mu\text{m}$  bei WP1,6) und dessen große Standardabweichung erklärt. So können höhere Anteile von Fraktionen größerer Körner, als sie durch die Normalverteilung erwartet werden, einen starken Einfluss auf  $d_{\text{ND}}$  haben, während  $\delta_{\text{ND}}$  relativ unempfindlich gegen Ausreißer im Bereich der Anteile von Fraktionen großer Körner reagiert. Auch die schlechte Konvergenz von WK1,6 deutet mutmaßlich eine Auswirkung der Orientierungsbänder auf die logarithmische Normalverteilung an.

Die Darstellung der relativen Häufigkeit der Korngrößenfraktionen lässt somit kaum die in den EBSD-Aufnahmen beobachteten Orientierungsbänder erkennen, da Fraktionen mit hoher Korngröße trotz ihres hohen Flächenanteils in den Plots nur einen geringen Anteil ausmachen. Abhilfe würde eine Darstellung schaffen, in der die Fraktionen logarithmisch eingeteilt werden. Durch eine solche Änderung der Klassengrößen wird jedoch auch die „Auflösung“ bei Fraktionen mit geringer Korngröße reduziert und insbesondere bei den dünnsten Blechen kommt es zu einer Verschiebung des

---

<sup>2</sup> Ein direkter Vergleich der Werte  $\delta_{\text{ND}}$  und  $d_{\text{ND}}$  (statt  $\overline{d_{\text{ND}}}$  oder einem direkt aus der Verteilung berechneten Erwartungswert) ist nur bedingt zu empfehlen, da  $\delta_{\text{ND}}$  für die jeweilige Probe anhand eines einzelnen Datensatzes berechnet und  $d_{\text{ND}}$  zusammen mit zwei weiteren Datensätzen gemittelt wurde.  $\Delta(d_{\text{ND}} - \delta_{\text{ND}})$  ist hier jedoch so hoch, dass die Unterschiede zwischen  $d_{\text{ND}}$  und  $\overline{d_{\text{ND}}}$  für eine qualitative Betrachtung nicht ins Gewicht fallen.

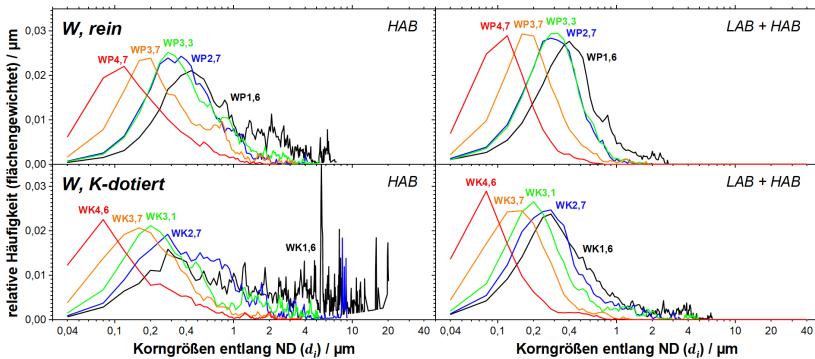
Maximums. Ein anderer Ansatz ist die Darstellung der flächengewichteten Häufigkeit, die dem Produkt der relativen Häufigkeit mit der Korngröße der jeweiligen Fraktion entspricht. Letzteres wird in Abbildung 4.9 dargestellt und wird zu Vergleichszwecken in weiteren Untersuchungen verwendet.

**Tabelle 4.1:** Ermittelte Korngrößenparameter (in  $\mu\text{m}$ ) der untersuchten Blechtypen im Walzzustand. Das arithmetische Mittel  $d_{\text{ND}}$  wurde mit Standardabweichung  $\sigma(d_{\text{ND}})$  aus EBSD-Aufnahmen an drei unterschiedlichen Stellen innerhalb der jeweiligen Probe ermittelt (drei Datensätze). Im ähnlich berechneten arithmetischen Mittel  $d_{\text{ND/LAB}}$  wurden nicht nur Großwinkelgrenzen (HAB), sondern zusätzlich Kleinwinkelgrenzen (LAB) berücksichtigt, ebenfalls mit Angabe der Standardabweichung  $\sigma(d_{\text{ND/LAB}})$ . Dem Median der logarithmischen Normalverteilung  $\delta_{\text{ND}}$  und dem dazugehörigen Bestimmtheitsmaß der Anpassungskurve  $R^2$  liegt nur ein Datensatz zugrunde. Die Differenz zwischen  $d_{\text{ND}}$  und  $\delta_{\text{ND}}$  wird in der letzten Spalte angegeben.

Probe	$d_{\text{ND}}$	$\sigma(d_{\text{ND}})$	$d_{\text{ND/LAB}}$	$\sigma(d_{\text{ND/LAB}})$	$\delta_{\text{ND}}$	$R^2$	$\Delta(d_{\text{ND}} - \delta_{\text{ND}})$
WP1,6	0,803	$\pm 0,103$	0,397	$\pm 0,037$	0,456	0,96	0,347
WP2,7	0,459	$\pm 0,031$	0,316	$\pm 0,013$	0,333	0,99	0,126
WP3,3	0,428	$\pm 0,060$	0,299	$\pm 0,016$	0,322	0,97	0,106
WP3,7	0,297	$\pm 0,016$	0,195	$\pm 0,009$	0,197	0,97	0,100
WP4,7	0,173	$\pm 0,016$	0,112	$\pm 0,015$	0,115	0,99	0,058
WK1,6	1,874	$\pm 0,359$	0,478	$\pm 0,061$	0,393	0,84	1,484
WK2,7	0,633	$\pm 0,064$	0,335	$\pm 0,018$	0,324	0,98	0,313
WK3,1	0,453	$\pm 0,025$	0,274	$\pm 0,022$	0,217	0,97	0,233
WK3,7	0,257	$\pm 0,011$	0,157	$\pm 0,009$	0,157	1,00	0,097
WK4,6	0,165	$\pm 0,011$	0,105	$\pm 0,010$	0,085	0,99	0,075

Werden, wie üblich, in den Korngrößenverteilungen lediglich HAB berücksichtigt (Abbildung 4.9, linke Seite) zeigen sich für WK1,6 deutliche Peaks in den Fraktionen von 1–20  $\mu\text{m}$ , die auf die Orientierungsbänder hindeuten. Für WK2,7 ist dies im Bereich von 8  $\mu\text{m}$  erkennbar, für WK3,1 nur noch gering bei 1–5  $\mu\text{m}$ . Die kaltgewalzten K-dotierten Bleche zeigen nur noch sehr geringe Peaks im Bereich von 1–2  $\mu\text{m}$ , wodurch der Flächenanteil dieser Orientierungsbänder als nur noch sehr klein einzustufen ist. Für WP1,6 sind einige Peaks im Bereich von 1–8  $\mu\text{m}$  zu erkennen und ebenso mit sinkender

Intensität in den weiteren Walzstufen des reinen W, insgesamt aber bei Fraktionen mit geringerer Korngröße und mit geringerer Intensität als beim jeweiligen K-dotierten Pendant. Werden in der Korngrößenverteilung ebenso LAB als Korngrenzen mitberücksichtigt (Abbildung 4.9, rechte Seite), so sind besagte Peaks nur noch in sehr schwacher Intensität erkennbar, da die Orientierungsbänder durch LAB unterteilt sind. Diese Beobachtungen decken sich allesamt mit der in Abbildung 4.1 erkennbaren jeweiligen Ausprägung der Orientierungsbänder.



**Abbildung 4.9:** Korngrößenverteilungen mit flächengewichteter Häufigkeit (Produkt von relativer Häufigkeit und jeweiliger Korngröße  $d_i$ ) unter Berücksichtigung von HAB (linke Seite) sowie LAB und HAB (rechte Seite) für alle Blechtypen von WP (obere Reihe) und WK (untere Reihe) aus gleichem EBSD-Datensatz, der Abbildung 4.8 zugrunde liegt. Die Klassengröße liegt bei  $0,04 \mu\text{m}$ .

#### 4.1.4.2 Korngrößenevolution mit Umformgrad

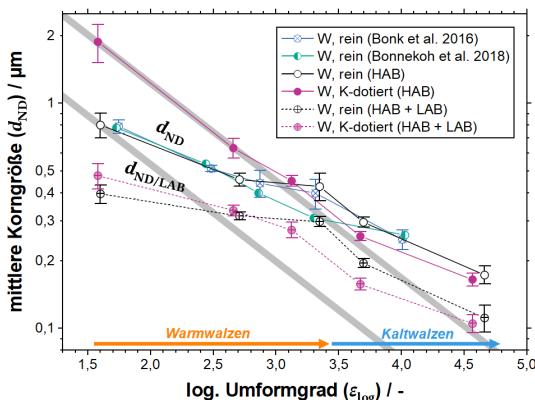
Ein weiterer Aspekt von Interesse bei der Untersuchung gewalzter Werkstoffe ist die Evolution der Korngröße während des Walzens im Vergleich zur geometrisch notwendigen Korngrößenverkleinerung. Wird beispielsweise ein Korn mit einem Umformgrad von 75 % beaufschlagt, so würde theoretisch, bedingt durch die geometrisch notwendige Verformung, das Korn nur noch 25 % seiner ursprünglichen Größe besitzen. Durch ein Linienschnittverfahren würde man so entlang der Blechdicke die gleiche Anzahl an Korn-

grenzen schneiden (mit geringerem Abstand). Die real vorgefundene Korngröße bei gewissem Umformgrad weicht von der im Idealfall zu erwartenden Korngröße jedoch meist ab, was an verschiedenen, gegensätzlich auf die Korngröße einwirkenden Prozessen liegt. Einerseits werden durch das Walzen verschiedene Gleitsysteme in den Körnern aktiviert, Versetzungen können sich in Netzwerken akkumulieren und neue Korngrenzen ausbilden, wodurch sich ein einzelnes Korn in mehrere Körner aufteilt. Dies würde eine sogenannte Kornfeinung verursachen, ergo eine Vervielfachung von Körnern, wodurch die reale Korngrößenverkleinerung (bzw. Korngrößenreduktion) stärker ausfällt als die geometrisch notwendige. Andererseits können Walztemperaturen, die oberhalb bzw. geringfügig unterhalb einer Rekristallisationstemperatur des jeweiligen Materials liegen, zu statischer und dynamischer Rekristallisation führen und somit eine Vergrößerung der Mikrostruktur bewirken.

Ob während des Walzvorgangs eine Kornfeinung oder eine Kornvergrößerung überwiegt, lässt sich aus einer Auftragung von  $d_{ND}$  gegenüber dem logarithmischen Umformgrad schließen (Abbildung 4.10). Würden die Auswirkungen beider Mechanismen im Gleichgewicht stehen, also faktisch die Anzahl der Körner entlang ND konstant bleiben, so würde die reale Korngrößenverkleinerung mit zunehmendem Umformgrad exakt der geometrisch notwendigen Korngrößenverkleinerung folgen, deren Steigung in der Abbildung durch graue Bänder angedeutet wird. Dies scheint auf den ersten Blick tatsächlich für das K-dotierte Material bis zum vorletzten Blech (WK3,7) der Fall zu sein (rote Kurve), stellt in der Realität allerdings eine außergewöhnliche Beobachtung dar [83]. Demgegenüber steht die Blechreihe des technisch reinen W, welche im Verlauf bis WP3,3 eine deutlich geringere Steigung aufweist und somit hier die Kornvergrößerung überwiegen würde. Letztere Beobachtung deckt sich mit Daten aus vergleichbaren Studien an reinen W-Blechen, die eine vergleichbare Steigung in der Abnahme der Korngröße mit dem Umformgrad aufweisen [48, 51]. Wie bereits gezeigt wurde, haben die besonders in WK1,6 auftretenden Orientierungsbänder, welche hauptsächlich LAB enthalten, einen großen Einfluss auf  $d_{ND}$  und sind der Hauptgrund für die deutlich im Vergleich zu WP1,6 erhöhten Korngrößen in WK1,6, aber auch in WK2,7. Die größere Steigung in der

Abnahme der Korngröße des K-dotierten W ist somit ebenfalls ein Effekt, der auf die Orientierungsbänder zurückzuführen ist. Das exakte Folgen der geometrischen notwendigen Korngrößenverkleinerung scheint zufälliger Natur zu sein.

Da die Orientierungsbänder im Wesentlichen LAB enthalten, wurde die Korngrößenverkleinerung zusätzlich durch einen alternativen Ansatz untersucht. Hierzu wurde neben dem arithmetischen Mittel der Korngröße  $d_{ND}$ , bei der eine Korngrenze mit Desorientierung von  $\geq 15^\circ$  definiert wurde, auch die Korngröße  $d_{ND/LAB}$  berechnet, bei der eine Korngrenze mit Desorientierung von  $\geq 2^\circ$  definiert wurde und somit LAB in die Korngrößenberechnung miteinschließt (Tabelle 4.1). Die resultierende Korngrößenverkleinerung mit Berücksichtigung der LAB verläuft damit für WP und WK mit ähnlicher Steigung (gestrichelte Linie in Abbildung 4.10) und ist in etwa vergleichbar mit der Steigung für die Abnahme von  $d_{ND}$  bei reinem W.



**Abbildung 4.10:** Mittlere Korngröße entlang ND ( $d_{ND}$ ) in Abhängigkeit vom logarithmischen Umformgrad der gewalzten W-Bleche. Werte für  $d_{ND}$  (mit und ohne Berücksichtigung von LAB) und Standardabweichung wurden berechnet aus drei EBSD-Aufnahmen für jedes beprobt Blech (Tabelle 4.1). Zu Vergleichszwecken wurden Werte aus Studien mit vergleichbaren W-Blechen hinzugefügt [48, 51]. Graue Bänder zeigen die geometrisch zu erwartende Korngrößenreduktion, falls die Korngrenzenverdichtung der auferlegten Dickenreduktion idealerweise folgen würden.

Während des weiteren Walzvorgangs zeigt WK insgesamt eine stärker ausgeprägte Korngrößenreduktion im Vergleich zu WP, wodurch in den letzten beiden Walzschritten für WK3,7 und WK4,6 geringfügig kleinere Korngrößen erreicht werden als bei ihren jeweiligen Pendants WP3,7 und WP4,7. Der Schluss, dass eine K-Dotierung von Vorteil für die Korngrößenreduktion während des Walzens ist, wäre jedoch voreilig, denn auffällig ist, dass zwischen WP2,7 und WP3,3 fast keine Reduktion sowohl von  $d_{ND}$  als auch  $d_{ND/LAB}$  zu beobachten ist (siehe auch ähnliche Korngrößenverteilung in Abbildung 4.9). Dieses Verhalten deutet an, dass während des Warmwalzvorgangs verstärkt dynamische Rekristallisation und/oder während des Anwärmvorgangs zwischen den Walzstichen (bei 800–1000 °C) eine statische Rekristallisation ausgelöst wurde, wodurch die eigentlich durch den Walzprozess zu erwartende Korngrößenverkleinerung verhindert wird. Dass dieses Verhalten nicht bei WK zu beobachten ist, könnte zum einen bedeuten, dass die K-Dotierung hier bereits eine Wirkung zeigt und Rekristallisation während des Warmwalzens und/oder Anwärmens bei WK reduziert wird, wohingegen sie in WP ungehemmt abläuft. Zum anderen kann dies allerdings auch ein Indiz für eine unterschiedliche thermische Behandlung während der Produktion von WP3,3 und WK3,1 sein, beispielsweise durch einen zu langen Anwärmvorgang zwischen den Walzstichen. Da der Walzprozess für diese Studie nicht automatisiert, sondern in Handarbeit ab lief, können solche Varianzen im zeitlichen Ablauf gegeben sein. Die hier gezeigten Daten deuten an, dass dies bei gegebener Walztemperatur einen deutlichen Einfluss auf die Mikrostruktur haben kann.

Während des Kaltwalzens (nach WP3,3 bzw. WK3,1) ist für beide Materialien eine stärkere Abnahme in der Korngröße als beim Warmwalzen zu beobachten. Die Kurvensteigung der Abnahme folgt nun annähernd der geometrisch notwendigen Korngrößenverkleinerung, oder übertrifft diese sogar zwischen WP3,3 und WP3,7. Die abgesenkte Walztemperatur reduziert somit den Einfluss von dynamischer Rekristallisation erheblich, bzw. dürfte gänzlich das Auftreten von statischer Rekristallisation verhindern, wodurch die Kornfeinung an Einfluss gewinnt und im Falle von WP gar dominiert. Trotz der erwähnten stärkeren Korngrößenreduktion von WK im Vergleich zu WP, ist

die nach dem letzten Walzschritt vorgefundene Korngröße entlang ND mit  $0,173 \mu\text{m}$  für WP4,7 und  $0,165 \mu\text{m}$  für WK4,6 sehr ähnlich.

Eine mögliche Sättigung der Korngrößenreduktion, wie sie in der Literatur oftmals vorausgesagt wird (bspw. [82, 271, 272]), ist durch ein Abflachen der Steigung angedeutet. Allerdings ist nicht erkennbar, ob diese erreicht wird, da eine Inter- bzw. Extrapolation durch die geringe Anzahl an Messpunkten zu viele Freiheitsgrade besitzt. Gegen eine mögliche Sättigung der Korngrößenreduktion spricht die Walztemperatur von  $< 300^\circ\text{C}$ , die selbst für dynamische Rekristallisation als limitierenden Faktor zu niedrig sein dürfte. Theoretisch scheint das Potential einer weiteren Verkleinerung der Korngröße durch Kaltwalzen also gegeben, auch wenn die in der Praxis beobachtete Ausbreitung von longitudinalen Rissen entlang der Bleche die Möglichkeiten eines weiteren Walzfortschritts beschränkt.

#### 4.1.5 Versetzungsstrukturen

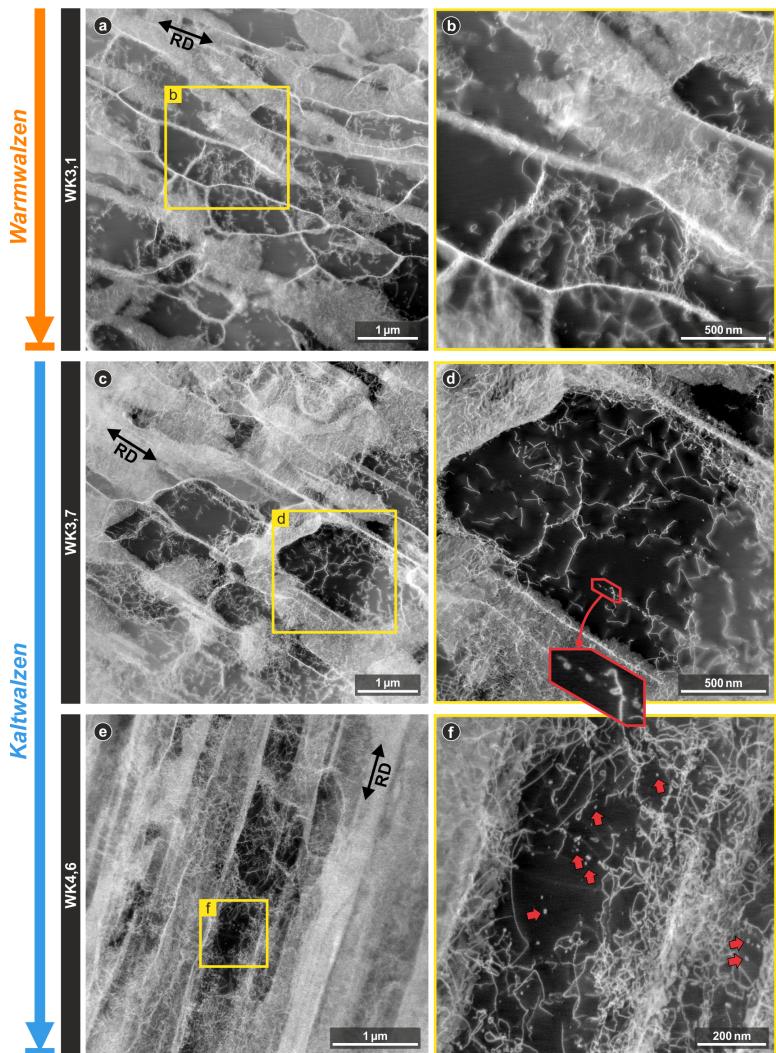
Zur Identifikation von Defektstrukturen und Ableitung möglicher Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften wurden qualitative Versetzungsanalysen über STEM-Aufnahmen durchgeführt. Aufgrund schwieriger Präparation von dickem Probenmaterial wurden lediglich WK3,1, WK3,7 und WK4,6 elektrochemisch ausgedünnt und im TEM untersucht. Durch die flache Probengeometrie der Bleche und der dadurch begrenzten Präparationsmöglichkeiten ist die Blickrichtung der hier gezeigten STEM-Aufnahmen stets parallel zu ND.

Aufgrund der begrenzten Probenauswahl repräsentiert WK3,1 in den Vergleichsaufnahmen in Abbildung 4.11 den Zustand mit dem geringsten Umformgrad und der höchsten Walztemperatur ( $\geq 800^\circ\text{C}$ ) im letzten Walzschritt. Die STEM-Aufnahmen dieses Bleches (Abbildung 4.11a, b) zeigen eine im Vergleich zu den folgenden Aufnahmen geringe Dichte von Korngrenzen, die eine unregelmäßige Morphologie aufweisen und nur in Teilen parallel entlang RD ausgerichtet sind. Die Körner enthalten zahlreiche Versetzungen, oftmals zu schwach organisierten Versetzungsnetzwerken

kumuliert (Abbildung 4.11b). Dennoch finden sich große Bereiche innerhalb von Körnern, die vollständig frei von Versetzungen sind.

Probe WK3,7 repräsentiert einen Zustand höheren Umformgrades bei niedrigerer Walztemperatur ( $\leq 300$  °C). Das augenscheinlichste Merkmal in den STEM-Aufnahmen ist die stärker entlang RD ausgelängte Morphologie der Körner im Vergleich zu WK3,1 und deren verzahnte, dachziegelartige Anordnung (Abbildung 4.11c, d). Durch die Verzahnung ist eine Bestimmung der Länge entlang RD kaum möglich. Durch unterschiedliche Kornorientierungen, eine hohe Anzahl an fast senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung stehenden Korngrenzen und eine hohe Versetzungsichte erweisen sich nur wenige Körner in Abhängigkeit zum Probenkippwinkel als durchstrahlbar. Es zeigt sich eine deutlich erhöhte Anzahl an geraden Korngrenzen, die parallel zur Walzrichtung ausgerichtet sind. Auch die Versetzungsichte scheint höher im Vergleich zu WK3,1. Dazu tragen auch Versetzungsringe mit Durchmessern von < 5 nm bis zu 50 nm bei (teils auch in WK3,1 beobachtet), die oftmals in Reihen angeordnet sind (Abbildung 4.11d, roter Ausschnitt). Diese Reihen (meist bezeichnet als *dislocation debris*) können durch sich bewegende Versetzungen als unmittelbare Folge von Versetzungssprüngen hinterlassen werden. Einzelne Versetzungsringe können allerdings auch durch Diffusion und Koaleszenz von Leerstellen (bei hohen Temperaturen) und Zwischengitteratomen entstehen, oder durch Interaktion von Versetzungen auf parallelen Gleitebenen [273]. Die hohe Wahrscheinlichkeit sich kreuzender Versetzungen auf nicht-parallelen Gleitebenen ist zudem durch die hohe Zahl an Waldversetzungen indiziert.

Für WK4,6 ist eine Reduktion der Korngröße entlang TD zu beobachten (Abbildung 4.11e, man beachte die höhere Vergrößerung der Aufnahmen für WK4,6). Die Dichte der Korngrenzen steigt im Vergleich zu WK3,7 nochmals deutlich an, wovon die meisten entlang RD ausgerichtet sind. Auch die Dichte der Versetzungen steigt signifikant an, welche in vielen Bereichen äußerst dicht zu komplexen Strukturen gepackt sind (Abbildung 4.11f). Versetzungsringe treten ebenso öfter auf, jedoch im Vergleich zu WK3,1 und WK3,7 meist unregelmäßig verteilt (Abbildung 4.11f, rote Pfeile).



**Abbildung 4.11:** Vergleich der Versetzungsstrukturen zwischen einer warmgewalzten Probe WK3,1 (a, b) und zweier kaltgewalzten Proben WK3,7 (c, d) und WK4,6 (e, f) durch STEM-Aufnahmen mit HAADF-Detektor. Blickrichtung entlang ND. Übersichtsabbildungen in der linken Spalte mit markierter RD (a, c, e) mit jeweils vergrößertem Ausschnitt aus gelb markiertem Bereich (b, d, f). Beispiele für beobachtete Versetzungsringe wurden vergrößert aus rot markiertem Bereich (d) bzw. durch rote Pfeile markiert (f).

Auch wenn die im TEM beobachtete scheinbare Versetzungsdichte aufgrund möglicher Unterschiede in der Probendicke mit Vorsicht zu betrachten ist, sind die dargestellten Versetzungsverteilungen repräsentativ für das jeweilige untersuchte Probenvolumen. Mit steigendem Umformgrad ist ein genereller Trend zu höheren Versetzungsdichten und Korngrenzendichten sowie der Begradiung von Korngrenzen entlang RD zu sehen. Dabei wird deutlich, dass nicht nur eine Korngrößenreduktion entlang ND, sondern auch entlang TD stattfindet. Einerseits dürften die höheren Dichten von Versetzungen und Korngrenzen durch die höhere Walzverformung bedingt sein. Andererseits zeigen Studien an Schraubenversetzungen in W einen Wechsel von eher stetigen Gleitbewegungen oberhalb von 300 °C zu vermehrt sprungartigen Bewegungen unterhalb von 300 °C [274]. Da dieser Temperaturbereich während des Kaltwalzens erreicht wird, könnte ein weiterer Grund für die höhere Versetzungsdichte auch ein Wechsel des Deformationsmechanismus in W sein.

Einige der zahlreichen Regionen mit besonders hoher Versetzungsdichte in WK4,6 können in Anlehnung an KUHLMANN-WILSDORF & HANSEN [82, 84] als Versetzungsgrenzen (engl.: *dislocation boundaries*) betrachtet werden. Dies steht im Einklang mit der durch EBSD festgestellten hohen Dichte an LAB (Abbildung 4.7). Versetzungsgrenzen sollten durch ihre dichte Struktur ein Hindernis für weitere Versetzungen darstellen und dadurch Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs haben [84]. Dass dem tatsächlich so ist, wird durch die Hall-Petch-Relation in Kapitel 4.3 deutlich. Zum Abschluss der mikrostrukturellen Analyse im Walzzustand sei jedoch zunächst ein Blick auf die K-Blasen geworfen, die sich in den hier gezeigten STEM-Aufnahmen nicht identifizieren ließen. Die möglichen Gründe dafür werden u.a. im nächsten Kapitel behandelt.

## 4.2 Analyse von Kalium-Blasen

Nachdem die Mikrostruktur beider Wolfram-Materialien eingehend miteinander verglichen wurden und dabei nur marginale Unterschiede festgestellt werden konnten (mit Ausnahme der Orientierungsbänder), sei nun in die-

sem Kapitel das Hauptaugenmerk auf die Kalium-Dotierung gelegt, welche in den späteren Temperaturbehandlungen maßgebliche Auswirkungen auf die W-Mikrostruktur hat. Betrachtet wird zum einen wie die K-Blasen in der W-Matrix verteilt sind und wie sich die Verteilung durch eine Wärmebehandlung verändert. Zum anderen wird aber auch die chemische Zusammensetzung und Struktur der Blasen untersucht, welche wider Erwarten nicht ausschließlich Kalium enthalten, und diskutiert welche physikalischen Auswirkungen dies auf Versetzungs- und Korngrenzenbewegungen haben kann. Hierzu wurden diverse bildgebende Verfahren wie REM, TEM, EDX und AES miteinander kombiniert, um daraus theoretische Überlegungen, wie beispielsweise über den Blaseninnendruck, abzuleiten.

## 4.2.1 Struktur und Verteilung

Um ein Bild von den Blasenstrukturen im Walzzustand zu gewinnen, wurde die RD/ND-Oberfläche einiger der für EBSD-Analysen verwendeten Proben (Kapitel 4.1.1) im REM über den RückstreuElektronen-Modus näher untersucht. Zwar werden im Folgenden die Ergebnisse lediglich anhand einiger Bildausschnitte aus den REM-Aufnahmen diskutiert, diese sind jedoch möglichst repräsentativ gewählt, um einen Eindruck von Blasengrößen und Blasengeometrien im gesamten Probenvolumen zu erhalten. Teilweise wurden dazu Bildausschnitte aus anderen Probenbereichen miteingefügt (rote Rahmen in Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13), um eine größere Anzahl an Blasen abzubilden. Die in den Abbildungen zu beobachtende DichteVerteilung der Blasen ist somit *nicht* repräsentativ.

### 4.2.1.1 K-Blasen im Walzzustand

Die REM-Aufnahmen der WK-Proben im Walzzustand zeigen bei hoher Vergrößerung eine Vielzahl von Blasen, welche entlang der Walzrichtung ausgelängt und meist an Korngrenzen verteilt sind (Abbildung 4.12, obere Reihe). Diese Strukturen erscheinen zunächst ähnlich mit denen von Blasenschläuchen in gezogenen Wolframdrähten. Da es sich hier jedoch um uniaxial gewalzte Bleche handelt, ist zu vermuten, dass die Blasen nicht nur entlang RD, sondern auch geringfügig entlang TD ausgelängt sind und somit

die Morphologie der W-Körner in Form eines gestreckten Pfannkuchens widerspiegeln. Diese Vermutung wird durch darauffolgend dargestellte TEM-Untersuchungen bestätigt, bei denen RD/TD-Schnitte untersucht wurden (Kapitel 4.2.1.5). Im Vergleich zu den Blasenstrukturen in den stark kaltgewalzten Blechen WK4,6 und WK3,7 fällt bei WK1,6 eine geringere Streckung der vorgefundenen Blasenellipsoide auf.

#### 4.2.1.2 Blasenaufbruch nach Wärmebehandlung

Anhand der hier vorgefundenen abgeflachten Blasengeometrie stellt sich die Frage, ob sich durch eine Wärmebehandlung eine Plateau-Rayleigh-Instabilität provozieren lässt, wie es bei eindimensional ausgelängten Blasenschläuchen in Glühlampendrähten der Fall ist. Insbesondere für die Blasen bei den kaltgewalzten Blechen WK4,6 und WK3,7 scheint das Instabilitätskriterium (Achsenverhältnis von  $> 2\pi$ ) für eine Aufspaltung in mindestens zwei Blasen in den hier gezeigten Bildausschnitten für einen überwiegenden Anteil von Blasen erfüllt zu sein. Für WK1,6 fällt der Anteil solcher Blasen zwar geringer aus, was im niedrigeren Umformgrad und/oder in der höheren Walztemperatur begründet sein dürfte, dennoch erfüllen zahlreiche Blasen dieses Kriterium. Durch die Streckung der Blasenellipsoide nicht nur entlang RD, sondern auch TD, gewinnt das Modell des Aufbruchsmechanismus nach PLATEAU & RAYLEIGH [197] allerdings zusätzlich an Komplexität.

Zur Beantwortung der Frage nach der Instabilität der vorgefundenen K-Blasen wurden W-Bleche untersucht, welche bei unterschiedlichen Temperaturen von 800–2400 °C für jeweils 1 h wärmebehandelt wurden (Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13).

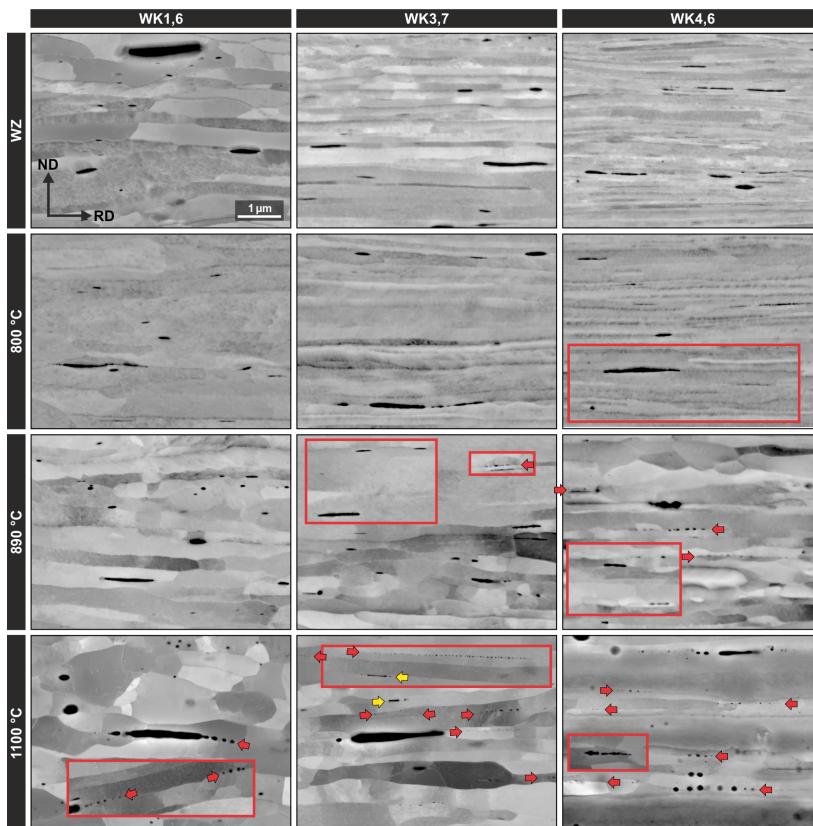
Nach Wärmebehandlung bei 800 °C lassen sich in den REM-Aufnahmen noch keine charakteristischen Blasenreihen erkennen, wie man sie nach einem Blasenaufbruch durch Instabilität erwarten würde. Einzelne, stark ausgelängte Blasen zeigen eine leichte Einschnürung (siehe WK3,7, unterste Blasenreihe). Nach 890 °C sind insbesondere in WK4,6, aber auch in WK3,7, einzelne Blasenreihen zu erkennen (siehe Markierungen durch rote Pfeile). Die aufgebrochenen Blasen haben lediglich einen Durchmesser von ca. 35 nm entlang ND, für dickere ausgelängte Blasen ist kein Aufbruch festzu-

stellen. Probe WK1,6 zeigt bei dieser Temperatur noch keine Blasenketten, was höchstwahrscheinlich im generell niedrigeren Achsenverhältnis der Blasenellipsoide und/oder ihrer Größe begründet ist ( $> 35$  nm entlang ND). Nach 1100 °C sind jedoch auch in WK1,6 Blasenreihen zu erkennen, wenn auch in geringerer Anzahl. Insbesondere größere Ellipsoide zeigen noch keinen Aufbruch.

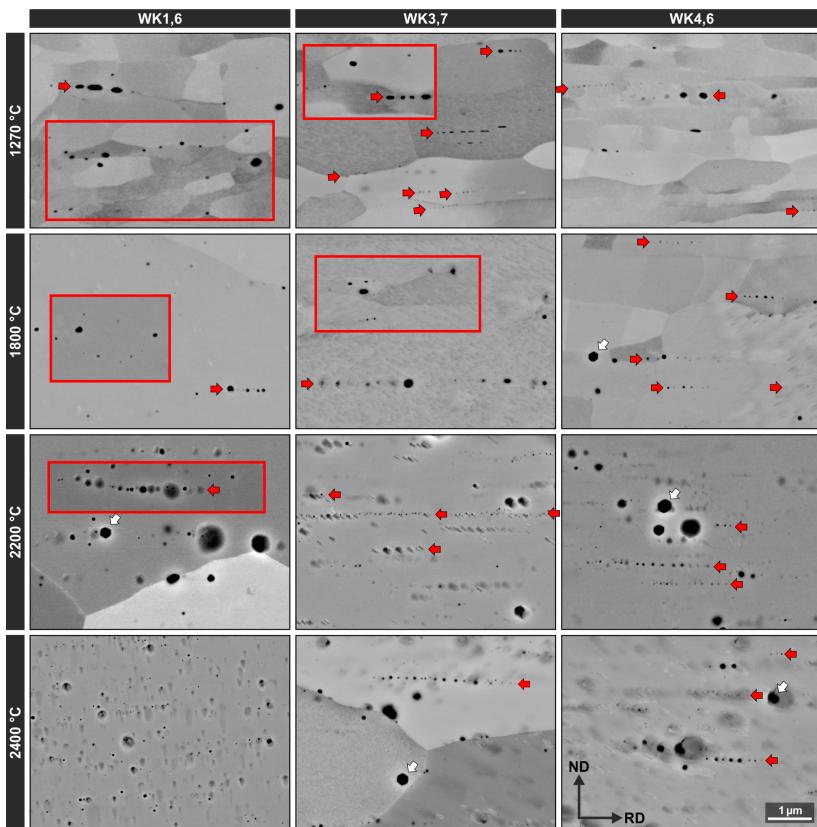
Nach 1270 °C finden sich kaum noch Blasenellipsoide bei allen drei Proben und generell sinkt das Achsenverhältnis der Blasen deutlich. Daraus lässt sich schließen, dass bei dieser Temperatur alle Blasen mit erfülltem Instabilitätskriterium aufgespalten wurden bzw. im Mindesten – sofern das Aufspaltungskriterium durch das Achsenverhältnis nicht erfüllt ist – zunehmend sphäroidisieren. Nach Wärmebehandlung bei noch höheren Temperaturen von 1800 °C sind die meisten vorgefundenen Blasen annähernd äquiaxial.

Diese qualitativen Ergebnisse sind im Einklang mit dem durch MOON & KOO festgestellten Sachverhalt, dass bei begrenzter Zeit die Wahrscheinlichkeit für einen Blasenaufbruch mit einem größeren Blasenvolumen sinkt, da die Diffusion einer größeren Anzahl von W-Atomen nötig ist und der Prozess mehr Zeit oder eine höhere Temperatur beansprucht [28, 29].

Doch wie lässt sich ein Vergleich in der Kinetik zwischen dem hier beobachteten Blasenaufbruch in Blechen zu dem in Drähten herstellen? Welche konkreten Temperaturbehandlungsparameter führen zu einem Aufbruch von Blasen in Wolframblechen? Wie ist dieser Aufbruchsmechanismus abhängig von der Blasengröße? Und welchen Einfluss hat der Umformgrad auf das Achsenverhältnis der Ellipsoide? Dies soll im Folgenden ermittelt werden.



**Abbildung 4.12:** REM-Aufnahmen an K-Blasen für die Bleche WK1,6, WK3,7 und WK4,6 für den Walzzustand (WZ) und nach Wärmebehandlung bei 800–1100 °C für jeweils 1 h. Blasenreihen, welche teilweise nur bei hoher Vergrößerung der hochauflösten REM-Aufnahme erkennbar sind, wurden markiert (rote Pfeile). Bildbreite jeweils 6  $\mu\text{m}$ . Rote Rahmen kennzeichnen aus anderen Probenarealen eingefügte Bildbereiche mit gleicher Vergrößerung. Gelbe Pfeile: Beispiele für nicht aufgebrochene Blasenellipsoide. Jeweils gleicher Maßstab.



**Abbildung 4.13:** REM-Aufnahmen an K-Blasen für die Bleche WK1,6, WK3,7 und WK4,6 nach Wärmebehandlung bei 1270–2400 °C für jeweils 1 h. Blasenreihen, welche teilweise nur bei hoher Vergrößerung der hochauflösten REM-Aufnahme erkennbar sind, wurden markiert (rote Pfeile). Bildbreite jeweils 6 µm. Rote Rahmen kennzeichnen aus anderen Probenarealen eingefügte Bildbereiche mit gleicher Vergrößerung. Weiße Pfeile: Beispiele für facettierte Blasen. Jeweils gleicher Maßstab.

#### 4.2.1.3 Kinetik des Blasenaufbruchs

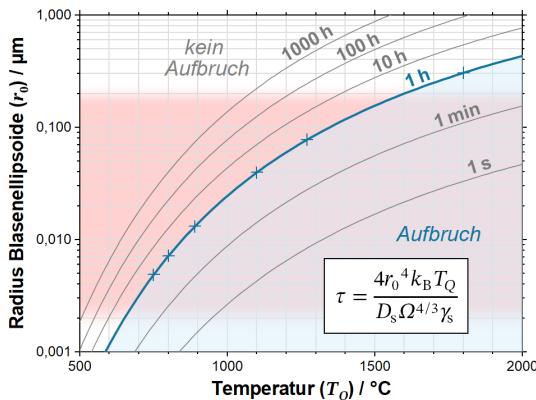
Zunächst sei erwähnt, dass die Aufbruchskriterien nach MOON & Koo [29] mit Temperatur, Blasengröße und Zeit aufgrund der verfügbaren Daten lediglich für eine Wärmebehandlungsdauer von 1 h betrachtet werden

können (Abbildung 4.14). Beispielsweise sollten so nach 1 h bei einer Temperatur von 1100 °C alle Blasenellipsoide mit einem Radius ( $r_0$ ) von bis zu 40 nm aufgebrochen sein bzw. den Vorgang zu mindestens zwei Dritteln vollzogen haben. Wohlgernekt beziehen sich die Berechnungen von MOON & KOO [29] auf die Geometrie von eindimensional ausgelängten Ellipsoiden in W-Drähten. Aus REM-Aufnahmen, wie sie in Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 dargestellt sind, können die vorhandenen Blasenellipsoide vermessen und zur Überprüfung das Modell von MOON & KOO [29] darauf angewandt werden. Da hier jedoch in den verwendeten Probenschliffen für die Blasenellipsoide lediglich die Maße entlang ND und RD erfasst werden können, wird zur Vereinfachung im Folgenden der Durchmesser entlang ND ( $d_{0/ND}$ ) und TD ( $d_{0/TD}$ ) gleichgesetzt, also zunächst von eindimensional gestreckten Ellipsoiden mit einem einheitlichen Radius  $r_0$  entlang der Ebene TD/ND ausgegangen, wie sie in W-Drähten zu finden sind.

Mithilfe der Bildauswertungssoftware ImageJ konnten aus zahlreichen REM-Aufnahmen durch manuelle grafische Approximation von Ellipsen insgesamt 245 Blasenellipsoide und 295 bereits aufgebrochene Blasenketten nach unterschiedlicher Temperaturbehandlung vermessen werden (Gesamtanzahl  $n = 540$ ). Dabei wurden für Ellipsoide die Länge  $l$  und der Radius  $r_0$  erfasst. Bei Blasenketten wurde ebenso die Gesamtlänge  $l$  sowie der Radius der einzelnen Blasen  $r_B$  und deren Anzahl  $n_B$  innerhalb der Kette erfasst. Aus methodischen Gründen wurde für  $r_B$  stets der Radius der größten Blase innerhalb der Kette gemessen. Da eine Kette aus zwei Blasen nur schwierig von zwei zufällig nebeneinanderliegenden Blasen unterschieden werden kann, wurden zudem lediglich Blasenketten mit  $n_B \geq 3$  erfasst. Um näherungsweise von  $r_B$  auf den Radius des ursprünglichen Blasenellipsoids  $r_0$  schließen zu können, wurde ein analytisches Verfahren zur Lösung von kubischen Gleichungen auf den gesammelten Datensatz angewandt, welches im Anhang auf S. 298 näher erläutert wird. Die so erfassten Radien  $r_0$  von Ellipsoiden und Blasenketten liegen in einem Bereich von 2–200 nm.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Fraktionen der kleinsten Blasen durch die Auflösungsgrenze des REM unterrepräsentiert sein könnten bzw. in diesen Fraktionen Messfehler größer werden. Der im nachfolgenden Kapitel 4.2.1.6 dargestellte Vergleich von Blasengrößenverteilungen, die

anhand von REM- als auch TEM-Aufnahmen ermittelt wurden, lässt jedoch erkennen, dass dadurch vermutlich nur marginale Abweichungen entstehen. Da zudem hier untersucht werden soll welche Wärmebehandlungsparameter zu einem vollständigen Aufbruch aller Blasen führen, sind die Fraktionen größerer Blasen von höherer Relevanz, da diese mehr Zeit benötigen bzw. bei höherer Temperatur aufbrechen.



**Abbildung 4.14:** Aufbruchskriterien Radius und Temperatur für gestreckte Blasenellipsoide (mit  $l/d_0 > 2\pi$ ) nach dem Modell von MOON & KOO [29] für unterschiedliche Wärmebehandlungszeiten (siehe Kapitel 2.3.3.3). Mit kleinerem Radius und höherer Temperatur sinkt die nötige Zeit für einen Aufbruch. Im hier vorgestellten Experiment wurde lediglich der Verlauf für 1 h bei gewissen Wärmebehandlungstemperaturen ( $T_0$ ) betrachtet (siehe markierte Datenpunkte). Der rote Bereich markiert die Spannbreite der beobachteten Ellipsoid-Radien in den hier verwendeten W-Blechen. Diese sollten unterhalb der Kurve für 1 h (blauer Bereich) den Aufbruch zu mindestens zwei Dritteln vollzogen haben.

Einige der bereits aufgebrochenen Blasenketten bestehen aus Blasen, welche ihrerseits gestreckt und demnach aufgebrochen aber noch nicht vollständig sphäroidisiert sind. Um die Statistik von  $r_0$  und dem Achsenverhältnis nicht zu verfälschen, wurden diese ( $n = 40$ ) für die weitere Analyse aus dem Datensatz entfernt. Die so extrahierten Parameter sind in Tabelle 4.2 als Mittelwerte mit Standardabweichung zusammengefasst. Zur Kontrolle wurde zudem rechnerisch geprüft, inwiefern sich die Oberfläche der Blasenellipsoide

durch den Aufbruchsvorgang in Blasenketten reduziert. Im Schnitt beträgt die Gesamtoberfläche der Blasen innerhalb einer Kette nur noch das 0,76-fache der rekonstruierten Fläche des ehemaligen Ellipsoids. Die geringste Reduktion ist bei einer Kette mit dem 0,98-fachen zu verzeichnen, was unter einem Wert von 1 liegt und somit die Gesetzmäßigkeit der Oberflächenreduktion als primäre Triebkraft für den Aufbruch nicht verletzt.

**Tabelle 4.2:** Statistik für die vermessenen Blasengeometrien in den Proben WK1,6, WK3,7, WK4,6 zusammengefasst für alle unterschiedlichen Temperaturbehandlungen, mit Anzahl der vermessenen Blasenketten bzw. Ellipsoide ( $n$ ) und dem Mittelwert von Länge ( $\bar{l}$ ) sowie Radius der Ellipsoide ( $\bar{r}_0$ ) und jeweiliger Standardabweichung ( $\sigma$ ). Für Blasenketten ist zudem der Mittelwert des Radius ihrer jeweils größten Einzelblasen ( $\bar{r}_B$ ), die mittlere Anzahl der Blasen ( $\bar{n}_B$ ) innerhalb der Ketten sowie das Verhältnis der Blasenoberfläche vor dem Aufbruch ( $S_0$ ) und nach dem Aufbruch ( $S_B$ ) gegeben. Rekonstruierte Werte von  $r_0$  für Blasenketten wurden aus  $r_B$ ,  $n_B$  und  $l$  nach Cardanischer Formel berechnet (siehe Anhang B, S. 298).

Probe	Blasenform	$n$	$\bar{l} / \mu\text{m}$	$\sigma(\bar{l})$	$\bar{r}_0 / \mu\text{m}$	$\sigma(\bar{r}_0)$	$\bar{r}_B / \mu\text{m}$	$\sigma(\bar{r}_B)$	$\bar{n}_B / \mu\text{m}$	$\sigma(\bar{n}_B)$	$S_B/S_0$
WK1,6	Ellipsoid	115	0,41	0,43	0,050	0,042	-	-	-	-	-
	Blasenkette	17	0,68	0,41	0,022	0,010	0,036	0,014	4,9	1,6	0,81
WK3,7	Ellipsoid	65	0,43	0,38	0,036	0,021	-	-	-	-	-
	Blasenkette	69	0,89	0,66	0,018	0,013	0,033	0,021	6,8	7,6	0,76
WK4,6	Ellipsoid	65	0,50	0,25	0,047	0,031	-	-	-	-	-
	Blasenkette	169	0,73	0,43	0,017	0,009	0,031	0,016	5,3	2,3	0,76
Total	Ellipsoid	245	0,44	0,38	0,045	0,035	-	-	-	-	-
	Blasenkette	255	0,77	0,51	0,018	0,010	0,032	0,017	5,7	4,4	0,76

Weiterhin ist das beobachtete Achsenverhältnis für alle Ellipsoide und Blasenketten (mit Umrechnung auf  $r_0$ ) getrennt nach Blechtyp als Boxplot in Abbildung 4.15 aufgetragen. Wie zu erwarten, steigt mit dem Umformgrad von WK1,6 über WK3,7 bis WK4,6 auch das Achsenverhältnis der Blasen. Hierbei stellt sich nun die Frage, inwiefern die durch den Walzprozess deformierten Blasen der geometrisch notwendigen Verformung gefolgt sind, ähnlich wie dies bereits für die Korngrößen betrachtet wurde (Abbildung 4.10). Geht man davon aus, dass die Blasen noch während der Anwärm-

phasen beim Heißwalzprozess schnell sphäroidisieren und folglich eine Streckung der Blasen kaum möglich ist, sollte die Streckung frühestens während des Warmwalzens von WK0,0 geschehen. Mit dem Umformgrad von WK1,6 müsste sich idealerweise ein Achsenverhältnis von 5,0 für die Blasen einstellen, bei WK3,7 dagegen bereits 40 und für WK4,6 sogar 111 (siehe auch graue Markierungen in Abbildung 4.15). Die tatsächlich vorgefundenen Mittelwerte für WK1,6 liegen mit 6,3 sehr nahe am theoretischen Wert. Für WK3,7 und WK4,6 liegen diese jedoch deutlich zu niedrig. Anhand der auf diese drei Bleche begrenzten Daten ist allerdings schwer zu eruieren, ob hier eine Art „Sättigung“ im Voranschreiten des Achsenverhältnisses mit dem Umformgrad der Bleche vorliegt. Grund für eine solche Sättigung könnte ein Sphäroidisieren der Ellipsoide bereits während des Warmwalzens sein, welches für Ellipsoide mit kleinem  $r_0$  schneller vonstattengeht. Je stärker  $l/d_0$  durch das Walzen erhöht und damit  $r_0$  verkleinert wird, desto eher findet Sphäroidisierung durch Temperaturbehandlung statt [275].

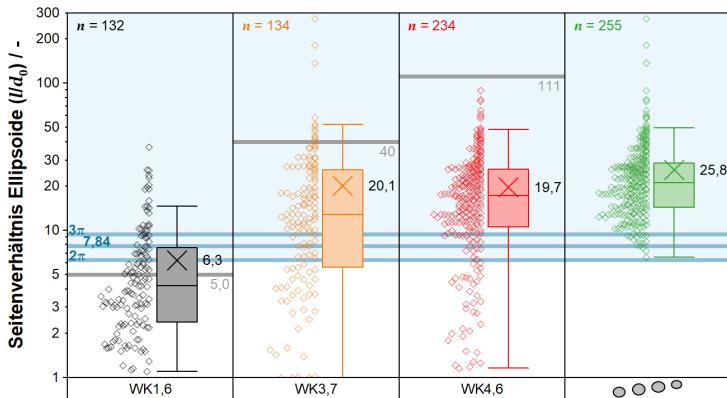
Fraglich ist jedoch, warum während des Kaltwalzens zwischen WK3,7 und WK4,6 der Mittelwert des Achsenverhältnisses nicht erhöht wird, da hier die Temperatur für eine Sphäroidisierung nicht ausreichen dürfte. Bei genauerer Betrachtung der Verteilungen in Abbildung 4.15 wird deutlich, dass dieser Wert für WK3,7 durch einige Ausreißer erheblich beeinflusst wird. Die drei größten Ausreißer stellen Blasenketten mit 26 bis 59 Blasen (!) dar (siehe beispielsweise Abbildung 4.12, WK3,7 nach 1100 °C). Werden diese drei extremen Ausreißer im Datensatz maskiert, so sinkt das durchschnittliche Achsenverhältnis für WK3,7 auf 16,0 und liegt damit unterhalb des Wertes von WK4,6 mit 19,8. Warum solche langen Blasenketten nicht in WK4,6 gefunden wurden, bleibt an dieser Stelle unklar. Lediglich die geringe Anzahl solcher Ausreißer lässt vermuten, dass das Auffinden solcher langen Ketten eher ein statistisches Problem ist und bei entsprechender Ausweitung der Analyse Ketten mit ähnlich hohem  $n_B$  auch in WK4,6 gefunden werden könnten.

Interessant ist zudem, dass sämtliche vermessenen Blasenketten, die den Aufbruch vollzogen haben, ein Achsenverhältnis von 6,59 nicht unterschreiten, was das postulierte kritische Achsenverhältnis von  $2\pi$  ( $\approx 6,28$ ) nach BRIANT [192, 199] auf den ersten Blick scheinbar bestätigt (Abbildung 4.15,

grüner Boxplot). Es gilt jedoch zu beachten, dass hier lediglich Blasenketten mit mehr als drei Blasen erfasst wurden. Mit der Annahme, dass das Modell nach BRIANT das durch RAYLEIGH [197] formulierte Instabilitätskriterium auf die Geometrie eines endlichen Zylinders anwendet, sollte das kritische Achsenverhältnis also mindestens  $3\pi$  ( $\approx 9,42$ ) betragen. Damit wird das kritische Achsenverhältnis durch einige Datenpunkte unterschritten ( $n = 15$ ). Eine eigene Berechnung, die von der Geometrie eines Sphärozylinders ausgeht (siehe Anhang B, S. 303), ermittelt ein niedrigeres kritisches Achsenverhältnis für den Aufbruch in drei Blasen von 7,84. Auch dieses wird durch einige wenige experimentelle Werte unterschritten ( $n = 3$ ), stellt jedoch eine bessere Näherung dar. Da während der Messung von  $r_B$  stets nur die größte Blase einer Kette erfasst wurde, ist anzunehmen, dass die durchschnittliche Blasengröße der jeweiligen Kette teilweise überschätzt wurde, womit auch eine Unterschätzung des daraus berechneten  $l/d_0$  und eine Erklärung für das Unterschreiten des kritischen Achsenverhältnisses einhergeht. Rein empirisch bedingt wird daher im Folgenden zu Vergleichszwecken als kritisches Achsenverhältnis näherungsweise ein Wert von  $2\pi$  verwendet, der jedoch keine physikalische Grundlage hat.

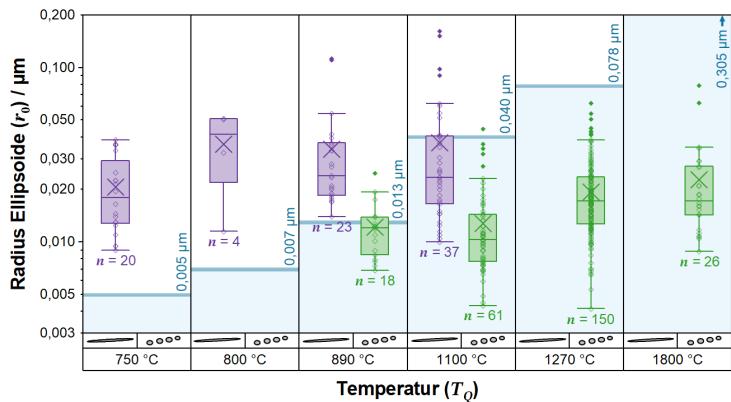
Für den Aufbruchsmechanismus durch Temperaturbehandlung bedeutet die Verteilung in Abbildung 4.15, dass für WK1,6 nur 33 % der Blasenellipsoide ein Achsenverhältnis von  $2\pi$  erreicht haben, während es für WK3,7 ca. 74 % und für WK4,6 ca. 86 % sind. Wie zu erwarten, steigt also statistisch mit höherem Umformgrad der Bleche die Anzahl an Blasen, welche die Grundvoraussetzung für einen Blasenaufbruch erfüllen.

Im nächsten Schritt wurden Ellipsoide, welche ein Achsenverhältnis von  $2\pi$  unterschreiten, aus dem Datensatz entfernt und die Größenverteilung der verbleibenden Blasen als Boxplot in Abbildung 4.16 aufgetragen. Hierbei wurde nicht mehr nach Umformgrad getrennt, da dieser nur das Kriterium des Achsenverhältnisses für den Aufbruch beeinflusst, welches nun für die Ellipsoide des verbleibenden Datensatzes als erfüllt erachtet wird. Entscheidend für den Aufbruch sind an dieser Stelle letztendlich Blasengröße, Temperatur und Zeit, wobei letztere in dieser experimentellen Reihe nur auf 1 h beschränkt ist. Im Folgenden wird nun betrachtet mit welcher Größe Blasenellipsoide bei welcher Temperatur aufgebrochen sind.



**Abbildung 4.15:** Boxplot der Achsenverhältnisse vorgefundener Blasenellipsoide und Blasenketten getrennt nach Blechen WK1,6, WK3,7 und WK4,6. Das idealerweise nach geometrisch notweniger Verformung gegebene Achsenverhältnis ist durch einen grauen Balken gegeben. Der rechte Boxplot (grün) enthält zusammengefasst sämtliche vermessenen Blasenketten (ohne Ellipsoide) aus allen Blechen. Die Gesamtzahl der Datenpunkte für den jeweiligen Boxplot ist durch  $n$  gegeben, der Mittelwert durch ein Kreuz ( $\times$ ) symbolisiert. Das blau markierte Areal mit  $l/d_0 \geq 2\pi$  kennzeichnet näherungsweise einen Bereich, in dem das minimale Achsenverhältnis für einen Aufbruch gegeben wäre (siehe Beschreibung im Text).

Wie schon zum Teil in Abbildung 4.12 festgestellt wurde, sind nach Wärmebehandlung bei 750 °C und 800 °C lediglich Blasenellipsoide zu finden, die keinen Aufbruch vorweisen. Tatsächlich übersteigen die hier gemessenen  $r_0$  die erlaubten Maximalwerte der Radien, für die durch das Modell nach MOON & Koo [29] ein Aufbruch vorhergesagt wird (blau markierter Bereich in Abbildung 4.16). Für die Proben mit  $T_Q$  von 800 °C konnten nur wenige Blasen erfasst werden, wobei deren Anzahl durch das Filtern der Daten nochmals drastisch reduziert wurde. Trotz der unzureichenden Statistik für diese Proben werden die Daten hier dennoch, der Vollständigkeit wegen, gezeigt. Nach Temperaturbehandlung mit 890 °C finden sich ebenso Ellipsoide ohne Aufbruch, die erwartungsgemäß über den Maximalwerten liegen. Daneben existieren allerdings auch aufgebrochene Blasenreihen, die mit umgerechnetem  $r_0$  fast vollständig unter dem Grenzwert im möglichen Bereich für einen Aufbruch liegen.

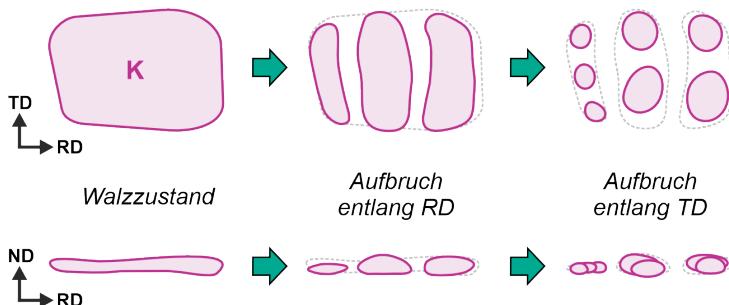


**Abbildung 4.16:** Boxplot der Räden vorgefundener Ellipsoide (violett) und bereits aufgebrochener Blasenketten (grün) sortiert nach Temperatur der Wärmebehandlung für 1 h. Blaue Werte und Balken geben den maximalen Radius an, für den die Aufbruchskriterien nach MOON & KOO [29] durch Temperatur und Zeit erfüllt sind. Die Gesamtzahl der Datenpunkte für den jeweiligen Boxplot ist durch  $n$  gegeben, der Mittelwert durch ein Kreuz ( $\times$ ) symbolisiert. Whisker markieren jeweils den Minimal- und Maximalwert, der das 1,5-fache des interquartilen Bereichs nicht überschreitet. Bei Überschreitung wird dieser als Ausreißer gewertet (Datenpunkte mit gefülltem Symbol).

Bei 1100 °C findet sich jedoch eine deutliche Abweichung von diesem Modell: Zwar liegen nahezu alle  $r_0$  der aufgebrochenen Blasenreihen erwartungsgemäß unterhalb des Grenzwertes, allerdings findet sich ein größerer Anteil an nicht aufgebrochenen Ellipsoiden, die ebenfalls unterhalb des Grenzwertes liegen und somit nach der Modellvorstellung hätten aufbrechen müssen. Ein Beispiel für ein solches nicht aufgebrochenes Ellipsoid findet sich in Abbildung 4.12 für WK3,7 (markiert durch gelbe Pfeile), in direkter Koexistenz mit aufgebrochenen Blasenreihen ähnlicher Größe. Bei 1270 °C und 1800 °C finden sich wiederum ausschließlich aufgebrochene Blasenreihen, deren geschätzte ursprüngliche Räden deutlich unterhalb des Grenzwertes liegen und somit in das Modell passen.

Die Abweichungen bei 1100 °C von der Modellvorhersage könnten zwar in Ungenauigkeiten durch die Messmethodik an den REM-Aufnahmen begründet sein, die Koexistenz von aufgebrochenen und nicht aufgebrochenen

Ellipsoiden mit ähnlichem Radius weist allerdings eher auf einen Mechanismus hin, der den Aufbruch für einige Ellipsoide erschwert. Tatsächlich könnte der hier beobachtete Effekt ein Hinweis darauf sein, dass sich die Blasengeometrie zwischen Blechen und Drähten unterscheidet und dies einen Einfluss auf die Kinetik hat. Während Ellipsoide mit einheitlichem Radius nach dem Plateau-Rayleigh-Mechanismus direkt entlang einer Dimension aufbrechen können, ist für abgeflachte Ellipsoide mit einem erhöhten Achsenverhältnis  $d_{0/ND}/d_{0/TD}$  ein zusätzlicher Diffusionsprozess nötig, der eine Sphäroidisierung entlang der Ebene TD/ND ermöglicht (Abbildung 4.17). Dieser Diffusionsprozess bedingt einen höheren Energieaufwand, ergo würde ein abgeflachtes Ellipsoid eine höhere Temperatur bzw. längere Zeit für den Aufbruch benötigen. Da bei den vorgefundenen Blasenellipsoiden die Achsenverhältnisse  $l/d_{0/ND}$  bereits großen Schwankungen unterliegen (Abbildung 4.15), könnten ebenso die Achsenverhältnisse  $d_{0/TD}/d_{0/ND}$  schwanken. Dadurch würden mehr oder weniger stark abgeflachte Ellipsoide koexistieren, mit höherem oder niedrigerem Energiebedarf für den Aufbruch. Dies würde das beobachtete Verhalten von aufgebrochenen und nicht aufgebrochenen Ellipsoiden mit gleichen Radien bei 1100 °C erklären.



**Abbildung 4.17:** Modell eines möglichen zweistufigen Aufbruchs von Blasenellipsoiden durch Wärmebehandlung, ausgehend von einer abgeflachten Blasengeometrie durch Umformung innerhalb von gewalzten Blechen. Siehe zum Vergleich auch Abbildung 4.21b.

Es bleibt festzuhalten, dass durch Walzen deformierte K-Blasenellipsoide ebenso durch eine Plateau-Rayleigh-Instabilität in Ketten kleinerer Blasen aufbrechen können, wie dies bei K-Blasenellipsoiden in gezogenen Drähten möglich ist, auch wenn Hinweise darauf bestehen, dass dies durch geometrische Unterschiede mit geringerer Effektivität geschieht. Zwar sind neben dem Instabilitätskriterium durch das Achsenverhältnis auch Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung sowie die Größe der Ellipsoide maßgeblich für einen erfolgreichen Aufbruch, aber gerade die Abhängigkeit zum Achsenverhältnis lässt einen direkten Einfluss des Walzprozesses auf die spätere Verteilung der Blasen erkennen: Mit zunehmendem Umformgrad erhöht sich tendenziell das Achsenverhältnis der Ellipsoide, welche durch nachfolgende Wärmebehandlung in längere Ketten aus kleineren Blasen zerfallen und somit nach dem Prinzip von ZENER eine höhere Rückhaltekraft gegenüber mikrostruktureller Restauration entwickeln. Dieser Sachverhalt wird in den später dargestellten Experimenten mit Wärmebehandlungen zur Rekristallisation eine größere Rolle spielen.

#### **4.2.1.4 Instabilität sphärischer K-Blasen bei extremen Temperaturen**

Die REM-Untersuchungen an wärmebehandelten Proben wurden auf höhere Temperaturen hin mit 2200 °C und 2400 °C ausgedehnt (Abbildung 4.13). Dabei fällt ab 2200 °C ein zusätzliches Phänomen auf: Die Anzahl und das Volumen der vorgefundenen Blasen steigen im Vergleich zu den Aufnahmen nach 1800 °C mit zunehmend Temperatur an. Besonders deutlich wird dies bei Probe WK1,6, wo vermehrt kleinere Blasen in Erscheinung treten, aber auch bei WK4,6 und WK3,7, wo ein deutlich größerer durchschnittlicher Blasendurchmesser zu beobachten ist. Einige der Blasen weisen eine Facettierung auf, welche durch eine hexagonale Form in Erscheinung tritt und mutmaßlich die kristallographischen Ebenen des kubischen W-Gitters widerspiegelt. Die Facettierung ist sogar bereits in wenigen Blasen nach 1800 °C erkennbar (siehe Abbildung 4.13, weiße Pfeile). Diese Volumenzunahme mit teilweiser Deformation der sphärischen Blasen zu hexagonaler Morphologie deutet auf eine weitere Instabilität bei hohen Temperaturen hin, wie sie auch in K-dotierten Glühlampendrähten beobachtet wurde und auf eine Gleichgewichtseinstellung des Blaseninnendrucks gegenüber der

Oberflächenspannung zurückzuführen ist (siehe Kapitel 2.3.3.4). Akkumulation von Leerstellen und möglicherweise auch eine Diffusion von K-Atomen entlang von Korngrenzen von kleineren zu größeren Blasen könnten dafür infrage kommen [206]. Das in Kapitel 2.3.3.4 erwähnte spannungsinduzierte Wachstum und die Akkumulation von großen Blasen bei sehr hohen Temperaturen ( $> 2600^{\circ}\text{C}$ ) dürften jedoch in den hier gezeigten Experimenten durch fehlende äußere Spannung und dem niedrigeren Temperaturbereich nicht relevant sein. Allerdings sollte spannungsinduziertes Wachstum bei Verwendung von K-dotiertem W in belasteten Bauteilen und bei extremen Temperaturen berücksichtigt werden. Das beschriebene Wachstum von kleinen Blasen mit hohem Innendruck  $P_K$  ist allerdings in Abbildung 4.13 durch einen Anstieg der Dichte von kleinen Blasen nach Temperaturbehandlung mit  $T_Q \geq 2200^{\circ}\text{C}$  erkennbar. Reihen aus kleinen Blasen, welche möglicherweise bei niedrigeren  $T_Q$  in den REM-Aufnahmen mit geringer Vergrößerung kaum sichtbar sind, scheinen insbesondere nach Temperaturbehandlung bei  $2200^{\circ}\text{C}$  und  $2400^{\circ}\text{C}$  hervorzutreten. Die dadurch bedingte Zunahme des Gesamtvolumens an Blasen wird bei den in 4.4.4 dargestellten isothermen Temperaturbehandlungen bei  $2200^{\circ}\text{C}$  relevant.

Bei den mit  $2400^{\circ}\text{C}$  behandelten Proben könnte ein weiterer Effekt das Blasenwachstum begünstigen. Wie eingangs erwähnt wurde der Sinterprozess des hier untersuchten W-Materials bei niedrigeren Temperaturen (unterhalb von  $2400^{\circ}\text{C}$ ) durchgeführt, als dies bei Glühlampendrähten der Fall ist. Dies führt zu einem erhöhten Gehalt von Restmengen an Al und Si, welche im folgenden Kapitel durch EDX- und AES-Analyse auch in den Blasen selbst nachgewiesen wurden. Es ist daher denkbar, dass ein Teil des in den Blasen enthaltenen K noch an Alumosilikate gebunden ist und damit nicht zum Aufbau des Dampfdrucks in den Blasen beitragen kann. Durch Wärmebehandlung des Materials bei  $2400^{\circ}\text{C}$  könnte sich aber das während des Sinters hergestellte chemische Gleichgewicht ändern, da Alumosilikate destabilisiert werden und Al und Si durch Diffusion in die W-Matrix aus dem Blasenvolumen entfernt werden. Somit würde bislang an restliche Alumosilikate gebundenes K in der Blase freigesetzt und in die Gasphase überführt werden, wodurch sich  $P_K$  zusätzlich erhöht. Diese vermutete chemische

Instabilität lässt sich durch die später dargestellte nanoskalige Elementanalyse bestätigen (Kapitel 4.2.3).

#### **4.2.1.5 TEM-Untersuchungen zur Blasenstruktur**

Auch wenn es über RückstreuElektronenaufnahmen im REM möglich ist Blasenstrukturen auf einer vergleichsweise großen Probenoberfläche zu untersuchen, so ergibt sich durch die begrenzte Auflösung des REM und durch die elektrochemische Präparationsmethode der Nachteil, dass kleinste Blasen mutmaßlich nicht beobachtet werden können. Aus diesem Grund wurden die vorangegangenen Analysen durch TEM-Untersuchungen ergänzt. Da sich an den gewalzten Blechen ein Ausstanzen und elektrochemisches Ausdünnen kleiner Probenscheiben anbietet, wird in den folgenden TEM-Aufnahmen konsequenterweise ein Schnitt entlang der RD/TD-Ebene abgebildet, welcher somit die REM-Aufnahmen auf der RD/ND-Oberfläche ergänzt. Da eine W-Probe mit einer Dicke von ca. 100 nm mit den gegebenen Strahlparametern im TEM durchstrahlbar ist, ist zudem eine Beobachtung geschlossener K-Blasen zu erwarten, sofern diese ausreichend klein und günstig innerhalb des dünnen Probenvolumens angeordnet sind.

In Untersuchungen an Proben im Walzzustand von WK4,6, WK3,7 und WK3,1 konnten leider keine blasenähnlichen Strukturen beobachtet werden. Dies mag an mehreren Faktoren liegen. Zum einen sind Blasen im Walzzustand mit ihrer abgeflachten Geometrie häufig zwischen Korngrenzen anzutreffen. Wie in Abbildung 4.11 zu erkennen, enthalten insbesondere die Proben von WK4,6 und WK3,7 Bereiche mit hoher Versetzungs- und Korngrenzendichte entlang der Durchstrahlungsrichtung (ND), welche den Bildkontrast überlagern. Einige wenige poreartige Strukturen können zwar erkannt werden, zusätzliche EDX-Untersuchungen im TEM zeigen darin jedoch keinen K-Gehalt und nur in wenigen dieser Poren können Spuren von Al detektiert werden (Siehe Anhang B.3, Abbildung B.3). Aufgrund der Größe dieser Poren mit mehreren hundert Nanometern handelt es sich hierbei möglicherweise um bereits geöffnete K-Blasen, deren Inhalt durch die elektrochemische Präparationsmethode herausgelöst wurde.

Günstigere Voraussetzungen ergeben sich bei der Untersuchung einer Probe, welche bei 700 °C wärmebehandelt wurde und in der die Versetzungsdichte leicht reduziert erscheint. Mithilfe einer durch EDX gestützten Suche konnten innerhalb des untersuchten Probenvolumens einige wenige Blasenstrukturen erkannt werden. Hierbei handelt es sich meist um getrekt elliptische (bzw. superelliptische) Formen mit einer Länge entlang RD von 100–500 nm. Diese superelliptische Form der Blasen innerhalb der TD/RD-Ebene ist ein Indiz dafür, dass sich die Blasenstruktur in gewalzten Blechen eher der abgeflachten Geometrie der W-Körner annähert, als an eindimensional ausgelängte Ellipsoide, wie sie in Drähten zu finden sind.

Die Projektion zweier vorgefundener Blasengruppen besteht jeweils aus einer dreigeteilten Superellipse (Abbildung 4.21a, b). Auch wenn dieses Phänomen lediglich in den beiden dargestellten Fällen beobachtet wurde, ist dadurch ein Hinweis darauf gegeben, dass ein beginnender Aufbruch besonders stark abgeflachter Blasen bereits bei Temperaturen um 700 °C möglich ist, wie es durch das Modell nach MOON & KOO [29] vorhergesagt wird (bis zu einer Dicke von 20 nm entlang ND, Abbildung 4.14). Die daraus entstandenen Teilellipsoide zeigen zuweilen ihrerseits ein erhöhtes Achsenverhältnis TD/RD (Abbildung 4.21a) und ihre Längsrichtung befindet sich senkrecht (entlang TD) zur ursprünglichen Längsrichtung des Superellipsoids (entlang RD). Das Achsenverhältnis TD/ND dürfte unter Annahme der abgeflachten Geometrie noch höher als das von TD/RD ausfallen und könnte die entlang der Achse RD aufgebrochenen Teilstücke durch Fortsetzung der Wärmebehandlung zu einem weiteren Aufbruch entlang der Achse TD in jeweils zwei Blasen befähigen (nach Berechnung in diesem Fall bis zu einer Dicke von ca. 50 nm entlang ND). Ein solcher zweiachsiger Aufbruchsmechanismus, wie er in Abbildung 4.17 skizziert wurde, würde zu parallel nebeneinanderliegenden Blasenketten führen. Eine Anordnung dieser Art ist bei höheren Temperaturen jedoch nur selten zu beobachten und es ist unklar, ob in diesen wenigen Fällen der Aufbruch tatsächlich zweiachsig ablief oder Blasenellipsoide lediglich nahe beieinander lagen. Daher besitzt vermutlich die überwiegende Mehrheit der superellipsoiden Blasen im Walzzustand ein zu niedriges Achsenverhältnis innerhalb der TD/ND-Ebene, um einen zusätzlichen Aufbruch entlang TD zu ermöglichen. Stattdessen dürfte sich die

abgeflachte Blasengeometrie im ersten Schritt der von eindimensional gestreckten Ellipsoiden in Drähten annähern (Sphäroidisierung entlang der TD/ND-Ebene), bevor dann im zweiten Schritt der Aufbruch lediglich entlang RD geschieht. Ein etwaiger zusätzlicher Aufbruch entlang der Achse TD sollte damit für die Gesamtbetrachtung der Verteilungsdynamik zu vernachlässigen sein.

Eine bei 1000 °C wärmebehandelte Probe offenbart durch eine drastische Abnahme der Versetzungs- und Korngrenzendifferenz eine größere Anzahl an Blasenstrukturen. Wie in den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.12) ist dabei zuweilen ein großenabhängiger Teilaufbruch zu beobachten. So gibt es beispielsweise Reihen von aufgebrochenen kleineren Blasen, welche in ein breiteres, nicht aufgebrochenes Segment münden (Abbildung 4.21c). Dies zeigt deutlich, dass bei dieser gegebenen Temperatur und Wärmebehandlungsdauer ein Übergangszustand erreicht wird, bei dem durch Diffusion zwar ausreichend abgeflachte Blasenellipsoide aufgespalten werden, Ellipsoid mit kleinerem Achsenverhältnis jedoch nicht, bzw. nur deren ausreichend verjüngte Endsegmente. Das in Abbildung 4.21c dargestellte Beispiel von einem nicht aufgebrochenen Teilsegment hat einen Durchmesser von ca. 25 nm, für den nach dem kinetischen Modell von MOON & KOO [29] eine Temperatur von 900 °C bereits ausreichend für einen Aufbruch (zu zwei Dritteln) gewesen wäre (Abbildung 4.14). Möglicherweise handelt es sich hierbei also um ein ursprünglich abgeflachtes Ellipsoid, das zunächst eine Sphäroidisierung entlang der TD/ND-Ebene durchlief und somit insgesamt einen höheren Energiebedarf für den Aufbruch benötigt als ein lediglich eindimensional gestrecktes Ellipsoid.

Wie bereits in den REM-Aufnahmen nach Wärmebehandlung bei 1270 °C beobachtet (Abbildung 4.13), ist in der TEM-Probe nach Wärmebehandlung bei 1400 °C (für 1 h) ein vollständiger Blasenaufbruch zu erkennen, d.h. entweder alle Blasen sind mit ausreichend hohem Achsenverhältnis aufgebrochen oder bei niedrigerem Achsenverhältnis sphäroidisiert.

#### 4.2.1.6 Mittlere Blasengröße

Zur Beschreibung der mittleren Blasengröße in den Blechen sind die in Tabelle 4.2 dargestellten Werte für  $\bar{r}_B$  ungeeignet, da diese als arithmetisches Mittel für K-Blasen innerhalb von Blasenketten mit  $n_B \geq 3$  gelten und vereinzelte K-Blasen dabei nicht berücksichtigt werden. Daher wurden anhand von REM-Aufnahmen die Radien zahlreicher K-Blasen ( $r_B^*$ ) vermessen<sup>3</sup>, unabhängig davon, ob eine Vergesellschaftung dieser Blasen entlang von Reihen vorliegt oder nicht. Dabei wurden lediglich REM-Aufnahmen mit gleicher Vergrößerung an Proben nach Temperaturbehandlung bei 1270 °C verwendet, durch die nahezu alle Blasen einen Aufbruchsmechanismus vollzogen haben.

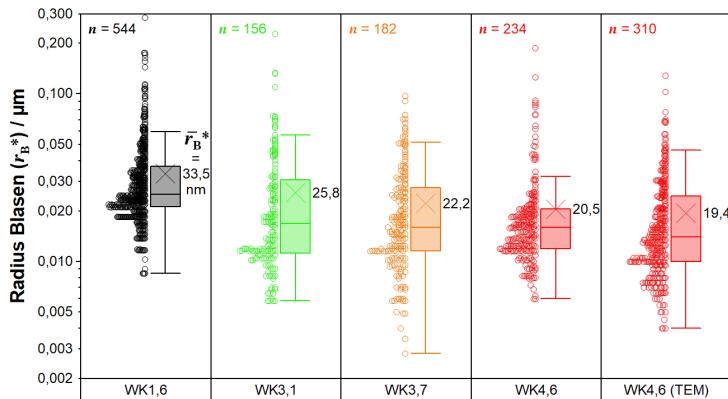
Aus der daraus für die Proben WK1,6, WK3,1, WK3,7 und WK4,6 erstellten Blasengrößenverteilung in Abbildung 4.18 ergibt sich ein arithmetisches Mittel der Blasenradien ( $\bar{r}_B^*$ ). Wie zu erwarten, ist ein abnehmender Trend von  $\bar{r}_B^*$  mit zunehmendem Umformgrad der W-Bleche zu beobachten, der durch die Streckung und den Aufbruch der Blasenellipsoide entsteht.

Da möglicherweise die Größenfraktionen kleinstter Blasen in den REM-Aufnahmen durch die begrenzte Auflösung nicht erfasst wurden, wurden als Ergänzung gleichermaßen aus einer TEM-Übersichtsaufnahme an der bei 1400 °C wärmebehandelten Probe von WK4,6 (Abbildung B.5, S. 311) möglichst viele Radien von aufgebrochenen Blasen ermittelt. Der daraus berechnete mittlere Blasenradius von 19,4 nm (Abbildung 4.18, rechte Spalte) liegt sehr nahe am Wert von 20,5 nm, der durch REM-Aufnahmen für WK4,6 bestimmt wurde. Kleinere Blasen als die mit bereits im REM festgestellten Radien von 3 nm (bei WK3,7) konnten auch bei höherer Vergrößerung im TEM und an anderen Stellen in der Probe nicht gefunden werden. Demnach sind die durch REM-Aufnahmen ermittelten Datensätze zu den Blasenradien

---

<sup>3</sup> Ähnlich zur Vermessung von Blasenellipsoiden durch elliptische Approximation mit Hilfe der Bildauswertungssoftware ImageJ. Für jede Blase wurde jeweils ein flächentreuer Mittelwert aus Länge und Breite der angepassten Ellipse ermittelt.

als realitätsnah einzuordnen. Aus diesen Daten werden im nächsten Unterkapitel Rückschlüsse auf den Zener-Druck getroffen.



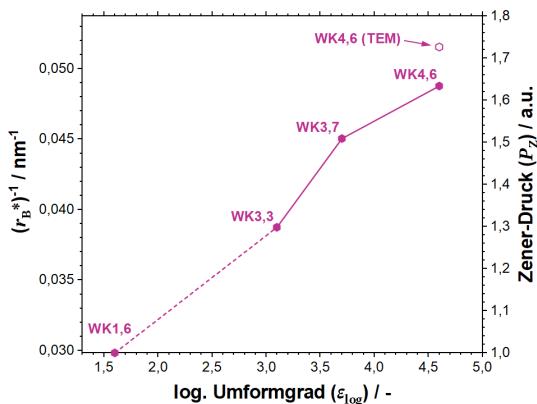
**Abbildung 4.18:** Boxplot der Radien von vermessenen Einzelblasen aus REM-Aufnahmen (Spalte 1 bis 4). Die Daten der rechten Spalte für WK4,6 stammen aus einer TEM-Aufnahme (Abbildung B.5, S. 311). Die Gesamtzahl der Datenpunkte für den jeweiligen Boxplot ist durch  $n$  gegeben, der Mittelwert ( $\bar{r}_B^*$ ) durch ein Kreuz (x) symbolisiert. Whisker markieren jeweils den Minimal- und Maximalwert, der das 1,5-fache des interquartilen Bereichs nicht überschreitet. Bei Überschreitung wird dieser als Ausreißer gewertet (Datenpunkte mit gefülltem Symbol).

#### 4.2.1.7 Implikationen für das Zener-Pinning

Zur Berechnung des Zener-Drucks wird nach Gleichung (2.13) (S. 39) die Volumenfraktion vorausgesetzt. Es wurde anhand der REM-Aufnahmen jedoch lediglich  $\bar{r}_B^*$  bestimmt und nicht die Dichte der Blasen. Das Verhältnis der durch elliptische Approximation vermessenen Blasenfläche zur untersuchten Probenoberfläche eignet sich nicht zur Bestimmung von  $f_V$ , da einige Blasen durch Oberflächenartefakte undeutlich erschienen und deren Größen in der Statistik bewusst nicht erfasst wurden. Aufgrund der Annahme einer gleichen chemischen Zusammensetzung aller untersuchten K-dotierten Bleche, kann  $f_V$  allerdings als konstant betrachtet werden. Damit

lässt sich  $P_Z$  durch den Faktor  $1/\bar{r}_B^*$  mit arbiträrer Einheit beschreiben und die untersuchten Bleche miteinander vergleichen.

Abbildung 4.19 stellt den Faktor  $1/\bar{r}_B^*$  in Relation zum Umformgrad dar. Dabei wird deutlich, dass eine Steigerung des Zener-Drucks annähernd linear mit dem logarithmischen Umformgrad verläuft. Im Verhältnis zu WK1,6 steigt  $P_Z$  für WK4,6 auf mehr als das 1,6-fache. Nach Abbildung 2.5 (S. 41) kommt dies durchschnittlich einer Vierteilung der Blasen in WK4,6 gegenüber WK1,6 gleich.<sup>4</sup>



**Abbildung 4.19:** Kehrwert des Blasenradius ( $1/\bar{r}_B^*$ ) und Steigerung des Zener-Drucks ( $1/\bar{r}_B^*$  normiert auf den Wert von WK1,6) in Relation zum logarithmischen Umformgrad. Werte von  $\bar{r}_B^*$  aus Abbildung 4.18.

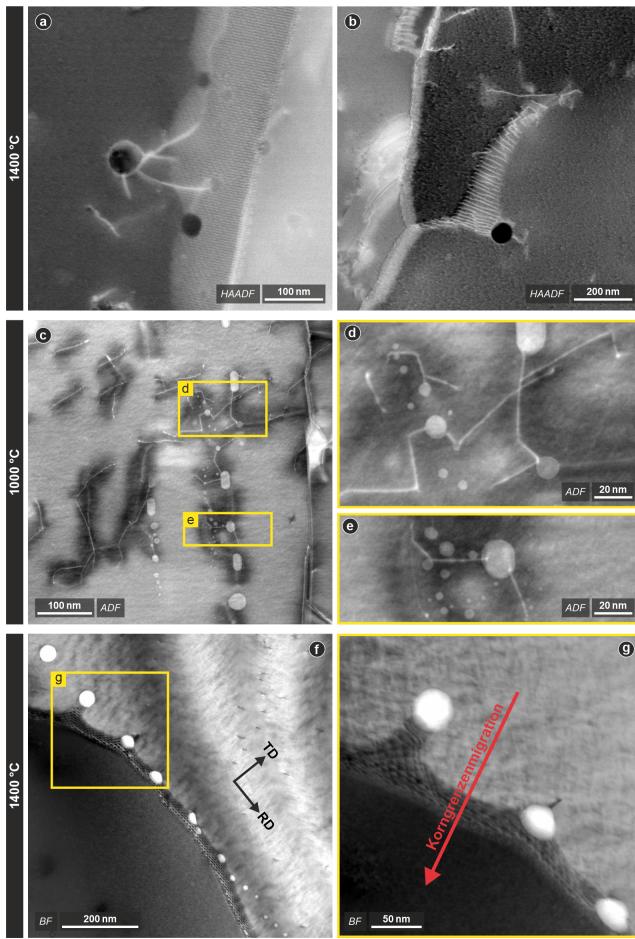
Es ist grundsätzlich zu berücksichtigen, dass erst ab einer gewissen Wärmebehandlungstemperatur und Wärmebehandlungsdauer ein Aufbruch der Blasenellipsoide durch eine Plateau-Rayleigh-Instabilität in Kraft tritt, welcher eine signifikante Erhöhung der Zener-Kräfte bewirkt. Die Experimente

<sup>4</sup> Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass dieses Ergebnis nicht mit den Angaben von  $\bar{n}_B$  in Tabelle 4.2 vergleichbar ist, da für die Statistik von  $\bar{n}_B$  nur Blasenketten mit  $n_B \geq 3$  berücksichtigt wurden.

zeigen, dass nach 1 h bei 1270 °C die meisten Blasenellipsoide aufgebrochen sind, ähnlich wie es durch die Aufbruchskinetik in Gleichung (2.16) nach MOON & KOO [28, 29] vorhergesagt wird. Wie allerdings nachfolgend in Kapitel 4.4 dargestellt wird, gehen in diesem Regime von Temperatur und Zeit Erholungs- und Rekristallisationsprozesse gleichzeitig mit dem Blasenaufbruch einher. Insofern sind Aussagen über das Zener-Pinning in Bezug auf Erholung und Rekristallisation mit Vorsicht zu treffen, da sich die Effektivität des Zener-Pinnings noch während ablaufender Restaurationsprozesse steigert. Ebenso muss bei deutlich höheren Temperaturen das in Kapitel 2.3.3.4 beschriebene Phänomen des Blasenwachstums durch steigenden Innendruck berücksichtigt werden, durch welches insbesondere kleinere Blasen an Volumen zunehmen und  $P_Z$  erhöht wird.

#### 4.2.2 Interaktion mit Versetzungen und Korngrenzen

In einer frühen Arbeitshypothese wurde noch vermutet, dass durch hohen Innendruck eine etwaige Gitterverzerrung um K-Blasen eine Erhöhung des Widerstands gegenüber Versetzungsmigration erzeugt, wodurch es zum Aufstauen von Versetzungen um die Blasen kommen kann (wie es auch durch einen Orowan-Mechanismus z.B. bei teilkohärenten Partikeln geschieht [276]). Nach GAÁL [193] sollte elementares K durch einen hohen Laplace-Druck innerhalb der Blasen unterhalb der kritischen Temperatur von 1925 °C [208] allerdings noch im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Verzerrungen des W-Gitters durch einen sich aufbauenden Innendruck [27, 206] dürften demnach unterhalb dieser Temperatur zu vernachlässigen sein. Für die Migration einer Versetzung, wie sie bei Erholungsvorgängen in einem deutlich niedrigeren Temperaturbereich stattfindet, sollte eine K-Blase daher lediglich ein Hindernis durch die Vernichtung eines Teilstückes des Versetzungskerns darstellen. Zur weiteren Migration müsste die Versetzung dieses Teilstück wiederherstellen, wozu es eines gewissen Energieaufwands bedarf. In TEM-Aufnahmen an Proben, welche bei 1400 °C wärmebehandelt wurden, sind dementsprechend Versetzungslinien zu beobachten, die geradewegs in das Blasenvolumen münden (Abbildung 4.20). Die frühe Arbeitshypothese kann damit – zumindest für einen Temperaturbereich, der für Erholungsprozesse relevant ist – falsifiziert werden.



**Abbildung 4.20:** STEM-Aufnahmen durch HAADF-, ADF- und BF-Detektoren mit Blickrichtung entlang ND an Proben von WK4,6. (a) Interaktionen von K-Blasen mit Versetzungen und (b) Versetzungsnetzwerken in einer nach Wärmebehandlung bei  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 1 h. (c) Versetzungsinteraktionen nach Wärmebehandlung bei  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 1 h mit (d, e) vergrößerten Bildbereichen. (f) Interaktion einer Reihe von K-Blasen mit einer Korngrenze nach einer Wärmebehandlung bei  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 1 h mit (g) vergrößertem Bildbereich. Die Maschendrahtzaun-Struktur ist typisch für ein Versetzungsnetzwerk innerhalb einer niedrig indizierten CSL-Korngrenze, welches zu strikter Regelmäßigkeit relaxiert [278].

In ähnlicher Weise bildet eine K-Blase für eine Korngrenze ein Hindernis durch die Vernichtung der Korngrenzenfläche entlang des Blasenquerschnitts [142, 143, 277]. Eindrucksvoll ist dieser Effekt anhand von Abbildung 4.20f und g demonstriert, worin das Segment einer Korngrenze durch eine Kette von K-Blasen gepinnt wird. Wird hier Kornwachstum als treibender Mechanismus der Korngrenzenmigration angenommen (da auch die beiden Körner nahezu frei von Versetzungen sind), so bestimmt die Krümmung der Korngrenze als Triebkraft die Migrationsrichtung, die in Abbildung 4.20g dargestellt wird. Offensichtlich wurde während der Abkühlung der Probe ein Ablösungsprozess der Korngrenze von einer Blase eingefroren. Typischerweise kommt es so zu einer Auswölbung der Korngrenze entlang der Migrationsrichtung. Die Korngrenze schneidet die K-Blase links oben nur noch in einem Randbereich und die Querschnittsfläche dieser Blase, durch die die Korngrenzenfläche reduziert wird, ist verkleinert [158, 194]. Die Blase selbst scheint annähernd sphärisch, wie auch sämtliche anderen sichtbaren Blasen, die nicht mit der Korngrenze interagieren. Blasen, die jedoch an der Korngrenze verortet sind, nehmen eine Linsenform an. Dadurch wird der Blasenquerschnitt vergrößert, durch den die Korngrenzenfläche reduziert wird [142, 143, 275]. Dieser Effekt veranschaulicht, wie die Oberflächenspannung der Blase, welche diese in eine sphärische Form zwingt, durch die entgegengesetzte Oberflächenspannung der Korngrenze beeinflusst wird. Eine Schätzung am Beispiel der lenticularen Blase in der vergrößerten Darstellung von Abbildung 4.20g zeigt eine um ca. 10 % vergrößerte Querschnittsfläche im Vergleich zu einer sphärischen Blase mit dem gleichen Volumen. Das Ergebnis lässt sich nicht verallgemeinern, denn nicht jede interagierende Blase ist gleichförmig lenticular und eine statistische Auswertung wäre nötig. Es verdeutlicht jedoch, wie die Verformbarkeit der Blasen im Vergleich zu starren Partikeln den Zener-Druck geringfügig erhöhen kann.

Beispielhaft werden in Anhang B.3 weitere TEM-Aufnahmen von Versetzungs- und Korngrenzeninteraktionen mit K-Blasen aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden.

### 4.2.3 Nanoskalige Elementanalyse

Da während des Reduktions- und des Sintervorgangs von K-dotiertem W eine komplexe chemische Umwandlung der Additive zu Alumosilikaten abläuft, bevor K als Restprodukt zusammen mit einem stark reduzierten Anteil an Si, Al und O verbleibt (Kapitel 2.3), stellt sich die Frage nach der genauen chemischen Zusammensetzung der „K-Blasen“. Die durch die chemische Analyse festgestellten Gehalte von ca. 18 ppm Al, 5 ppm Si und 5 ppm O in den hier untersuchten W-Blechen (Kapitel 3.1.2) lassen vermuten, dass diese Elemente nicht nur zwischen Korngrenzen sowie als Zwischengitteratome in der W-Matrix verblieben sein dürften, sondern auch als Reste innerhalb des Blasenvolumens [193]. Zur Klärung dieser Frage wurden TEM-basierte EDX-Messungen mit hoher Ortsauflösung an einigen vorgefundenen Blasenreihen durchgeführt, die anschließend durch AES-Analysen ergänzt wurden, um möglichst viele Informationen über die chemische Zusammensetzung des Blaseninhalts in Bezug auf die Elemente K, Al und O und Si zu gewinnen.

#### 4.2.3.1 Analyse durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) im TEM

Da im EDX-Spektrum die zur Detektion heranzuziehende  $K_{\alpha}$ -Linie von Si (1,74 keV) nahe der  $M_{\alpha}$ -Linie von W (1,77 keV) liegt und letztere das Si-Signal stark überlagert, kann Si mithilfe von EDX in den W-Proben nicht zuverlässig detektiert werden. Daher wurde der Fokus der EDX-Analyse auf die restlichen potentiell vorhandenen Elemente K, Al und O gelegt. An einer freien Oberfläche vorliegendes, elementares K ist durch den Kontakt mit dem Elektrolyten der elektrochemischen TEM-Präparationsmethode, dem Vakuum innerhalb der TEM-Kammer und der Bestrahlung durch den Elektronenstrahl des TEM hochgradig volatil. Sofern innerhalb einer Blasenstruktur K durch EDX detektiert wurde, ist daher davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine geschlossene Blase innerhalb des Probenvolumens handelt. Die Wahrscheinlichkeit eine geschlossene Blase vorzufinden ist durch die begrenzte durchstrahlbare Probendicke von nur ca. 100 nm verringert. Dennoch gelang dies für zahlreiche Blasen in wärmebehandelten Proben von WK3,7 und WK4,6. Einige der zahlreichen kombinierten HAADF- und EDX-Aufnahmen, die repräsentativ für die beobachteten Elementverteilungen

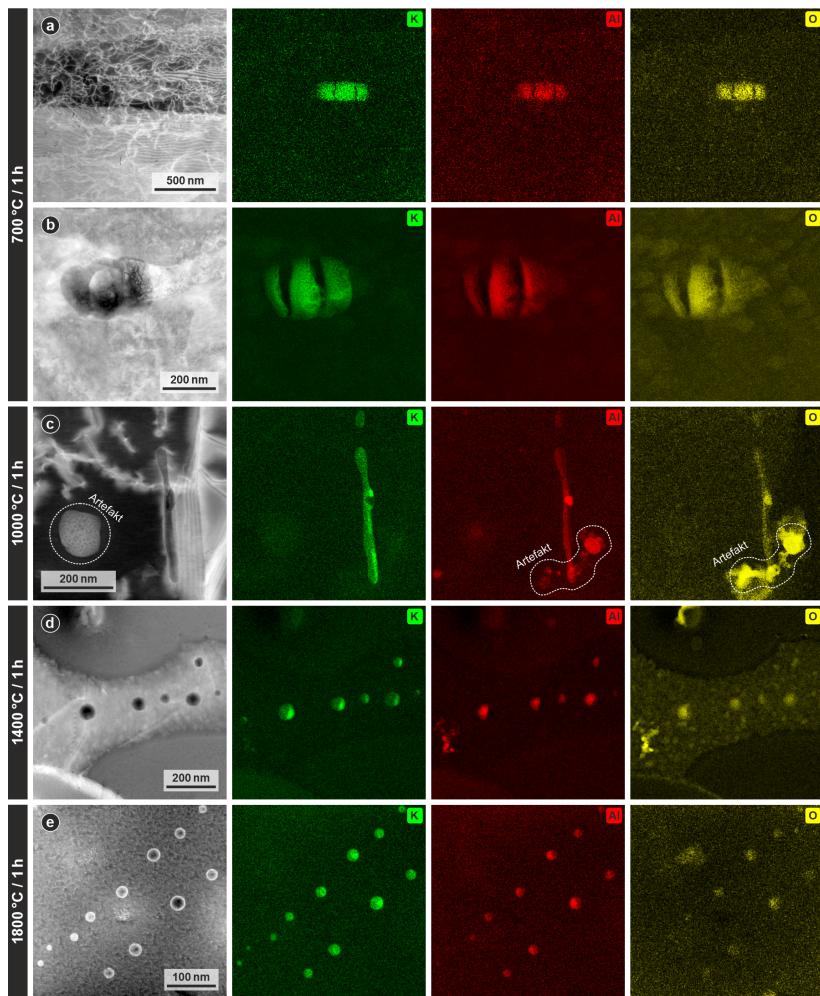
und Phänomene stehen, werden im Folgenden abgebildet und diskutiert (Abbildung 4.21).

Eine erste wichtige Aussage, die sich aus den gewonnenen Daten ziehen lässt: Sämtliche K-haltige (und damit mutmaßlich geschlossene) Blasen in den Proben mit Wärmebehandlung bis zu 1800 °C enthalten neben K auch Al und O (Abbildung 4.21). Beispielhaft wird das EDX-Spektrum (S1) aus einer gerasterten Flächenaufnahme eines Blaseninhalts in Abbildung 4.22 aufgezeigt, in dem ein deutlich von der W-M<sub>ζ</sub>-Linie (1,38 keV) zu unterscheidender Peak der Al-K<sub>α</sub>-Linie (1,49 keV) sowie Peaks der O-K<sub>α</sub>-Linie (0,52 keV) und der K-K<sub>α</sub>-Linie (3,31 keV) zu sehen sind. Diese Peaks der Elemente K, Al und O sind in einem EDX-Spektrum (S2) aus dem Probenbereich der umgebenden W-Matrix nicht zu erkennen.

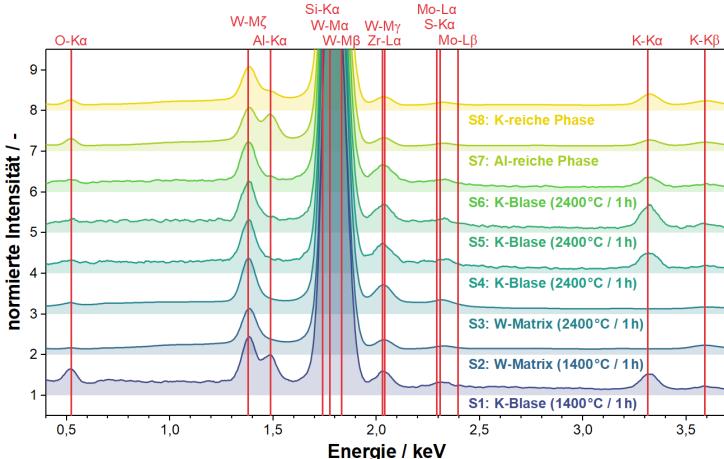
Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, da zahlreiche frühere Studien an W-Glühlampendrähten anhand von TEM-Replika keine Partikel innerhalb der Blasen finden konnten oder durch Beugungsbilder sowie Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), EDX- und AES-Analysen lediglich elementares K erfassen und keine Anreicherung von Si, Al oder anderen Zweitphasen feststellen konnten [29, 172, 180–182, 191, 279–281]. Sintertemperaturen zur Fertigung der Glühlampendrähte werden in diesen Studien selten genannt, die niedrigste angegebene Temperatur liegt jedoch bei 2850 °C [181]. Wurde der Sinterprozess dagegen zu experimentellen Zwecken nur in einer Vorstufe bei niedrigeren Temperaturen von 2100 °C durchgeführt, so konnten durch Replika Partikel aus Blasenvolumina gewonnen werden, welche durch EDX-Analysen einer Al-, Si-, K-haltigen Phase zugeordnet wurden. Diese Phasen sind bei einer Sintertemperatur von 2300 °C (> 30 min) deutlich reduziert [187]. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen SIMS-Analysen an K-dotiertem W, das bei 2150 °C gesintert und anschließend für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen wärmebehandelt wurde: Nach 2200 °C wurden hohe Anteile der Al-, Si-, K-haltigen Phasen detektiert, welche nach 2500 °C deutlich geringer zugunsten von Anteilen einer mutmaßlich elementaren K-Phase ausfielen. Nach 2800 °C wurde lediglich elementares K detektiert [282]. Offensichtlich führte in letzterer Studie das Sintern bei 2150 °C zu einem Verschluss offener Porenkanäle, bevor die Alumosilikat-Phasen ausreichend destabilisiert wurden. Bei einer nachträglichen Wärmebehandlung wird

daher scheinbar eine höhere Temperatur als 2300 °C (bzw. eine längere Zeit) zur Entfernung der Alumosilikat-Phasen benötigt, da die Diffusionswege verlängert wurden. Ebenso konnten Alumosilikate in Blasen von K-dotiertem Molybdän gefunden werden [283, 284], welches üblicherweise bei niedrigeren Temperaturen als W gesintert wird (z.B. 2200 °C) und folglich ebenso eine unzureichende Destabilisierung der Alumosilikate stattfindet [284, 285]. Dabei sei allerdings erwähnt, dass die Diffusion von Al, Si und O aufgrund von höherer Löslichkeit in Mo nicht direkt mit der in W vergleichbar ist.

Im Einklang mit diesen Studien lassen sich in den Proben von WK4,6, die bei 2400 °C wärmebehandelt wurden, kaum noch Gehalte von Al und O im Blasenvolumen nachweisen (Abbildung 4.23 und Abbildung 4.22 mit EDX-Spektren S4–S6). Wie in Kapitel 3.1.1 erwähnt, wird K-dotiertes W für die Blechherstellung bei niedrigeren Temperaturen gesintert (< 2400 °C) als K-dotiertes W für die Lampendrahtherstellung. Im Kontext der durch YAMAZAKI [185] dargestellten Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung eines Sinterlings mit der Sintertemperatur (Abbildung 2.4, S. 38) und der Ergebnisse der chemischen Analyse in Tabelle 3.2 (S. 59) wird deutlich, dass durch die hier verwendete Sintertemperatur eine nicht unerhebliche Menge an Al im K-dotierten Material verblieben ist. Ein Einfluss auf die Gehalte an Al (sowie Si und O) dürfte jedoch nicht nur durch die Temperatur, sondern auch die Art des Sinterns gegeben sein. W für Glühlampendrähte wird meist hängend, stabförmig und durch direkten Stromdurchgang gesintert [172], wodurch der Stab im Inneren schneller die Maximaltemperatur erreicht als außen [286]. Da zur Blechherstellung ein blockförmiger Sinterling benötigt wird, wurde Material WK als Pulverbett indirekt in einem Wasserstoffofen gesintert. Dadurch erreichen die äußeren Bereiche des Sinterlings schneller einen Temperaturbereich, in dem die offene Porosität geschlossen wird, wodurch theoretisch die Volatilisierung von noch nicht destabilisierten Alumosilikaten im kühleren Inneren des Sinterlings erschwert wird. Durch die nachträgliche Wärmebehandlung von WK4,6 mit Überschreitung der Sintertemperatur wurden die erhöhten Gehalte an Al offensichtlich mobilisiert und durch Diffusion aus dem Blasenvolumen entfernt. Ob nun Al lediglich in die W-Matrix diffundiert oder gar vollständig aus dem W-Material entfernt wird, wäre durch weitere chemische Analysen zu klären.



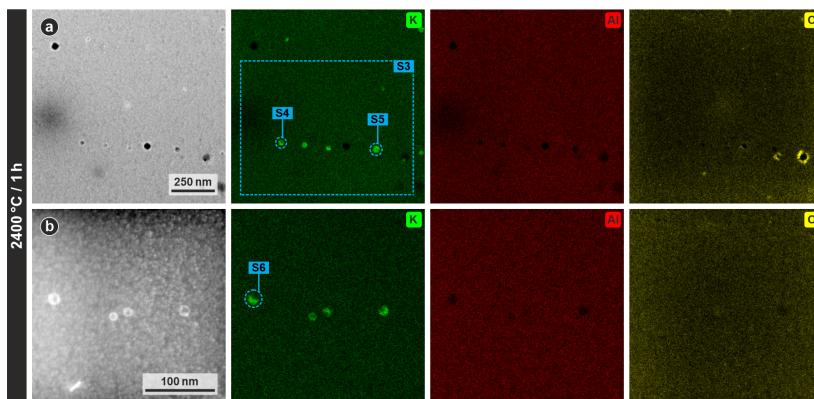
**Abbildung 4.21:** STEM-Aufnahmen durch HAADF-Detektor (linke Spalte) und EDX-Elementverteilungsabbildungen für K, Al und O nach verschiedenen Wärmebehandlungsparametern für WK3,7 (a-b) und WK4,6 (c-e). Blasen nach 700 °C / 1 h (a, b) zeigen nur einen teilweisen Aufbruch entlang RD (Abbildung 4.17). Präparationsbedingte Artefakte durch Verunreinigungen an der Probenoberfläche sind weiß markiert. Blickrichtung entlang ND.



**Abbildung 4.22:** Zusammenfassende Darstellung ermittelten EDX-Spektren (S1-S8) aus verschiedenen Probenbereichen und Proben nach unterschiedlichen Wärmebehandlungsparametern: (S1) Einzelne Blase und (S2) W-Matrix ohne Blasen nach 1400 °C / 1 h. (S3) W-Matrix inklusive Blasen und (S4-S6) einzelne Blasen nach 2400 °C / 1 h (Abbildung 4.23). (S7) Bereich erhöhter Al-Konzentration und (S8) Bereich erhöhter K-Konzentration innerhalb einer Blase nach 1400 °C / 1 h (Abbildung 4.24). Zur besseren Signalunterscheidung wurden die Spektren geringfügig geglättet (gleitender Durchschnitt von fünf Datenpunkten) und auf ihre jeweilige Gesamtintensität normiert.

Hierbei ist erwähnenswert, dass experimentelle Arbeiten durch Widerstandmessungen [287–290] und thermodynamische Betrachtungen durch PEBLER [282] und GAÁL [193] zum Schluss kommen, dass bei hohen Temperaturen zwischen dem Stoffsysteem K-Al-Si-O innerhalb der Blasen und der W-Matrix eine Gleichgewichtsreaktion stattfinden muss, die vom Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre abhängig ist. Wird K-dotiertes W in einer Atmosphäre mit erhöhtem Sauerstoff-Partialdruck wärmebehandelt, so kommt es zur Aufnahme von O in die W-Matrix und möglicherweise auch in das Blasenvolumen (interne Oxidation). Umgekehrt führt eine Wärmebehandlung mit niedrigem Sauerstoff-Partialdruck zu einem Ausgasen von gelöstem O aus der W-Matrix und mutmaßlich auch aus dem Blasenvolumen (interne Reduktion), wodurch nicht mehr als Oxid gebundenes Si und Al vornehmlich in der umgebenden W-Matrix gelöst wird. Es wäre demnach vorstellbar,

dass bei Betrieb des K-dotierten W in einer Atmosphäre mit gewissem Sauerstoff-Partialdruck eine Rückbildung von Alumosilikaten in den Blasenvolumina stattfindet. Ob die K-Blasen damit sogar als Sauerstoff-Getter fungieren könnten, um Korngrenzen vor unerwünschter Segregation von O zu schützen, ist jedoch zweifelhaft. O sollte zunächst hauptsächlich über das Netzwerk von Korngrenzen in das W-Volumen diffundieren, bevor es direkt in Blasen an den Korngrenzen aufgenommen werden kann oder von den Korngrenzen ausgehend durch die W-Matrix in die Blasen gelangt. Weiterhin enthält K-dotiertes W per se tendenziell mehr O als technisch reines W.



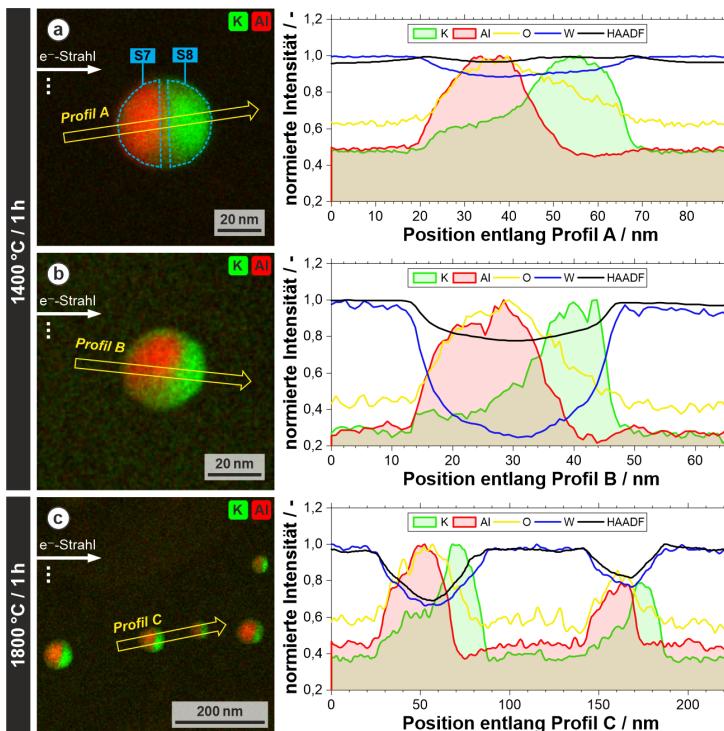
**Abbildung 4.23:** STEM-Aufnahmen durch HAADF-Detektor (linke Spalte) und EDX-Elementverteilungsabbildungen für K, Al und O in einer Probe nach Wärmebehandlung bei 2400 °C / 1 h. Aus blau markierten Bereichen wurden EDX-Spektren (S3–S6) ermittelt, die in Abbildung 4.22 dargestellt sind.

Ein weiterer beobachteter Effekt ist die Bewegung einer flüssigen K-Phase innerhalb der Blasenvolumina während der EDX-Aufnahmen. Wie in Abbildung 4.21 und vergrößert in Abbildung 4.24 zu sehen, ist die Verteilung von K und Al meist nicht homogen. In diesen Fällen ist innerhalb der kugelförmigen Blasenvolumina K stets in der rechten Blasenhälfte gehäuft, Al dagegen in der linken Blasenhälfte, wie auch die EDX-Linienprofile in Abbildung 4.24 verdeutlichen. Hierbei ist relevant, dass während einer

gerasterten EDX-Aufnahme das gewählte Probenareal durch den fokussierten Elektronenstrahl für jeden Pixel nacheinander punktweise durchstrahlt wird. Im Koordinatensystem des Pixelrasters verläuft die Abtastung dabei mehrfach zeilenweise von links nach rechts. Wurde für weitere Aufnahmen an der gleichen Probenstelle die Richtung der Abtastung durch den Rastergenerator z.B. um  $90^\circ$  gedreht, so ist die räumliche Verteilung von Al und K in der resultierenden EDX-Abbildung ebenfalls um  $90^\circ$  rotiert. Ein Beispiel für diesen beobachteten Effekt ist in Abbildung B.6 (S. 312) dargestellt. Es scheint, als würde elementares K durch die Energie des wiederholt von links nach rechts rasternden Elektronenstrahls aufgeschmolzen und als volatile Phase an den rechten Rand der Blasenvolumina gedrängt. Ein mutmaßlich noch im festen Aggregatzustand befindlicher „Kern“ einer Al-reichen Phase wird dagegen durch die fluide K-Phase an den linken Blasenrand bewegt.

Die Bewegung einer fluiden Phase in K-Blasen wurde bereits 1972 durch SNOW [182] mittels TEM-Aufnahmen gezeigt und es konnten Gitterparameter festgestellt werden, die denen von reinem K ähneln [279]. Da das durch SNOW untersuchte W-Material bei  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  gesintert wurde, fällt der Anteil an Fremdelementen sehr gering aus (ca. 5 ppm Al, 4 ppm Si und 9 ppm O), welcher durch präparationsbedingte Wärmebehandlung in Vakuum bei  $3020\text{ }^\circ\text{C}$  für 6 min weiter gesenkt worden sein dürfte. Daher ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass die durch SNOW [182] untersuchten Blasenvolumina kein Al und Si enthielten und damit keine Al-haltige Zweitphase beobachtet werden konnte.

Nach bestem Wissen zeigen die hier dargestellten Ergebnisse von nanoskaligen EDX-Elementanalysen zum ersten Mal und in-situ, dass eine heterogene Verteilung von Elementen in K-Blasen und eine klare Trennung zwischen fluider K-Phase und Al-haltigen Zweitphasen bestehen kann. Im Kontext der diskutierten Sinterstudien ist dieses hier beobachtete Phänomen vermutlich dem Herstellungsprozess des verwendeten Sinterlings geschuldet. Nach industriell Standard hergestelltes, K-dotiertes W für Glühlampenröhre sollte eine höhere Reinheit von K innerhalb der Blasen aufweisen und dieses Phänomen nicht zeigen.



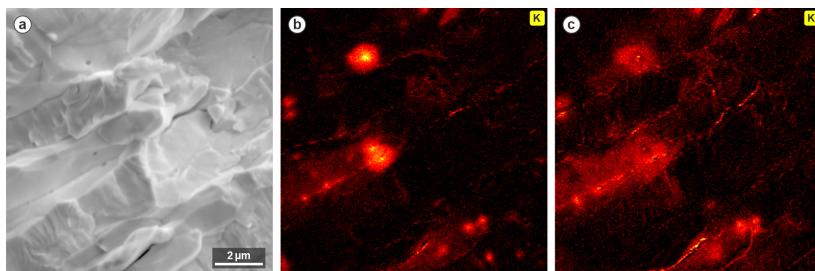
**Abbildung 4.24:** (a–c) Kompositbild der EDX-Elementverteilungsabbildungen von K und Al für verschiedene K-Blasen in WK4,6 nach Wärmebehandlung bei (a, b) 1400 °C bzw. (c) 1800 °C für 1 h. Die Bewegungsrichtung des zeilenweise rasternden Elektronenstrahls ist durch einen weißen Pfeil markiert. Ermittelte Elementverteilungsprofile entlang der gelben Pfeile A–C sind jeweils rechts inklusive der Elemente O und W dargestellt (normiert auf maximale Intensität). Aus blau markierten Bereichen wurden EDX-Spektren (S7–S8) ermittelt, die in Abbildung 4.22 dargestellt sind.

#### 4.2.3.2 Analyse durch Augerelektronenspektroskopie (AES)

Um die Anwesenheit von Si innerhalb des chemisch inhomogenen Blasenvolumens nachweisen zu können, wurden zusätzlich die Bruchflächen einer weiteren, bei 1400 °C für 1 h temperaturbehandelten Probe durch ein Elektronenmikroskop mit Augerelektronenspektroskopie untersucht. Da die Probe mittels eines Fallbeils innerhalb des Vakuums des Elektronen-

mikroskops aufgebrochen und die Bruchfläche möglichst zeitnah untersucht wurde, sind die frisch geöffneten Blasen frei von möglichen Einflüssen durch Präparation.

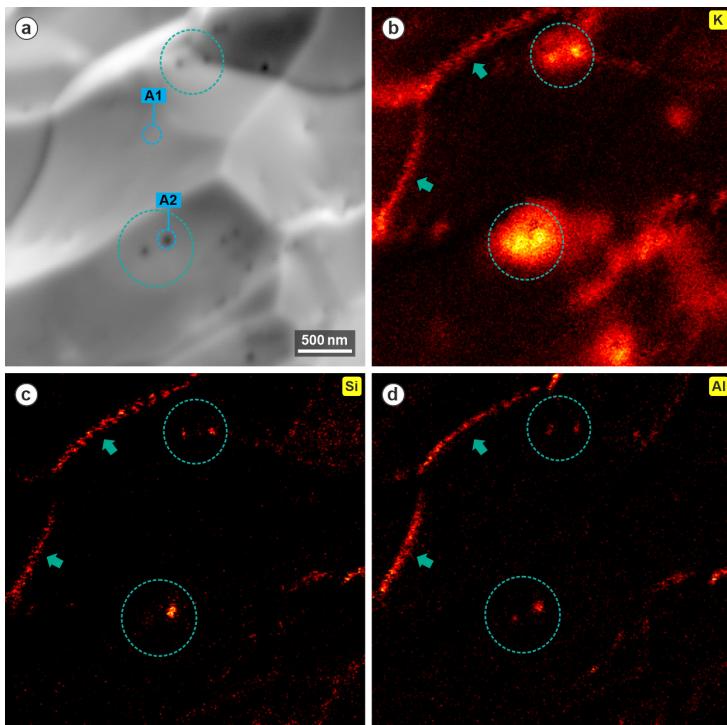
An den frischen Bruchflächen fanden sich zahlreiche geöffnete Blasen, in denen K detektiert wurde (Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26). Jedoch wurde K nicht nur innerhalb der Blasen vorgefunden, sondern auch verteilt in einem mehrere 100 nm breiten Hof um das eigentliche Blasenvolumen. Wurde eine AES-Messung im selben Bildausschnitt nach einigen Minuten wiederholt, so ließ sich zwischen beiden Momentaufnahmen eine Ausbreitung des K-haltigen Hofs und eine diffuse Verteilung des K auf der Bruchfläche feststellen (Abbildung 4.25). Dieses Phänomen offenbart deutlich die Volatilität des vorhandenen elementaren Kaliums, welches offensichtlich im flüssigen Aggregatzustand die freie Oberfläche des W in direkter Umgebung des geöffneten Blasenvolumens benetzt.



**Abbildung 4.25:** (a) Frische, innerhalb des REM erzeugte Bruchfläche einer Probe von WK3,7 (zuvor wärmebehandelt bei 1400 °C für 1 h), REM-Aufnahme (Sekundärelektronen). (b) AES-Elementverteilungsabbildung des gleichen Bildausschnitts wie (a) für K ca. 11 min nach dem Bruch und (c) ca. 67 min nach dem Bruch.

Neben der Anwesenheit des bereits durch EDX im TEM detektierten Al, konnte ebenso in einigen Blasenvolumina das im Vorfeld vermutete Si gefunden werden (Abbildung 4.26 und AES-Spektrum A2 in Abbildung 4.27). Al und Si verblieben auch nach längerer Wartezeit innerhalb des geöffneten

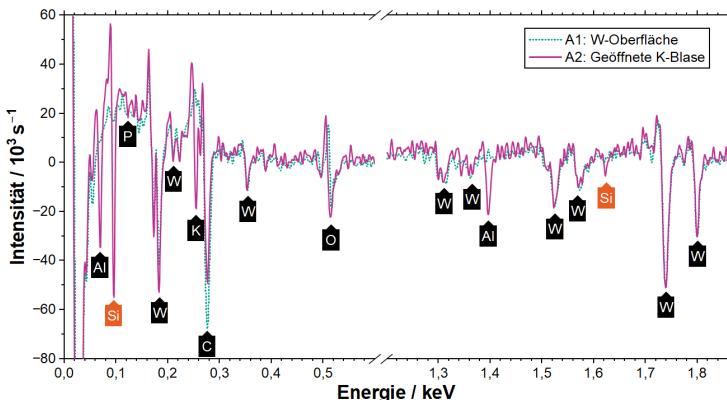
Blasenvolumens und eine Verteilung über die W-Oberfläche, wie sie für die volatile K-Phase beobachtet wurde, fand nicht statt.



**Abbildung 4.26:** (a) Innerhalb des REM erzeugte Bruchfläche einer Probe von WK3,7 (zuvor wärmebehandelt bei 1400 °C für 1 h), REM-Aufnahme (Sekundärelektronen). Aus blau markierten Bereichen wurden AES-Spektren (A1, A2) ermittelt, die in Abbildung 4.27 dargestellt sind. AES-Elementverteilungsabbildung (b) für K, (c) für Si und (d) für Al innerhalb des gleichen Bildausschnitts wie (a). Aufnahme ca. 135 min nach dem Bruch. Grüne Kreise dienen der Orientierung. Zu Pfeilen siehe Beschreibung im Text.

Teilweise ließ sich ein erhöhtes Signal von K, Si und Al an Korngrenzen feststellen (siehe z.B. grüne Pfeile in Abbildung 4.26). Dies muss jedoch nicht zwingend auf Segregation von Si und Al zurückzuführen sein und könnte ein

Artefakt durch einen Kanteneffekt darstellen. Insbesondere für K ist durch die starke Oberflächenbenetzung von einer Interpretation der Bilddaten als Folge von Korngrenzensegregation abzusehen.



**Abbildung 4.27:** AES-Spektrten aus blau markierten Bildbereichen in Abbildung 4.26 auf W-Oberfläche (A1) und im Bereich einer K-Blase (A2).

#### 4.2.3.3 Implikationen zu chemischer Zusammensetzung und thermodynamischen Eigenschaften

Neben elementar vorliegendem K konnten die EDX- und AES-Analysen zusätzliche Anteile von Al, Si und O in den Volumina einiger K-Blasen detektieren. Diese vorgefundenen Fremdelemente dürften das elementare K zum Teil chemisch binden. Denkbare stöchiometrische Phasen lassen sich aus Phasendiagrammen ermitteln, welche mithilfe der Software FactSage berechnet wurden (Siehe Anhang B.4, S. 313). Aufgrund einer Software-Beschränkung auf drei Elemente je Phasendiagramm lassen sich dabei keine Alumosilikate simulieren und einige möglicherweise im Blasenvolumen auftretende Phasen wurden daher lediglich aus den Systemen K-Al-O und K-Si-O ermittelt.

Das atomare Verhältnis der aus der chemischen Gesamtanalyse (Kapitel 3.1.2) festgestellten Gehalte von K : Al : Si : O entspricht ca. 8,6 : 3,5 : 1 : 1,7.

Tendenziell sind die Gehalte von Al, Si und O im Blasenvolumen geringer, da diese auch gelöst in der W-Matrix vorliegen können. Da keine der durch Factsage berechneten Phasen (Abbildung B.7 und Abbildung B.8) eine ausreichende stöchiometrische Aufnahme von K nach diesem Verhältnis erlaubt, muss ein gewisser restlicher Anteil an elementarem K vorhanden sein. Dies impliziert auch die im TEM beobachtete Bewegung einer flüssigen K-Phase nahe Raumtemperatur (Abbildung 4.24, Abbildung B.6) und die Volatilität einer K-Phase während der AES-Untersuchungen an frischen Bruchflächen. Sämtliche der berechneten Oxide bzw. Silikate besitzen eine deutlich höhere Schmelztemperatur und damit auch Siedetemperatur gegenüber einer reinen K-Phase (Abbildung B.7 und Abbildung B.8) oder dürften erst bei höheren Temperaturen als der Sintertemperatur instabil werden, wie die Beobachtung der Reduktion des Al-Gehaltes bei 2400 °C andeutet (Abbildung 4.23).

Die Fixierung eines Anteils von K als Oxid- oder Silikat-Phase hat unter Umständen Auswirkungen auf die thermodynamischen Eigenschaften der K-Blasen, insbesondere in einem Temperaturbereich, bei dem elementares K in einen fluiden Aggregatzustand übergeht und einen Gasdruck aufbaut. Das in Glühlampendrähten beobachtete Blasenwachstum bei hohen Temperaturen [193, 206] könnte somit eingeschränkt sein. Demgegenüber steht jedoch, dass die Anwesenheit von Fremdelementen (insbesondere O) die Oberflächenspannung reduzieren kann und damit Blasenwachstum fördert [193].

Außerdem könnte durch den höheren Schmelzpunkt einiger Phasen die Diffusion an den Grenzflächen der K-Blasen gehemmt sein, da das Volumen des flüssigen Blaseninhalts als Medium für den Stofftransport reduziert ist. Möglicherweise geht dadurch auch ein Einfluss auf die Mobilität der Blasenwände während des Aufbruchvorgangs bei niedrigeren Temperaturen einher. Dies könnte zusätzlich zu den bereits diskutierten geometrischen Aspekten eine Begründung für den beobachteten unvollständigen Aufbruch einiger Blasen liefern, obwohl die geometrischen und thermodynamischen Bedingungen für deren Aufbruch erfüllt sein sollten (Kapitel 4.2.1.3). Auch hierbei könnte allerdings eine mögliche Reduktion der Oberflächenspannung [193] konträr wirken, indem die Mobilität der Blasenwände erhöht wird.

Weiterhin besteht die Frage welche direkten Auswirkungen die gelösten Anteile an Fremdatomen auf die Migration von Korngrenzen haben können. Einerseits kann die Segregation von Fremdatomen an Korngrenzen deren Mobilität reduzieren und so Rekristallisation und Kornwachstum wirksam hemmen [65, 66, 97]. Andererseits finden sich Hinweise darauf, dass Si und Al (neben anderen Verunreinigungen, wie insbesondere Ni) als „Aktivatoren“ eine diffusionsinduzierte Migration von Korngrenzen in W erzeugen können. Hierbei stellen lokale Konzentrationsunterschiede eine zusätzliche Triebkraft während Rekristallisation und Kornwachstum dar, die gegen den Zener-Druck der K-Blasen wirkt [193, 291]. Dadurch wird lokal die Lösung der Korngrenzen von K-Blasen gefördert und während des Kornwachstums können mehr Körner einen Größenvorteil gegenüber anderen erreichen. Während abnormalem Kornwachstum steht damit eine höhere Dichte von wachsenden Körnern zur Verfügung, was letztendlich aber zu einer feineren Korngröße führt, als in Abwesenheit der Aktivatoren [193].

Zuletzt darf das primäre Ziel der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des W-Materials nicht außer Acht gelassen werden, denn die Segregation von Fremdelementen kann eine deutliche Erhöhung der BDTT verursachen. Dahingehende Aussagen in der Literatur sind jedoch selten eindeutig, wie eine kurze Übersicht zeigt: In Bezug auf die Versprödung von W sind insbesondere P und S seit langem bekannt [41, 292, 293]. Für Mo wurden O und C als versprödende Elemente an Korngrenzen durch AES identifiziert [294] und daher auch für W angenommen [293, 295]. Simulationen bestätigten dies für O, gehen jedoch für C von einer Festigung der Korngrenzen in W aus [296, 297]. Neueste experimentelle Arbeiten zeigen für C allerdings klar negative Auswirkungen auf die Duktilität, die vermutlich durch direkte Konfigurationsänderungen des Kerns von Schraubenversetzungen herrühren [298]. Einigkeit scheint aber in Bezug auf die duktilitätsfördernde Wirkung z.B. von B, Re und (indirekt durch Bindung von O) Hf zu herrschen [297–300]. Aussagen über die Auswirkungen von Al und Si auf die BDTT sind kaum in der Literatur vorhanden. Nach MORNIROLI [293] konnten diese Elemente durch AES nicht an Korngrenzen nach einem Sprödbruch detektiert werden. In dotierten Wolfram-Schwermetall-Legierungen wurden Al, Si und O an W-Oberflächen gefunden und mit einer gleichzeitig beobachteten

Versprödung assoziiert [301], welche jedoch auch auf eine Wechselwirkung mit dem Bindermaterial zurückzuführen sein könnte. Simulationen unter Annahme von  $\Sigma 3$ -Korngrenzen deuten eine Schwächung selbiger durch Si und Al in einem ähnlichen Ausmaß wie durch P an [297]. In Anbetracht der genannten Diskrepanzen zwischen Simulation und Experiment für andere Elemente ist letztere Deutung allerdings mit Vorsicht zu betrachten.

Abschließend ist an dieser Stelle kaum zu bilanzieren, ob die erhöhten Gehalte an Si und Al im untersuchten K-dotierten W-Material positive oder negative Auswirkungen (i) auf den Zener-Druck der K-Blasen, (ii) auf die Mobilität der Korngrenzen, (iii) auf die durch Rekristallisation und Kornwachstum erzeugte Korngröße und (iv) auf die mechanische Integrität der Korngrenzen und die Versetzungsbewegung haben. Hierfür wären z.B. dedizierte Vergleichsuntersuchungen an speziellen W-Materialien mit Verunreinigungen durch Si und Al vonnöten.

### **4.3 Mechanische Eigenschaften im Walzzustand**

Eine weitere Säule der Untersuchungen in dieser Arbeit liegt im Vergleich der mechanischen Eigenschaften zwischen warm- und kaltgewalzten Wolf-ramblechen mit und ohne K-Dotierung im Walzzustand. Zwar haben die vorangestellten Untersuchungen an K-Blasen gezeigt, dass erst nach gewisser Wärmebehandlung eine Aufspaltung von Blasenellipsoiden stattfindet und sich die von Glühlampendrähten bekannte Verteilung der K-Blasen entlang von Reihen einstellt (mit einhergehender Mikrostrukturänderung des Wolframs), dennoch ist die Evolution der mechanischen Eigenschaften in Korrelation mit der Mikrostruktur relevant, zum einen für das Verständnis um den Walzprozess, zum anderen für eine Kenntnis über das Materialverhalten während einer weiteren Verarbeitung des Halbzeugs im Walzzustand. Eine zentrale Fragestellung ist, ob sich die herausragenden Ergebnisse vorangegangener Studien aus Härteprüfung [48], Zugversuchen [49] und Risszähigkeits-Untersuchungen [17] mit den beiden hier hergestellten Walzserien replizieren lassen. Damit einhergehend schließt sich die Frage an, ob eine

K-Dotierung negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften hat, wie beispielsweise ein spröderes Materialverhalten durch die eingebrachten Blasenstrukturen. Zusätzlich soll auch auf die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften der unidirektional gewalzten Wolframbleche eingegangen werden, welche bislang in vergleichbaren Studien [48–50] noch nicht untersucht wurde.

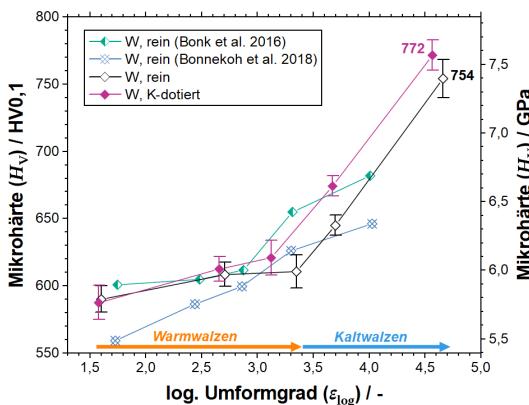
### 4.3.1 Vickers-Härteprüfung

#### 4.3.1.1 Mikrohärte

Als erstes Prüfverfahren zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften wurde die Vickers-Härtemessung auf den präparierten RD/ND-Probenflächen aller zehn verschiedenen Bleche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 dargelegt in Relation zum jeweiligen Umformgrad der Bleche. Zusätzlich sind als Vergleich die Ergebnisse vorangegangener Studien [48, 51] an Blechserien aus reinem W, welche auf ähnliche Weise durch Warm- und Kaltwalzen bei Plansee SE hergestellt wurden, dargestellt. Ausgehend von einer Härte im Bereich von 590 HV0,1 für die beiden Bleche WP1,6 und WK1,6 steigt die Härte nur in geringem Maße während des Warmwalzens bis zu  $\varepsilon_{\log}$  von 3,3. Während des Kaltwalzens erhöht sich diese allerdings drastisch bis auf  $754 \pm 11$  HV0,1 für WP1,6 und bis auf  $772 \pm 8$  HV0,1 für WK1,6. Die Härte scheint demnach im Gegensatz zu den vorangegangenen Studien hauptsächlich durch den Kaltwalzprozess beeinflusst zu sein.

Jedoch wird der Vergleich zwischen WP und WK durch eine leichte Variation in der Entwicklung der Härte erschwert: Während die Zunahme der Härte für beide Materialien zwischen  $\varepsilon_{\log}$  von 1,6 und 2,7 ähnlich ist, bleibt die Härte im nächsten Walzschritt zwischen WP2,7 und WP3,3 nahezu konstant (Abbildung 4.28), was mit der Entwicklung Korngöße korreliert (Abbildung 4.8, Abbildung 4.10). Wie bereits in Kapitel 4.1.4.2 beschrieben, kann dies durch dynamische Rekristallisation während des Warmwalzens und/oder statische Rekristallisation während des Anwärmvorgangs zwischen den Walzstichen hervorgerufen sein. Zwischen WK2,7 und WK3,1 findet jedoch

ein Anstieg der Härte statt, wie auch eine Verkleinerung der Korngröße. Zudem erfuhr WP3,3 eine stärkere Warmumformung als WK3,1. Diese geringfügigen Unterschiede in der Handhabung zwischen WP und WK könnten zu einer vorteilhaften Entwicklung der Härte von WK während des weiteren Kaltwalzens geführt haben und damit die höhere Härte von WK4,6 im Vergleich zu WP4,7 begründen.



**Abbildung 4.28:** Mikrohärte durch Prüfverfahren nach Vickers in Relation zum logarithmischen Umformgrad der Bleche für WP und WK im Walzzustand. Zum Vergleich wurden Daten aus vorangegangenen Studien durch BONK et al. [48] und BONNEKOH et al. [51] hinzugefügt. Bei diesen wurde lediglich im letzten Walzschritt die Walztemperatur drastisch abgesenkt (d.h. Kaltwalzen).

### 4.3.1.2 Relation von Korngröße zur Mikrohärte

Als generelle Ursache für den Anstieg der Härte kann die Reduktion der Korngröße (Abbildung 4.8, Abbildung 4.10) und dem einhergehenden Anstieg der Korngrenzendifferenz (Abbildung 4.4, Abbildung 4.7) angesehen werden. Daher wird eine Hall-Petch-Relation [37–39] für die Abhängigkeit von Härte ( $H_V$ ) zur Korngröße entlang ND ( $d_{ND}^{-1/2}$ ) in Abbildung 4.29a getestet und ein Hall-Petch-Koeffizient ( $k_1^*$ ) berechnet. Für alle warmgewalzten Proben konvergiert eine lineare Ausgleichsgerade sehr gut. Die Extrapolation dieser linearen Anpassung ist jedoch nicht in der Lage das Verhalten der

kaltgewalzten Proben zu beschreiben, da die Härte während des Kaltwalzens deutlich stärker ansteigt, als dies durch die Hall-Petch-Relation (im warmgewalzten Bereich) zu erwarten ist. Daher müssen neben der Verfestigung durch HAB weitere Effekte berücksichtigt werden. Ein offensichtlicher Grund ist die zusätzliche Verfestigung durch eine Erhöhung der Versetzungsdichte, die qualitativ durch die TEM-Untersuchungen bestätigt werden kann (Kapitel 4.1.5). Weiterhin wurde auch ein Anstieg in der Dichte von LAB während des Kaltwalzens beobachtet (Abbildung 4.7), was die Frage aufwirft, welchen Einfluss die hohe Dichte der LAB auf die Entwicklung der Härte hat.

In der Literatur werden LAB gewöhnlicherweise nicht bei einer Hall-Petch-Relation berücksichtigt. Neben der Härte wird die Relation auch zur Beschreibung einer Abhängigkeit der Korngröße von anderen mechanischen Eigenschaften in polykristallinen Metallen und Legierungen genutzt, wie Streckgrenze und Fließspannung [82, 270, 302]. Es hat sich gezeigt, dass bei niedrigen bis mittleren Umformgraden Korngröße ( $d$ ) und Fließspannung ( $\sigma_F$ ) zufriedenstellend korrelieren, sofern für die Ermittlung der Korngröße lediglich HAB berücksichtigt werden. Die Festigkeit ist die Summe der Beiträge der Fließspannung im Korninneren ( $\sigma_0$ ) und des Widerstands gegen Versetzungsbewegungen, der durch das Vorhandensein von HAB mit mittlerem Abstand  $d$  und mit  $k_1$  als Koeffizient bei gegebener Dehnung verursacht wird [37–39]:

$$\sigma_F = \sigma_0 + k_1(d)^{-1/2} \quad (4.2)$$

HANSEN [270] diskutierte den zusätzlichen Beitrag von LAB zur Verfestigung in Zugversuchen. Dabei wurde gezeigt, dass Gleichung (4.2) für stark verformte Metalle mit ultrafeinkörnigen Korngrößen ungültig wird und ein zusätzlicher Beitrag von Versetzungsgrenzen berücksichtigt werden muss. Ausgehend von der Annahme eines additiven Beitrags durch LAB und HAB kann die Fließspannung wie folgt ausgedrückt werden:

$$\sigma_F = \sigma_0 + M_T \beta G \sqrt{1,5 \mathbf{b} (S_V \theta)_{LAB}} + k_1(d)^{-1/2} \quad (4.3)$$

wobei  $M_T$  der Taylor-Faktor,  $\beta$  eine Konstante und  $G$  der Schermodul ist. Die Verfestigung durch LAB wird zurückgeführt auf ihren Versetzungsgehalt, der abhängig ist vom Term  $1,5\mathbf{b}(S_V\theta)_{LAB}$  mit Burgers-Vektor ( $\mathbf{b}$ ), Fläche der Korngrenzen pro Volumeneinheit ( $S_V$ ) und Desorientierungswinkel ( $\theta$ ). Als alternativer Ansatz (der nur für stark verformte Metalle gilt) wird durch HANSEN [270] eine modifizierte Hall-Petch-Beziehung in Betracht gezogen, bei der für den mittleren Korngrenzenabstand nicht nur HAB sondern zusätzlich auch LAB berücksichtigt werden ( $d_{LAB}$ ):

$$\sigma_F = \sigma_0 + k_2(d_{LAB})^{-1/2} \quad (4.4)$$

Bei diesem Ansatz wird der Wert  $k_2$  als Konstante verwendet, es ist jedoch nicht bekannt, ob die von  $\theta$  abhängigen Eigenschaften der Korngrenzen möglicherweise zu unterschiedlichen Gleitwiderständen führen. Experimentelle Daten mit einem hohen Wert für  $k_2$  ergeben einen negativen Wert für  $\sigma_0$ , wenn sie auf große Korngrößen extrapoliert werden. Aufgrund der sich mit zunehmender Verformung ändernden Korngrenzeigenschaften sollte  $k_2$  als variabler Parameter angesehen werden und die Verwendung als Konstante nur als grobe Näherung für stark verformte Materialien mit kleinen Korngrößen in Betracht gezogen werden [270].

Da Härtemessungen auf plastischer Verformung des Materials beruhen, sollten die oben beschriebenen Implikationen für die Fließspannung in ähnlicher Weise für die Härteentwicklung in den hier untersuchten Proben gelten und LAB sollten einen zusätzlichen Beitrag zur Härte liefern. Obwohl der Parameter  $k_2$  als variabel für zunehmende Dehnungen angesehen werden sollte, wurde hier versucht, den alternativen Ansatz von HANSEN [270] anzuwenden: Wie schon beim Vergleich der Korngrößen (Abbildung 4.10) werden LAB in die Bestimmung von  $d_{ND/LAB}$  einbezogen (Abbildung 4.29b), was zu einer guten Konvergenz der linearen Regression auch für die kaltgewalzten Bleche WP3,7 und WK3,7 führt und die Berechnung eines Hall-Petch-Koeffizienten  $k_2^*$  ermöglicht (Asterisk zur Unterscheidung vom Hall-Petch-Koeffizienten, der aus Zugversuchen abgeleitet wird). Die Proben WP4,7 und WK4,6 sind hierbei jedoch auszuschließen, da sie jeweils um ca. +450 MPa von der Regressionsgerade abweichen. Eine Fehlerbetrachtung dieser hohen Abweichung wird an späterer Stelle zusammen mit den Ergeb-

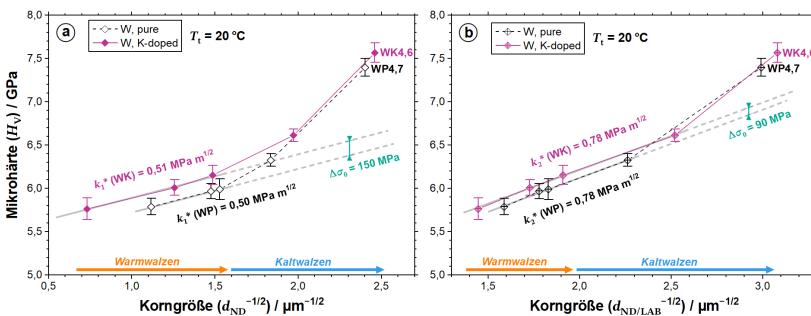
nissen der Zugversuche in Kapitel 4.3.2.4 diskutiert, bei denen ein ähnliches Phänomen beobachtet wird.

Die dennoch sehr gute Anpassung der Regressionsgeraden bis zu  $\varepsilon_{\log}$  von 3,7 deutet darauf hin, dass das Kaltwalzen eine Veränderung der Korngrenzenpopulation bewirkt, indem die Dichte von Versetzungsgrenzen mit niedrigeren Desorientierungen erhöht wird, wie von HANSEN [270] gezeigt. Andererseits zeigt die gute lineare Regression für den Warmwalzprozess bei ausschließlicher Berücksichtigung von HAB (Abbildung 4.29a), dass der Beitrag der Versetzungsgrenzen zur Festigkeit für alle warmgewalzten Proben konstant ist (allerdings unterschiedlich zwischen WP und WK). Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der konstanten oder gar leicht abnehmenden LAB-Dichte während des Warmwalzens und dem plötzlichen Anstieg der LAB-Dichte während des Kaltwalzens (Abbildung 4.7, S. 111).

Die Verwendung von  $d_{ND/LAB}$  in der Hall-Petch-Relation nach HANSEN [270] in Gleichung (4.4) scheint damit zumindest teilweise einen Schwachpunkt des frühen Modells der Versetzungsaufstauung nach HALL [37, 38] und PETCH [39] zu kompensieren, das in Gleichung (4.2) lediglich HAB berücksichtigt. Da die Regressionsgeraden bei Verwendung von  $d_{ND/LAB}$  dem starken Anstieg von  $H_V$  nach dem Kaltwalzen eher folgen als unter Verwendung von  $d_{ND}$ , liegen auch die Hall-Petch-Koeffizienten  $k_2^*$  deutlich höher als die Koeffizienten  $k_1^*$  (Abbildung 4.29). Negative Werte für  $\sigma_0$ , die die Validität der Verwendung von  $d_{ND/LAB}$  infrage stellen würden, sind jedoch nicht vorzufinden. Die deutliche Abweichung der Bleche WP4,7 und WK4,6 von der Relation zeigt jedoch auch Grenzen der Modifikation nach HANSEN [270] auf. Eine erweiterte Modifikation durch HANSEN [270], welche eine spezifischere Gruppierung von HAB und LAB als IDB und GNB verlangt, lässt sich auf die hier vorhandene Datenbasis nicht anwenden, da zur Unterscheidung von IDB und GNB weitere Analysen nötig sind.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Hall-Petch-Relation seit Jahrzehnten einer laufenden Diskussion unterliegt und zahlreiche weitere Anpassungen erfuhr [303]. ARMSTRONG et al. [302] nennen beispielsweise mögliche Änderungen von  $k_1$  und  $\sigma_0$  mit dem Umformgrad durch Kaltverfestigung, durch welche Versetzungen in das Material eingebracht werden,

die ihrerseits als Versetzungshindernisse oder Versetzungsquellen dienen können. Eine Bestimmung von  $k_1$  wird damit erschwert, da jegliche bereits existierende Verformung nach Gleichung (4.2) nur durch  $\sigma_0$  berücksichtigt wird,  $k_1$  allerdings ebenso Änderungen erfährt. Einige alternative Modelle versuchen daher den Einfluss durch Kaltverfestigung zu berücksichtigen. Hier ist beispielsweise das Modell nach LI [304] zu nennen, welches auf der Idee basiert, dass Kanten (engl.: *ledges*) an Korngrenzen als potentielle Versetzungsquellen während der Verformung dienen und die Dichte dieser Kanten proportional zur Korngrenzendifferenz ist. Nachweise des Zusammenhangs von Dichte der Korngrenzenkanten zur Versetzungsichte fehlen jedoch. Das Modell nach ASHBY [305] berücksichtigt die Bildung von geometrisch notwendigen Versetzungen bei der Verformung individueller Körner in einem polykristallinen Gefüge. Die Dichte dieser Versetzungen ist invers proportional zur Korngröße. Doch auch durch dieses Modell werden nicht sämtliche Einflussgrößen auf das Verfestigungsverhalten von verschiedenen Materialien berücksichtigt, wie eine Metastudie durch CORDERO et al. [303] zeigt.



**Abbildung 4.29:** Mikrohärte durch Prüfverfahren nach Vickers in Relation zur Korngröße nach Hall-Petch für WP und WK im Walzzustand. (a) Lediglich HAB werden als Korngrenzen in  $d_{ND}$  berücksichtigt. Die Regressionsgeraden zur Berechnung der Hall-Petch-Koeffizienten  $k_1^*$  werden nur an den Verlauf der warmgewalzten Proben angepasst (graue Linien) und für das kaltgewalzte Regime extrapoliert (gestrichelte graue Linien). (b) Als alternativer Ansatz werden neben HAB auch LAB in  $d_{ND/LAB}^{-1/2}$  berücksichtigt. Die Regressionsgeraden zur Berechnung von  $k_2^*$  werden an den Verlauf der warmgewalzten Proben sowie den kaltgewalzten Proben WP3,7 und WK3,7 angepasst. Die Extrapolation der Regressionsgeraden erfolgt in diesem Fall nur für die Proben WP4,7 und WK4,6.

Aufgrund der zahlreichen und oft nicht berücksichtigten Einflussgrößen ist ein Vergleich von Hall-Petch-Koeffizienten zwischen verschiedenen Studien stets mit Vorsicht zu betrachten. Beispielsweise erfassten VASHI et al. [306] durch Vickers-Härtemessungen einen deutlich höheren Hall-Petch-Koeffizienten  $k_1^*$  von  $3,1 \text{ MPa m}^{-1/2}$  für gesintertes W mit Korngrößen von  $0,16\text{--}7,4 \mu\text{m}$ . Durch Nanoindentation (mit Berkovich-Prüfkörper) ermittelten TERENTYEV et al. [307] an geschmiedetem W ca.  $0,9 \text{ MPa m}^{-1/2}$  (Korngröße nicht gegeben) und XIAO et al. [308] ca.  $2,0\text{--}3,5 \text{ MPa m}^{-1/2}$  für rekristallisierte Proben des gleichen Materials mit einer Korngröße von  $36 \mu\text{m}$ . Aufgrund von Unterschieden in den Prüfverfahren dieser Experimentreihen ist von unterschiedlichen Verformungsraten auszugehen, welche  $k_1^*$  beeinflussen können. Auch Textur und chemische Reinheit können einen Einfluss auf den Hall-Petch-Koeffizienten haben, weshalb die Vergleichbarkeit der Experimentreihen eingeschränkt ist [303]. Der Vergleich verdeutlicht jedoch den Trend einer höheren Aufhärtung von rekristallisierten Materialien gegenüber stark umgeformten Materialien mit höherer Versetzungsichte – oder, mit anderen Worten, die Abhängigkeit von  $k_1$  und  $\sigma_0$  vom Umformgrad.

Die hier ermittelten Hall-Petch-Parameter dienen damit lediglich dem Vergleich der Verfestigungsmechanismen zwischen WP und WK im nachfolgenden Unterkapitel. Eine weitere Diskussion zur Hall-Petch-Relation erfolgt in Kapitel 4.3.2 zusammen mit den Ergebnissen der Zugversuche.

#### 4.3.1.3 Einfluss der K-Dotierung auf Mikrohärte

Die Hall-Petch-Koeffizienten  $k_1^*$  bzw.  $k_2^*$  sind zwischen WP und WK nahezu identisch (Abbildung 4.29). Folglich lassen sich keine Auswirkungen der K-Dotierung auf die Einflüsse durch HAB und LAB bei der Aufhärtung während des Walzvorgangs feststellen. Jedoch ist eine allgemein höhere Härte von WK im Vergleich zu WP bei gleicher Korngröße zu erkennen. Diese geringfügige Abweichung zwischen WP und WK beträgt bei Verwendung von  $d_{\text{ND}} 150 \text{ MPa}$  und bei Verwendung von  $d_{\text{ND/LAB}}$  noch  $90 \text{ MPa}$ . Somit scheint neben dem Korngrößeneffekt ein weiterer Beitrag zur Härte gegeben zu sein, der sich durch drei mögliche Ursachen erklären ließe: i) Ausscheidungshärtung durch Alumosilikate, die während des Sinterprozesses gebildet

wurden [183, 273]. In Anbetracht des geringen Gehalts von 18 ppm Al und 5 ppm Si (Tabelle 3.2, S. 59) dürfte der Beitrag zur Härte jedoch gering sein. ii) Mischkristallhärtung durch gelöste Zwischengitteratome wie Al und Si [273, 309]. Auch hier sollte aufgrund des geringen Gehalts an diesen Elementen der Härtungseffekt gering ausfallen. iii) Wechselwirkung von Versetzungen und Versetzungsnetzwerken mit K-Blasen innerhalb der Körner. Alle drei Effekte sollten additiv zusammenwirken und könnten damit zu einer höheren Härte durch eine höhere Spannung  $\sigma_0$  innerhalb der Kornvolumina von WK führen, im Vergleich zu WP bei gleicher Korngröße.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Entwicklung der Härte während der Verformung durch die Bildung von HAB, aber auch von LAB (insbesondere während des Kaltwalzens) beeinflusst wird. Die K-Dotierung selbst führt bei vergleichbarer Korngröße ebenfalls zu einer etwas höheren Härte.

### 4.3.2 Uniaxiale Zugversuche

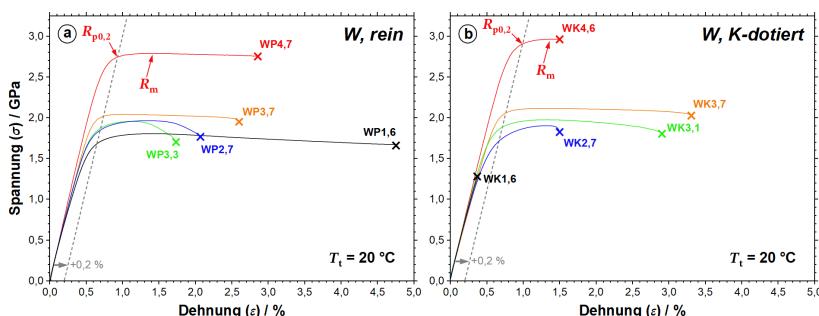
#### 4.3.2.1 Zugversuche entlang der Walzrichtung

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven ( $\sigma$ - $\varepsilon$ ) aus den Zugversuchen bei 20 °C sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Die Kurven zeigen die geringste Festigkeit für die dicksten W-Bleche, wobei WK1,6 sogar sprödes Verhalten vorweist (weshalb für WK1,6 kein Wert für die Dehngrenze bei 20 °C abgeleitet wird). Zugfestigkeit ( $R_m$ ) und Dehngrenze (Spannung bei 0,2 % der plastischen Dehnung,  $R_{p0,2}$ ) steigen bei beiden Werkstoffgruppen mit zunehmendem Umformgrad, mit der einzigen Ausnahme im Übergang zwischen WP2,7 zu WP3,3, wobei die Zugfestigkeit nicht zunimmt. Der höchste Anstieg der Zugfestigkeit ist bei den dünnsten kaltgewalzten Blechen im Vergleich zu den nächststärkeren Blechen mit einer Dicke von 130 µm zu beobachten: WP4,7 weist mit  $R_m$  von 2790 MPa einen Anstieg von +700 MPa im Vergleich zu WP3,7 auf und WK4,6 weist mit  $R_m$  von 2966 MPa einen Anstieg von +800 MPa im Vergleich zu WK3,7 auf.

Die  $\sigma$ - $\varepsilon$ -Kurven zeigen ein nahezu elastisch-idealplastisches Verhalten mit einem schmalen Verfestigungsbereich, in dem das plastische Verhalten zu dominieren beginnt, und einem langen, flachen Plateau, welches auf keine

signifikante Einschnürung der Proben während der Dehnung auf bis zu mehrere Prozent der Messlänge schließen lässt. Obwohl WK3,1 und WK3,7 eine etwas höhere Gesamtdehnung als ihre jeweiligen Äquivalente WP3,1 und WP3,7 aufweisen, zeigen die anderen Bleche von WK im Vergleich zu denen von WP eine geringere Gesamtdehnung. Insbesondere das kaltgewalzte WK4,6 hat eine deutlich geringere Gesamtdehnung als WP4,7. Wie bereits erwähnt, zeigt WK1,6 bei Raumtemperatur ein sprödes Verhalten, während WP1,6 mit 4,3 % eine hohe Gesamtdehnung aufweist. Es sei darauf hingewiesen, dass die Gesamtdehnung durch die Probenquerschnittsfläche beeinflusst wird und somit ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Blechdicken nicht sinnvoll ist.

Beide Materialsätze wurden weiterhin durch Zugversuche bei höheren Testtemperaturen ( $T_t$  von 300 °C, 400 °C, 600 °C und 800 °C) untersucht und daraus Werte für die Zugfestigkeit ( $R_m$ ) und Dehngrenze ( $R_{p0,2}$ ) abgeleitet (wie in Abbildung 4.30 skizziert), die in Abbildung 4.31 dargestellt werden.  $R_m$  nimmt mit steigender Prüftemperatur ab, beträgt jedoch bei 800 °C noch immer mehr als 840 MPa für die Bleche mit geringsten Umformgrad und mehr als 1200 MPa für die Bleche mit höchsten Umformgrad. Die Werte für  $R_{p0,2}$  liegen in einem ähnlichen Bereich (ca. 100–300 MPa niedriger als  $R_m$ ) und zeigen mit einer Abnahme der Festigkeit bei steigender  $T_t$  die gleichen Tendenzen wie  $R_m$ .

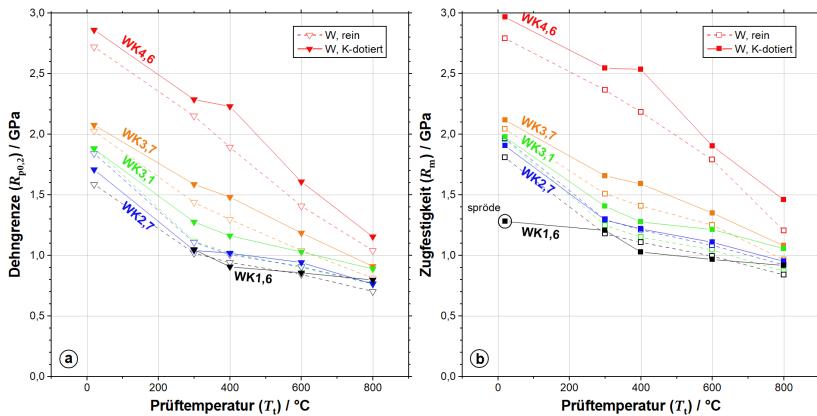


**Abbildung 4.30:** Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus Zugversuchen mit Zugrichtung entlang RD bei Raumtemperatur (20 °C) für die Bleche von (a) WP und (b) WK mit jeweils fünf unterschiedlichen Umformgraden.

Die beobachtete Abnahme von  $R_m$  und  $R_{p0,2}$  mit zunehmender Temperatur (Abbildung 4.31) ist durch das Auftreten von thermisch aktivierten Prozessen erwartet [310]. Hinsichtlich der Abhängigkeit von  $R_{p0,2}$  mit  $T_t$  stehen die Ergebnisse im Einklang mit einer vergleichbaren Zugversuchskampagne mit reinen W-Blechen durch BONK et al. [49, 50]. Dabei lies sich für die Streckgrenze von warmgewalzten W-Blechen ein athermischer Spannungsanteil und ein thermischer Spannungsanteil identifizieren. Letzterer sorgt mit einem asymptotischen Kurvenverlauf für eine starke Abnahme von  $R_{p0,2}$  zwischen Raumtemperatur und Kniestemperatur von ca. 500 °C [311], wobei der Anteil bereits ab ca. 300 °C vernachlässigbar klein wird. Für das in jener Studie untersuchte kaltgewalzte W-Blech ( $\varepsilon_{log}$  von 4,0) wurde jedoch eine nahezu lineare Abnahme von  $R_{p0,2}$  mit der Temperatur beobachtet [50]. In ähnlicher Weise zeigen auch in Abbildung 4.31a die warmgewalzten W-Bleche ( $\varepsilon_{log} \leq 3,3$ ) einen gekrümmten Kurvenverlauf, während  $R_{p0,2}$  für die kaltgewalzten W-Bleche ( $\varepsilon_{log} \geq 3,7$ ) annähernd linear mit der Temperatur abnimmt.

Über die Gründe für dieses anomale Verhalten der kaltgewalzten Bleche lässt sich nach heutigem Stand nur spekulieren [50]. Möglicherweise spielen hierbei dynamische Erholungseffekte eine Rolle: Der bereits genannte thermische Spannungsanteil resultiert aus der Gitterreibspannung gegenüber der Versetzungsbewegung über die Peierls-Barriere [312]. Da der Kurvenverlauf für  $R_{p0,2}$  zwischen allen Proben bei 20–300 °C etwa parallel verläuft, kann der thermische Anteil zwischen allen Blechen als konstant angesehen werden und für kaltgewalzte W-Bleche ist kein Mechanismenwechsel in Bezug auf die thermische Aktivierung von Schraubenversetzungen unterhalb der Kniestemperatur für plastische Verformung festzustellen, wie auch BONK [50] argumentiert. Das anomale Verhalten in der Abnahme von  $R_{p0,2}$  in diesen Blechen muss daher durch eine Änderung des athermischen Spannungsanteils bei Temperaturen oberhalb von 300 °C begründet sein. Dieser Spannungsanteil beruht auf Wechselwirkungen der Versetzungen mit HAB, LAB und anderen Versetzungen. Wie durch BONK [50] gezeigt, steigt der athermische Anteil mit steigendem Umformgrad bzw. kleiner werdenden Korngrößen. Infolgedessen kann eine Abnahme von HAB, LAB und Versetzungsdichte auch zu einer Abnahme von  $R_{p0,2}$  oberhalb einer gewissen

Temperatur führen und das beobachtete Verhalten erklären. Ebenso sollte demnach ein stärkerer Einfluss durch dynamische Erholung auf  $R_m$  gegeben sein, da im Vergleich zum Probenzustand bei  $R_{p0,2}$  Versetzungswechselwirkungen nicht gerade erst begonnen haben, sondern bereits weit fortgeschritten sind. Tatsächlich ist für die kaltgewalzten Bleche eine geringfügig stärkere Abnahme von  $R_m$  bei 400–800 °C zu beobachten (d.h. höhere Steigung des Kurvenabschnitts bei hohen Temperaturen im Vergleich zum jeweiligen Kurvenverlauf unterhalb von 400 °C). Die geringere Anfälligkeit der warmgewalzten Bleche für dynamische Erholung deutet darauf hin, dass Erholungsprozesse bereits während des Warmwalzens stattfanden.



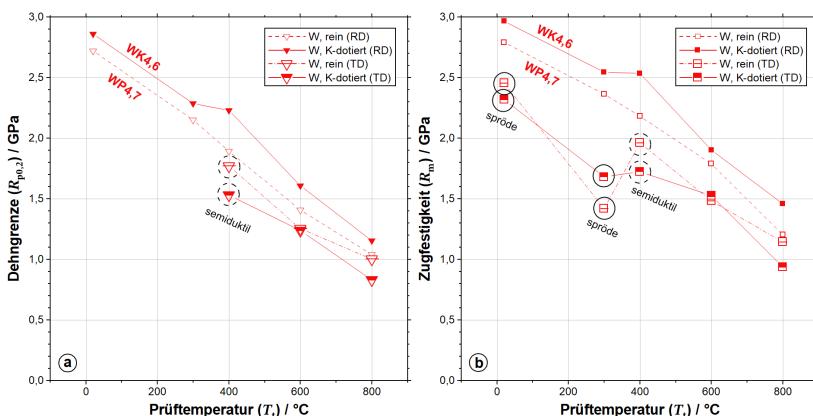
**Abbildung 4.31:** Ergebnisse der Zugversuche für die Bleche von WP und WK mit Zugrichtung entlang RD mit (a) Dehngrenze und (b) Zugfestigkeit. Das dickste K-dotierte Blech WK1,6 wies im Zugversuch bei Raumtemperatur (20 °C) ein sprödes Bruchverhalten auf (markiert durch schwarzen Kreis), weshalb die Zugfestigkeit nicht mit der der anderen Bleche vergleichbar ist und kein Wert für die Dehngrenze bei dieser Temperatur abgeleitet werden kann.

Zusätzliche Effekte durch statische Erholung dürften dabei allerdings ebenso eine Rolle spielen. Wie nachfolgend in Kapitel 4.4 gezeigt, beginnt insbesondere die Mikrostruktur der dünnsten W-Bleche in einem Temperaturbereich oberhalb von 600 °C (bei Wärmebehandlungsdauer von 1 h) instabil

zu werden (Abbildung 4.39). Es sollte daher berücksichtigt werden, dass die Zugproben vor dem eigentlichen Zugversuch etwa 45 Minuten lang auf der Prüftemperatur gehalten werden, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu gewährleisten. Bei  $T_t$  von 800 °C sollten die mechanischen Eigenschaften der W-Bleche mit besonders hohem Umformgrad aufgrund der erweiterten Erholung bereits messbar degradieren. Dies dürfte die besonders starke Abnahme von  $R_m$  für WP4,7 bei 800 °C im Vergleich zu den warmgewalzten Blechen begründen.

### 4.3.2.2 Zugversuche entlang der Transversalrichtung

Ergänzend zu den Zugversuchen entlang RD wurden mit den dünnsten Blechen WP4,7 und WK4,6 Zugversuche entlang TD durchgeführt, wie zuvor bei  $T_t$  von 20–800 °C. Die daraus ermittelten Werte für Dehngrenze und Zugfestigkeit sind in Abbildung 4.32 in Abhängigkeit zu  $T_t$  und im Vergleich mit den Zugversuchen entlang RD aufgeführt.



**Abbildung 4.32:** Ergebnisse der Zugversuche für WP4,7 und WK4,6 mit Zugrichtung sowohl entlang RD als auch TD mit (a) Dehngrenze und (b) Zugfestigkeit. Beide Bleche zeigten bei  $T_t$  von 20 °C und 300 °C ein sprödes Bruchverhalten auf (markiert durch schwarzen Kreis), weshalb die Zugfestigkeit nicht mit der der anderen Bleche vergleichbar ist und kein Wert für die Dehngrenze bei dieser Temperatur abgeleitet werden kann.

Die Zugversuche bei 20 °C und 300 °C offenbaren ein sprödes Bruchverhalten, sowohl für WP als auch WK. Erst bei 400 °C stellt sich jeweils ein semiduktiles<sup>5</sup> Verhalten ein. Bei 600 °C zeigen alle Proben ein duktiles Verhalten. Im Vergleich liegen  $R_{p0,2}$  und  $R_m$  bei  $T_t \geq 400$  °C für WP noch bei ca. 90 % des jeweiligen Wertes für den Zugversuch entlang RD, für WK noch bei ca. 70 %. Diese Verhältnisse verdeutlichen die anisotropen mechanischen Eigenschaften, die sich bekanntermaßen durch ein anisotropes W-Gefüge ergeben [211, 212].

Bei der Auslegung von Bauteilkomponenten aus gewalzten W-Werkstoffen muss diese Anisotropie berücksichtigt werden und die Richtung der voraussichtlich größten mechanischen Last entlang RD festgelegt werden. Abhilfe würde hier die Fertigung von Laminaten bieten. Dabei besteht die Möglichkeit einer kreuzweisen Schichtung, bei der die einzelnen Blechlagen abwechselnd mit RD und TD entlang einer Richtung orientiert werden. Das resultierende Laminat könnte damit das anisotrope mechanische Verhalten zumindest entlang der Blechebene kompensieren.

Aufgrund fehlender Daten zur Korngröße entlang TD, lassen sich die Ergebnisse nicht auf eine Hall-Petch-Beziehung hin prüfen, wie dies für die Ergebnisse aus den Zugversuchen entlang RD in den nachfolgenden Unterkapiteln dargestellt wird. Für eine konkrete Bewertung des Einflusses der K-Dotierung wäre dies jedoch nötig. In der anschließenden Diskussion werden die Ergebnisse für die Zugrichtung entlang TD daher nicht weiter berücksichtigt.

#### 4.3.2.3 Vergleich von Gesamtdehnung und Festigkeit zu Literaturdaten

Nahezu alle hier untersuchten Bleche zeigten im Zugversuch bei 20 °C mit Zugrichtung entlang RD ein duktiles Verhalten, mit Ausnahme des spröden Verhaltens für WK1,6. Ein elastisch-idealplastisches Verhalten in den

---

<sup>5</sup> Ähnlich zur Kategorisierung bei den Untersuchungen der Bruchzähigkeit bezeichnet *semiduktil* hier das Vorhandensein eines deutlich duktilen Verformungsbereiches in der  $\sigma$ - $\varepsilon$ -Kurve mit einer Verformung von > 0,2 % und einem Bruch vor Erreichen eines Scheitelpunktes. Angegebene Werte von  $R_m$  sind dabei tendenziell unterschätzt.

$\sigma$ - $\varepsilon$ -Kurven (Abbildung 4.30) ist besonders gut für die kaltgewalzten Bleche WP3,7, WP4,7 und WK3,7 zu erkennen. Ein solches Phänomen des nahezu elastisch-idealplastischen Verhaltens wurde von WEI & KECSKES [43] und BONK et al. [49, 50] für kaltgewalzte W-Bleche festgestellt.

Ungewöhnlich ist die hohe Gesamtdehnung von WP1,6 mit 4,3 % (Abbildung 4.30a), die bei Zugversuchen über 300 °C auf mehr als 6 % ansteigt (hier nicht dargestellt). In der analogen Studie durch BONK et al. [49, 50] ist für das darin untersuchte dickste W-Blech mit ähnlichem Umformgrad wie WP1,6 der Betrag der Gesamtdehnung bei Raumtemperatur wesentlich geringer (etwa 1,5 %). Ab einer Versuchstemperatur von 200 °C zeigte dieses dickste W-Blech jedoch auch die höchste Gesamtdehnung aller untersuchten Bleche mit mehr als 5 % [49, 50]. Wie bereits im Kapitel 3.7.2 zur Methodik erwähnt, können abnehmende Verhältnisse von  $L_0/A_0^{1/2}$  zu einer steigenden Gesamtdehnung führen, was den Grund für die hohe Dehnung von WP1,6 mit dem niedrigsten Verhältnis von  $L_0/A_0^{1/2}$  darstellt (Tabelle 3.1, S. 57). Andererseits ist das K-dotierte Gegenstück WK1,6 das einzige der zehn Bleche, das bei Raumtemperatur ein sprödes Bruchverhalten zeigt. Obwohl Zugversuche und Bruchzähigkeitsprüfungen nur begrenzt vergleichbar sind, entspricht das hier beobachtete spröde Verhalten in den Zugversuchen den nachfolgend dargestellten Ergebnissen der Bruchzähigkeitsprüfungen (Kapitel 4.3.3), bei denen WK1,6 mit ca. 250 °C die höchste BDTT aller untersuchten Bleche aufweist. Dies könnte vermutlich auf die große Anzahl von Orientierungsbändern mit einer Dicke von einigen zehn Mikrometern zurückzuführen sein. Da die Proben nicht poliert wurden, könnte ein weiterer Einfluss durch Rauigkeiten auf der belassenen Walzoberfläche gegeben sein, wodurch Rissinduktion leichter stattfinden und ein spröderes Verhalten resultieren kann [313]. Allerdings sollten die Auswirkungen dieses Effektes bei allen hier untersuchten Proben vergleichbar sein.

Der Anstieg von  $R_m$  und  $R_{p0,2}$  mit zunehmendem Umformgrad ist leicht durch die damit abnehmende Korngröße zu begründen. Die sehr hohe Zugfestigkeit der am stärksten kaltgewalzten Bleche ( $d_{ND}$  von jeweils ca. 0,17  $\mu\text{m}$ ) mit etwa 2790 MPa für WP4,7 und 2970 MPa für WK4,6 ist jedoch außergewöhnlich und nach bestem Wissen sind dies die bisher höchsten Werte, die für gewalzte W-Bleche berichtet wurden. Dies gilt auch für  $R_{p0,2}$ .

mit Werten von 2720 MPa bzw. 2860 MPa. Zum Vergleich: Die Werte dieser Bleche übertreffen beispielsweise das technisch reine W-Blech mit 100  $\mu\text{m}$  Dicke (und geringerem  $\varepsilon_{\log}$  von 4,0) aus der Studie durch BONK et al. [49, 50], in der für  $R_m$  rund 2300 MPa und für  $R_{p0,2}$  ca. 2200 MPa gemessen wurden (mit  $d_{\text{ND}}$  von 0,24  $\mu\text{m}$ ). Es sei hierbei jedoch nochmals auf die im vorigen Unterkapitel demonstrierte Anisotropie der mechanischen Eigenschaften durch das Walzgefüge hingewiesen, die zu schlechteren Ergebnissen bei Zugversuchen mit anderen Belastungsrichtungen als RD führt.

Zum weiteren Vergleich finden sich in der Literatur zahlreiche Ergebnisse von Zugversuchen an W-Drähten. Die Einstellung eines hohen Umformgrades ist für Drähte naturgemäß einfacher als bei gewalzten Blechen. Bei gleicher logarithmischer Umformung entwickeln die Körner beim Walzen von Blechen eine wesentlich geringere Größe entlang TD als beim Ziehen von Drähten entlang der radialem Richtung. Umgekehrt formuliert: Die gleichen Korngrößen werden beim Drahtziehen nach größeren logarithmischen Umformgraden erreicht als beim Walzen.  $\varepsilon_{\log}$  von mehr als 8 sind für Drähte üblich, und so finden sich in Berichten teils extreme Werte für  $R_m$ , wie beispielsweise ca. 5200 MPa für Drähte mit einer radialem Korngröße von 100 nm [27]. Andere Studien an kommerziell erhältlichen W-Drähten nennen jedoch deutlich niedrigere Werte für  $R_m$ . Zum Beispiel 2914–2940 MPa für gezogenen Draht aus technisch reinem W (Drahtdurchmesser von 150  $\mu\text{m}$ ) mit einer radialem Korngröße von 0,1–1,0  $\mu\text{m}$  [314], oder 2721 MPa für gezogenen Draht aus K-dotiertem W (Drahtdurchmesser von 150  $\mu\text{m}$ , Korngröße nicht erwähnt) [315], beide hergestellt durch OSRAM GmbH, Schwabmünchen. Diese niedrigeren Werte für  $R_m$  von handelsüblichen Drähten im Vergleich zu den ebenso berichteten 5200 MPa können auf einen geringeren Umformgrad, aber auch auf eine mögliche Wärmebehandlung zum Spannungsabbau zurückzuführen sein. Während der Vergleich zwischen Drähten und Blechen aufgrund der sehr unterschiedlichen Kornform schwierig ist, ist es aus technologischer Sicht recht interessant, dass gewalzte W-Bleche eine ähnliche Zugfestigkeit wie handelsübliche W-Drähte erreichen können.

Um die Diskussion auf gewalzte W-Bleche zurückzuführen, sei hier eine weitere Studie durch SASAKI et al. [316] genannt, in der die Zugfestigkeit von

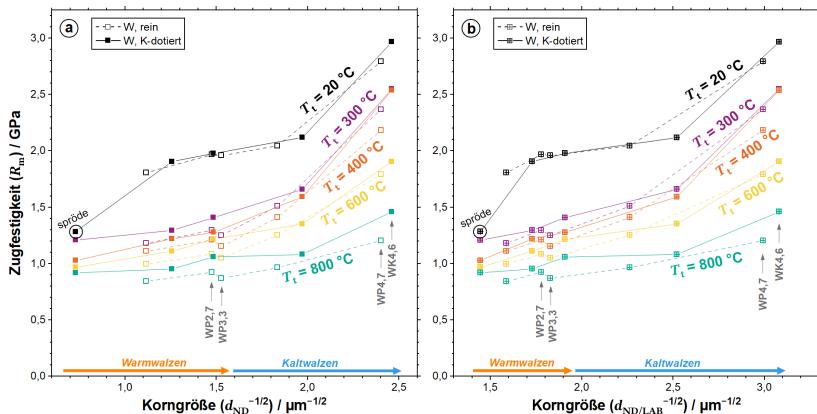
technisch reinen und K-dotierten W-Platten (30 ppm K) verglichen wurde, die bei A.L.M.T. durch Heißwalzen mit 80 % Dickenreduktion und anschließender Wärmebehandlung (900 °C für 20 min) hergestellt wurden. Mit einer ähnlichen Dehnrate wie in der hier vorliegenden Arbeit ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) wies die K-dotierte Platte bei Raumtemperatur für  $R_{p0,2}$  etwa 1400 MPa auf. Die reine W-Platte zeigte ein sprödes Verhalten bei Raumtemperatur, aber ein duktiles Verhalten bei  $\geq 200$  °C, mit  $R_{p0,2}$  von etwa 750 MPa bei 200 °C und sogar über 800 MPa für die K-dotierte Platte bei 200 °C. Dieser Unterschied in der Duktilität zwischen den beiden Werkstoffen scheint jedoch nicht direkt mit der Wirkung der K-Dotierung zusammenzuhängen, sondern mit der Korngröße, da die reine W-Platte eine grobkörnigere Mikrostruktur aufwies als das K-dotierte Blech. Die Autoren vermuten, dass eine ausgeprägtere Kornfeinung während des Walzens durch die K-Dotierung hervorgerufen wird [316]. Die Daten aus der hier vorliegenden Arbeit zeigen jedoch, dass die Korngröße der Bleche von WK beim Kaltwalzen nicht stärker abnimmt als die Korngröße der Bleche von WP, sondern nur beim Warmwalzen (z.B. Abbildung 4.10, S. 119). Letzteres deutet darauf hin, dass K-Blasen im W-Blech die Kornfeinung beim Walzen nicht direkt fördern, sondern Restaurationsvorgänge beim Wiedererwärmen der W-Bleche zwischen den Warmwalzstichen hemmen.

#### 4.3.2.4 Relation von Korngröße zur Fließspannung

Um zu untersuchen, ob der Anstieg von  $R_m$  und  $R_{p0,2}$  mit zunehmendem Umformgrad auf die abnehmende Korngröße zurückzuführen ist (gemäß einer Hall-Petch-Beziehung), werden im Folgenden beide Größen bei jeweiliger Testtemperatur auf die Relation zu  $d_{ND}^{-1/2}$  und  $d_{ND/LAB}^{-1/2}$  hin überprüft.

In Abbildung 4.33 ist  $R_m$  für alle untersuchten Bleche bei  $T_t$  zwischen Raumtemperatur und 800 °C aufgetragen. Mit Ausnahme der Bleche mit höchstem Umformgrad (und der bei Raumtemperatur spröden Probe WK1,6), kann für alle  $T_t$  ein nahezu linearer Anstieg von  $R_m$  mit  $d_{ND}^{-1/2}$  beobachtet werden. Eine Abweichung von diesem ansteigenden Trend von  $R_m$  ist allerdings zwischen WP2,7 und WP3,3 zu finden. Wie in Kapitel 4.1.4.2 und 4.3.1.1 diskutiert, ist trotz ihres unterschiedlichen Umformgrades zwischen diesen

beiden Blechen von WP kein signifikanter Unterschied in Korngröße (Abbildung 4.10) und Mikrohärte (Abbildung 4.28) erkennbar, was möglicherweise durch zeitliche Variationen im Warmwalzprozess und daraus resultierenden Restaurationsprozessen verursacht wurde. Folglich sind zwischen beiden Blechen auch keine nennenswerten Unterschiede in  $R_m$  zu erwarten.



**Abbildung 4.33:** Zugfestigkeit in Relation zur Korngröße nach Hall-Petch für WP und WK im Walzzustand bei unterschiedlichen Testtemperaturen ( $T_t$ ) von 20–800 °C. (a) Lediglich HAB werden als Korngrenzen in  $d_{ND}$  berücksichtigt. (b) Als alternativer Ansatz werden neben HAB auch LAB in  $d_{ND/LAB}$  berücksichtigt.

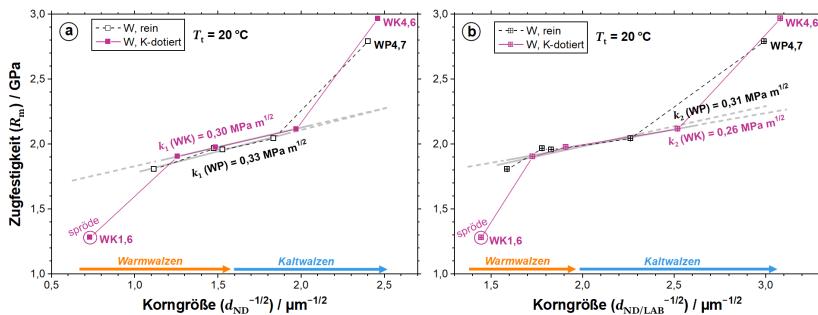
Eine Abweichung der dünnsten Bleche WP4,7 und WK4,6 vom annähernd linearen Trend ist durch einen starken Anstieg ihrer Zugfestigkeit in Abbildung 4.33 zu erkennen. Nochmals deutlicher wird dies in Abbildung 4.34, wobei lediglich die Datenpunkte mit  $T_t$  von 20 °C dargestellt werden und jeweils für WP und WK eine Regressionsgerade zur Ermittlung der Hall-Petch-Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  angepasst wurde (unter Ausschluss von WP4,7 und WK4,6 sowie der spröden Probe WK1,6). In der Abhängigkeit von  $H_V$  zu  $d_{ND}$ , wurde ebenfalls eine signifikante Abweichung von der Hall-Petch-Beziehung beobachtet (Abbildung 4.29a), allerdings für alle vier kaltgewalzten Bleche (ergo zusätzlich für WP3,7 und WK3,7). Mit dem alternativen Ansatz

unter Verwendung von  $d_{\text{ND/LAB}}$  sind es jedoch sowohl für  $H_V$  (Abbildung 4.29b) als auch  $R_m$  (Abbildung 4.34b) lediglich WP4,7 und WK4,6, die durch wesentlich höhere Werte von der linearen Abhängigkeit abweichen. Mit zunehmender Prüftemperatur wird die Abweichung dieser beiden Bleche von der Hall-Petch-Relation geringer (Abbildung 4.33), was möglicherweise durch die bereits erwähnte statische und dynamische Erholung bedingt ist.

Ähnliche Kurvenverläufe mit hoher Abweichung von WP4,7 und WK4,6 sind ebenso in der Relation von  $R_{p0,2}$  mit der Korngröße zu erkennen (Abbildung 4.35). Auf eine Bestimmung von Hall-Petch-Koeffizienten auf Basis von  $R_{p0,2}$  wurde an dieser Stelle verzichtet. Da Hall-Petch-Koeffizienten von der Verformung abhängig sind, wären diese nicht direkt mit  $k_1$  und  $k_2$  auf Basis von  $R_m$  vergleichbar. Bei Verwendung von  $R_m$  bezieht sich  $\sigma_F$  in Gleichung (4.2) auf konstante Verformung, bei Verwendung von  $R_{p0,2}$  jedoch nicht [302].

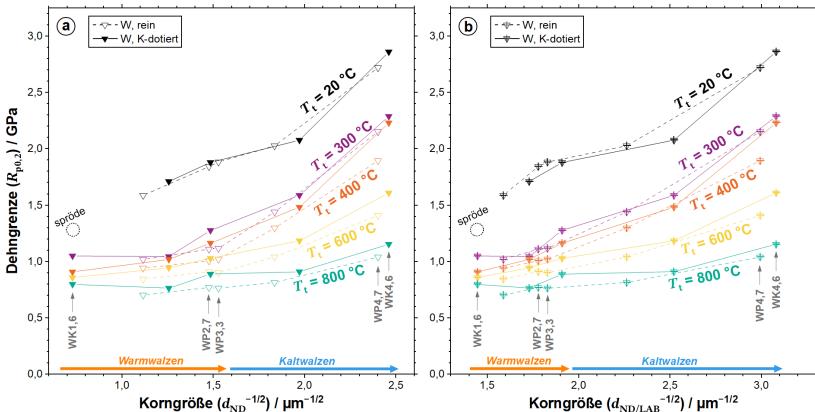
Die auf Basis von  $R_m$  bestimmten Hall-Petch-Koeffizienten sind für WK geringfügig niedriger als für WP, sowohl  $k_1$  als auch  $k_2$  (Abbildung 4.34). Damit liegt  $\sigma_0$  für WK höher als für WP. Dieses Ergebnis ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da bei Messwiederholungen einiger Zugversuche bei gleichen Messparametern Unterschiede in  $R_m$  (und  $R_{p0,2}$ ) von teilweise ca. 50 MPa auftraten. Solche Schwankungen von etwa 2,5 % liegen im Bereich der Messabweichung bei Zugversuchen.

Doch weshalb besitzen beide Bleche mit höchstem Umformgrad eine deutlich höhere Zugfestigkeit, Dehngrenze und Härte als durch die Hall-Petch-Beziehung erwartet? In Bezug auf die Abweichung der Härte wurde bereits in Kapitel 3.7.1 diskutiert, dass die Probengröße für die Konformität mit DIN EN ISO 6507-1 [242] und ASTM E92 [243] zu klein ist und dass dies scheinbar geringere Werte für die Mikrohärte Materialverhalten verursachen könnte, als es von der Hall-Petch-Beziehung erwartet wird. Da jedoch ein Anstieg der Härtewerte (statt einer Abnahme) zu beobachten ist, kann ein Artefakt aufgrund der geringen Probengröße als Grund für eine solche Härteanomalie ausgeschlossen werden. Die ähnlich erhöhten Werten von  $R_m$  und  $R_{p0,2}$  in der Hall-Petch-Relation geben ebenso einen Hinweis darauf, dass der Trend zu höherer Mikrohärte eine Materialeigenschaft und kein Artefakt ist.



**Abbildung 4.34:** Zugfestigkeit in Relation zur Korngröße nach Hall-Petch für WP und WK im Walzzustand bei einer Testtemperatur ( $T_t$ ) von 20 °C. (a) Lediglich HAB werden als Korngrenzen in  $d_{ND}$  berücksichtigt. Die Regressionsgeraden zur Berechnung der Hall-Petch-Koeffizienten  $k_1$  werden lediglich an den annähernd linear abhängigen Bereich angepasst (graue Linien) und für WP4,7, WK4,6 und WP1,6 extrapoliert (gestrichelte graue Linien). (b) Als alternativer Ansatz werden neben HAB auch LAB in  $d_{ND/LAB}$  berücksichtigt. Die Berechnung der Hall-Petch-Koeffizienten  $k_2$  (siehe graue Regressionsgeraden) erfolgt wie in (a).

Fehler bei der Bestimmung von  $d_{ND}$  bzw.  $d_{ND/LAB}$  müssen ebenfalls als mögliche Ursache für die Abweichung berücksichtigt werden. Relativ kleine Änderungen von  $d_{ND}$  bzw.  $d_{ND/LAB}$  können aufgrund der reziproken Beziehung einen großen Einfluss haben, insbesondere bei kleinen Korngrößen. Wie bereits in Kapitel 3.4.3.5 erörtert, liegt die für die EBSD-Messungen gewählte Schrittweite von 40 nm in einem Grenzbereich, um die kleine Korngröße der Bleche mit dem höchsten Verformungsgrad ausreichend aufzulösen. Wie in Tabelle 3.5 (S. 81) dargestellt, wurde die Korngrößenbestimmung für WK4,6 mit kleineren Schrittweiten wiederholt. Werden die dabei ermittelten kleinsten Werte für die Hall-Petch-Beziehung angenommen ( $d_{ND}$  mit 0,115 µm bzw.  $d_{ND/LAB}$  mit 0,082 µm), so ist dennoch keine lineare Abhängigkeit zu erreichen. Für eine solche lineare Korrelation wären weitaus kleinere Korngrößen nötig (für  $d_{ND/LAB}$  0,030 µm mit  $R_m$ , 0,053 µm mit  $R_{p0,2}$  sowie 0,072 µm mit  $H_V$ ), als es die möglichen Fehler durch die verwendete Schrittweite annehmen ließen. Daher sind Fehler bei der Messung von  $d_{ND}$  bzw.  $d_{ND/LAB}$  als alleinige Ursache für das anomale Verhalten in der Hall-Petch-Beziehung auszuschließen.



**Abbildung 4.35:** Dehngrenze in Relation zur Korngröße nach Hall-Petch für WP und WK im Walzzustand bei unterschiedlichen Testtemperaturen ( $T_t$ ) von 20–800 °C. (a) Lediglich HAB werden als Korngrenzen in  $d_{ND}$  berücksichtigt. (b) Als alternativer Ansatz werden neben HAB auch LAB in  $d_{ND/LAB}$  berücksichtigt.

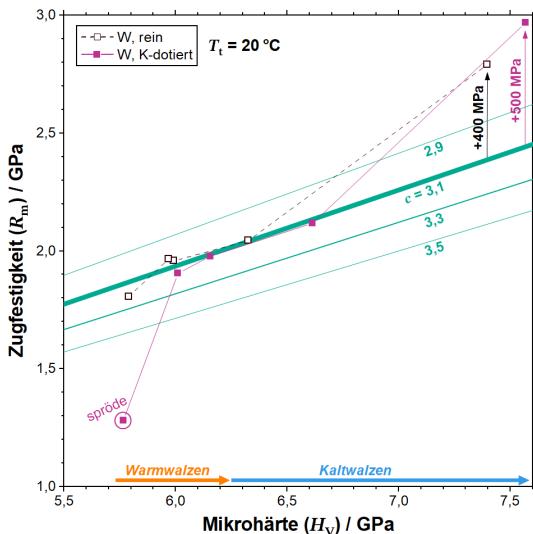
#### 4.3.2.5 Proportionalität zwischen Härte und Zugfestigkeit

Um dieses anomale Verhalten der dünnsten W-Bleche weiter zu untersuchen, wird im Folgenden eine Korrelation zwischen Härte und Fließspannung geprüft. Ein Zusammenhang zwischen Elastizitätsgrenze und  $H_V$  wurde bereits durch TABOR [317–319] nachgewiesen: Stahl- und Kupferproben wurden um verschiedene Beträge verformt und anschließend Vickers-Härtemessungen durchgeführt. Eine repräsentative Elastizitätsgrenze wurde bei einer Verformung von etwa 8 % ermittelt, wobei eine ausreichend gute Proportionalität zwischen  $H_V$  und der Elastizitätsgrenze mit einem Faktor von etwa 2,9 bis 3,0 festgestellt wurde. Da die W-Bleche in der vorliegenden Arbeit eine geringe Kaltverfestigung aufweisen und  $R_m$  bereits bei ca. 1 % der Verformung erreicht wird (Abbildung 4.30), sollte auch  $R_m$  mithilfe eines ähnlichen Proportionalitätsfaktors (c) annähernd mit  $H_V$  korrelieren:

$$H_V = c \cdot R_m \quad (4.5)$$

Diese Korrelation sollte jedoch eher als Faustregel betrachtet werden. Wird Gleichung (4.5) auf die ermittelten Ergebnisse von  $H_V$  und  $R_m$  angewendet,

so wird unter Ausschluss von WP4,7, WK4,6 und der spröden Probe WK1,6 mit sehr guter Näherung ( $R^2 > 0,999$ ) ein Proportionalitätsfaktor von 3,1 gefunden (Abbildung 4.36), der nahe dem Wert von TABOR [317–319] liegt.



**Abbildung 4.36:** Zugfestigkeit gegenüber Mikrohärte nach Vickers für WP und WK. Eine angepasste Regressionsgerade nach Gleichung (4.5) zeigt eine gute Näherung mit einem Proportionalitätsfaktor ( $c$ ) von 3,1 zwischen  $R_m$  und  $H_v$ .

Bei einem Vergleich dieses Proportionalitätsfaktors mit anderen Studien ist Vorsicht geboten, da es sich in der vorliegenden Arbeit um gewalzte Bleche mit stark anisotroper Kornform handelt. Dieser Aspekt kann in Verbindung mit den unterschiedlichen Spannungsfeldern eines Härteeindrucks und eines Zugversuchs sowie den in diesem Fall unterschiedlichen Belastungsrichtungen (respektive entlang TD und entlang RD) zu einer Änderung des Proportionalitätsfaktors führen. Dennoch liegt der ermittelte Faktor  $c$  mit 3,1 sehr nahe an den Literaturdaten, und da W kein starkes Verfestigungsverhalten zeigt (siehe auch  $\sigma$ - $\epsilon$ -Kurven in Abbildung 4.30), sind niedrige Werte im Bereich von ca. 3 erwartungsgemäß. Im Vergleich dazu weisen z.B. einige

Werkstoffe mit hoher Kaltverfestigung Proportionalitätsfaktoren von mehr als 4 auf [320].

Ähnlich zu den Hall-Petch-Relationen stellen auch bei der Korrelation von  $H_V$  und  $R_m$  die Bleche WP4,7 und WK4,6 einen Sonderfall dar. Beide Bleche zeigen eine hohe Abweichung von der Proportionalität mit einem größeren Anstieg von  $R_m$  (+400 MPa bzw. +500 MPa) gegenüber  $H_V$  als durch Gleichung (4.5) erwartet, d.h. die Werte für  $H_V$  unterschätzen die Ergebnisse von  $R_m$ . Wie zuvor dargelegt, kann die unzureichende Probendicke nach DIN EN ISO 6507-1 [242] und ASTM E92 [243] der dünnsten Bleche zu einer niedrigeren gemessenen Härte führen. Zwar bietet dies keine Erklärung für die zu hohe Härte in der Hall-Petch-Korrelation (Abbildung 4.29), die zu niedrige Härte für die Korrelation zwischen  $H_V$  und  $R_m$  könnte jedoch tatsächlich durch die unzureichende Probendicke bedingt sein. Die reale Härte könnte damit sogar noch höher liegen als die gemessenen Werte von bis zu 771 HV0,1 (7,6 GPa), was zu noch größeren Abweichungen von der Hall-Petch-Beziehung mit  $H_V$  führen würde (Abbildung 4.29).

Aus diesen Beobachtungen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Erstens zeigt die Korrelation von  $R_m$  und  $H_V$  (Abbildung 4.36), dass die Walzschritte bis zum zweithöchsten Umformgrad zu einem vergleichbaren Anstieg von Zugfestigkeit und Härte führen, da die Beziehung zwischen beiden linear ist und der Proportionalitätsfaktor von 3,1 mit den Ergebnissen in der Literatur vergleichbar ist. Zweitens wurde u.a. der Einfluss von Fehlern bei der Korngrößenbestimmung als ein möglicher Grund für die Abweichung der Bleche mit dem höchsten Umformgrad diskutiert. Ein anomales Verhalten dieser Bleche zeigt sich jedoch nicht nur in den Hall-Petch-Beziehungen (Abbildung 4.29 und Abbildung 4.34), sondern auch in der Korrelation zwischen  $R_m$  und  $H_V$  (Abbildung 4.36), worin die Korngröße nicht miteinbezogen ist. Dies beweist, dass der verstärkte Anstieg von  $R_m$  und  $H_V$  mit dem Umformgrad nicht auf ein Auflösungsproblem bei der Bestimmung des Grenzabstandes zurückzuführen ist, sondern eine reale Eigenschaft des Materials darstellt.

Über die Gründe für das anomale Verhalten von WP4,7 und WK4,6 kann bisher nur spekuliert werden. Ein zusätzlicher Beitrag zu einem Anstieg von

Zugfestigkeit und Härte könnte beispielsweise durch eine erhöhte Versetzungsichte in den Blechen gegeben sein. Eine zunehmende Menge an Waldversetzungen schränkt die Bewegung anderer Versetzungen ein und führt zu einer Verfestigung [304, 305]. Daher könnten sich Messungen der Versetzungsichte als nützlich erweisen, die jedoch schwer verlässlich zu quantifizieren ist. Einen ersten qualitativen Hinweis auf eine außergewöhnlich hohe Versetzungsichte geben die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.11 (S. 123).

#### 4.3.2.6 Einfluss der K-Dotierung auf Festigkeit

Im Vergleich zu WP mit jeweils äquivalentem Umformgrad zeigen nahezu alle untersuchten Proben von WK etwas höhere Werte für  $R_m$  und  $R_{p0,2}$  (Abbildung 4.31). Wird statt in Abhängigkeit vom Umformgrad unter Abhängigkeit von der Korngröße miteinander verglichen, so ist kaum ein Unterschied in  $R_m$  und  $R_{p0,2}$  vorhanden (Abbildung 4.34 und Abbildung 4.35), aber erkennbar für  $R_m$  bei Zugversuchen mit  $T_t$  über 300 °C (Abbildung 4.33). Dies könnte auf einen leichten Verfestigungseffekt durch Ausscheidungshärtung, Mischkristallhärtung und Wechselwirkung von Versetzungen mit K-Blasen zurückzuführen sein, wie bereits in Bezug auf die Ergebnisse zur Mikrohärte diskutiert (Kapitel 4.3.1.3).

### 4.3.3 Analyse der Risszähigkeit

#### 4.3.3.1 Risszähigkeit und BDTT

Die ermittelten Werte für die scheinbare Risszähigkeit ( $K_Q$ ) der Bleche von WP und WK sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Mit zunehmendem Umformgrad ist ein Anstieg der gemessenen  $K_Q$  bei duktilem und semiduktilem Bruchverhalten zu erkennen. Der höchste Wert von  $K_Q$  aller Proben von WP wird für das dünnste W-Blech WP4,7 mit bis zu ca. 140 MPa m<sup>1/2</sup> gemessen, verglichen mit dem nächstdickeren Blech WP3,7 mit bis zu ca. 60 MPa m<sup>1/2</sup>. Die Werte von  $K_Q$  für die Bleche von WK liegen in einem ähnlichen Bereich wie die von WP für den jeweils äquivalenten Umformgrad.

Obwohl die statistische Aussagekraft der Daten nicht so umfassend ist, wie in einer vorangegangenen Messkampagne durch BONNEKOH et al. [17, 52] an

ähnlich gewalzten W-Blechen, liefern die hier gezeigten Daten eine Näherung der BDTT für die untersuchten W-Bleche. Der mögliche Bereich der BDTT wird dabei für jedes W-Blech eingegrenzt, indem die untere Grenze durch den spröden Datenpunkt mit der höchsten Temperatur und die obere Grenze durch den semiduktilen Datenpunkt bei nächsthöherer Temperatur definiert wird (oder durch den duktilen Datenpunkt, wenn kein semiduktiler Datenpunkt vorhanden ist). Der sich daraus ergebende Temperaturbereich für die geschätzte BDTT ( $T_{BDT}$ ) des jeweiligen Bleches wird in Abbildung 4.37 durch die Breite der Balken repräsentiert.

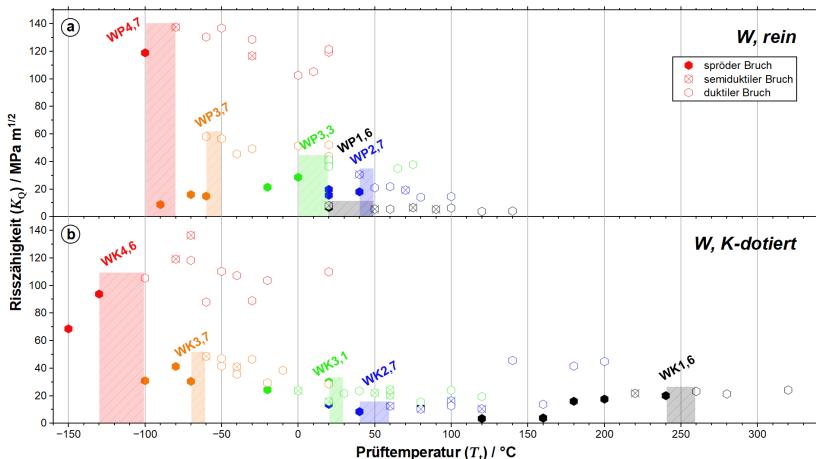
Während WP1,6 eine niedrige  $T_{BDT}$  zwischen  $+20$  °C und  $+50$  °C aufweist, variiert die so definierte  $T_{BDT}$  für WP2,7 und WP3,3 nur unwesentlich zwischen  $0$  °C und  $+50$  °C. Die kaltgewalzten Bleche zeigen jedoch einen starken Abfall der  $T_{BDT}$  auf ein Niveau unterhalb der Raumtemperatur mit  $-50$  °C bis  $-60$  °C für WP3,7 und  $-80$  °C bis  $-100$  °C für WP4,7.

Die K-dotierten Bleche zeigen einen ähnlichen Trend, allerdings weist WK1,6 eine wesentlich höhere  $T_{BDT}$  zwischen  $240$  °C und  $260$  °C auf als sein Äquivalent WP1,6. Die  $T_{BDT}$  von WK2,7 und WK3,1 ist vergleichbar mit der ihrer Äquivalente von WP. Die kaltgewalzten Bleche WK3,7 und WK4,6 weisen mit  $-70$  °C bis  $-80$  °C bzw.  $-100$  °C bis  $-130$  °C sogar eine etwas niedrigere  $T_{BDT}$  auf als WP3,7 und WP4,7.

Die deutlich verringerten Werte der  $T_{BDT}$  mit weniger als  $-80$  °C (193 K) bzw.  $-100$  °C (173 K) für die dünnsten Bleche WP4,7 und WK4,6 sind außergewöhnlich für einen Wolframwerkstoff und übertreffen damit sogar die BDTT von kaltgewalzten reinen W-Blechen mit  $\varepsilon_{log}$  von 4,1 aus der Studie durch BONNEKOH et al. [17, 52] mit  $-65$  °C (208 K) bei gleicher Dehnrate. Beim Vergleich der hier gezeigten Werte mit der BDTT anderer Studien, bei denen während der Probenpräparation Ermüdungsrisse erzeugt wurden, ist jedoch Vorsicht geboten: Aufgrund der hier durch EDM erzeugten Kerbe könnten die Ergebnisse für  $T_{BDT}$  unterschätzt werden (siehe Kapitel 3.7.3).

Beim direkten Vergleich der  $T_{BDT}$  für die Bleche von WK mit der  $T_{BDT}$  für die äquivalenten Bleche von WP scheinen die kaltgewalzten Bleche aus K-dotiertem W (WK3,7 und WK4,6) im Trend etwas niedrigere Werte zu besitzen. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Materialsätzen

zeigt sich jedoch bei der  $T_{BDT}$  der dicksten Bleche WP1,6 und WK1,6 und mit etwa  $+250 \pm 10$  °C bzw.  $+35 \pm 15$  °C, also eine erhebliche Diskrepanz von mehr als 200 K. Als Grund lässt sich die signifikant unterschiedliche Mikrostruktur zwischen den beiden Blechen vermuten, welche in Form der Orientierungsbänder in WK1,6 auftreten, die eingehend in Kapitel 4.1 beschrieben wurden (Abbildung 4.3, S. 104). Der mögliche Einfluss dieser Orientierungsbänder wird im Folgenden diskutiert.

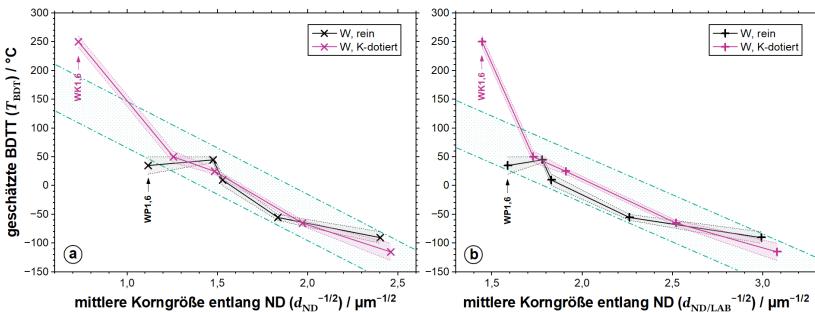


**Abbildung 4.37:** Abhängigkeit der scheinbaren Risszähigkeit von der Testtemperatur für jeweils alle fünf untersuchten Bleche mit unterschiedlichem Umformgrad von (a) WP und (b) WK. Das Bruchverhalten wird klassifiziert als spröde (gefülltes Symbol), semiduktil (gekreuztes Symbol) und duktil (offenes Symbol). Details zu dieser Klassifikation werden im Kapitel zur Methodik (3.7.3) näher erläutert. Für jedes Blech wird der mögliche Bereich für die geschätzte  $T_{BDT}$  durch die Breite des vertikalen Balkens angegeben.

#### 4.3.3.2 Relation von Korngröße zur BDTT

Eine an die Hall-Petch-Relation angelehnte Beziehung zwischen BDTT und Korngröße wird in der Literatur z.B. für Stähle beschrieben [321]. Nach diesem Ansatz wurden auch gute Korrelationen für W-Bleche gefunden [24, 47]. In ähnlicher Weise wird in der vorliegenden Arbeit auch die  $T_{BDT}$  auf eine

Hall-Petch-Relation zur Korngröße geprüft. Wie bereits für  $H_V$  und  $R_m$  wird auch hier  $T_{BDT}$  gegen  $d_{ND}^{-1/2}$  bzw.  $d_{ND/LAB}^{-1/2}$  aufgetragen (Abbildung 4.38), um die beiden Ansätze der Berücksichtigung von HAB bzw. HAB und LAB als Korngrenzen gegeneinander zu testen.



**Abbildung 4.38:** Abhängigkeit der geschätzten Spröd-duktil-Übergangstemperatur ( $T_{BDT}$ ) von der Korngröße unter (a) Berücksichtigung von HAB als Korngrenzen ( $d_{ND}$ ) und (b) Berücksichtigung von HAB und LAB als Korngrenzen ( $d_{ND/LAB}$ ). Der schraffierte Bereich markiert das jeweils ermittelte untere und obere Limit zwischen denen die  $T_{BDT}$  liegen kann (mit Interpolation zwischen den Datenpunkten). Der Mittelpunkt zwischen beiden Limits wird als Datenpunkt für die geschätzte  $T_{BDT}$  verwendet (Kreuz). Grüne Hilfslinien dienen der Verdeutlichung der partiellen linearen Abhängigkeit.

Die Kurve für die K-dotierten Bleche in Abbildung 4.38a lässt eine annähernd lineare Abnahme für  $T_{BDT}$  mit zunehmendem  $d_{ND}^{-1/2}$  (d.h. abnehmende Korngröße) für alle Bleche erkennen, mit Ausnahme von WK1,6. Betrachtet man die Abhängigkeit zu  $d_{ND/LAB}$  in Abbildung 4.38b, so ist weiterhin eine lineare Abhängigkeit für diese Bleche gegeben. Die Abweichung von WK1,6 ist unter Verwendung von  $d_{ND/LAB}$  jedoch erhöht. Dies deutet darauf hin, dass die  $T_{BDT}$  eher durch die Dichte der HAB gesteuert wird als durch die Dichte von HAB und LAB, im Gegensatz zu  $H_V$  und  $R_m$ . Für die Bleche von WP ist eine lineare Korrelation der  $T_{BDT}$  sowohl zu  $d_{ND}^{-1/2}$  als auch  $d_{ND/LAB}^{-1/2}$  nur mäßiger Güte (innerhalb der grün markierten Bereiche in Abbildung 4.38). Eine Anomalie ist dabei auch für WP1,6 festzustellen, das durch die leicht

geringere  $T_{BDT}$  im Vergleich zu WP2,7 vom Trend abweicht und damit einen gegenteiligen Effekt zur deutlich erhöhten  $T_{BDT}$  von WK1,6 darstellt.

Fraglich ist insbesondere, welche mikrostrukturellen Merkmale zum anomalen Verhalten von WK1,6 führen. Ein offensichtlicher Unterschied in der Mikrostruktur zwischen WK1,6 und WP1,6 ist in den bereits erwähnten Orientierungsbändern zu finden. Es sei hier nochmals verdeutlicht, dass bei einer Korngrößenanalyse mit Linienschnitten entlang ND, bei der nur HAB als Korngrenzen betrachtet werden, Orientierungsbänder als anomal große Körner erscheinen mit Ausmaßen entlang ND in einer Größenordnung von  $10 \mu\text{m}$ , da sie hauptsächlich LAB enthalten. Daher hat die mittlere Korngröße  $d_{ND}$  für das Blech WK1,6 mit zahlreichen Orientierungsbändern einen deutlich größeren Wert im Vergleich zu seinem Äquivalent WP1,6. Für  $d_{ND/LAB}$  ist die Diskrepanz zwischen beiden Blechen dagegen eher gering (Abbildung 4.10, S. 119). Folglich zeigt WK1,6 in Abbildung 4.38a signifikant kleinere Werte von  $d_{ND}^{-1/2}$  als WP1,6. Der hohe Anteil an Orientierungsbändern führt somit zu einer geringen Dichte von HAB in WK1,6, was eine Erklärung für die höhere  $T_{BDT}$  in WK1,6 im Vergleich zu WP1,6 darstellen könnte.

Es kann ferner argumentiert werden, dass die Rissausbreitung leichter über ein solches Orientierungsbänder erfolgen kann: Im Allgemeinen ist bekannt, dass HAB an einer Rissfront eine maßgebliche Quelle für Versetzungen während plastischer Deformation sind [322, 323]. Da die Orientierungsbänder ausschließlich LAB enthalten, wäre nach diesem Ansatz lokal die Dichte der Versetzungsquellen reduziert. Ist die lokale Dichte der Versetzungsquellen während der Deformation unzureichend, so sollten diese Bereiche anfälliger für Sprödbrüche sein als ein feinkörnigeres Gefüge mit einer höheren Dichte an Versetzungsquellen. Daher könnten Orientierungsbänder Regionen in der Probe darstellen, in denen instabiles Risswachstum mit höherer Wahrscheinlichkeit initiiert werden kann.

Es sei ebenso erwähnt, dass in der Studie durch BONNEKOH [52] neben  $d_{ND}$  weitere Einflussgrößen auf die BDTT bestimmt wurden. So lässt sich im Widerspruch zur hier aufgestellten Hypothese eine deutlich bessere Korrelation der BDTT mit der Dichte von HAB und LAB in der Ebene RD/ND feststellen als im Vergleich zu Korrelation mit einer Dichte von HAB und LAB,

die lediglich durch ein Linienschnittverfahren entlang ND ermittelt wurde (i.e.  $d_{ND/LAB}$ ). Die gestreckte Kornmorphologie im Walzgefüge sollte demnach ebenfalls eine Rolle für die BDTT spielen. Eine Relation der Korngrenzendichte ( $S_V$ , Abbildung 4.7, S. 111) mit  $T_{BDT}$  für WP und WK führt jedoch nicht zu einer besseren Annäherung an eine lineare Korrelation (hier nicht dargestellt).

Auch Einflüsse durch die Versetzungsichte könnten gegeben sein. Die Versetzungsichte hat bei einer grobkörnigen Mikrostruktur eine größere Auswirkung als bei feinkörnigen Mikrostrukturen. Zuletzt ist ein möglicher Einfluss durch die Texturschärfe zu nennen, der bisher jedoch weder verifiziert noch falsifiziert werden konnte [52]. Da all diese Faktoren gemeinsam eine Evolution mit steigendem Umformgrad durchlaufen, sind ihre jeweiligen Einflüsse auf die BDTT nur schwer voneinander zu trennen. Um das anomale Verhalten in der BDTT von WK1,6 und WP1,6 im Vergleich zu den Blechen höheren Umformgrades besser verstehen zu können, sollten diese Parameter allerdings ebenso in weiteren Untersuchungen berücksichtigt werden.

#### 4.3.3.3 Einfluss der K-Dotierung auf BDTT

Wie in Kapitel 4.1.1 diskutiert, sind die Gründe für das Auftreten der Orientierungsbänder in den Blechen von WK zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht geklärt. Indizien für die K-Dotierung als indirekte Ursache der Orientierungsbänder sind zwar gegeben, aber nicht belegt. Damit ist ebenfalls nicht bekannt, ob solche Orientierungsbänder auch gewalzten Blechen von technisch reinem W auftreten können. Ungeachtet der Unkenntnis über die Hintergründe geben die hier gezeigten Daten Hinweise darauf, dass die Anwesenheit von Orientierungsbändern zu einer höheren BDTT führt und damit im Endprodukt möglichst zu vermeiden sind. Die Daten deuten ebenso an, dass weiteres Walzen die Orientierungsbänder reduzieren und damit den Effekt der Orientierungsbänder auf die BDTT verringern kann, da  $d_{ND}$  sowie  $T_{BDT}$  im Walzschritt von WK1,6 auf WK2,7 drastisch reduziert werden (Abbildung 4.38a).

Obwohl reine und K-dotierte W-Bleche bei Plansee SE kommerziell erhältlich sind, ist an dieser Stelle zu betonen, dass die in der vorliegenden Studie

geprüften Werkstoffe Teil einer Walzstudie zur Untersuchung der Gefügeentwicklung und der mechanischen Eigenschaften von zwei Werkstoffklassen sind und dass die meisten der untersuchten Bleche lediglich Zwischenschritte des Walzprozesses darstellen. Daher entsprechen insbesondere die Bleche mit geringerem Umformgrad (die nicht kaltgewalzt wurden) nicht den handelsüblichen Werkstoffen von Plansee SE. Die hier vorgestellten Daten zeigen auf, dass Fertigungsoptimierungen in Betracht gezogen werden sollten, sofern Orientierungsbänder bei zukünftigen Produktionen von dickeren W-Blechen im Bereich von 1 mm (mit oder ohne K-Dotierung) weiterhin auftreten würden.

## 4.4 Analyse des Restaurationsverhaltens

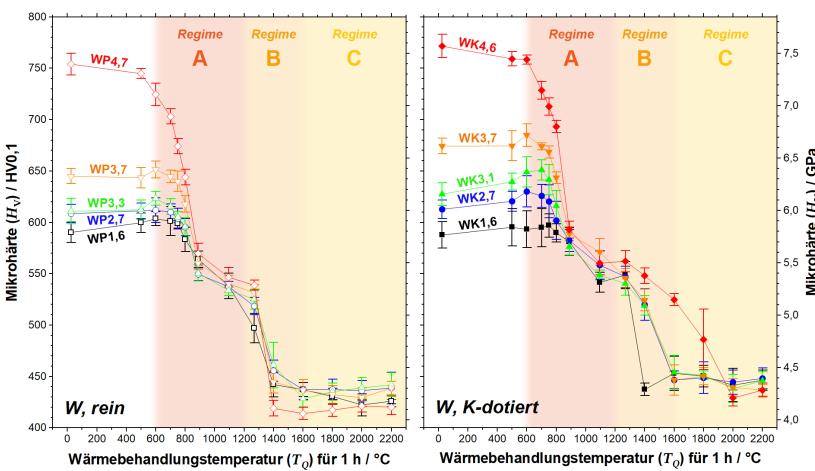
Dieses Kapitel umfasst sämtliche Wärmebehandlungsversuche, die zur Untersuchung des Verhaltens von reinem und K-dotierten W in Bezug auf Erholungs-, Rekristallisations- und Kornwachstumsprozesse durchgeführt wurden. Dabei wird zunächst auf die Ergebnisse einer isochronen Wärmebehandlungsreihe eingegangen. Zur Gewinnung eines besseren Verständnisses über die in unterschiedlichen Temperaturregimen beobachteten Restaurationsphänomene wurden mehrere isotherme Wärmebehandlungsreihen bei 750 °C, 1100 °C und 2200 °C durchgeführt und analysiert. In Unterkapitel 4.4.6 werden die gewonnenen Erkenntnisse schließlich als Gesamtbild diskutiert.

### 4.4.1 Isochrone Wärmebehandlungen

Für eine erste Bewertung der in verschiedenen Temperaturbereichen auftretenden mikrostrukturellen Restaurationsprozesse (bei konstanter Zeit) und der potentiellen Unterschiede zwischen reinem und K-dotierten W wurden isochrone Wärmebehandlungen bei Temperaturen ( $T_Q$ ) von 500–2400 °C für eine Dauer ( $t_Q$ ) von 1 h durchgeführt. Ein Vergleich der Mikrostruktur erfolgt zunächst erneut über Härteprüfung. Diese Untersuchungen werden anschließend durch REM- und EBSD-Analysen als bildgebende Verfahren ergänzt.

#### 4.4.1.1 Härteprüfung

Die Ergebnisse der Härteprüfung sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Hierbei offenbart sich für beide Materialgruppen mit steigender Temperatur eine Abnahme der Härte, die in zwei Stufen erfolgt. Anhand dieser Stufen in den Härteverlustkurven können drei Temperaturbereiche definiert werden, in denen verschiedene Vorgänge der mikrostrukturellen Restauration ablaufen: Regime A, B und C (siehe markierte Bereiche in Abbildung 4.39). Diese Temperaturregime sollen jedoch nicht als strikt voneinander abgegrenzte Bereiche verstanden werden und dienen nur der Vereinfachung der nachfolgenden Diskussion, da die Starttemperaturen der Restaurationsphänomene (für ein gegebenes  $t_Q$ ) schwer zu definieren sind und sich die jeweiligen Temperaturbereiche, in denen diese tatsächlich auftreten, überlagern können.



**Abbildung 4.39:** Mikrohärte von reinem und K-dotiertem W mit unterschiedlichem Umformgrad nach Wärmebehandlung für 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen. Anhand des verschieden stark ausgeprägten Abfalls der Mikrohärte können drei Temperaturregime (A, B, C) gegeneinander abgegrenzt werden, in denen verschiedene Restaurationsmechanismen ablaufen.

In *Regime A* (niedriger Temperaturbereich) zeigen die meisten Proben mit niedrigem Umformgrad einen leichten Anstieg der Härte bei ca. 600 °C im Vergleich zur Härte ohne Wärmebehandlung und nach 500 °C. Dieser leichte Anstieg könnte einen Beginn von Erholungsvorgängen kennzeichnen, bei denen zunächst mobile Versetzungen vernichtet werden, was zu einer leichten Festigkeitssteigerung führt [324]. Als weitere Gründe können die Vernichtung des *dislocation debris* gesehen werden, der ebenso als Versetzungsquelle dienen kann [325], sowie die Relaxation von Korngrenzen, wodurch diese nur erschwert neue Versetzungen emittieren können [324, 326]. Ein ähnlicher Effekt der Härtung konnte in verschiedenen nanostrukturier-ten Materialien (Korngröße unterhalb von 100 nm) nachgewiesen werden [324–328].

Mit  $T_Q$  von 800 °C zeigt jedes der getesteten Materialien eine Abnahme der Härte. Diese Abnahme ist für die Bleche mit höchstem Umformgrad bereits bei 700 °C für WK4,6 und bei 600 °C für WP4,7 ohne initialen Anstieg der Härte zu finden. Erholungsvorgänge scheinen durch die besonders hohe Versetzungsdichte bei diesen beiden Blechen (siehe beispielsweise WK4,6 in Abbildung 4.11) bereits bei relativ niedrigen Temperaturen deutliche Auswirkungen auf die Härte zu haben. Die Abnahme der Härte fällt besonders stark mit  $T_Q$  von 900 °C aus und es ist ein Wendepunkt in der Härteverlustkurve zu beobachten. Bei dieser Temperatur kann eine ähnliche Härte zwischen allen Blechen von WP mit ca.  $560 \pm 10$  HV0,1 und zwischen allen Blechen von WK mit  $585 \pm 8$  HV0,1 festgestellt werden. Während dadurch der Verlust der Härte ( $\Delta H_V$ ) zwischen Raumtemperatur und nach Wärmebehandlung bei 900 °C z.B. für WP1,6 mit  $-26$  HV0,1 und für WK1,6 mit  $-6$  HV0,1 nur gering ausfällt und damit dem Härteverlust in Wärmebehandlungsstudien an reinem W mit ähnlichen Umformgraden ähnelt [329], fällt  $\Delta H_V$  bei den Blechen mit höchstem Umformgrad mit  $-184$  HV0,1 für WP4,7 und mit  $-178$  HV0,1 für WK4,6 drastisch aus. Der Grund für die mit steigendem Umformgrad immer drastischere Reduktion der Härte in diesem Temperaturregime kann durch die EBSD-Untersuchungen im nachfolgenden Kapitel erklärt werden.

In *Regime B* (mittlerer Temperaturbereich) ist eine zweite Stufe mit signifikanter Härteverlust zu beobachten, der für alle Materialien von WP am

stärksten mit  $T_Q$  von 1400 °C ausfällt. Die Härte liegt für diese Bleche hier in einem Bereich von 410–460 HV0,1 und nähert sich damit der Härte eines W-Einkristalls von ca. 392 HV0,1 [6] an. Dieser zweistufige Härteverlust deutet auf (mindestens) zwei verschiedene Restaurationsmechanismen hin und wurde in ähnlicher Weise in einer anderen Studie an warm- und kaltgewalzten W-Blechen beobachtet [330]. Während die Abnahme der Härte in Regime A nach klassischem Verständnis als Erholungsphänomen interpretiert werden könnte, liegt die Vermutung nahe, dass die weitere Abnahme in Regime B durch Rekristallisation ausgelöst wurde.

Bleche von WK zeigen mit Ausnahme von WK1,6 ein abweichendes Verhalten der Härteabnahme in Regime B, da diese für WK2,7, WK3,1 und WK3,7 bei 1400 °C noch schwach und erst bei 1600 °C stark ausgeprägt ist (mit einer Reduktion bis auf < 455 HV0,1). WK4,6 behält dagegen selbst bei 1600 °C noch eine Härte von 525 HV0,1 bei und erst bei 2000 °C ist ein Härteverlust bis auf ein Minimum von 429 HV0,1 zu beobachten. Die große Standardabweichung für den Datenpunkt bei 1800 °C deutet allerdings auf einen diskontinuierlichen Restaurationsmechanismus hin, da eine große Varianz der gemessenen Härte innerhalb einer Probe ein Indiz für eine bimodale Korngrößenverteilung darstellt. Das Beibehalten einer höheren Härte mit höherem Umformgrad zeigt weiterhin deutlich, dass die K-Blasen mit der in Kapitel 4.2.1 festgestellten feineren Verteilung durch steigendem Umformgrad auch eine stärker retardierende Wirkung auf die Restaurationsmechanismen in diesem Temperaturregime entfalten, ähnlich wie durch das Verhältnis nach ZENER & SMITH [142] vorhergesagt, siehe Gleichung (2.13).

In *Regime C* (hoher Temperaturbereich) wird für alle Proben (mit Ausnahme von WK4,6) eine annähernd konstante Härte bei 410–460 HV0,1 beobachtet. Die ähnliche Härte erlaubt jedoch keine Aussage über den Fortschritt weiterer Restaurationsprozesse in diesem Regime. Zu beachten ist, dass eine Härte von 410 HV0,1 der Größe eines Prüfkörpereindrucks von ca. 21 µm entspricht. Allerdings kann beispielsweise Kornwachstum zu wesentlich größeren Körnern führen, weshalb die durch den Prüfkörper eingebrachte plastische Verformungszone mit geringerer Wahrscheinlichkeit mit Korngrenzen in Wechselwirkung tritt bzw. mit einer geringeren Anzahl von Korngrenzen als bei einem feinkörnigeren Gefüge. Daher kann die so gemessene

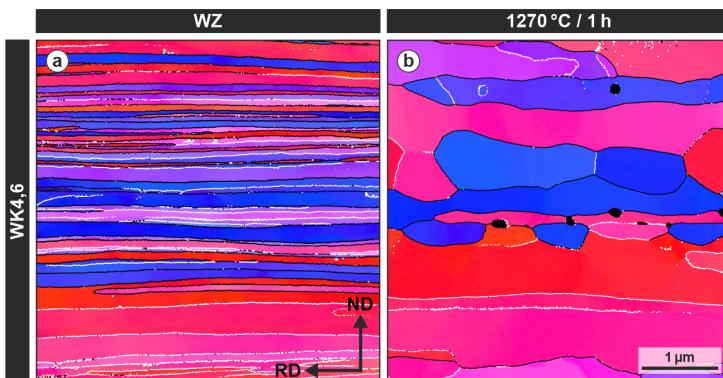
Härte der eines Einkristalls ähneln. Gefüge mit durchschnittlichen Korngrößen von z.B.  $500\text{ }\mu\text{m}$  und  $1000\text{ }\mu\text{m}$  können insofern durch das Prüfverfahren mit HV0,1 kaum voneinander unterschieden werden. Dieses Temperaturregime wird daher weiter durch REM-Aufnahmen untersucht.

#### 4.4.1.2 Mikrostruktur und Texturentwicklung

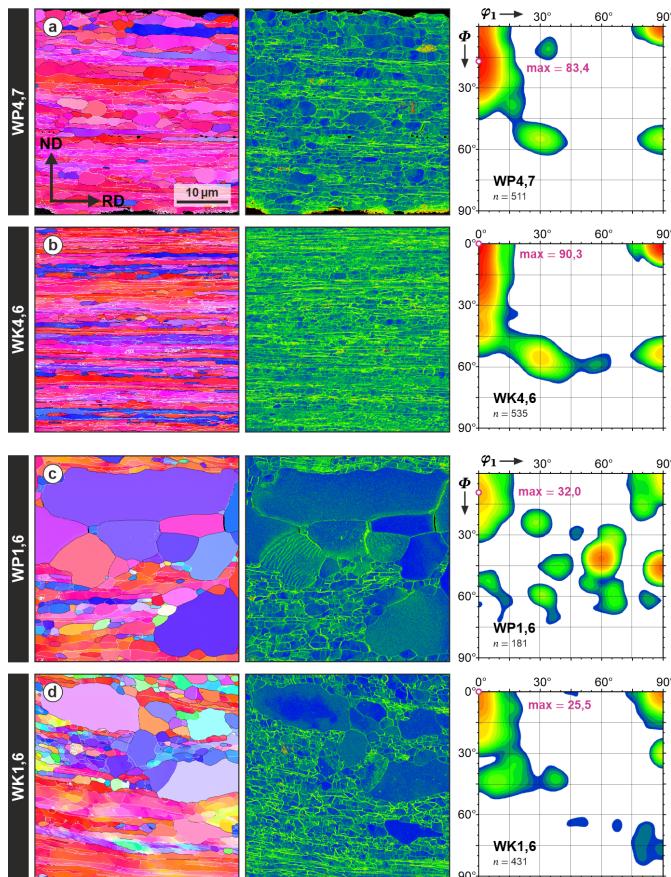
Zur EBSD-Analyse wurden Proben mit  $T_Q$  von  $1270\text{ }^\circ\text{C}$  ausgewählt. Diese Temperatur stellt einen interessanten Überschneidungspunkt zwischen Regime A und Regime B dar, bei dem mikrostrukturelle Restaurationsvorgänge aus Regime A weitestgehend vollständig abgelaufen sind (siehe Wendepunkt in Härteverlustkurven bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  und ähnliche Härtewerte zu  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1270\text{ }^\circ\text{C}$  in Abbildung 4.39) und möglicherweise bereits der Beginn von Vorgängen zu beobachten ist, die vorwiegend in Regime B ablaufen. Da die größten Unterschiede in den Härteverlustkurven zwischen den Materialien mit niedrigstem und höchstem Umformgrad zu finden sind, beschränkt sich die folgende Analyse auf diese Materialien.

Im Vergleich zum Walzzustand (Abbildung 4.40a) zeigt die Orientierungsabbildung nach  $T_Q$  von  $1270\text{ }^\circ\text{C}$  für WK4,6 (Abbildung 4.40b) eine signifikante Vergrößerung der Mikrostruktur, die eine starke Reduktion des ehemals hohen Achsenverhältnisses der Körner beinhaltet. In den Übersichtsaufnahmen von WP4,7 und WK4,6 (Abbildung 4.41a, b) wird deutlich, dass die Vergrößerung der Mikrostruktur das gesamte Probenvolumen erfasst. Auffallend ist, dass während der Restauration nicht nur LAB reorganisiert wurden, wie man es von Erholung erwarten würde, sondern auch HAB. Diese Reorganisation scheint jedoch nur kleinräumig stattgefunden zu haben. Ausbildungen von Rekristallisationskeimen bzw. HAB, die als Rekristallisationsfront weitreichend über eine deformierte Mikrostruktur migrieren, sind nicht zweifelsfrei zu erkennen. Einzelne Körner in WP4,7 treten in der KAM-Abbildung zwar durch eine niedrige lokale Desorientierung (blau) hervor, jedoch wäre ihre Einordnung als Rekristallisationskeime nicht eindeutig: Im Vergleich zur umgebenden Mikrostruktur sind diese Körner nur geringfügig größer und beinhalten nach genauer Betrachtung der KAM-Abbildung meist noch einen gewissen Anteil an lokalen Desorientierungen, die in ihrer Struktur an Versetzungsnetzwerke erinnern. Auch die Walztextur mit dominanter

$\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser ist weitestgehend erhalten geblieben bzw. wurde in ihrer Intensität sogar verstärkt (vgl. Abbildung 4.2), was ebenso gegen das klassische Bild von Rekristallisation spricht, bei dem zumeist die Ausbildung spezieller Rekristallisationstexturen beschrieben wird [65, 79, 80]. All diese Beobachtungen deuten überwiegend auf Mechanismen der erweiterten Erholung hin, wie sie oftmals in Materialien mit hohem Umformgrad und hohem Verhältnis von HAB zu LAB (ca. 60–70 %) beobachtet werden [65, 66, 74, 331]. Ein solch hohes Verhältnis von HAB zu LAB ist auch in den hier untersuchten kaltgewalzten W-Blechen zu finden (Abbildung 4.7). Eine ähnliche mikrostrukturelle Entwicklung konnte ebenfalls für ein kaltgewalztes W-Blech (mit  $\varepsilon_{\log}$  von 4,1) nach Wärmebehandlung bei 1027 °C für 6 h durch BONNEKOH et al. [24] gezeigt werden. Auch eine parallel durchgeführte Studie an einem kaltgewalzten K-dotierten W-Blech (80 ppm K, ebenfalls Produktion durch Plansee SE) durch MADSEN et al. [332] kommt zu gleichartigen Ergebnissen und deutet den Restaurationsvorgang ebenso als erweiterte Erholung.



**Abbildung 4.40:** Detailaufnahme der Orientierungsabbildungen für WK4,6 vor und nach Temperaturbehandlung bei 1270 °C für 1 h. HAB und fehlindizierte Pixel sind schwarz, LAB weiß dargestellt. Jeweils gleicher Maßstab. Das Farbschema der IPF zur Orientierungsangabe findet sich in Abbildung 3.3b (S. 72).



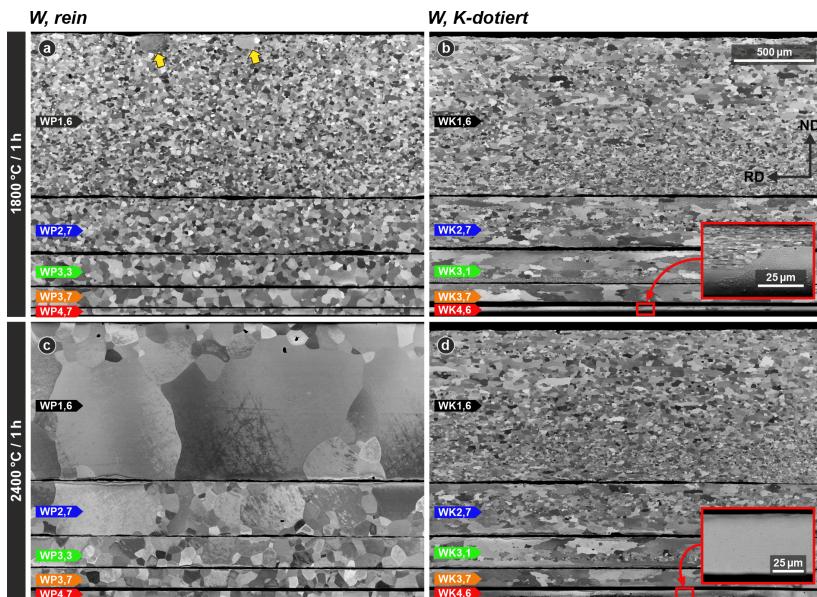
**Abbildung 4.41:** Orientierungsabbildungen (links) und dazugehörige KAM-Abbildungen (Mitte) und ODFs (rechts) für Bleche von WP (a, c) und WK (b, d) mit höchstem (a, b) und niedrigstem (c, d) Umformgrad nach Wärmebehandlung bei 1270 °C für 1 h. HAB und fehl-indizierte Pixel sind in den Orientierungsabbildungen schwarz, LAB weiß dargestellt. Das Farbschema der IPF zur Orientierungsangabe findet sich in Abbildung 3.3b (S. 72). Regionen mit hoher lokaler Desorientierung (und mutmaßlich hoher Versetzungsichte) erscheinen in den KAM-Abbildungen hellgrün, während rekristallisierte Körner mit niedriger lokaler Desorientierung blau erscheinen (grüne Schattierungen teils präparationsbedingt). Für Intensitätsskala der ODFs siehe Abbildung 4.2 (S. 103). Jeweils gleicher Maßstab.

Im Gegensatz dazu zeigen die Bleche mit geringstem Umformgrad ein deutliches Wachstum einzelner Rekristallisationskeime (Abbildung 4.41c, d), die über das teils erholte Gefüge wachsen und vereinzelt zu Peaks in den ODFs führen, die außerhalb von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser liegen. Die in Regime B stattfindenden Restaurationsprozesse scheinen demnach zu einem großen Teil durch Rekristallisation bestimmt zu sein und  $T_Q$  von 1270 °C markiert bei gegebenem  $t_Q$  von 1 h einen Übergangsbereich, in dem Rekristallisation startet. Dies deckt sich mit dem Temperaturbereich, in dem meist eine partielle Rekristallisation von W nach 1 h beobachtet wird [6].

Für die Bleche mit hohem Umformgrad, die zu stark erholtem Gefüge durch erweiterte Erholung neigen, ist an dieser Stelle unklar, ob in einem weiteren Verlauf der Restauration überhaupt eine Bildung von Rekristallisationskeimen stattfinden kann oder eine Vergrößerung des Gefüges alleinig über Kornwachstum umgesetzt wird. Umgekehrt ist unklar, ob erweiterte Erholung auch in Blechen mit geringem Umformgrad stattfindet, auch wenn die den Rekristallisationskeimen benachbarte, feinkörnige Mikrostruktur in Abbildung 4.41c und d Anzeichen von Sphäroidisierung zeigt. Es ist jedoch keinesfalls sinnvoll von einem harschen Übergang der Restaurationsmechanismen mit steigendem Umformgrad auszugehen. Viel eher ist eine mit dem Umformgrad sinkende Tendenz zu Rekristallisation gegenüber einem vermehrten Auftreten von erweiterter Erholung durch einen Restaurationsmechanismus wie beispielsweise *triple junction motion* [101, 102] zu vermuten. Demnach dürften sowohl Rekristallisation als auch erweiterte Erholung innerhalb eines gewissen Übergangsbereiches des Umformgrades zusammen auftreten können.

Zuletzt wird an dieser Stelle auf die in Regime C stattfindende Restauration eingegangen, die durch die Mikrohärteprüfung mit HV0,1 nicht erfasst werden konnten. Die RückstreuElektronenabbildungen an wärmebehandelten Proben mit  $T_Q$  von 1800 °C (1 h) zeigen für sämtliche Bleche von WP vollständig rekristallisierte Mikrostrukturen, die polygonal aufgebaut sind (Abbildung 4.42a). Die Körner haben meist ein Achsenverhältnis nahe 1 und eine Ausrichtung von Körnern mit gestrecktem Habitus entlang der Walzrichtung ist kaum mehr auszumachen. Vergleicht man die Proben von WP untereinander, so erscheinen die Körner von WP1,6 am kleinsten. Eine Aus-

nahme bilden hier zwei Körner nahe der Walzoberfläche (siehe Pfeile in Abbildung 4.42a), die eine Größe von  $100 \mu\text{m}$  überschreiten und auf einen möglichen Beginn von abnormalem Kornwachstum hinweisen. Mit zunehmendem Umformgrad steigt die Korngröße an. Zum einen könnte dies an der bereits beschriebenen Tendenz zu erweiterter Erholung mit steigendem Umformgrad liegen. Mit zunehmender erweiterter Erholung sollte sich auch die Dichte der Bereiche reduzieren, in denen es zur Keimbildung für Rekristallisation kommt. Folglich würden weniger Rekristallisationskeime und eine gröbere Mikrostruktur nach vollständigem Ablauf der Rekristallisation entstehen. Es ist allerdings weiterhin fraglich, ob Nukleation in einer stark von erweiterter Erholung beeinflussten Mikrostruktur entstehen und das Wachstum nennenswert forschreiten kann. Möglicherweise ist eine hohe lokale Desorientierung innerhalb der Körner (wie in Abbildung 4.41a vorgefunden) jedoch ausreichend, um Rekristallisation zu ermöglichen, wenn auch mit reduzierter Triebkraft. Ein anderer Grund für die größeren Körner in den dünnen Blechen könnte sich durch forschreitendes Kornwachstum ergeben. Für diesen Erklärungsansatz ist allerdings unklar, wodurch die höheren Triebkräfte des Kornwachstums in den dünnen Blechen gegenüber den dickeren Blechen bedingt sind. Widersprüchlich ist dabei ebenfalls, dass durch die Dickenreduktion der Bleche das Verhältnis von Probenoberfläche zum Probenvolumen steigt, wodurch ein größerer Anteil der wenigen vorhandenen Korngrenzen an der Probenoberfläche endet und die Korngrenzenmigration dort durch die Ausbildung von Vertiefungen an den Korngrenzen (als Folge von thermischem Ätzen oder durch bereits vorhandene Unebenheiten) beeinträchtigt werden sollte [66, 333]. Am wahrscheinlichsten erscheint daher ein Textureffekt als Ursache: Zwar sollte die scharf ausgebildete Walztextur in den stark umgeformten Blechen das Fortschreiten von Kornwachstum eher behindern als fördern, da Körner einer dominierenden Texturkomponente mit großer Wahrscheinlichkeit bereits im frühen Wachstumsstadium an Körner mit ähnlicher Orientierung stoßen und dadurch LAB mit geringer Mobilität entstehen. Gleichzeitig ermöglicht dies den wenigen verbliebenen Körnern einer anderen Texturkomponente (und damit mobilen Korngrenzen) die übrige Matrix weitreichend zu durchwachsen – abnormales Kornwachstum entsteht [66, 71].



**Abbildung 4.42:** RückstreuElektronenabbildungen des Korngefüges der jeweils fünf Blei-Blasenketten (WP a, c und WK b, d) nach Wärmebehandlung bei 1800 °C (a, b) bzw. 2400 °C (c, d) für jeweils 1 h. Jeweils gleicher Maßstab, ausgenommen Vergrößerungen.

Die Mikrostrukturen der wärmebehandelten Proben von WK unterscheiden sich teilweise deutlich von denen der Proben von WP. Anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.42b entsteht der Eindruck, dass WK1,6 ein breiteres Korngrößenspektrum im Vergleich zu WP1,6 in Abbildung 4.42a besitzt, d.h. es treten sowohl kleinere als auch größere Körner auf. Insbesondere größere Körner zeigen verzahnte Korngrenzen und einen deutlich gestreckten Habitus mit einer Vorzugsorientierung entlang RD, was im direkten Zusammenhang mit einem verstärkten Zener-Pinning der Blasenketten entlang ND stehen dürfte. Ob für WK1,6 bereits eine bimodale Korngrößenverteilung besteht, lässt sich rein qualitativ anhand von Abbildung 4.42b nicht erkennen. Bei genauerer Betrachtung ist für WK2,7 jedoch eine bimodale Verteilung sichtbar, da hier teilweise eine besonders feine Mikrostruktur beibehalten wird, die von deutlich größeren Körnern konsumiert wird. Dieser Trend zur

Bimodalität verstärkt sich mit zunehmendem Umformgrad bis hin zu WK4,6, worin ebenso stellenweise eine sehr feinkörnige Mikrostruktur mit Korngrößen weniger Mikrometer vorgefunden wird, die allerdings in direkter Koexistenz mit bis zu millimetergroßen Körnern steht (siehe Detail in Abbildung 4.42b). Wie in Kapitel 4.4.1.1 erwähnt, wurde diese stark ausgeprägte Bimodalität für WK4,6 bereits durch die hohe Standardabweichung in der gemessenen Härte an der gleichen Probe indiziert (Abbildung 4.39). Die ebenso durch die Härteprüfung indizierte höhere Effektivität des Zener-Pinnings mit steigendem Umformgrad wird nochmals durch die Anwesenheit der Bereiche mit besonders feiner Mikrostruktur verdeutlicht, die in ihrer Korngröße den Mikrostrukturen ähneln, die nach  $T_Q$  von 1270 °C vorgefunden werden (Abbildung 4.41). Offensichtlich führt das verstärkte Zener-Pinning bei WK4,6 allerdings zu besonders starkem abnormalem Kornwachstum, das die Bereiche feiner Mikrostruktur fast vollständig konsumiert.

Bei  $T_Q$  von 2400 °C (1 h) ist für jede der Proben stark fortgeschrittenes Kornwachstum sichtbar. Im Vergleich zwischen den Proben von WP (Abbildung 4.42c) ist die Mikrostruktur mit den größten Körnern bei WP1,6 zu beobachten, teils mit mehr als 800 µm Durchmesser. Ein einzelnes, besonders großes Korn in WP2,7 verdeutlicht, dass hier abnormales Kornwachstum stattfand. Im Gegensatz zu den Beobachtungen an der Probenreihe mit  $T_Q$  von 1800 °C sinkt bei dieser Probenreihe die mittlere Korngröße mit steigendem Umformgrad. Wie zuvor erwähnt, lässt sich dies durch das reduzierte Probenvolumen der dünnen Bleche und stärker hervortretenden Oberflächeneffekten begründen [333]. Zusätzlich sollte die Triebkraft des Kornwachstums durch die Geometrie der nun säulenartigen Körner mit weniger stark gekrümmten Korngrenzen gemindert sein [66].

In WK4,6 (Abbildung 4.42d) ist abnormales Kornwachstum so weit vorangeschritten, dass im untersuchten Schliff keine Überbleibsel der feinen Mikrostruktur mehr gefunden werden können und das Blech bei Linienschnitten entlang ND zu großen Teilen aus einem einzigen Korn besteht, also nur noch vereinzelte (und verzahnte) Korngrenzen erkennbar sind. Dagegen sticht Blech WK1,6 mit der kleinsten Korngröße hervor. Abnormales Kornwachstum ist darin nicht zu beobachten, was den Schluss nahelegt, dass dies durch

die geringere Dispersion der K-Blasen in diesem Blech nicht möglich oder zumindest deutlich reduziert ist.

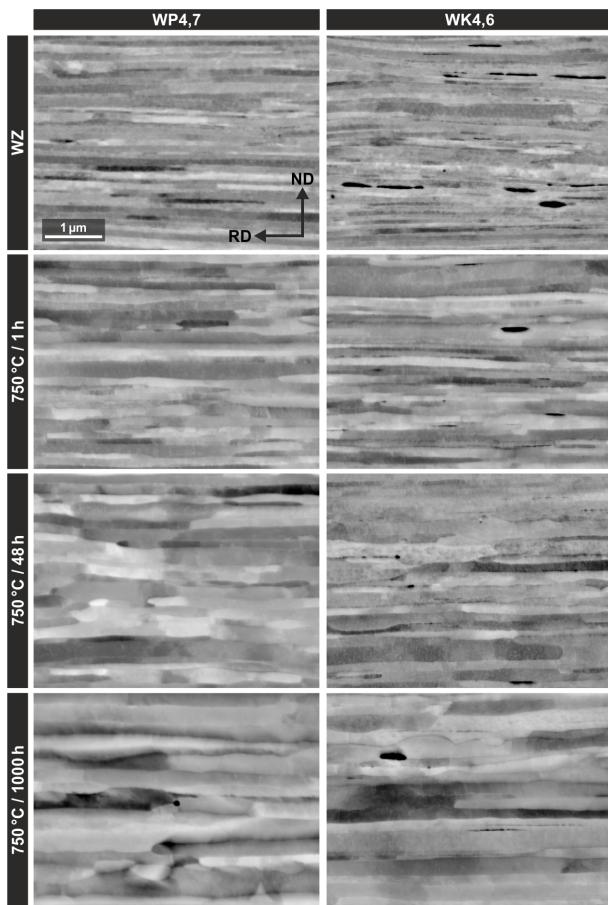
#### **4.4.2 Isotherme Wärmebehandlungen bei 750 °C**

In dieser Versuchsreihe wurden beide Materialreihen für unterschiedliche Zeiten von 1–1000 h bei 750 °C wärmebehandelt, um das Fortschreiten der erweiterten Erholung zwischen WP und WK vergleichen zu können. RückstreuElektronenabbildungen und EBSD-Aufnahmen sollen zunächst qualitativ Aufschluss über die Entwicklung der Mikrostruktur geben, was durch Korngrößenanalysen anhand von EBSD-Aufnahmen und Härteprüfung quantitativ ergänzt wird. Ansätze zur Evaluierung kinetischer Parameter zur Evaluierung einer retardierenden Wirkung durch K-Dotierung werden zuletzt dargestellt.

Da in den bisher gezeigten Ergebnissen zur mikrostrukturellen Entwicklung meist ein Gradient in Abhängigkeit zum Umformgrad zwischen den dicksten und dünnsten Blechen zu beobachten ist und keines der dazwischen eingeordneten Bleche durch ein besonderes Verhalten hervortritt, wird in den weiteren Experimenten oftmals das Hauptaugenmerk lediglich auf die Bleche WP1,6 und WP4,7 bzw. WK1,6 und WK4,6 gelegt.

##### **4.4.2.1 Mikrostruktur**

Die RückstreuElektronenabbildungen in Abbildung 4.43 bilden für WP4,6 und WK4,6 einen stetigen Verlauf in der Vergrößerung der Mikrostruktur ab, ausgehend vom Walzzustand bis hin zu  $t_Q$  von 1000 h, wie man es von erweiterter Erholung erwarten würde. Dabei treten typische Korngrenzenmorphologien auf, wie sie durch einem Mechanismus wie *triple junction motion* erzeugt werden [101–103]. Trotz zunehmender Abstände von Korngrenzen entlang ND bleibt eine annähernd lamellare Mikrostruktur erhalten.

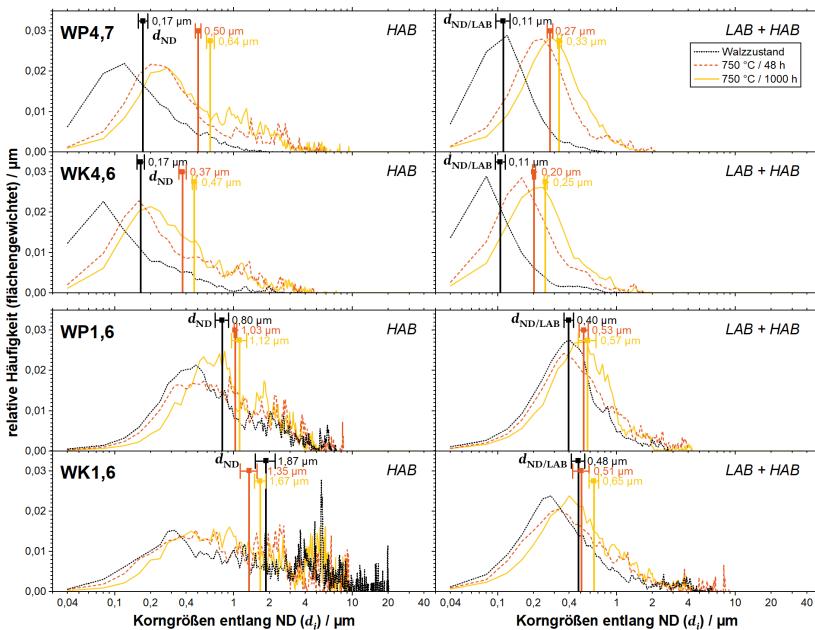


**Abbildung 4.43:** RückstreuElektronenabbildungen des Korngefüiges von WP4,7 und WP4,6 im Walzzustand (WZ) bzw. nach Wärmebehandlungen bei 750 °C für 1 h, 48 h, 1000 h. Je-weils gleicher Maßstab.

Die anhand von EBSD-Daten gewonnenen Korngrößenverteilungen entlang ND für WP4,7 und WK4,6 (Abbildung 4.44) zeigen deutlich eine Zunahme von  $d_{ND}$  nach  $t_Q$  von 48 h und 1000 h und damit eine Mobilisierung von HAB bereits in diesem Temperaturbereich. Oberhalb einer Korngröße von 2  $\mu\text{m}$

sind nach Wärmebehandlung kleinere Peaks zu beobachten, die den Eindruck von sich entwickelnden Rekristallisationskeimen vermitteln. Sofern es sich dabei um Rekristallisationskeime handeln würde, so sollten jene Peaks allerdings auch in den Korngrößenverteilungen mit Berücksichtigung der LAB (Abbildung 4.44, rechte Seite) auftreten, was nicht der Fall ist. Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten bietet die Konvergenz von Körnern ähnlicher Orientierung zueinander, die durch ihr Wachstum dazwischenliegende Körner anderer Orientierung konsumieren und beim gegenseitigen Kontakt durch ihre geringe Desorientierung eine neue LAB erzeugen. Die mittlere Subkorngröße  $d_{ND/LAB}$  erhöht sich zwischen Walzzustand und nach 1000 h für WP4,7 um ca. 300 %, für WK4,6 um ca. 240 %.

Die ebenfalls in Abbildung 4.44 dargestellten Korngrößenverteilungen der dicksten Bleche WP1,6 und WK1,6 zeigen ebenfalls Peaks oberhalb von 1  $\mu\text{m}$ . Allerdings sind diese bereits im Walzzustand vorhanden und, wie bereits erläutert, durch die ausgeprägten Orientierungsbänder bedingt. Eine Bewertung des Fortschreitens von Erholungsvorgängen ist daher nur anhand der Verteilungen unter Berücksichtigung der LAB sinnvoll. Hier ist eine leichte Verschiebung der Maxima zwischen Walzzustand und nach 1000 h zu beobachten, was ein Subkornwachstum andeutet.  $d_{ND/LAB}$  erhöht sich dabei für WP1,6 um 42 % und für WK1,6 und 35 %.

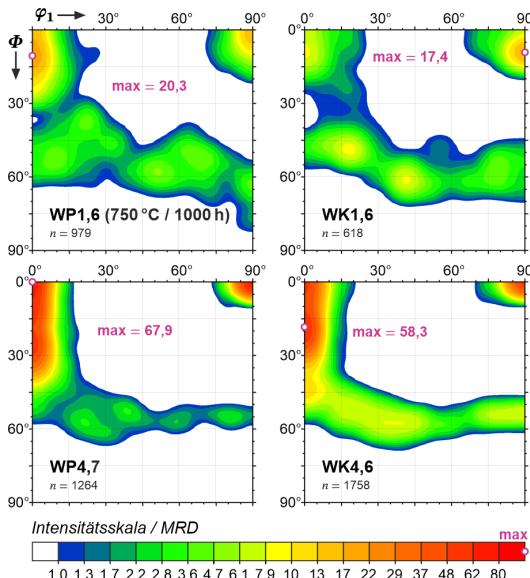


**Abbildung 4.44:** Korngrößenverteilungen mit flächengewichteter Häufigkeit unter Berücksichtigung von HAB (linke Seite) sowie LAB und HAB (rechte Seite) für die dünnsten Bleche WP4,7, WK4,6 und die dicksten Bleche WP1,6, WK1,6 im Walzzustand und nach Wärmebehandlung bei 750 °C für 48 h und 1000 h. Die Klassengröße liegt bei 0,04 μm. Das arithmetische Mittel  $d_{ND}$  bzw.  $d_{ND/LAB}$  und dessen Standardabweichung wurde anhand der relativen Häufigkeiten aus jeweils drei Datensätzen bestimmt (siehe Methodik S. 78).

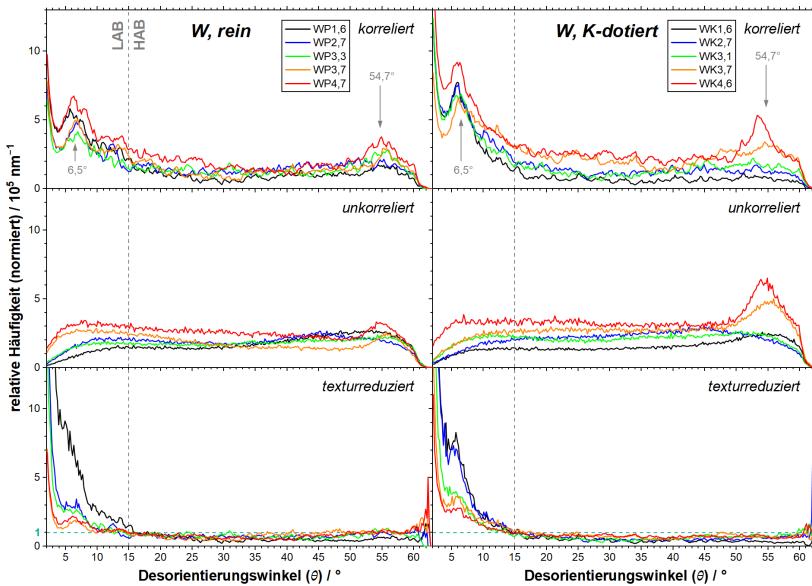
#### 4.4.2.2 Texturentwicklung

Die den EBSD-Datensätzen zugehörigen ODFs sind in Abbildung 4.45 dargestellt. Da die EBSD-Aufnahmen nur in einem Bereich von  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  erzeugt wurden und die in WP1,6 und WK1,6 beobachtete Heterogenität der Textur (Abbildung 4.3, S. 104) zu lokalen Unterschieden führen kann, ist eine Änderung in der Schärfe der Textur im Vergleich zum Walzzustand kaum aussagekräftig zu bewerten. Die Aufnahmen wurden jeweils nahe dem Zentrum des Blechquerschnitts entlang ND durchgeführt, demnach in einem Probenbereich, der hohe Anteile an Komponenten der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser und

kaum Anteile der vor allem in den oberflächennahen Bereichen vertretenen Scherkomponenten enthält (Abbildung 4.3). Aus diesem Grund sind auch die aus diesen Daten erstellten unkorrelierten Desorientierungsverteilungen für WP1,6 und WK1,6 (Abbildung 4.46) ähnlich zu den unkorrelierten Verteilungen der dünnen Bleche im Walzzustand (Abbildung 4.4, S. 105), da hier ebenso die Komponenten der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser dominieren und damit durch deren gegenseitige Desorientierungsbeziehung ein erhöhter Anteil an Korngrenzen im Bereich von  $50\text{--}60^\circ$  vorzufinden ist. Da aufgrund des nur geringen Subkornwachstums in WP1,6 und WK1,6 (Abbildung 4.44) keine wesentlichen Texturänderungen in diesen beiden Blechen zu erwarten sind, wurde auf die besonders aufwändige Anfertigung großflächiger EBSD-Aufnahmen wie in Abbildung 4.3 verzichtet.



**Abbildung 4.45:** Schnitte der ODFs mit  $\varphi_2 = 45^\circ$  für WP1,6, WK1,6, WP4,7 und WK4,6 nach Wärmebehandlung bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  für  $1000\text{ h}$ . Jeweilige Maxima der Orientierungsdichten sind durch violetten Kreis markiert und in MRD angegeben, dazu die Anzahl der Körner ( $n$ ) unter Berücksichtigung von LAB. Die zugrunde liegenden EBSD-Datensätze entsprechen denen der Korngrößenverteilungen in Abbildung 4.44.



**Abbildung 4.46:** Desorientierungsverteilungen für jeweils fünf Bleche von WP und WK mit unterschiedlichem Umformgrad nach Wärmebehandlung bei 750 °C für 1000 h. normiert auf die Anzahl der indizierten Pixel innerhalb des Datensatzes einer EBSD-Aufnahme und der jeweils verwendeten Schrittweite. Die Klassengröße liegt bei 0,2°. Die zugrunde liegenden Datensätze entstammen EBSD-Aufnahmen mit jeweils  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  bei einer Schrittweite von 40 nm und entsprechen für WP1,6, WK1,6, WP4,7 und WK4,6 denen der Korngrößenverteilungen in Abbildung 4.44. Korrelierte Verteilungen (obere Reihe) geben die Desorientierungsbeziehung direkt benachbarter Pixel an, unkorrelierte Verteilungen (mittlere Reihe) hingegen von zufällig verteilten Pixeln. Die texturreduzierte Verteilung entspricht jeweils dem Quotienten von korrelierter zu unkorrelierter Verteilung (untere Reihe).

Die ebenfalls mit einer Größe von  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  erzeugten EBSD-Aufnahmen für WP4,7 und WK4,6 decken jedoch nahezu die gesamte Blechdicke ab, wodurch die daraus ermittelten ODFs (Abbildung 4.45) und Desorientierungsverteilungen (Abbildung 4.46) statistisch aussagekräftig sind. Die maximale Intensität der ODF für WP4,7 steigt im Vergleich zum Walzzustand (Abbildung 4.2, S. 103) merklich an. Die Anteile von Komponenten der  $\alpha$ -Faser scheinen erhöht, während Anteile von Komponenten der  $\gamma$ -Faser deut-

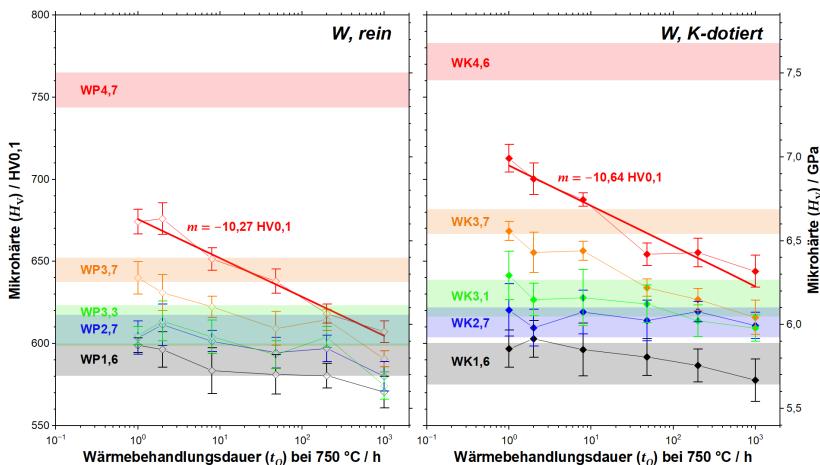
lich sinken. Für WK4,6 ist dagegen ein Absinken der maximalen Texturintensität und eine Beibehaltung der Verhältnisse zwischen Komponenten der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser zu beobachten. Dies zeigen auch die Desorientierungsverteilungen: Während im Walzzustand sowohl WP4,7 als auch WK4,6 die für die Desorientierung zwischen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser charakteristischen Peaks nahe  $54,7^\circ$  in korrelierter und unkorrelierter Verteilung aufzeigen (Abbildung 4.4), verschwinden diese nahezu vollständig nach der Wärmebehandlung für WP4,7, bleiben für WK4,6 jedoch erhalten (Abbildung 4.46).

Die jeweiligen Gesamthäufigkeiten als Summe aller Desorientierungswinkelklassen (bzw. das jeweilige Integral der korrelierten oder unkorrelierten Verteilungen) steht im direkten Zusammenhang mit der Korngrenzendichte im untersuchten Probenareal. Infolgedessen ist nach Wärmebehandlung ein Absinken der Gesamthäufigkeiten zu beobachten, das mit steigendem Umformgrad umso stärker ausfällt (Abbildung 4.46). Somit nähern sich die Kurven der korrelierten und unkorrelierten Desorientierungsverteilungen für alle Bleche einander an. Dies ist ein Effekt, wie er sich auch in den Härteverlustkurven nach isochroner Temperaturbehandlung in Regime A beobachtet lässt (Abbildung 4.39).

#### 4.4.2.3 Härteprüfung

Die Ergebnisse der Härteprüfung für alle zehn Bleche sind in Abbildung 4.47 auf einer logarithmischen Skala für  $t_Q$  dargestellt, jeweils im Vergleich zur Härte im Walzzustand. Wie bereits durch die Ergebnisse aus den isochronen Versuchen zu erwarten war, zeigen die jeweils dünnten Bleche WP4,7 und WK4,6 durch die starke Tendenz zur erweiterten Erholung innerhalb des experimentellen Beobachtungszeitraums die stärkste Abnahme der Härte. Dabei ergibt sich durch die logarithmische Zeitskala ein annähernd linearer Verlauf der Härteabnahme mit gewisser Steigung ( $m$ ). Ausgehend von einem theoretischen Minimum der Härte bei ca. 400 HV0,1 (für W gewalzt und rekristallisiert bzw. nahe eines W Einkristalls [6]) entspräche der Härteverlust zwischen dem jeweiligen Walzzustand und nach der Wärmebehandlung für 1 h ca. 22 % für WP4,7 und 16 % für WK4,6. Im Zeitraum zwischen 1 h und 1000 h beträgt der Härteverlust für beide Bleche jeweils zusätzliche 19 %. Ein ähnlich linearer Härteverlust zeigt sich für die nächstdickeren

Bleche WP3,7 und WK3,7, wobei der Verlust zwischen Walzzustand und nach Wärmebehandlung für 1 h lediglich jeweils 2 % beträgt, zwischen 1 h und 1000 h dann 20 % für WP3,7 und 19 % für WK3,7. Bei den warmgewalzten Blechen hingegen ist zum einen die Abnahme der Härte bis zu  $t_Q$  von 1000 h wesentlich geringer ausgeprägt (teilweise noch im Bereich des Fehlerbalkens), was sich durch die geringere Versetzungsichte und die weniger stark ausgeprägte lamellare Mikrostruktur mit geringerer Tendenz zur erweiterten Erholung gegenüber den kaltgewalzten Blechen erklären lässt. Zum anderen liegt die Härte nach der Wärmebehandlung von 1 h oder 2 h sogar teils höher als die des Walzzustands, was möglicherweise durch die bereits in Kapitel 4.4.1.1 geschilderte Festigkeitssteigerung durch beginnende Erholungsvorgänge bedingt ist.



**Abbildung 4.47:** Mikrohärte der jeweils fünf Bleche von WP und WK nach Wärmebehandlung bei 750 °C für unterschiedliche Zeiten  $t_Q$ . Der Bereich der Standardabweichung der Härte im Walzzustand ist jeweils als breites, farbiges Band dargestellt. Beispielhaft ist für WP4,7 und WK4,6 eine lineare Kurvenanpassung zur Bestimmung der Steigung ( $m$ ) dargestellt.

#### 4.4.2.4 Berechnung von Aktivierungsvolumen und $t_0$

Anhand der Härteverlustkurven stellt sich die Frage in welcher Weise ein retardierender Effekt gegenüber den Erholungsvorgängen durch die K-Dotierung nachvollzogen werden kann. Naheliegend ist die Berechnung von (scheinbaren) Aktivierungsenergien, für die es jedoch mindestens zwei isotherme Wärmebehandlungsreihen benötigt, aus denen die Zeit bis zum Erreichen der Hälfte des Härteverlustes zwischen Beginn und Ende des Erholungsvorgangs ermittelt werden muss. Da zusätzliche Wärmebehandlungsreihen aufgrund des begrenzten Probenmaterials nicht durchgeführt werden konnten, werden im Folgenden zwei alternative Ansätze diskutiert, mithilfe derer Rückschlüsse auf die effektiven Aktivierungsenergien aus den verfügbaren Daten gewonnen werden sollen. Grundlage für beide Ansätze ist der in Abbildung 4.47 vorgefundene logarithmische Zusammenhang der Härteabnahme mit der Zeit, auf den sich das Erholungsmodell nach KUHLMANN [66, 104–106] anwenden lässt, welches auf thermisch aktivierter Versetzungsbewegung basiert (siehe Seite 17). Wie Gleichung (2.1) entnommen werden kann, setzt sich die scheinbare bzw. effektive Aktivierungsenergie aus der intrinsischen Aktivierungsenergie ( $Q_0$ ) und dem Aktivierungsvolumen ( $\Delta V$ ) zusammen.

Zunächst soll im ersten Ansatz geprüft werden, ob die K-Dotierung einen Einfluss auf das Aktivierungsvolumen haben könnte. Ausgehend von einer Proportionalität zwischen Härte und Festigkeit kann mithilfe des in Kapitel 4.3.2.4 abgeleiteten Proportionalitätsfaktors  $c$  ( $\approx 3,1$ ) in Gleichung (4.5) für Gleichung (2.5) die Spannung ( $\sigma$  bzw.  $\sigma_0$ ) in Härte ( $H_V$  bzw.  $H_0$ ) umgerechnet werden. Daraus folgt:

$$H_V = H_0 - c \frac{k_B T}{\Delta V} \ln \left( \frac{t}{t_0} + 1 \right) \quad (4.6)$$

Um sich der Form eines logarithmischen Zeitgesetzes anzunähern, kann der Vorfaktor des logarithmischen Terms mit einer Steigung  $m$  der logarithmischen Kurve (Abbildung 4.47) substituiert werden:

$$H_V = H_0 - m \ln \left( \frac{t}{t_0} + 1 \right) \quad (4.7)$$

Für ausreichend große  $t \gg t_0$  lässt sich Gleichung (4.7) nun folgendermaßen näherungsweise betrachten [104, 106]:

$$H_V \approx H_0 - m \ln \left( \frac{t}{t_0} \right) \quad (4.8)$$

$$H_V \approx H_0 - m \ln(t) + m \ln(t_0) \quad (4.9)$$

$$H_V = H_0^* - m \ln(t) \quad (4.10)$$

Die Substitution  $H_0^*$  stellt dabei einen theoretischen, initialen Härtewert dar, der mit kleiner werdendem  $t_0$  gegen unendlich strebt, wodurch Gleichung (4.10) nur begrenzte Gültigkeit für kleine  $t$  hat. Gleichung (4.10) entspricht somit der Form von Gleichung (2.6) und die dargestellte Abhängigkeit deutet das üblicherweise bei Erholungsvorgängen beobachtete Verhalten an, dass mit höherer Temperatur der Betrag der Steigung der logarithmischen Erholungskurve größer wird, demnach ein gewisser Grad der Erholung in kürzerer Zeit abläuft. Für die Gültigkeit dieser logarithmischen Abhängigkeit gibt es eine gewisse untere Grenztemperatur, die von Metall zu Metall unterschiedlich ist [105]. Da in der vorliegenden isothermen Experimentreihe bei 750 °C Erholungsvorgänge deutlich in den Härteverläufen mit einem logarithmischen Zusammenhang erkennbar sind, sei angenommen, dass die Gültigkeit in diesem Fall für Wolfram erfüllt ist, im Mindesten für die Bleche mit Kaltumformung.

Das Aktivierungsvolumen ergibt sich somit durch:

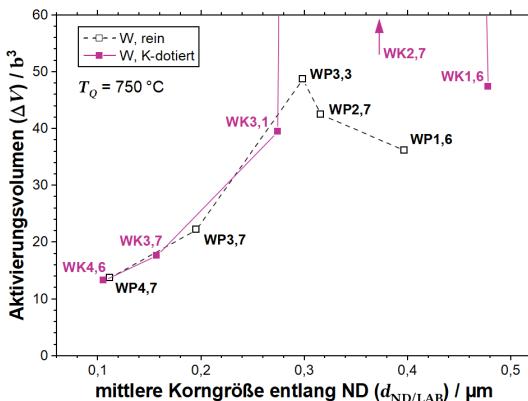
$$\Delta V = c \frac{k_B T}{m} \quad (4.11)$$

Doch worin genau läge der Einfluss der K-Blasen auf Versetzungsbewegungen? Zwei Thesen sind hierzu denkbar: (i) Eine Blase, die zwischen zwei Korngrenzen innerhalb der Gleitebene einer Versetzung sitzt und deren

Bewegung zur nächsten Korngrenze verhindert, könnte rechnerisch das Aktivierungsvolumen für diese Versetzung entsprechend reduzieren. In diesem Sinne wäre die Blase mit einer Korngrenze gleichgesetzt und die gepinnte Versetzung als annihiliert betrachtet. Mit kleinerem  $\Delta V$  würde allerdings auch  $m$  steigen, heißt die Härteabnahme bzw. die Erholung würde schneller ablaufen. Wenn K-Blasen die Erholung bremsen und dadurch die Steigung beeinflussen würden, so sollte im Widerspruch dazu eine Reduktion von  $m$  zu beobachten sein. (ii) Viel eher sollte eine Versetzung, die gegen eine Blase läuft, nicht vollständig annihilieren, sondern lediglich ein Teilabschnitt ihres Versetzungskerns innerhalb des Blasenvolumens. Die restlichen Segmente der Versetzung im Kornvolumen sollten somit weiterhin zur Härtung beitragen, bis der Teilabschnitt des Versetzungskerns durch zusätzlichen Energieaufwand wiederhergestellt werden kann und die Versetzung an einer Korngrenze vollständig annihiliert. Dieser Vorgang könnte bei der Bilanzierung der Aktivierungsenergie als eine Erhöhung des Aktivierungsvolumens aufgefasst werden und dementsprechend eine Wirkung der K-Dotierung anhand der reduzierten Steigung beobachtet werden.

Aus der jeweiligen durch Kurvenanpassung abgeleiteten Steigung  $m$  der Härteverlustkurven (siehe Beispiel in Abbildung 4.47) wurde daher für jedes der zehn Bleche mithilfe von Gleichung (4.11) das Aktivierungsvolumen bestimmt und in Abhängigkeit zu  $d_{ND/LAB}$  in Abbildung 4.48 aufgetragen. Hierbei zeigt sich für die warmgewalzten Bleche ein ähnliches Aktivierungsvolumen mit 35–50  $\mathbf{b}^3$ , mit Ausnahme von Blech WK2,7, da hier die äußerst geringe Steigung (innerhalb des Bereiches der Fehlerbalken für die gemessene Härte) einen extrem hohen Wert für  $\Delta V$  erzeugt. Da für alle warmgewalzten Bleche im Vergleich zur Standardabweichung der gemessenen Härte nur eine geringe Steigung beobachtet wird, und der Verlauf des Härteabfalls Schwankungen unterliegt, sind die ermittelten  $\Delta V$  bei diesen Blechen mit Vorsicht zu betrachten. Für die kaltgewalzten Bleche sinkt das Aktivierungsvolumen deutlich auf unter 25  $\mathbf{b}^3$ , wobei sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\Delta V$  und  $d_{ND/LAB}$  für diese Bleche ergibt. Dies erscheint nachvollziehbar, wenn man berücksichtigt, dass das Volumen, das die Versetzung bis zur nächsten Blockade durchläuft, durch HAB und in Teilen auch LAB begrenzt wird. Eine Korrelation zu  $d_{ND/LAB}$  konnte bereits für Härte und

Zugfestigkeit festgestellt werden, wie in Kapitel 4.3.1.2 und 4.3.2.4 diskutiert. Im Wesentlichen zeigen sich allerdings zwischen WP und WK keine nennenswerten Unterschiede für  $\Delta V$  in Abhängigkeit zu  $d_{ND/LAB}$ , insbesondere für die kaltgewalzten Bleche. Die K-Dotierung scheint demnach keine Auswirkungen auf das Aktivierungsvolumen zu haben und somit auch nicht die Steigung bzw. die Geschwindigkeit des Erholungsvorgangs zu beeinflussen.

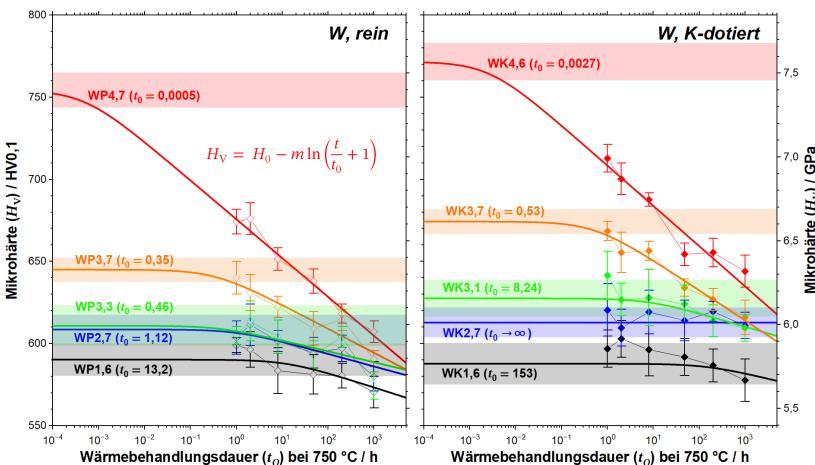


**Abbildung 4.48:** Aus den in Abbildung 4.47 ermittelten Steigungen  $m$  aus isothermer Wärmebehandlungsreihe bei 750 °C nach Gleichung (4.11) ermitteltes Aktivierungsvolumen, das für jedes der jeweils fünf Bleche von WP und WK in Abhängigkeit zur mittleren Korngröße entlang ND (unter Berücksichtigung von LAB) im Walzzustand aufgetragen wurde.

Womöglich ist jedoch ein etwaiger retardierender Effekt der K-Dotierung in der KUHLMANN'schen Erholungskinetik nicht in  $\Delta V$ , sondern in  $Q_0$  zu suchen, was nachfolgend im zweiten Ansatz diskutiert wird. Die intrinsische Aktivierungsenergie für Versetzungsbewegung wird also durch die zusätzliche Energie erhöht, die die Versetzungen zur Wiederherstellung ihres teilweise annihielten Versetzungskerns benötigen, um ihren Weg entlang der Gleitebene fortzusetzen. Ausgehend von Gleichung (4.7), worin bereits  $Q_0$  durch die Größe  $t_0$  substituiert wurde (siehe Gleichung (2.4), Seite 18), würde eine Erhöhung von  $Q_0$  (und damit eine Erhöhung von  $t_0$ ) eine zeitliche Verzögerung der Härteabnahme bewirken. Dies würde bedeuten, dass sich

durch die Dotierung nicht die Steigung der log. Kurve ändert, sondern ein lateraler Versatz entlang der Zeitachse stattfindet, also der Beginn der Erhöhung durch den retardierenden Effekt der K-Blasen verzögert wäre. Nach Gleichung (4.7) lässt sich mit bekanntem  $H_0$  und  $m$ , der abhängigen Variable  $t$  und dem offenen Parameter  $t_0$  eine Anpassungskurve für  $H_V$  erstellen, um Rückschlüsse auf Unterschiede von  $Q_0$  zwischen den Blechreihen ziehen zu können.

Die für alle Bleche erzeugten Anpassungskurven und daraus ermittelten  $t_0$  sind in Abbildung 4.49 aufgeführt. Für die Probenreihen von WK werden dabei höhere Werte vorgefunden im Vergleich zu den Probenreihen von WP mit entsprechend äquivalentem Umformgrad, was die Vermutung zulässt, dass hier tatsächlich ein retardierender Effekt durch die K-Dotierung beobachtet werden kann.



**Abbildung 4.49:** Mikrohärte der jeweils fünf Bleche von WP und WK nach Wärmebehandlung bei 750 °C für unterschiedliche Zeiten  $t_Q$ . Die Standardabweichung der Härte im Walzzustand ist jeweils als breites, farbiges Band indiziert. Zur Bestimmung von  $t_0$  wurde eine Kurvenanpassung nach Gleichung (4.7) durchgeführt.

Problematisch ist jedoch, dass der bereits beschriebene Effekt durch die Erholungshärtung zum Teil höhere Härtewerte als  $H_0$  bewirkt und somit einen signifikanten Störeinfluss darstellt. Die Anpassungskurven zeigen daher auch insbesondere für die warmgewalzten Bleche ein niedriges  $R^2$  von < 0,78 (teils nahe 0). Gleichung (4.7) muss demnach durch einen zusätzlichen Summanden ergänzt werden:

$$H_V = H_0 - m \ln \left( \frac{t}{t_0} + 1 \right) + H_{V(r)} \quad (4.12)$$

Eine mit einem zusätzlichen offenen Parameter  $H_{V(r)}$  erstellte Anpassungskurve hat jedoch innerhalb der Fehlerbalken der gemessenen Härte zu viele Freiheitsgrade, um noch sinnvolle Größenordnungen für  $t_0$  ableiten zu können. Somit bleibt der potentielle Einfluss der Dotierung auf den Erholungsvorgang in diesem Experiment durch die Erholungshärtung maskiert. Eine Ausweitung des Experiments auf noch längere und insbesondere wesentlich kürzere Wärmebehandlungszeiten dürfte zwar die Ermittlung realistischerer Größenordnungen für  $t_0$  und  $H_{V(r)}$  möglich machen, ist praktisch jedoch schwierig umzusetzen. Längere Wärmebehandlungszeiten sind durch die logarithmische Zeitskala ab einem gewissen Grad kaum noch effektiv, um Änderungen in der Härte zu erzeugen, während bei kürzeren Wärmebehandlungszeiten die tatsächlich in das Material eingebrachte Energie einer wachsenden Fehleranfälligkeit unterliegt, da die zeitlichen Anteile von Aufheiz- und Abkühlphasen im Verhältnis zur eigentlichen isothermen Wärmebehandlungsphase steigen. Möglicherweise ist diese Problematik für die kaltgewalzten Bleche weniger relevant, da  $R^2$  hier bei 0,89–0,98 liegt. Allerdings schließt dies nicht aus, dass der Effekt durch Erholungshärtung hier ebenso die Berechnung von  $t_0$  beeinflussen kann.

Ein weiteres Problem dieses Modells ist, dass idealisiert von einer Versetzung ausgegangen wird, die zum Zeitpunkt  $t = 0$  an einer K-Blase sitzt und am Gleitprozess gehindert wird. Wie durch KUHLMANN bereits formuliert [105], muss theoretisch das Zeitgesetz für jede einzelne Versetzung in ihrer Gleitebene betrachtet werden, welche unterschiedliche  $Q_0$  besitzen. Bei Überlagerung der Zeitgesetze für verschiedene Gleitebenen kann dies zu einer leichten, S-förmigen Krümmung der idealerweise geraden Erholungskurve

als Funktion von  $\ln(t)$  und damit zu einer Unterschätzung von  $m$  führen. In ähnlicher Weise könnte eine Beeinflussung von  $Q_0$  durch die K-Dotierung zu einer Änderung in  $m$  führen, was eine Quantifizierung der Retardierung mithilfe von  $t_0$  zusätzlich erschwert. Umgekehrt formuliert könnte damit die Retardierung ähnlich zum ersten Ansatz anhand von  $m$  erfasst werden, auch wenn  $Q_0$  statt  $\Delta V$  beeinflusst wird. Da jedoch nicht abzusehen ist in welchem Zeitraum von  $t$  die Retardierung einen maßgeblichen Effekt zeigt, ist die Linearität des logarithmischen Zeitgesetzes in diesem Fall fraglich.

Während also durch  $m$  keine nennenswerten Unterschiede im Erholungsverhalten zwischen WP und WK erkennbar sind, wird der Parameter  $t_0$  durch die bereits in der isochronen Versuchsreihe festgestellte Erholungshärtung maskiert. Selbst wenn jedoch eine mögliche Erhöhung von  $t_0$  durch die Erholungshärtung vernachlässigt wird, dürften Auswirkungen der K-Dotierung auf  $t_0$  nur zu einer geringfügigen Verzögerung der Erholung führen.

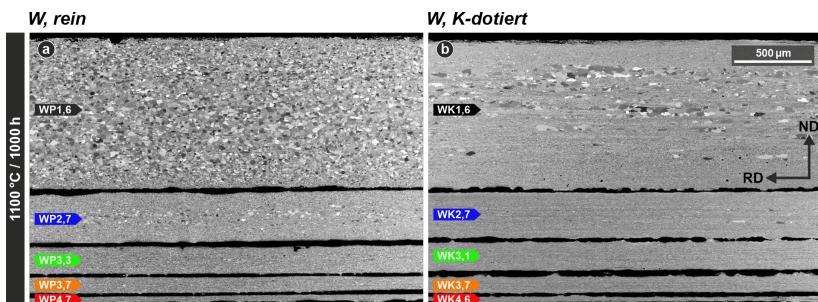
#### 4.4.3 Isotherme Wärmebehandlungen bei 1100 °C

In dieser Versuchsreihe wurden beide Materialreihen für unterschiedliche Zeiten von 1–1000 h bei 1100 °C wärmebehandelt, um das Fortschreiten von Rekristallisation zwischen WP und WK vergleichen zu können. Ergebnisse aus Härteprüfungen wurden in der Darstellung dieser Experimentreihe ausgeschlossen, da zu wenige Proben einen maßgeblichen Fortschritt in Bezug auf Rekristallisation aufzeigten. Lediglich WP1,6 und WP2,7 zeigen nach 200 h einen deutlichen Abfall der Härte, der als Folge von Rekristallisation gedeutet werden kann. Zwar ist für die meisten Proben ein Trend zu einer leichten Reduktion der Härte gegeben, der Erholungsprozessen zugesprochen werden kann. Eine große Standardabweichung und eine hohe Varianz der Messwerte erschweren jedoch die Bestimmung von  $m$  zur Berechnung einer Aktivierungsenergie zusammen mit den Ergebnissen der isothermen Wärmebehandlungsreihe bei 750 °C (Kapitel 4.4.2.3). Zudem liegen die gemessenen Werte in einem Bereich von ca. 520–580 HV0,1 was nach den Ergebnissen der isochronen Wärmebehandlungsreihe (Kapitel 4.4.1) einen fast vollständigen Ablauf der Erholungsprozesse andeutet. Nach KUHLMANN et al. [105] läge der Reaktionsfortschritt in Bezug auf Erholung damit nicht

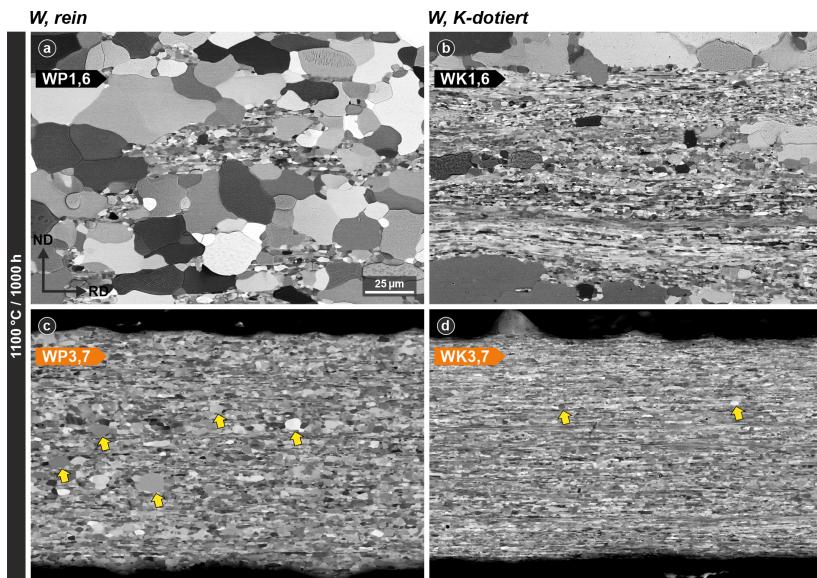
mehr im linearen Bereich des logarithmischen Zeitgesetzes. Von größerem Interesse sind jedoch Ergebnisse aus RückstreuElektronenabbildungen und EBSD-Aufnahmen zur Bestimmung von Korngrößen und Texturen, die im Folgenden dargestellt werden.

#### 4.4.3.1 Mikrostruktur

Die RückstreuElektronenabbildungen nach 1000 h (Abbildung 4.50 und Abbildung 4.51) geben einen Überblick zum qualitativen Vergleich der Entwicklung von Rekristallisationskeimen in allen zehn untersuchten Blechen. Bei Blechen von reinem W zeigt WP1,6 eine besonders hohe Dichte von wachsenden Keimen in einer Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$ , gefolgt von WP2,7 mit deutlich weniger Keimen, die im Blechquerschnitt vor allem in den mittleren Lagen (mittig entlang ND) auffallend gehäuft sind. Geringfügige Rekristallisation scheint auch in WP3,3 und WP3,7 stattzufinden, die in Abbildung 4.51c durch einige überdurchschnittlich große Körner mit sphärischem Habitus in Erscheinung tritt, wie er zuweilen für Rekristallisationskeime typisch ist (beispielhafte Markierung durch gelbe Pfeile). Allerdings ist nach wie vor unklar, ob es sich bei diesem diskontinuierlichen Vorgang tatsächlich um Rekristallisation handelt, da das Gefüge durch erweiterte Erhöhung stark beeinflusst wurde und die Triebkräfte in Form von hoher Versetzungsichte stark reduziert sein sollten. Eine Entstehung solcher Körner könnte auch durch abnormales Kornwachstum bedingt sein.



**Abbildung 4.50:** RückstreuElektronenabbildungen des Korngefüges der jeweils fünf Bleche von (a) WP und (b) WK nach Wärmebehandlung bei 1100 °C für 1000 h. Jeweils gleicher Maßstab.

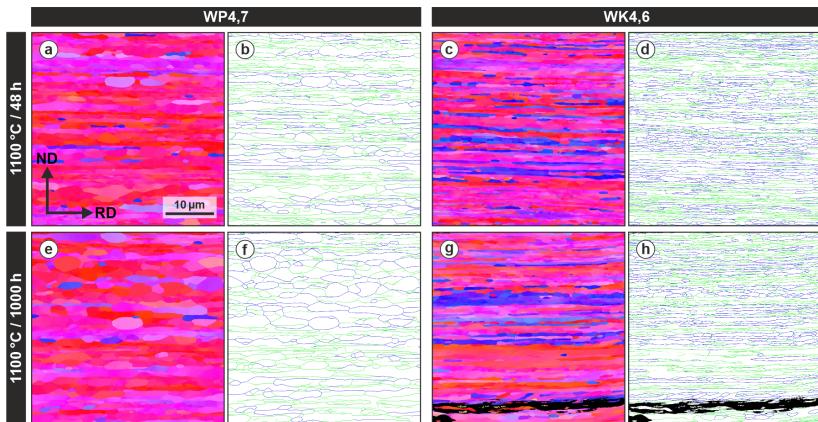


**Abbildung 4.51:** Details aus RückstreuElektronenabbildungen des Korngefüges von (a) WP1,6, (b) WK1,6, (c) WP3,7 und (d) WK3,7 nach Wärmebehandlung bei 1100 °C für 1000 h. Jeweils gleicher Maßstab.

Die K-dotierten Bleche WK1,6 und WK2,7 zeigen ebenfalls Wachstum von Keimen, dabei aber eine drastisch reduzierte Dichte im Vergleich zu WP1,6 bzw. WP2,7. Ähnlich zu WP2,7 scheint auch die Keimbildung in WK1,6 in gewissen bandartigen Bereichen bzw. Lagen gehäuft zu sein. In Blechen von WK mit höherem Umformgrad scheint das Keim- bzw. Kornwachstum stark eingeschränkt zu sein. Nur sehr wenige Körner fallen im lamellaren Gefüge durch einen deutlich runden Habitus auf (Abbildung 4.51d, gelbe Pfeile). Dabei zeigen diese Körner jedoch keine signifikant überdurchschnittliche Größe.

Ergänzende EBSD-Aufnahmen an den jeweils dünnsten und dicksten Blechen bestätigen die Beobachtungen durch die RückstreuElektronenabbildungen. Im Vergleich zwischen WP4,7 und WK4,6 wird ein deutlicher Unterschied in der Korngröße sichtbar (Abbildung 4.52), insbesondere nach  $t_Q$  von

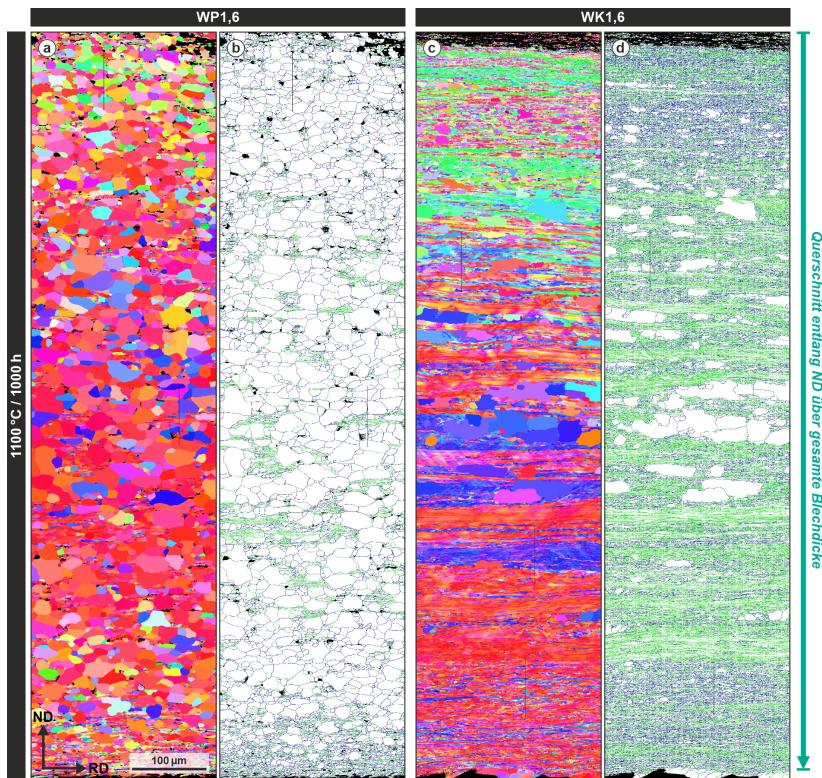
1000 h. Auch die signifikanten Unterschiede in der Dichte von wachsenden Rekristallisationskeimen zwischen WP1,6 und WK1,6 treten insbesondere in den Korngrenzenabbildungen hervor (Abbildung 4.53b und d).



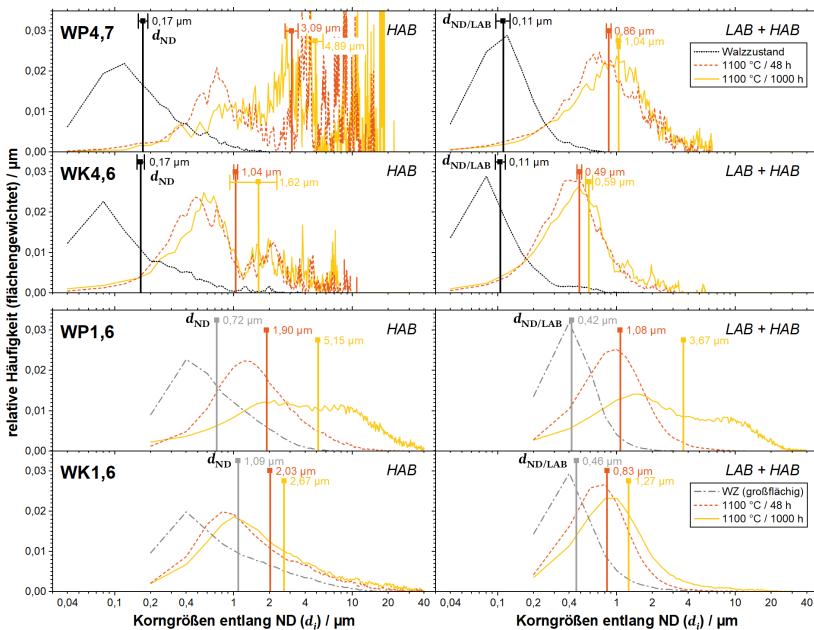
**Abbildung 4.52:** Orientierungsabbildungen (a, c, e, g) und Korngrenzenabbildungen (b, d, f, h) für WP4,7 (a, b, e, f) und WK4,6 (c, d, g, h) nach Temperaturbehandlung bei 1100 °C für 48 h und 1000 h. Das Farbschema der IPF zur Orientierungsangabe findet sich in Abbildung 3.3b (S. 72). In den Korngrenzenabbildungen werden HAB durch blaue, LAB durch grüne Linien dargestellt, fehlindizierte Pixel schwarz. Jeweils gleicher Maßstab.

Die aus den EBSD-Aufnahmen ermittelten Korngrößenverteilungen sind in Abbildung 4.54 dargestellt, wobei die Entwicklung zwischen Walzzustand sowie nach Wärmebehandlung bei 1100 °C für 48 h und 1000 h verglichen wird. Wie bereits in Abbildung 4.44 führen auch hier die beobachteten Orientierungsbänder zu Peaks in Bereichen der Fraktionen großer Körner, sofern lediglich HAB berücksichtigt werden. Verstärkt wird dieses Phänomen insbesondere in WP4,7 (aber auch WK4,6) durch die Reduktion von Körnern der  $\gamma$ -Faser und Konvergenz von Körnern ähnlicher Orientierung, wodurch die Anteile von HAB deutlich sinken. Die Bewertung der Korngrößenverteilungen ist daher erneut lediglich unter Berücksichtigung von LAB sinnvoll. Da für WP1,6 und WK1,6 Daten aus großflächigen EBSD-Aufnahmen herangezogen wurden (u.a. Abbildung 4.53), wurden zwecks besserer Vergleich-

barkeit auch für den Walzzustand Daten aus großflächigen Aufnahmen verwendet (Abbildung 4.3a, c).



**Abbildung 4.53:** Orientierungsabbildungen (a, c) und Korngrenzenabbildungen (b, d) für WP1,6 (a, b) und WK1,6 (c, d) nach Temperaturbehandlung bei 1100 °C für 1000 h. Das Farbschema der IPF zur Orientierungsangabe findet sich in Abbildung 3.3b (S. 72). In den Korngrenzenabbildungen werden HAB durch blaue, LAB durch grüne Linien dargestellt, fehlindizierte Pixel schwarz. Jeweils gleicher Maßstab.



**Abbildung 4.54:** Korngrößenverteilungen mit flächengewichteter Häufigkeit unter Berücksichtigung von HAB (linke Seite) sowie LAB und HAB (rechte Seite) für die dünnsten Bleche (WP4,7 und WK4,6) und die dicksten Bleche (WP1,6 und WK1,6) im Walzzustand und nach Wärmebehandlung bei 1100 °C für 48 h und 1000 h. Für WP4,7 und WK4,6 liegt die Klassengröße bei 40 nm und das arithmetische Mittel  $d_{ND}$  bzw.  $d_{ND/LAB}$  und dessen Standardabweichung wurde anhand der relativen Häufigkeiten aus jeweils drei Datensätzen bestimmt (siehe Methodik S. 78). Für WP1,6 und WK1,6 liegt die Klassengröße bei 200 nm und  $d_{ND}$  bzw.  $d_{ND/LAB}$  wurde aus jeweils einem Datensatz bestimmt (u.a. EBSD-Aufnahmen in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.53).

Die Verteilungen für WP4,7 und WK4,6 unter Berücksichtigung von LAB und HAB zeigen ebenso Peaks in Bereichen der Fraktionen großer Körner (bis ca. 5 µm), wenn auch nur mit sehr geringer Intensität im Vergleich zu den Verteilungen unter Berücksichtigung von HAB. Dies deutet eine Bimodalität an, wie sie durch einen diskontinuierlichen Vorgang, wie z.B. durch Entstehung und Wachstum von Rekristallisationskeimen und/oder abnormales Kornwachstum, zustande kommt, und deckt sich mit der Beobachtung

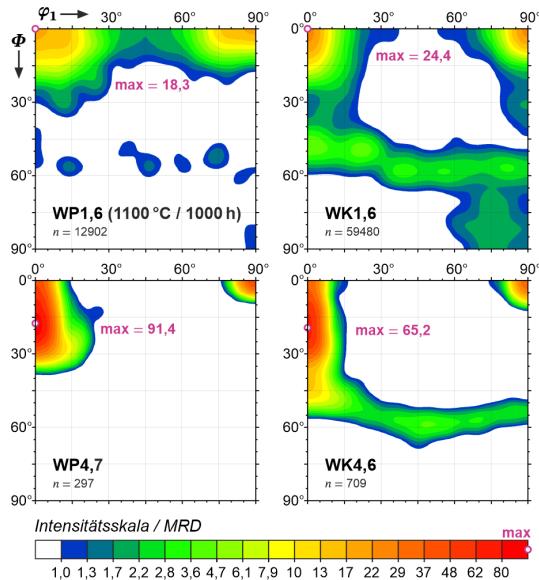
in den zuvor dargestellten elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Implizit scheint damit ein diskontinuierlicher Vorgang in den kaltgewalzten Blechen möglich. Dennoch ist dessen Ausprägung im Vergleich zu den Blechen WP1,6 bzw. WK1,6 äußerst gering und kontinuierliche Vorgänge scheinen bis zu gegebenem  $T_Q$  und  $t_Q$  zu überwiegen, wie die kontinuierliche Verschiebung der glockenförmigen Korngrößenverteilungen andeutet (Vergleich zu Abbildung 4.44). Auf diese Art findet nach 48 h bzw. 1000 h durchschnittlich eine Vergrößerung der Korngröße für WP4,7 auf das 7,8- bis 9,5-fache und für WK4,6 auf das 4,5- bis 5,3-fache statt.

Eine ausgeprägt bimodale Verteilung findet sich allerdings für WP1,6 nach 1000 h, was die weit fortgeschrittene Rekristallisation in Abbildung 4.53 reflektiert. Die maximale Korngröße liegt bei ca. 40  $\mu\text{m}$ . Diese Bimodalität ist aufgrund der geringeren Dichte von wachsenden Rekristallisationskeimen für WK1,6 nur sehr schwach ausgeprägt und die Verteilung zeigt einen Ausläufer mit nur schwacher Intensität hin zu Fraktionen großer Körner bis ca. 30  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4.3.2 Texturdevelopment

Die ODFs für WP1,6 und WK1,6 aus den großflächigen EBSD-Aufnahmen für diese Wärmebehandlungsreihe finden sich in Abbildung 4.55. Ähnlich wie dies bereits nach 1000 h bei 750 °C für WP4,7 nach erweiterter Erholung beobachtet wurde (Abbildung 4.45), schwinden hier ebenso für WP1,6 die Anteile der Komponenten der  $\gamma$ -Faser, allerdings in deutlich stärkerem Umfang. In Erscheinung treten dafür Komponenten entlang der  $\theta$ -Faser. Die unkorrelierte Desorientierungsverteilung für WP1,6 (Abbildung 4.56) zeigt entsprechend dieser Entwicklung eine zunehmende Abweichung von der Mackenzie-Verteilung durch einen relativen Anstieg von Desorientierungen  $< 35^\circ$  (Vergleich zu Walzzustand, Abbildung 4.6, S. 109). In der ODF von WK1,6 (Abbildung 4.55) treten in ähnlicher Weise Komponenten entlang der  $\theta$ -Faser hervor, dabei aber in geringerer Intensität als in WP1,6. Auch die Komponenten der  $\gamma$ -Faser bleiben hier stärker erhalten als in WP1,6, was sich an dieser Stelle leicht durch den unterschiedlichen Fortschritt der Rekristallisation begründen lässt. Wie durch die später dargestellten Experimente bei höheren Temperaturen angedeutet wird, könnte allerdings auch die Ent-

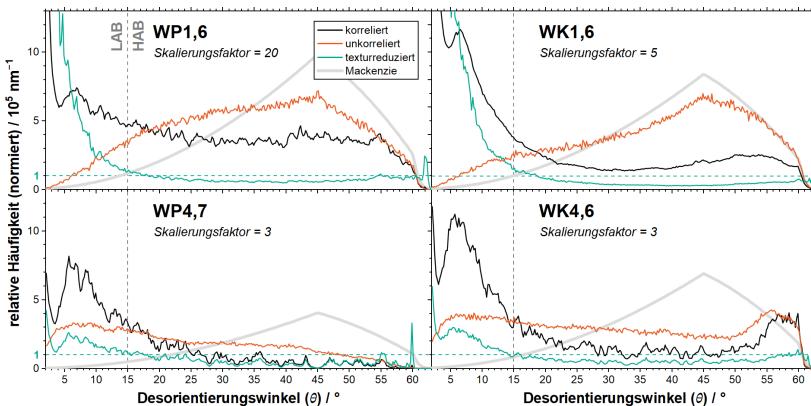
wicklung der Texturkomponenten zwischen WP1,6 und WK1,6 unterschiedlich verlaufen.



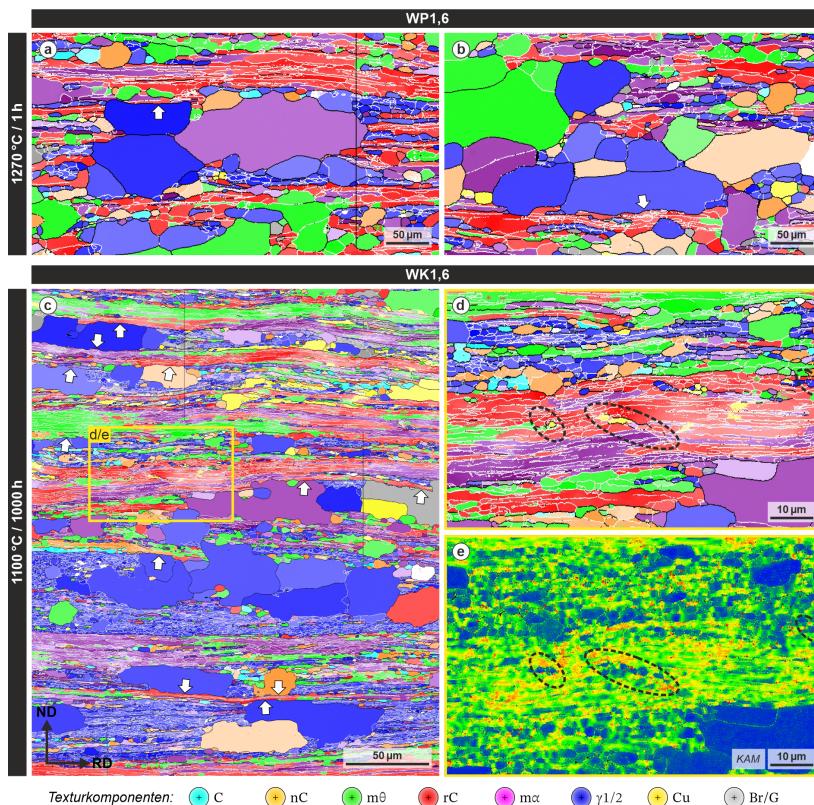
**Abbildung 4.55:** Schnitte der ODFs mit  $\varphi_2 = 45^\circ$  für WP1,6, WK1,6, WP4,7 und WK4,6 nach Wärmebehandlung bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  für  $1000\text{ h}$ . Jeweilige Maxima der Orientierungsdichten sind durch violetten Kreis markiert und in MRD angegeben, dazu die Anzahl der Körner ( $n$ ) unter Berücksichtigung von LAB. Die zugrunde liegenden EBSD-Datensätze entsprechen denen der Orientierungsabbildungen in Abbildung 4.52 bzw. Abbildung 4.53.

Eine mögliche Ursache für die Reduktion von Komponenten der  $\gamma$ -Faser ist in Abbildung 4.53c zu erahnen. Die meisten der Rekristallisationskeime in WK1,6 sind innerhalb der vorwiegend blau erscheinenden Orientierungsbänder mit  $\gamma$ -Komponenten angesiedelt und scheinen auch vorwiegend innerhalb und entlang dieser Bänder zu wachsen. Der oftmals entlang RD gestreckte Habitus dieser Keime kann auch durch die entlang RD aufgereihten Blasenketten beeinflusst zu sein, was zu einer Anisotropie von  $P_2$  führt [204]. Teilweise scheinen die Keime aber durch Orientierungsbänder

mit Komponenten der  $\theta$ -Faser in ihrem Wachstum begrenzt zu werden und sich dadurch tendenziell eher entlang der Bänder mit  $\gamma$ -Komponenten auszubreiten. Beispiele für eine solche Begrenzung sind durch Pfeile in Abbildung 4.57c markiert. In dieser Texturkomponentenabbildung werden die in Abbildung 3.4 und Tabelle 3.4 definierten Texturkomponenten farblich voneinander getrennt dargestellt. Dabei fällt ein weiterer Punkt auf: Zwar besitzen viele der Keime eine Orientierung der  $\gamma$ -Komponenten (blau), einige Keime sind aber gänzlich anderen Komponenten aus den benachbarten Gebieten zuzuordnen (beispielsweise aus rC, nC, m $\alpha$ ) und wachsen großräumig in jene Orientierungsbänder mit  $\gamma$ -Komponenten hinein.



**Abbildung 4.56:** Korrierte, unkorrierte und texturreduzierte Desorientierungsverteilungen für WP1,6, WK1,6, WP4,7 und WK4,6 nach Wärmebehandlung bei 1100 °C für 1000 h, dazu theoretische Zufallsverteilungen nach MACKENZIE [231, 232]. Normierung auf Anzahl der indizierten Pixel innerhalb des Datensatzes einer EBSD-Aufnahme und jeweils verwendete Schrittweite. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte mit dem angegebenen Skalierungsfaktor multipliziert. Die zugrunde liegenden Datensätze entsprechen denen in Abbildung 4.52 bzw. Abbildung 4.53.



**Abbildung 4.57:** Texturkomponentenabbildungen nach Bildung von Rekristallisationskeimen in (a, b) WP1,6 und (c, d) WK1,6. Die dargestellte Farbcodierung richtet sich nach den in Abbildung 3.4 (S. 75) definierten Texturkomponenten. HAB und fehlindizierte Pixel sind schwarz, LAB weiß dargestellt. Weiße Pfeile markieren möglicherweise durch Orientierungsbänder der  $\theta$ -Faser gepinnte Rekristallisationsfronten. Schwarze Ellipsen markieren Bereiche mit Rekristallisationskeimen in Scherbändern. Der vergrößerte Teilbereich (d) ist nochmals in (e) als KAM-Abbildung dargestellt, worin Regionen mit hoher lokaler Desorientierung (und damit mutmaßlich hoher Versetzungsdichte) rot bis hellgrün erscheinen, rekristallisierte Körner mit niedriger lokaler Desorientierung dagegen blau.

Ein dritter Punkt ist die Keimbildung im Bereich von Scherbändern: Keimbildung scheint in Orientierungsbändern der  $\alpha$ -Faser nur selten stattzufin-

den. Eine Aufnahme von WK1,6 nach 1000 h bei 1100 °C offenbart jedoch Rekristallisationskeime im Bereich eines Scherbandes (Abbildung 4.57d und e, siehe Markierung). Dieses Phänomen ist allerdings nur selten vorzufinden und ob Scherbänder auch zu einer verstärkten Keimbildung in Orientierungsbändern mit  $\gamma$ -Komponenten führt, in denen die sigmoidalen Scher-gefüge vermehrt auftreten, lässt sich aufgrund der ohnehin hohen Keimbildungsrate nicht feststellen. Scher-gefüge ohne Keimbildung sind ebenso zu beobachten.

Da also Keimbildung in WK1,6 hauptsächlich in Bereichen mit  $\gamma$ -Komponenten geschieht und diese entweder mit eigenen Orientierungen der  $\gamma$ -Komponenten *oder* anderen Komponenten ersetzt werden, dürfte dies zur sukzessiven Reduktion der Texturanteile von  $\gamma$ -Komponenten führen. Dass ein ähnlicher Effekt in WP1,6 den Grund für die beobachtete starke Reduktion der  $\gamma$ -Komponenten darstellt, ist zwar naheliegend, lässt sich aber anhand der fortgeschrittenen Rekristallisation in Abbildung 4.53 nicht überprüfen. Zusätzliche EBSD-Aufnahmen von WP1,6 nach 48 h bei 1100 h (hier nicht dargestellt) oder nach 1 h bei 1270 °C, in denen sich das Wachstum der Rekristallisationskeime noch im Anfangsstadium befindet, geben hierüber nur geringen Aufschluss, da die Wechsellagen der Orientierungsbänder von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser in WP1,6 deutlich dichter verteilt sind als bei WK1,6 (Abbildung 4.3a und c) und wachsende Keime nur selten auf ein mutmaßliches Orientierungsbänder beschränkt sind. In Einzelfällen ist darin jedoch ebenso eine Beschränkung des Keimwachstums entlang von Fronten aus Orientierungsbändern der  $\alpha$ -Faser und ein entlang RD gestreckter Habitus der Körner zu beobachten (Abbildung 4.57a und b), trotz wesentlich dichterer Verteilung von Orientierungsbändern und fehlender K-Dotierung.

In den ODFs Für WP4,7 und WK4,6 (Abbildung 4.55) setzt sich der zuvor nach 1000 h bei 750 °C beobachtete Trend einer Abnahme der  $\gamma$ -Komponenten zugunsten von Komponenten der  $\alpha$ -Faser (Abbildung 4.45) weiter fort.  $\gamma$ -Komponenten sind für WP4,7 nach 1000 h bei 1100 °C gänzlich verschwunden, für WK4,6 in geringerer Intensität als nach 1000 h bei 750 °C allerdings noch vorhanden. Die texturreduzierten Desorientierungsverteilungen (Abbildung 4.56) zeigen für beide Bleche einen Anstieg der Anteile von LAB im Vergleich zum Walzzustand (Abbildung 4.6). Dies ist eine direkte Folge

der Zunahme von Komponenten der  $\alpha$ -Faser, insbesondere der  $\alpha\alpha$ -Komponente, wodurch statistisch mehr Körner mit einer Desorientierung von  $< 15^\circ$  nebeneinander liegen. Durch die drastische Schärfung der Walztextur von WP4,7 nehmen dabei auch in der unkorrelierten Verteilung (Abbildung 4.56) die Anteile von  $HAB > 30^\circ$  stark ab (Vergleich zu Abbildung 4.6 und Abbildung 4.46). Ähnlich wie im Vergleich zwischen WP1,6 und WK1,6 bleibt es ungewiss, ob die stärkere Abnahme der  $\gamma$ -Komponenten in WP4,7 gegenüber WK4,6 lediglich dem unterschiedlichen Fortschritt der Restauration geschuldet ist oder eine unterschiedliche Entwicklung der Texturen stattfindet.

#### 4.4.4 Isotherme Wärmebehandlungen bei 2200 °C

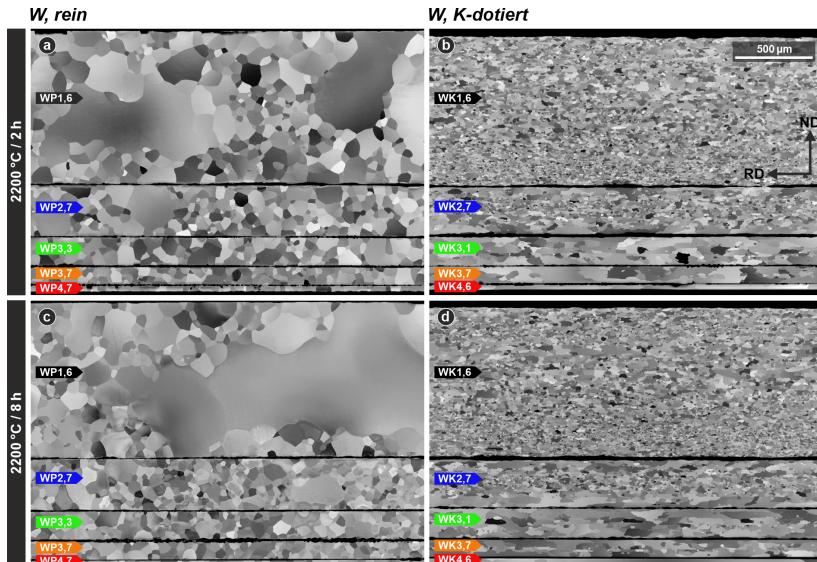
In dieser Versuchsreihe wurden beide Materialreihen für unterschiedliche Zeiten bei 2 h und 8 h mit 2200 °C wärmebehandelt, um das Fortschreiten von Kornwachstum und abnormalem Kornwachstum zwischen WP und WK vergleichen zu können. Zu Beginn erfolgt ein qualitativer Vergleich über RückstreuElektronenabbildungen. Messungen der Härte wurden in dieser Versuchsreihe nicht durchgeführt, da aufgrund der Größe der Körner zu wenige Korngrenzen durch den Vickers-Prüfkörper mit HV0,1 hätten erfasst werden können. Eine Quantifizierung erfolgt daher lediglich über EBSD-Aufnahmen.

##### 4.4.4.1 Mikrostruktur

Die RückstreuElektronenabbildungen (Abbildung 4.58) zeigen eine große Varianz im Fortschritt des Kornwachstums zwischen WP und WK, wie es bereits nach Wärmebehandlung für 1 h bei 2400 °C beobachtet wurde (Abbildung 4.42c, d).

Für sämtliche Proben von WP zeigt sich auch für  $T_Q$  von 2200 °C nach 2 h (Abbildung 4.58a) eine durch Kornwachstum stark vergrößerte Mikrostruktur mit polygonaler Kornmorphologie, die keinen Rückschluss mehr auf das ursprüngliche Walzgefüge mit lamellaren Körnern erlaubt. Die Probe von WP4,7 hat hierbei im Vergleich zu  $T_Q$  von 1800 °C für 1 h (Abbildung 4.42a) nur geringfügig größere Körner. Auch eine längere Wärmebehandlungs-

dauer mit  $t_Q$  von 8 h (Abbildung 4.58c) scheint keine nennenswerten Unterschiede in der Korngröße zu bewirken, was vermutlich auf der bereits erwähnten Retardierung der Korngrenzenbewegung an der freien Oberfläche beruhen dürfte. Eine Vielzahl von Korngrenzen verlaufen gerade und nahezu senkrecht zur Oberfläche bzw. parallel zu ND, was ein mögliches mechanisches Versagen durch Risswachstum entlang der Korngrenzen vereinfachen dürfte.



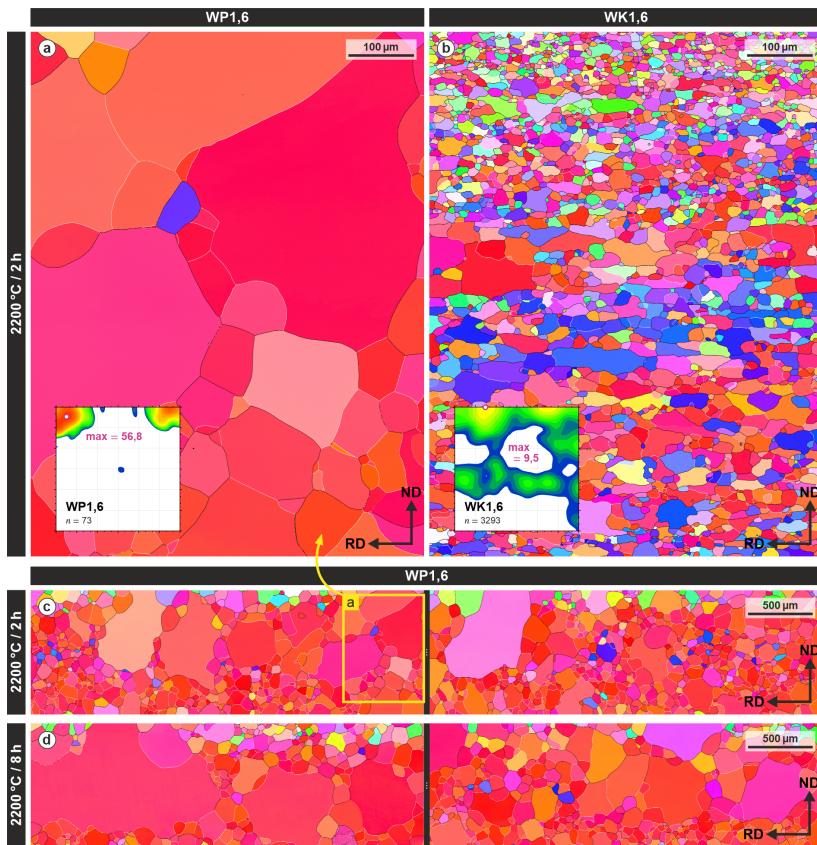
**Abbildung 4.58:** Rückstreuerelektronenabbildungen des Korngefüges der jeweils fünf Bleche von WP (a, c) und WK (b, d) nach Wärmebehandlung bei 2200 °C für 2 h (a, b) bzw. 8 h (c, d). Jeweils gleicher Maßstab.

WP1,6 offenbart einzelne Körner, die die Größe ihrer Nachbarkörner um ein Vielfaches übersteigen (Abbildung 4.58a). Mit  $t_Q$  von 8 h treten Körner mit einer Länge von mehr als 1 mm entlang RD auf (Abbildung 4.58c). Solche zu abnormaler Größe wachsenden Körner mit mehr als 1 mm Länge sind in WP2,7 zu finden (hier nicht im gezeigten Bildausschnitt). Diese

Beobachtung demonstriert, dass abnormales Kornwachstum nicht nur in WK mit hohem Umformgrad stattfindet, sondern auch in WP mit niedrigem Umformgrad bei hohen  $T_Q$  bzw.  $t_Q$ .

Wie bereits durch isochrone Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen deutlich wurde (Abbildung 4.42d), sind dagegen bei WK auch nach 2200 °C für 2 h die größten Körner im dünnsten Blech WK4,6 zu finden (Abbildung 4.58b). Eine qualitative Aussage über einen Wachstumstrend im Vergleich zu  $t_Q$  von 8 h (Abbildung 4.58d) lässt sich aufgrund der Größe der Körner, die den Bildausschnitt von 2,6 mm Breite teils überragen können, nicht vornehmen.

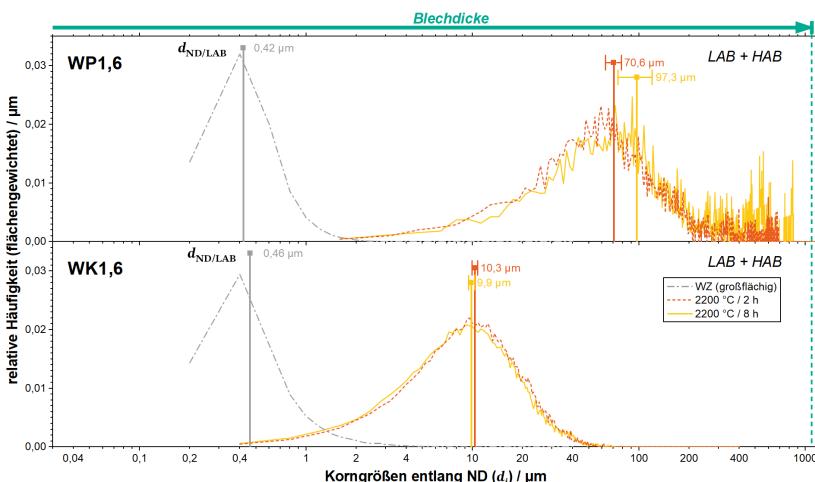
Die maximale Korngröße von WK1,6 (Abbildung 4.58b, d) unterscheidet sich indessen kaum im Vergleich zur Mikrostruktur nach  $T_Q$  von 1800 °C für 1 h (Abbildung 4.42b). Von allen untersuchten Blechen nach Wärmebehandlung mit 2200 °C zeigt WK1,6 eindeutig die kleinste mittlere Korngröße und es können keine signifikanten Unterschiede zwischen  $t_Q$  von 2 h und 8 h beobachtet werden. Noch deutlicher ist der Unterschied in der Korngröße zwischen WP1,6 und WK1,6 in den Orientierungsabbildungen in Abbildung 4.59 zu erkennen. Während die Textur von WP1,6 lokal durch die rC-Komponente nahe der Orientierung  $\{001\}\langle110\rangle$  dominiert wird, zeigt WK1,6 weiterhin andere Komponenten, wie die aus der Walztextur bekannten  $\gamma$ -Faser. Auch die Kornmorphologie unterscheidet sich zwischen beiden Materialien deutlich durch Korngrenzen mit meist sehr großen Krümmungsradien (teils nahezu planar) und Körnern mit eher polygonalem und äquiaxialem Habitus für WP1,6, wohingegen WK1,6 zu einem Gefüge mit sehr unregelmäßig geformten Körnern neigt, welche oftmals einen entlang der Walzrichtung gestreckten Habitus und Korngrenzen mit lokal meist sehr engen Krümmungsradien besitzen. Diese starke lokale Krümmung der Korngrenzen ist im Hinblick auf das Zener-Pinning interessant, da der durch die Triebkraft der Oberflächenreduktion wirkende Druck auf eine Korngrenze reziprok zu ihrem Krümmungsradius steht (Gleichung (2.11), S. 25). Demnach erzeugt die Anwesenheit der K-Blasen in WK1,6 einen starken Zener-Druck, der dem Korngrenzendruck entgegenwirkt und diese Krümmung ermöglicht.



**Abbildung 4.59:** Orientierungsabbildungen ( $600 \times 800 \mu\text{m}^2$ , Schrittweite 400 nm) für Bleche von (a) WP1,6 und (b) WK1,6 jeweils nach Wärmebehandlung bei  $2200^\circ\text{C}$  für 2 h sowie Orientierungsabbildungen aus großflächigen EBSD-Aufnahmen ( $3000 \times 950 \mu\text{m}^2$ , Schrittweite 1600 nm) an WP1,6 nach Wärmebehandlung bei  $2200^\circ\text{C}$  für 2 h (c) und 8 h (d). HAB sind schwarz, LAB weiß dargestellt. Für Intensitätsskala der ODFs siehe Abbildung 4.61.

Für eine Bewertung der Korngröße in WP1,6 ist die hier verwendete Größe der Orientierungsabbildung ( $600 \times 800 \mu\text{m}^2$ ) bei weitem nicht ausreichend, da zu wenige Körner enthalten sind (Abbildung 4.59a). Aus diesem Grund wurden für WP1,6 mit  $t_Q$  von 2 h und 8 h jeweils zwei größere EBSD-

Aufnahmen ( $3000 \times 950 \mu\text{m}^2$ ) mit einer Schrittweite von 1600 nm erstellt (Abbildung 4.59c, d). Aus diesen jeweils zwei Datensätzen für jeden wärmebehandelten Zustand wurden Korngrößenverteilungen (unter Berücksichtigung von LAB) und das arithmetische Mittel  $d_{\text{ND/LAB}}$  berechnet (Abbildung 4.60). Für die feinkörnigeren Proben von WK1,6 wurden die gleichen Berechnungen auf die EBSD-Datensätze mit  $600 \times 800 \mu\text{m}^2$  und Schrittweite von 400 nm angewandt,  $d_{\text{ND/LAB}}$  wurde dabei jedoch nicht nur aus zwei, sondern drei (bei  $t_Q$  von 2 h) bzw. vier (bei  $t_Q$  von 8 h) Datensätzen berechnet.



**Abbildung 4.60:** Korngrößenverteilungen mit flächengewichteter Häufigkeit unter Berücksichtigung von LAB und HAB für die dicksten Bleche WP1,6 und WK1,6 jeweils im Walzzustand (WZ) und nach Wärmebehandlung bei 2200 °C für 48 h und 1000 h. Die Klassengröße liegt durch die verwendete Schrittweite der EBSD-Aufnahmen jeweils bei 200 nm. Das arithmetische Mittel  $d_{\text{ND/LAB}}$  und dessen Standardabweichung wurde anhand der relativen Häufigkeiten aus jeweils zwei (WP1,6) bzw. drei (WK1,6 mit  $t_Q$  von 2 h) oder vier (WK1,6 mit  $t_Q$  von 8 h) Datensätzen bestimmt (siehe Methodik S. 78).  $d_{\text{ND/LAB}}$  für den Walzzustand entstammt aus nur einem Datensatz (EBSD-Aufnahmen in Abbildung 4.3).

Für WP1,6 ist  $d_{\text{ND/LAB}}$  ca. siebenfach größer nach  $t_Q$  von 2 h und zehnfach größer nach  $t_Q$  von 8 h im Vergleich zu WK1,6, dessen  $d_{\text{ND/LAB}}$  zwischen 2 h und 8 h keine signifikanten Änderungen erfährt. Sogar eine leichte Reduk-

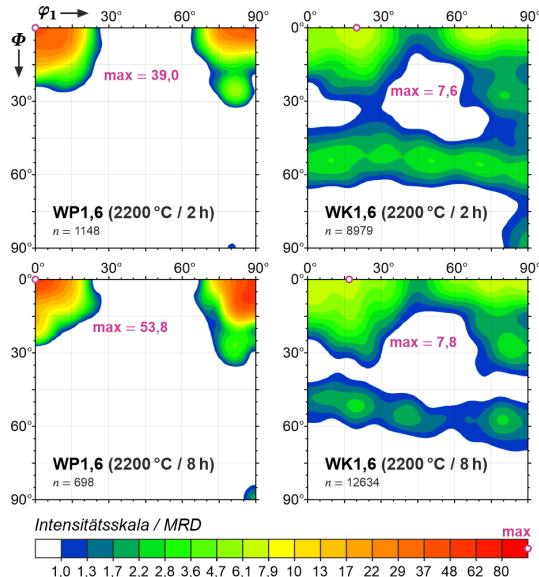
tion der Korngröße ist zu beobachten, welche jedoch im Bereich der Standardabweichung liegt. Hier sei nochmals erwähnt, dass für WP1,6 das berechnete  $d_{ND/LAB}$  mit Standardabweichung aus nur zwei Datensätzen gemittelt wurde und daher eine ungenügende Statistik aufweist. Die großen Fehlerbalken zeigen dabei, dass die untersuchten Probensektionen nicht genug abnormal wachsende Körner enthielten, um statistisch relevante Aussagen über ihre Größe zu erlauben. Durch die immense Größe dieser Körner innerhalb der Proben von WP1,6 wäre eine ausreichende Erfassung jedoch kaum durch angemessenen experimentellen Aufwand mittels EBSD zu bewerkstelligen (Abbildung 4.58 zeigt beispielsweise die nahezu minimal mögliche Vergrößerung des genutzten REM-Systems).

Die Korngrößenverteilungen zeigen für WP1,6 eine bimodale Verteilung mit zahlreichen Peaks oberhalb von 200  $\mu\text{m}$ , die auf die Anwesenheit der abnormal wachsenden Körner zurückzuführen sind. Bei separater Betrachtung der Korngrößenfraktionen ober- und unterhalb von 200  $\mu\text{m}$  kann zwischen den wärmebehandelten Proben von 2 h und 8 h nicht nur ein Anstieg in der Größe von abnormal wachsenden Körnern, sondern auch für die Körner der Fraktionen mit kleinerer Größe beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass neben abnormalem auch normales Kornwachstum voranschreitet. Dagegen ist die Verteilung von WK1,6 zum einen unimodal, zum anderen ist ein solcher Anstieg der Korngröße nicht zu beobachten und die Verteilungen zwischen 2 h und 8 h gleichen sich annähernd. Somit scheint sowohl abnormales als auch normales Kornwachstum in WK1,6 stark gehemmt oder sogar vollständig unterdrückt zu sein. Dieser Sachverhalt wird nochmals deutlicher im Vergleich zu den später dargestellten Ergebnissen nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung: Die Korngrößenverteilungen nach ca. 15 min bei 1800 °C (Abbildung 4.64) sind nahezu identisch zu denen nach 2 h bzw. 8 h bei 2200 °C (Abbildung 4.60).

#### 4.4.4.2 Texturentwicklung

ODFs an grobkristallinen Proben sind bei hoher Vergrößerung wie in Abbildung 4.59a nur von geringer Aussagekraft. Zur Erhöhung der statistischen Datenmenge bzw. der Kornanzahl ( $n$ ) wurden zur Berechnung von ODFs für WP1,6 die Daten jeweils beider großflächiger EBSD-Aufnahmen in

Abbildung 4.59c und d ( $3000 \times 950 \mu\text{m}^2$ ) zusammengefasst. Auch für WK1,6 wurde die Datenmenge durch Zusammenfassung aller verfügbarer EBSD-Daten vergrößert (drei Aufnahmen für  $t_Q$  von 2 h, vier Aufnahmen für  $t_Q$  von 8 h, jeweils Probenbereiche  $600 \times 800 \mu\text{m}^2$  wie Abbildung 4.59b). Die daraus berechneten ODFs sind in Abbildung 4.61 dargestellt.



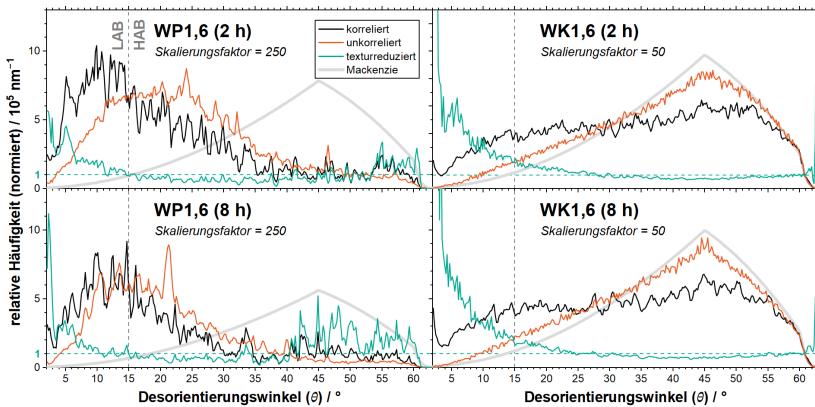
**Abbildung 4.61:** Schnitte der ODFs mit  $\varphi_2 = 45^\circ$  für WP1,6 und WK1,6 nach Wärmebehandlung bei  $2200^\circ\text{C}$  für 2 h bzw. 8 h. Jeweilige Maxima der Orientierungsdichten sind durch violetten Kreis markiert und in MRD angegeben, dazu die Anzahl der Körner ( $n$ ) unter Berücksichtigung von LAB. Die zugrunde liegenden EBSD-Datensätze für WP1,6 entsprechen denen der zusammengefügten großflächigen Orientierungsabbildungen in Abbildung 4.59c und d (jeweils zwei Datensätze). ODFs für WK1,6 mit  $t_Q$  von 2 h wurden aus drei, für WK1,6 mit  $t_Q$  von 8 h aus vier zusammengefügten Datensätzen erstellt.

WP1,6 zeigt darin eine drastische Erhöhung der maximalen Texturintensität mit 39 MRD bzw. 54 MRD gegenüber dem Zustand nach Wärmebehandlung bei  $1100^\circ\text{C}$  für 1000 h mit ca. 18 MRD (Abbildung 4.55). Diese Unterschiede lassen sich durch eine noch nicht abgeschlossene Rekristallisation bei  $T_Q$  von

1100 °C und durch das stark fortgeschrittene Kornwachstum bei  $T_Q$  von 2200 °C begründen. Auch eine Verschärfung der Textur zwischen  $t_Q$  von 2 h mit ca. 39 MRD gegenüber 8 h mit ca. 54 MRD ist erkennbar, was durch das fortschreitende abnormale Kornwachstum und eine Reduktion von Körnern mit einer von rC abweichenden Orientierung bedingt sein dürfte (Vergleich Abbildung 4.59c zu d). Trotz der Erhöhung der statistischen Datenmenge ist dieser beobachtete ansteigende Trend der maximalen Texturintensität mit Vorsicht zu betrachten, da nur wenige abnormal wachsende Körner erfasst wurden (Abbildung 4.59c und d). Wie bereits erwähnt, wäre allerdings eine weitere Verbesserung der Statistik nur mit unverhältnismäßig großem Aufwand zu betreiben, da das grobkristalline Gefüge mit teils millimetergroßen Körnern nur schwer in Gänze durch das EBSD-System zu erfassen ist.

WK1,6 zeigt dagegen eine deutliche Schwächung der maximalen Texturintensität (Abbildung 4.61) im Vergleich zur Wärmebehandlung bei 1100 °C für 1000 h (Abbildung 4.55) mit ca. 24 MRD gegenüber ca. 8 MRD. Wohlgeklärt ist ein direkter Vergleich der ODFs in Abbildung 4.61 zwischen WP1,6 und WK1,6 nicht sinnvoll, da Kornwachstum in WP1,6 drastisch fortschritten konnte, in WK1,6 jedoch kaum. Ein für WK1,6 auffälliger Effekt ist die Verschiebung des Intensitätsmaximums, welches bei niedrigerem  $T_Q$  noch bei der {001}⟨110⟩-Orientierung (rC-Komponente) vorzufinden war und nun durch eine Rotation um den Euler-Winkel  $\varphi_1$  entlang der  $\theta$ -Faser mit ca. 10–15° versetzt liegt. Dieser Aspekt wird in den Kapiteln 4.4.6.3 und 4.4.6.6 näher behandelt.

Bei der Diskussion der Desorientierungsverteilungen (Abbildung 4.62) sei hier zunächst auf WK1,6 eingegangen. Die unkorrelierten Verteilungen nach 2 h und 8 h zeigen kaum Abweichungen im Vergleich zum Walzzustand (Abbildung 4.6) oder nach 1100 °C für 1000 h (Abbildung 4.56) und liegen weiterhin nahe der Mackenzie-Verteilung. Auffällig ist allerdings, dass die Anteile von LAB in der korrelierten und texturreduzierten Verteilung stark abnehmen, die im Walzzustand und nach 1100 °C für 1000 h noch deutlich erhöht waren. Diese Abnahme ist durch die hier nach 2200 °C für 2 h vollständig abgelaufene Rekristallisation zu erklären, wodurch verformungsinduzierte Korngrenzen und Orientierungsbänder mit hoher Dichte von LAB durch die Migration von Rekristallisationsfronten abgebaut werden.



**Abbildung 4.62:** Korrelierte, unkorrelierte und textureduzierte Desorientierungsverteilungen für WP1,6 und WK1,6 nach Wärmebehandlung bei 2200 °C für 2 h bzw. 8 h, dazu theoretische Zufallsverteilungen nach MACKENZIE [231, 232]. Normierung auf Anzahl der indizierten Pixel innerhalb des Datensatzes einer EBSD-Aufnahme und jeweils verwendete Schrittweite. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte mit dem angegebenen Skalierungsfaktor multipliziert. Die zugrunde liegenden Datensätze entsprechen denen in Abbildung 4.61.

Die Desorientierungsverteilungen von WP1,6 unterscheiden sich dagegen deutlich von WK1,6 und erscheinen fast spiegelverkehrt. Nach 2 h und 8 h bei 2200 °C ist eine starke Abnahme der Anteile von Desorientierungen  $> 30^\circ$  sowohl in den korrelierten als auch unkorrelierten Verteilungen zu beobachten. Dieser Trend wurde bereits nach 1000 h bei 1100 °C gegenüber dem Walzzustand beobachtet (Abbildung 4.56). Das Maximum der unkorrelierten Verteilung ist damit statt bei  $40^\circ$  (Mackenzie) nun im Bereich von  $10\text{--}25^\circ$  zu finden und dementsprechend sind auch in den textureduzierten Verteilungen die Anteile von LAB reduziert. Dieser Unterschied zu den Verteilungen von WK1,6 ist allerdings nicht zwingend durch eine unterschiedliche Texturentwicklung zwischen beiden Proben bedingt, sondern auch durch den unterschiedlichen Restaurationsfortschritt. Während die Reduktion von LAB in den textureduzierten Verteilungen zwischen 1100 °C und 2200 °C vermutlich ähnlich wie bei WK1,6 aufgrund von Rekristallisation stattfand, führt offenbar das zusätzlich drastisch vorangeschrittene Kornwachstum durch die starke Texturschärfung (mit bevorzugtem Wachstum von Körnern

der rC-Komponente) zu einer Erhöhung der LAB-Anteile in korrelierter und unkorrelierter Verteilung. In den nachfolgend dargestellten Ergebnissen der Experimente mit aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung bis 1800 °C, nach denen die Korngröße zwischen beiden Materialien vergleichbar ist, sind die Desorientierungsverteilungen zwischen WP1,6 und WK1,6 noch deutlich ähnlicher (Abbildung 4.66).

#### **4.4.5 Aufheizratenkontrollierte Wärmebehandlungen**

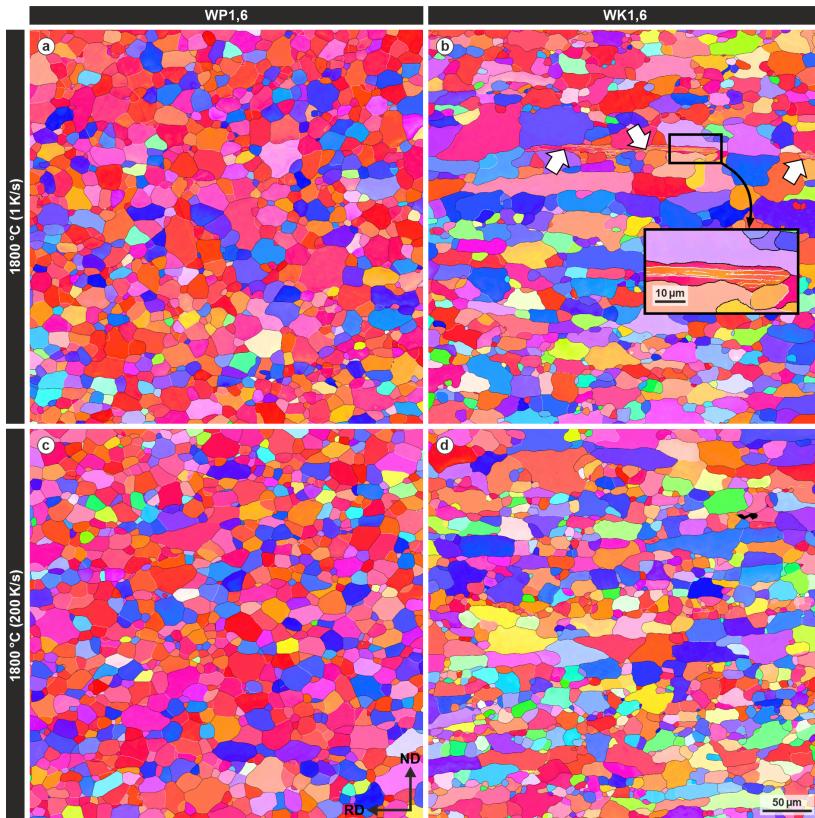
In dieser Experimentreihe wird ein Vergleich der mikrostrukturellen Änderungen von WP1,6 und WK1,6 nach Wärmebehandlung bis auf 1800 °C mit unterschiedlichen Aufheizraten bei 1 K/s und 200 K/s durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben und in Anhang A.3 ausgeführt, wurde die Dauer der Wärmebehandlungen mit unterschiedlichen Aufheizraten so angepasst, dass die Proben eine annähernd äquivalente Wärmemenge erhielten. Dabei soll primär die Frage geklärt werden, ob beispielsweise eine sehr schnelle Aufheizrate zu einer feinkörnigeren Mikrostruktur führen kann als eine langsame und ob ein solcher Effekt durch die K-Dotierung beeinflusst oder gar ausgelöst wird.

##### **4.4.5.1 Mikrostruktur**

Abbildung 4.63 stellt die Mikrostrukturen aus großflächigen EBSD-Aufnahmen für WP1,6 und WK1,6 nach entsprechenden Wärmebehandlungen bei schneller und langsamer Aufheizrate dar. Wie bereits in anderen Experimentreihen zu erkennen (Abbildung 4.42, Abbildung 4.58), zeigt sich hier erneut eine deutlich polygonale und annähernd äquiaxiale Kornmorphologie für WP1,6, während WK1,6 eine eher unregelmäßige Kornmorphologie aufweist, bei der die Körner teils entlang der Walzrichtung gestreckt sind.

Eine Besonderheit findet sich in der Aufnahme von WK1,6 mit Aufheizrate von 1 K/s (Abbildung 4.63b, weiße Pfeile und Vergrößerung) durch einen feinkörnigen mikrostrukturellen Teilbereich, der stark einem Orientierungsband mit Komponenten der  $\alpha$ -Faser im Walzgefüge ähnelt und von den umgebenden rekristallisierten Körnern noch nicht konsumiert wurde. Zwar ist diese Beobachtung innerhalb der aufheizratenkontrollierten Experiment-

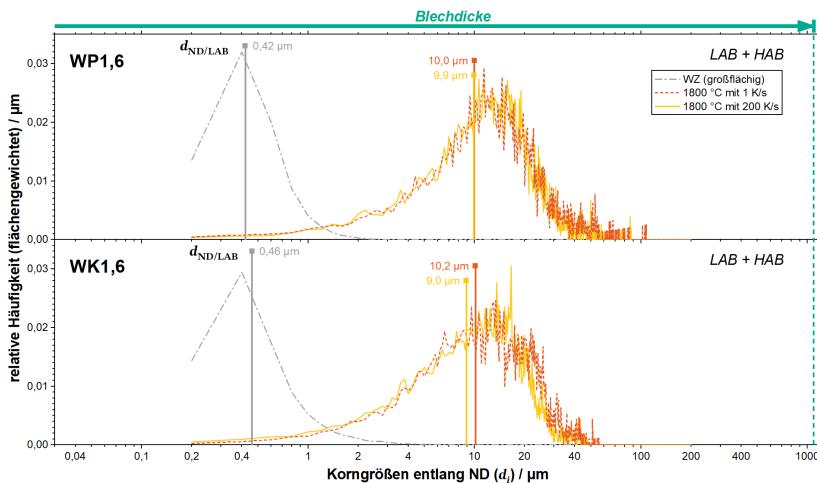
reihe ein Einzelfall, unterstreicht aber ergänzend zu den bisherigen Beobachtungen, dass geringere Triebkräfte für Rekristallisation in solchen Orientierungsbändern mit Komponenten der  $\alpha$ -Faser gegeben sein dürften.



**Abbildung 4.63:** Orientierungsabbildungen ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , Schrittweite 200 nm) für Bleche von WP1,6 (a, c) und WK1,6 (b, d) nach heizratenkontrollierter Wärmebehandlung bis auf  $1800^\circ\text{C}$  mit  $1\text{ K/s}$  (a, b) und  $200\text{ K/s}$  (c, d). HAB sind schwarz, LAB weiß dargestellt. Weiße Pfeile markieren Bereich mit feinkörniger Mikrostruktur in (b), siehe auch Vergrößerung. Jeweils gleicher Maßstab (Vergrößerung ausgenommen).

Abbildung 4.64 stellt die aus den EBSD-Daten erzeugten flächengewichteten Korngrößenverteilungen dar. Dabei sind jeweils für WP1,6 und WK1,6 keine signifikanten Unterschiede zwischen den Verteilungen von schneller und langsamer Aufheizrate zu erkennen. Die mittlere Korngröße für jeweils beide Aufheizraten liegt für WP1,6 bei ca.  $10 \mu\text{m}$  und für WK1,6 bei ca.  $9\text{--}10 \mu\text{m}$ . Wie anhand der unimodalen Korngrößenverteilungen zu erkennen, fand in keiner der vier Proben abnormales Kornwachstum statt, wofür offensichtlich eine höhere  $T_Q$  bzw. längere  $t_Q$  nötig ist. Es ist dabei auch fraglich in welchem Ausmaß auch normales Kornwachstum voranschreiten konnte. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit den Korngrößenverteilungen von WP1,6 nach 1000 h bei  $1100^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.54, S. 221) interessant. Bei näherer Betrachtung ist in den bimodalen Verteilungen ein Peak im Bereich der Korngrößenfraktionen von  $10 \mu\text{m}$  zu erkennen, der durch die wachsenden, sich aber bereits größtenteils gegenseitig begrenzenden Rekristallisationskeime (Abbildung 4.53) entsteht. Würden durch Nukleation und Wachstum weiterer Keime die restlichen feinkörnigen Volumenbereiche mit erhöhter Versetzungsichte vollständig ersetzt werden, so würde sich die bimodale Verteilung zu einer unimodalen Verteilung entwickeln, deren Peak sich mit hoher Wahrscheinlichkeit jedoch weiterhin nahe der Korngrößenfraktion von  $10 \mu\text{m}$  befände. Damit liegt die Vermutung nahe, dass das Gefüge in Abbildung 4.63 nach  $1800^\circ\text{C}$  mit einer mittleren Korngröße von ca.  $10 \mu\text{m}$  (und Peak im Bereich von ca.  $12 \mu\text{m}$ ) einen Zustand nach vollständig abgelaufener Rekristallisation repräsentiert und Kornwachstum nur in geringem Umfang stattfinden konnte.

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die ermittelte Korngröße für WK1,6 nach ca. 15 min bei  $1800^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.64) nahezu identisch ist zu der nach 2 h bzw. 8 h bei  $2200^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.60), ergo Kornwachstum durch die K-Dotierung besonders stark gehemmt ist.



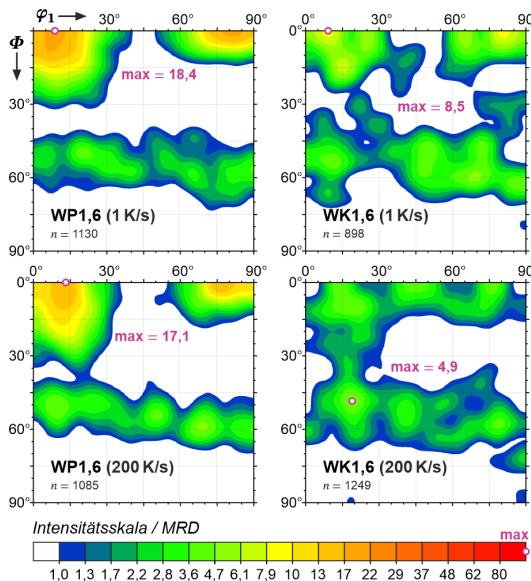
**Abbildung 4.64:** Korngrößenverteilungen mit flächengewichteter Häufigkeit unter Berücksichtigung von LAB und HAB für die dicksten Bleche WP1,6 und WK1,6 jeweils im Walzzustand und nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung bis auf 1800 °C mit 1 K/s und 200 K/s. Die Klassengröße liegt durch die verwendete Schrittweite der EBSD-Aufnahmen jeweils bei 200 nm. Das arithmetische Mittel  $d_{\text{ND/LAB}}$  wurde jeweils aus nur einem Datensatz bestimmt (EBSD-Aufnahmen in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.63).

#### 4.4.5.2 Texturentwicklung

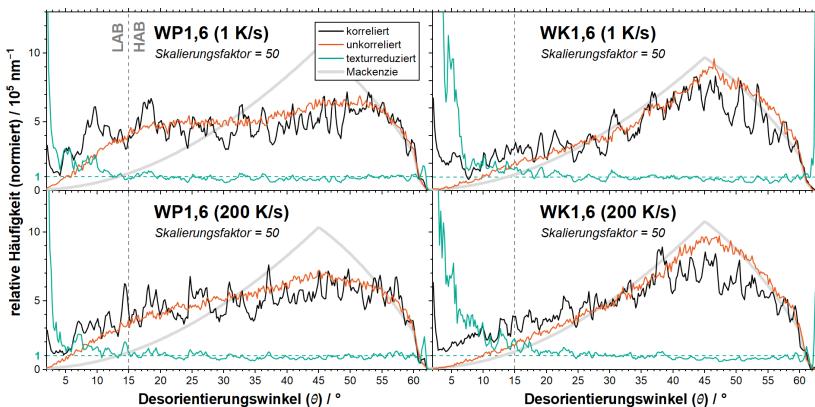
Bezüglich der unterschiedlichen Aufheizrate sind in den ODFs für jeweils beide Materialien lediglich marginale Unterschiede in den Verteilungen entlang der  $\theta$ -Faser zu beobachten (Abbildung 4.71). Das Intensitätsmaximum für WP1,6 verschiebt sich sowohl nach dem Experiment bei 1 K/s als auch nach 200 K/s von der  $\{001\}\langle 110 \rangle$ -Orientierung auf einen Bereich mit  $\varphi_1$  von 10–15°. Bis auf die höheren Anteile der  $\gamma$ -Komponenten und einer geringfügig anderen Verteilung der Komponenten entlang der  $\theta$ -Faser ähneln beide ODFs der ODF nach 1100 °C für 1000 h (Abbildung 4.55). Für WK1,6 findet ebenfalls eine Umverteilung des Intensitätsmaximums statt, allerdings sind die Verteilungen beider ODFs diffus und die Maxima sinken auf unter 10 MRD, ähnlich wie es auch in der Wärmebehandlungsreihe mit 2200 °C beobachtet wurde (Abbildung 4.61). Entlang der  $\theta$ -Faser sind mehrere lokale Maxima vorhanden, für 200 K/s sogar bei der  $\{001\}\langle 100 \rangle$ -Orientierung mit  $\varphi_1$

von  $45^\circ$ . Ob die unterschiedliche Verteilung tatsächlich in der unterschiedlichen Aufheizrate begründet oder zufälliger Natur ist, kann nur durch weitere Experimente geklärt werden. Die Verschiebung des Intensitätsmaximums entlang der  $\theta$ -Faser wird in den Kapiteln 4.4.6.3 und 4.4.6.6 näher behandelt.

Auch die Desorientierungsverteilungen (Abbildung 4.66) lassen zwischen den verschiedenen Aufheizraten keine maßgeblichen Unterschiede erkennen. Im Vergleich WP1,6 zu WK1,6 fällt ein deutlich höherer Anteil von LAB sowohl in der korrelierten als auch unkorrelierten Verteilung von WK1,6 auf, wie es auch schon die Desorientierungsverteilungen nach  $T_Q = 2200\text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.62) in stärkerer Ausprägung gezeigt haben.



**Abbildung 4.65:** Schnitte der ODFs mit  $\varphi_2 = 45^\circ$  für WP1,6 und WK1,6 nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung. Jeweilige Maxima der Orientierungsdichten sind durch violetten Kreis markiert und in MRD angegeben, dazu die Anzahl der Körner ( $n$ ) unter Berücksichtigung von LAB. Die zugrunde liegenden EBSD-Datensätze entsprechen denen der Orientierungsabbildungen in Abbildung 4.63.



**Abbildung 4.66:** Korrierte, unkorrierte und texture reduzierte Desorientierungsverteilungen für WP1,6 und WK1,6 nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung bis auf 1800 °C mit 1 K/s und 200 K/s, dazu theoretische Zufallsverteilungen nach MACKENZIE [231, 232]. Normierung auf Anzahl der indizierten Pixel innerhalb des Datensatzes einer EBSD-Aufnahme und jeweils verwendete Schrittweite. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte mit dem angegebenen Skalierungsfaktor multipliziert. Die zugrunde liegenden EBSD-Datensätze entsprechen denen der Orientierungsabbildungen in Abbildung 4.63.

#### 4.4.6 Restaurationsprozesse in W und Auswirkungen durch K-Dotierung

In diesem Kapitel erfolgt eine Gesamtbetrachtung der Ergebnisse zum Restaurationsverhalten von W und welche Einflüsse auf die Restauration durch die, je nach Umformgrad, mehr oder weniger dispergierten K-Blasen beobachtet werden können.

Bei dieser Betrachtung ist zu beachten, dass bei Wärmebehandlungen mit niedrigen und hohen Temperaturen unterschiedliche Restaurationsmechanismen bevorzugt stattfinden könnten. Beispielsweise könnte die bei Rekristallisation nötige Inkubationszeit zur Keimbildung in Verbindung mit einer zwischen Restaurationsvorgängen unterschiedlichen Aktivierungsenergie dazu führen, dass bei Wärmebehandlung mit hoher Temperatur und hoher Aufheizrate eher Vorgänge wie Subkorn- und Kornwachstum stattfinden, die keine Inkubationszeit benötigen. Es ist zwar naheliegend aus den

Ergebnissen der isochronen Versuchsreihe abzuleiten, dass z.B. bei einer Wärmebehandlung von WP1,6 mit 2400 °C auch bei unterschiedlichen Aufheizraten in festgelegter zeitlicher Reihenfolge zunächst Erholung, dann Rekristallisation und zuletzt Kornwachstum abläuft, allerdings ist dies nicht zwingend gegeben. Die dargestellten Ergebnisse der aufheizratenkontrollierten Wärmebehandlungsreihe mit 1800 °C (die Rekristallisation und beginnendes Kornwachstum aufweisen) lassen jedoch vermuten, dass durch unterschiedliche Aufheizraten keine signifikanten Unterschiede in der Evolution der Mikrostruktur entstehen. Mit Vorbehalt wird daher in der folgenden Diskussion davon ausgegangen, dass zwar in gewissem Rahmen zeitliche Überschneidungen zwischen den Restaurationsvorgängen bestehen, aber zumindest näherungsweise eine solche zeitliche Abfolge in den dargestellten Experimenten stattfand.

An dieser Stelle sei auch nochmals betont, dass Restaurationsvorgänge durch längere Wärmebehandlungszeiten bereits bei niedrigeren Wärmebehandlungstemperaturen stattfinden können. Anhand der isochronen Wärmebehandlungsreihe mit jeweils 1 h eine gewisse „Rekristallisationstemperatur“ definieren zu wollen, ist für die Bewertung der mikrostrukturellen Stabilität eines Materials für dessen langfristigen Einsatz in einer thermisch belasteten Komponente nicht ausreichend [67].

#### **4.4.6.1 Erholung in W**

Im niedrigen Temperaturregime (A) tritt insbesondere in den kaltgewalzten Blechen ein intensiver Erholungsprozess auf, der zu einer drastischen Reduktion der Härte führt (Abbildung 4.39) sowie den hauptsächlichen Grund für die in kaltgewalzten W-Blechen beobachtete 45°-Versprödung [24, 261] bei relativ niedrigen Temperaturen darstellen dürfte. In der isothermen Wärmebehandlungsreihe mit 750 °C zeigen REM- und EBSD-Aufnahmen sowie Härteprüfung für die dünntesten Bleche eine stetige Vergrößerung der Mikrostruktur, die einem logarithmischen Zeitgesetz folgt und daher durch die Erholungskinetik nach KUHLMANN [66, 104–106] beschrieben werden kann. Da hierbei jedoch neben LAB auch HAB mobilisiert werden, ist von erweiterter Erholung auszugehen. Ein Mechanismus wie *triple junction*

*motion* [101–103] dürfte dabei angesichts der beobachteten Kornmorphologie eine verstärkte Rolle spielen.

Die dickeren, warmgewalzten Bleche zeigen einen geringeren Verlust der Härte (Abbildung 4.39), wobei unklar bleibt, ob dies lediglich durch normale Erholung oder zusätzlich in geringerem Maße durch erweiterte Erholung bedingt ist. Durch die Anwesenheit von Orientierungsbändern ist eine Mobilisierung von HAB in den dicksten Blechen nicht bestimmbar, ein Subkornwachstum lässt sich allerdings feststellen.

Aufgrund des geringeren Härteverlustes der Bleche mit niedrigerem Umformgrad gleicht sich jeweils für WP und WK in der isochronen Wärmebehandlungsreihe mit  $T_Q$  von 900 °C das Härteniveau aller fünf Bleche untereinander an (Abbildung 4.39). Ein ähnlicher Trend ist in der isothermen Wärmebehandlungsreihe bei 750 °C zu beobachten (Abbildung 4.47). Dies korreliert mit einem Trend der Angleichung von Korngrößen (Abbildung 4.44) sowie von Korngrenzendifferenzen (Abbildung 4.46, als Integral der korrelierten oder unkorrelierten Desorientierungsverteilungen zu betrachten).

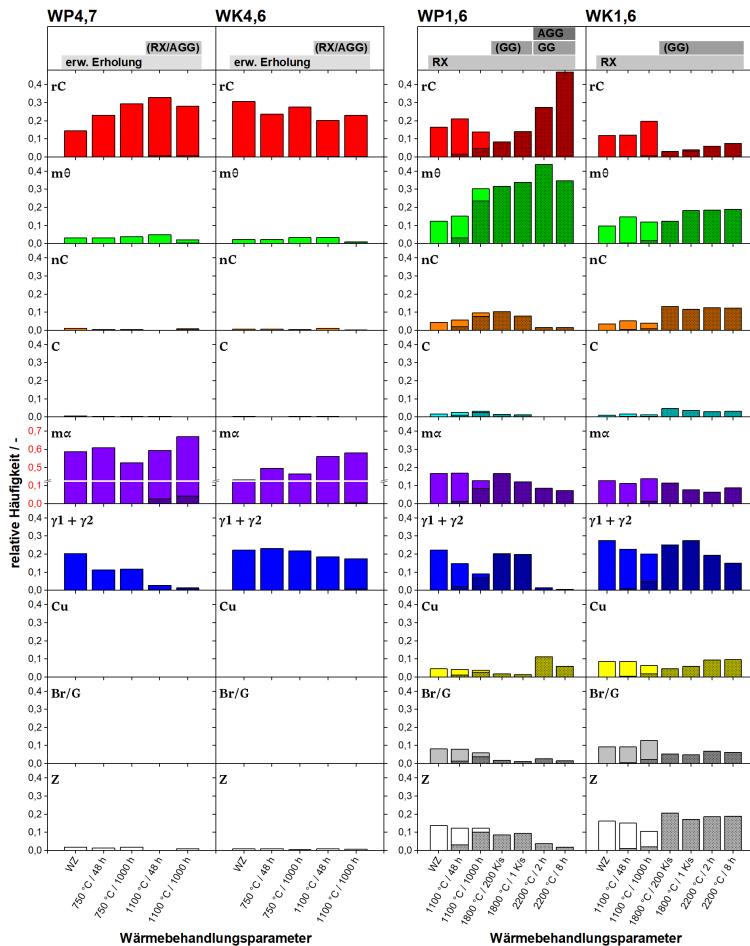
#### 4.4.6.2 Auswirkungen der K-Dotierung auf Erholung

Zum einen sind mutmaßlich durch die K-Dotierung für WP4,7 und WK4,6 Unterschiede in der durch erweiterte Erholung bedingten Texturentwicklung festzustellen: Während die Textur für WK4,6 nahezu stabil bleibt, ändern sich in WP4,7 die Verhältnisse zwischen den dominierenden Texturkomponenten der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser deutlich zugunsten denen der  $\alpha$ -Faser (Abbildung 4.45). Besonders deutlich wird dies, wenn die Anteile der Texturkomponenten bilanziert werden (Abbildung 4.67): So verdoppeln sich die Anteile von  $rC$  nach 1000 h bei 750 °C im Vergleich zum Walzzustand, wogegen sich die Anteile der  $\gamma$ -Komponenten halbieren. Dieser Trend setzt sich in der isothermen Wärmebehandlungsreihe mit 1100 °C fort, wobei die Anteile der  $\gamma$ -Komponenten nahezu gänzlich schwinden und sich die Anteile der  $m\alpha$ -Komponente geringfügig erhöhen. Nennenswerte Änderungen in der Walztextur wurden für WP1,6 und WK1,6 nicht beobachtet, was aufgrund der mikrostrukturellen Evolution insbesondere auf Subkornebene (d.h. hauptsächlich durch normale Erholung) auch nicht zu erwarten ist.

Neben der unterschiedlichen Texturentwicklung zwischen WP4,7 und WK4,6 wird weiterhin eine um ca. 25 % kleinere mittlere Korngröße ( $d_{ND}$  und  $d_{ND/LAB}$ ) für WK4,6 (Abbildung 4.44) nach 48 h und 1000 h bei 750 °C beobachtet. Dies lässt einen Einfluss durch die K-Dotierung vermuten. Dennoch ist die mittlere Korngröße für WK4,6 nach 1000 h verdoppelt im Vergleich zum Walzzustand und eine Versprödung des Materials ist zu erwarten.

Zudem ist fraglich, ob die Unterschiede zwischen WP4,7 und WK4,6 tatsächlich durch die K-Dotierung entstehen, da aus der Analyse der Reaktionskinetik kein nennenswerter retardierender Effekt erkennbar wird (Kapitel 4.4.2.4): Da die Experimentreihe keine Auswertung von effektiven Aktivierungsenergien zulässt, wurde versucht einen etwaigen retardierenden Effekt der K-Dotierung auf die Erholungsvorgänge durch die Bestimmung von  $m$  als Rückschluss auf  $\Delta V$  (bzw. auch  $Q_0$ ) und  $t_0$  als Rückschluss auf  $Q_0$  nachzuweisen. Während durch  $m$  keine nennenswerten Unterschiede im Erholungsverhalten erkennbar sind, wird der Parameter  $t_0$  durch die bereits in der isochronen Versuchsreihe festgestellten Erholungshärtung maskiert. Selbst wenn jedoch eine mögliche Erhöhung von  $t_0$  durch die Erholungshärtung vernachlässigt wird, dürften Auswirkungen der K-Dotierung auf  $t_0$  nur zu einer geringfügigen zeitlichen Verzögerung der Erholung führen.

Die retardierende Wirkung der K-Blasen scheint sich demnach bei Erholungsvorgängen kaum bemerkbar zu machen und erst bei Rekristallisation oder fortschreitender erweiterter Erholung in Kraft zu treten. Dieser Sachverhalt ist leicht durch die Verteilung der K-Blasen zu begründen: Da die Blasenreihen selbst bei höchstem Umformgrad in Abständen von teils mehreren Mikrometern entlang ND angeordnet sind (Abbildung 4.12, Abbildung 4.13), können diese den zahlreichen, dazwischen stattfindenden Erholungsprozessen bei Subkorngrößen der Größenordnung von 10–100 nm nur wenig entgegensetzen. Erst mit zunehmender Korngröße steigt die statistische Chance einer Wechselwirkung von Korgrenzen mit K-Blasen. Ein bewusster Einsatz von K-Dotierung in kaltgewalzten Wolframblechen zur Retardierung von erweiterter Erholung bei niedrigen Temperaturen erscheint somit ineffektiv.



**Abbildung 4.67:** Anteile der in dieser Arbeit definierten Texturkomponenten (siehe Definition Kapitel 3.4.3.2, S. 73) für WP4,7, WK4,6, WP1,6 und WK1,6 bei unterschiedlichen Wärmebehandlungsparametern. Der Anteil Z entspricht restlichen, zufälligen Orientierungen, welche im Eulerraum außerhalb der definierten Komponenten liegen. Dunkel schraffierte Flächen stellen die Anteile rekristallisierter Körner dar (siehe Definition Kapitel 3.4.3.3). Man beachte für die  $m\alpha$ -Komponente bei WP4,7 und WK4,6 die Unterbrechung der Skala (betont durch rote Ziffern). Die zuoberst dargestellten Balken beschreiben die bei diesen Wärmebehandlungsparametern beobachteten Restaurationsphänomene.

#### 4.4.6.3 Rekristallisation in W

Im mittleren Temperaturregime (B) findet in der isochronen Wärmebehandlungsreihe eine weitere deutlich ausgeprägte Reduktion der Härte für alle Bleche statt (Abbildung 4.39). Während sich in den dicksten Blechen WP1,6 und WK1,6 bei  $T_Q$  von 1270 °C wachsende Rekristallisationskeime nachweisen lassen (Abbildung 4.41), ist Rekristallisation in den dünnsten Blechen anhand der gezeigten Daten nicht eindeutig feststellbar. Nur wenige Körner ähneln durch ihre überdurchschnittliche Größe Rekristallisationskeimen. Dass Rekristallisation nur stark eingeschränkt ablaufen kann, entspricht der gängigen Beobachtung bei Mikrostrukturen, die vornehmlich bereits durch erweiterte Erholung transformiert wurden, die insbesondere bei Materialien mit hohem Umformgrad auftritt [65, 66, 74, 331]. Dies impliziert, dass die Bildung von Rekristallisationskeimen auch hier in den dünnsten Blechen durch zuvor stattfindende erweiterte Erholung inhibiert wird, da ungünstige Bedingungen für das Wachstum von Rekristallisationskeimen geschaffen werden (u.a. rapide Abnahme der Versetzungsdichte und damit der Triebkraft für Rekristallisation). Eine Vergrößerung des Gefüges in den dünnsten Blechen findet demnach größtenteils kontinuierlich über (normales) Kornwachstum statt. Zwar besitzt Kornwachstum üblicherweise gegenüber Rekristallisation eine deutlich geringere Triebkraft, in diesem Fall verkehrt sich jedoch dieser Umstand, da  $\Delta P_{GG}$  nach Gleichung (2.11) mit kleiner werdenden Kornradien antiproportional steigt.

RückstreuElektronenabbildungen und EBSD-Aufnahmen lassen dennoch in kaltgewalzten Proben, welche bei 1100 °C für 1000 h wärmebehandelt wurden, einzelne Körner erkennen, die in ihrem sphärischen Habitus und ihrer überdurchschnittlichen Größe Rekristallisationskeimen ähneln (Abbildung 4.51, gelbe Pfeile; Abbildung 4.52) und zu einer geringfügig ausgeprägten Bimodalität in den Korngrößenverteilungen führen (Abbildung 4.54). Allerdings konnten diese Körner noch nicht zu einer signifikant überdurchschnittlichen Größe heranwachsen, wie es z.B. für Rekristallisationskeime in WP1,6 bei gleicher Wärmebehandlung der Fall ist. Dies dürfte neben der Abnahme der Triebkraft für Rekristallisation durch erweiterte Erholung auch an der stark ausgebildeten Walztextur liegen, die verstärkt zu Orientierungslocking und einer damit herabgesetzten Mobilität der Korngrenzen führt

[66]. Dieser in geringem Umfang stattfindende, diskontinuierliche Vorgang kann allerdings nicht nur durch Rekristallisation, sondern auch durch abnormales Kornwachstum erklärt werden. Mit Blick auf Gleichung (2.8) und (2.11) erscheint es im vorliegenden Fall sinnvoll nicht von einer strikten Trennung von Rekristallisation und (abnormalem) Kornwachstum auszugehen, sondern dem Wirken beider Triebkräfte, welche sich je nach lokalen Verhältnissen entweder gegenseitig beeinträchtigen oder sogar verstärken können.

Festzuhalten bleibt, dass zwischen der vom Umformgrad abhängigen Tendenz zu vorwiegend erweiterter Erholung bei WP4,7/WK4,6 bzw. zu vorwiegender Keimbildung und Rekristallisation bei WP1,6/WK1,6 ein stufenloser Übergang stattfindet. Gestützt wird diese Aussage durch die Arbeiten von ALFONSO et al. [23, 334], CIUCANI et al. [106] und PANTLEON [67], die verdeutlichen, dass eine breite Spanne von Aktivierungsenergien zwischen 569 kJ/mol für W-Bleche mit niedrigem und 352 kJ/mol für W-Bleche mit hohem Umformgrad existieren können. Die in diesen Studien ermittelten Aktivierungsenergien liegen damit entweder im Bereich der Aktivierungsenergie von Selbstdiffusion mit 502–586 kJ/mol [6], die vorwiegend bei Versetzungsmigration und Migration von LAB angenommen wird [66], der von Oberflächendiffusion mit 377–460 kJ/mol [6], die vorwiegend bei Migration von HAB gilt [66], oder dazwischen.

Wie bereits erwähnt, zeigen die warmgewalzten Proben WP1,6 und WK1,6 die Entwicklung einer bimodalen Korngrößenverteilung durch wachsende Rekristallisationskeime (Abbildung 4.53). Die dadurch bedingte Ausbildung eines zweiten Peaks in der Verteilung nach 1000 h bei 1100 °C bei ca. 10 µm (Abbildung 4.54) lässt im Vergleich zur Verteilung von vollständig rekristallisierten Proben nach ca. 15 min bei 1800 °C (Abbildung 4.64) die Einstellung einer maximalen Korngröße durch Rekristallisation erahnen, bevor Kornwachstum mit deutlich geringerer Triebkraft als Rekristallisation bei höheren Temperaturen bzw. längeren Zeiten zu weiteren maßgeblichen Gefügeänderungen führen kann. Dieses Sättigungsverhalten der Korngröße ist durch die Dichte der sich bildenden Rekristallisationskeime bestimmt.

In Bezug auf eine Texturentwicklung durch Rekristallisation sind für die dünnsten Bleche keine definitiven Aussagen zu treffen, da unklar bleibt, in welchem Ausmaß die Mikrostruktur tatsächlich durch Rekristallisation bzw. erweiterte Erholung beeinflusst wird. Aufgrund der großen Kristallite im Vergleich zur kleinen Probenoberfläche, wurde die Texturentwicklung dieser Bleche bei hohen Temperaturen nicht weiter untersucht.

Der in den dünnsten Blechen bereits während erweiterter Erholung stattfindende Trend von sich stark reduzierenden Anteilen der  $\gamma$ -Komponenten, findet sich jedoch auch in WP1,6 und (geringfügiger) in WK1,6 während der Rekristallisation bei 1100 °C (Abbildung 4.67). Zwar liegen diese Anteile nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung höher (vergleichbar mit dem Walzustand) und Anteile von Scherkomponenten (Cu, Br/G) liegen niedriger, dieser Effekt könnte jedoch dadurch zustande kommen, dass die EBSD-Daten in diesem Fall nur  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  abdecken (Abbildung 4.63) und nicht die gesamte Blechdicke von ca. 1 mm, wie die Datensätze der isothermen Wärmebehandlungsreihen mit 1100 °C. Ein Vergleich der Texturunterschiede zwischen diesen Experimentreihen ist daher nur eingeschränkt möglich.

Ungewöhnlich ist ein Textureffekt, welcher in den ODFs nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung (Abbildung 4.65) sehen ist: Eine Verschiebung des Intensitätsmaximums nahe der  $\{001\}\langle 110 \rangle$ -Orientierung (rC-Komponente) durch eine Rotation um den Euler-Winkel  $\varphi_1$  entlang der  $\theta$ -Faser von ca. 10–15°, wodurch das Maximum nahe der  $\{001\}\langle 230 \rangle$ -Orientierung (mit  $\varphi_1 \approx 12^\circ$ ) oder auch der  $\{001\}\langle 350 \rangle$ -Orientierung (mit  $\varphi_1 \approx 14^\circ$ ) liegt, demnach also in einem Bereich der hier als  $m\theta$ -Komponente definiert wurde (Abbildung 3.4). Dieser Effekt ist ebenso teilweise in den ODFs nach den isothermen Wärmebehandlungen mit  $T_Q$  von 2200 °C ersichtlich (Abbildung 4.59 und Abbildung 4.61), allerdings nur für WK1,6. Geringfügige Steigerungen des Anteils der  $m\theta$ -Komponente lassen sich aber bereits nach den isothermen Wärmebehandlungen von mit  $T_Q$  von 1100 °C ausmachen, sowohl für WK1,6 als auch WP1,6 (Abbildung 4.55). Demnach lässt sich die Entstehung dieser Texturkomponente als Folge von Rekristallisation auffassen. Wie an späterer Stelle in Kapitel 4.4.6.5 und 4.4.6.6 diskutiert, wird die

Texturentwicklung während des nachfolgenden Kornwachstums dadurch deutlich beeinflusst.

Beim Vergleich der Anteile des rekristallisierten Gefüges der jeweiligen Texturkomponenten untereinander (schraffierte Flächen in Abbildung 4.67) wird für WP1,6 nach 1000 h bei 1100 °C deutlich, dass die rC-Komponente den geringsten rekristallisierten Anteil besitzt. Dies bestätigt nochmals die bisher rein qualitative Beobachtung einer geringeren Keimbildung innerhalb von Bereichen mit Körnern der rC-Komponente.

Parallelen zu dieser Abhängigkeit der Keimbildung von Texturkomponenten lassen sich beispielsweise im Rekristallisationsverhalten von kohlenstoffarmen Stahllegierungen sehen (ebenso mit krz Gitter). Diese neigen nach Kaltwalzen und anschließender Wärmebehandlung zur Ausprägung einer starken  $\gamma$ -Faser [120, 121, 269]. Nukleation findet dabei hauptsächlich in deformierten Körnern der  $\gamma$ -Faser statt, in welchen sich durch das Kaltwalzen besonders viele Scherbänder entwickeln [269]. Zusätzlich erlaubt die {111}-Texturfaser vermehrt HAB zwischen den Körnern, sofern diese gehäuft innerhalb einer Region auftreten, wodurch Nukleation an deformationsinduzierten HAB bevorzugt möglich ist [65]. Wird kohlenstoffreicher Stahl allerdings warmgewalzt, so ist die Verformungsratensensitivität durch interstitielle Kohlenstoffatome erhöht, die Ausbildung von Scherbändern wird verhindert und die Textur schärfer ausgebildet. Bei nachfolgender Wärmebehandlung geschieht Nukleation hauptsächlich durch verformungsinduzierte Korngrenzenmigration in Körnern der  $\alpha$ -Faser (insbesondere der rC-Komponente), welche in Körner der  $\gamma$ -Faser hineinwachsen [269]. W zeigt ebenfalls eine unterschiedliche Verformungsratensensitivität in Abhängigkeit von der Temperatur, wie BONK [50] eingehend untersuchte. Ob daher in ähnlicher Weise die Texturentwicklung in W durch unterschiedliche Walztemperaturen beeinflusst werden könnte und ob gelöste Fremdatome den Effekt der Verformungsratensensitivität noch verstärken könnten, bliebe herauszufinden.

#### 4.4.6.4 Auswirkungen der K-Dotierung auf Rekristallisation

Anhand der Härteverlustkurven lässt sich für WK mit steigendem Umformgrad (und zunehmender Dispersion der K-Blasen) eine stärkere Retardierung von Rekristallisations- bzw. Kornwachstumsvorgängen beobachten, wie es durch eine Zunahme des Zener-Pinnings zu erwarten wäre. Wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt, steigt  $P_Z$  mit dem Umformgrad, da Blasenellipsoide stärker gestreckt werden und dadurch in längere Ketten mit kleineren Blasen zerfallen. Zudem sind durch Kompaktierung der Bleche entlang ND die Blasenreihen dichter angeordnet, ähnlich wie auch in Glühlampendrähten [207]. Dieser Zusammenhang zwischen Umformgrad und  $P_Z$  lässt sich anhand der Ergebnisse der isochronen Wärmebehandlungsreihe nachvollziehen (Abbildung 4.39) und ist ebenso in der isothermen Wärmebehandlungsreihe bei 1100 °C zu beobachten.

Es muss dabei allerdings berücksichtigt werden, dass mit höherem Umformgrad der bereits diskutierte Wechsel von Rekristallisation zu vermehrt erweiterter Erholung bzw. Kornwachstum stattfindet. Die Mechanismen der Restauration unterscheiden sich demnach und  $P_Z$  richtet sich mit steigendem Umformgrad eher gegen  $\Delta P_{GG}$  als gegen  $\Delta P_{RX}$ . Dies erschwert einen quantitativen Vergleich der tatsächlichen Effektivitätssteigerung von  $P_Z$  mit dem Umformgrad anhand einer Bewertung des Restaurationsfortschritts, auch wenn der Trend auf der theoretischen Grundlage des Zener-Pinnings (Abbildung 4.19, S. 145) scheinbar auch durch die zunehmende Retardierung der Restauration mit dem Umformgrad sichtbar wird. Von Interesse ist daher insbesondere der direkte Vergleich der Bleche von WP und WK mit jeweils äquivalentem Umformgrad.

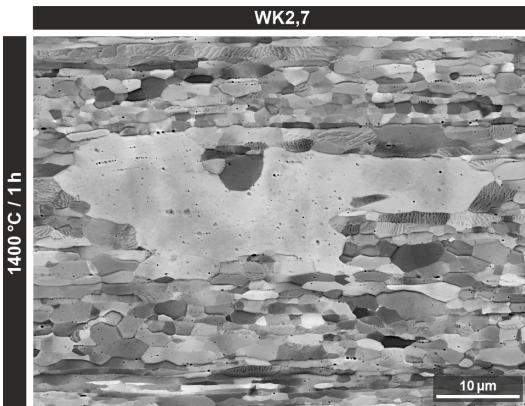
Trotz theoretisch kleinstem  $P_Z$  für WK1,6 ist ein retardierender Effekt gegenüber Rekristallisation in diesem Blech mit niedrigstem Umformgrad deutlich bemerkbar. In der isothermen Versuchsreihe bei 1100 °C ist nach 1000 h ein drastischer Unterschied in der Dichte von Rekristallisationskeimen zwischen WP1,6 und WK1,6 sichtbar (Abbildung 4.53). Der Flächenanteil rekristallisierter Körner (berechnet nach Definition in Kapitel 3.4.3.3) beträgt für WP1,6 ca. 69 %, für WK1,6 jedoch nur 13 %. In der isochronen Versuchsreihe nach 1 h bei 1400 °C liegt die Härte zwischen beiden Blechen allerdings

nahezu gleich auf (Abbildung 4.39) und REM-Aufnahmen nach 15 min und 1 h bei 1800 °C zeigen eine annähernd gleiche Korngröße (Abbildung 4.63 und Abbildung 4.42). Aufgrund dessen ist die Dichte der sich bildenden Rekristallisationskeime für WP1,6 und WK1,6 als annähernd gleich anzunehmen, lediglich deren Entwicklung findet im K-dotierten Material mit einer deutlichen Verzögerung statt. Das Wachstum der meisten Rekristallisationskeime scheint bereits in einem sehr frühen Stadium retardiert zu werden, so dass diese in Abbildung 4.53 noch nicht in Erscheinung treten. Dieser Effekt kann durch eine Stabilisierung von Subkörnern und der Unterdrückung von verformungsinduzierter Korngrenzenmigration zustande kommen [335, 336]. Zwar wird dadurch in einer partikelstabilisierten Mikrostruktur die Nukleation maßgeblich gehemmt, Auswirkungen auf das Wachstum der Keime sind allerdings eher gering [337, 338]. Dies erklärt, warum einige wenige Keime in WK1,6 dennoch früh eine Korngröße in einer Größenordnung von 10 µm erreichen. Dass damit jedoch Nukleation bereits im frühen Stadium in WK1,6 drastisch reduziert wird, wohingegen die K-Blasen mit deutlich höherer Dispersion in WK4,6 nur geringfügige Auswirkungen auf das Korn- und Subkornwachstum während erweiterter Erhöhung zeigen, erscheint widersprüchlich. Weitere EBSD-Untersuchungen mit höherer Auflösung wären zur Klärung dieses Mechanismus förderlich.

Im weiteren Verlauf der Restauration ergibt sich ein Nachholeffekt: Während die Restaurationsprozesse für WP1,6 nach vollständiger Rekristallisation stagnieren, da nur noch deutlich langsameres Kornwachstum stattfinden kann, wird nachfolgend die Rekristallisation in WK1,6 vervollständigt, bevor auch hier die Restauration durch Kornwachstum stagniert. In einem gewissen Bereich von  $T_Q$  und  $t_Q$  besitzen so beide Materialien eine ähnliche Korngröße.

Auffällig ist allerdings die sich unterschiedlich entwickelnde Kornmorphologie durch K-Dotierung: Während WP1,6 durch Rekristallisation annähernd äquiaxiale und polygonale Körner ausbildet, sind die rekristallisierten Körner in WK1,6 sichtbar entlang RD gestreckt (z.B. Abbildung 4.53 und Abbildung 4.63) und unregelmäßig geformt (Abbildung 4.68). Dieses Phänomen ist auch in rekristallisierten Gefügen von K-dotierten W-Drähten zu beobachten und in der räumlichen Verteilung von K-Blasen bedingt, welche

in parallel zur Zugrichtung des Drahtes angeordneten Blasenketten aufgereiht sind und zu einer Anisotropie von  $P_z$  führen [194, 204]. Nach dem gleichen Mechanismus dürfte auch die gestreckte Kornmorphologie in K-dotierten Blechen entstehen: Eine Rekristallisationsfront, die entlang ND migriert, interagiert zeitgleich mit einer höheren Dichte von K-Blasen und erfährt damit ein stärkeres Zener-Pinning als eine Front, die entlang RD migriert.



**Abbildung 4.68:** RückstreuElektronenabbildung eines einzelnen Rekristallisationskeims mit gestreckter Kornmorphologie innerhalb des umgebenden feinkörnigen Gefüges von WK2,7 nach Wärmebehandlung von 1 h bei 1400 °C.

Zusätzliche, texturbedingte Effekte sind dabei allerdings nicht auszuschließen. Wie bereits diskutiert, sind durch EBSD-Aufnahmen an WK1,6 Indizien dafür gegeben, dass in Orientierungsbändern mit mutmaßlich geringerer Versetzungsichte (insbesondere solche aus der rC-Komponente) Keimbildung verzögert und/oder das Wachstum der Keime langsamer stattfindet als z.B. in Orientierungsbändern mit Komponenten der  $\gamma$ -Faser (Abbildung 4.53 und Abbildung 4.57c). Damit wird für einige Keime das Wachstum an der Grenzfläche zu einem versetzungsarmen Orientierungsbänder begrenzt und es kann eine gestreckte Kornmorphologie entstehen. Dieser Effekt scheint auch die Kornmorphologie einiger Rekristallisationskeime in WP1,6 geringfügig zu beeinflussen (Abbildung 4.57a und b), worin ebenfalls Wechsellagen ver-

schiedener Orientierungsbänder existieren, lediglich dichter gepackt als in WK1,6. Allerdings dürften die Auswirkungen eines solchen texturbedingten Effektes auf die Kornmorphologie im Vergleich zu Einflüssen durch die anisotrope Blasenverteilung als gering einzustufen sein. Zum einen sind, wie bereits erwähnt, die Körner in WP1,6 nach vollständiger Rekristallisation annähernd äquiaxial (Abbildung 4.63). Zum anderen erscheinen rekristallisierte Körner in WK mit zunehmendem Umformgrad immer gestreckter (Abbildung 4.42), trotz gleichzeitig immer dichter gepackter Wechselleagen (Abbildung 4.1), welche damit eine immer geringere Barrierewirkung gegenüber Keimwachstum haben sollten.

#### 4.4.6.5 Kornwachstum in W

Im hohen Temperaturregime (C) ist Kornwachstum der treibende Vorgang weiterer Gefügeänderungen nach abgelaufener Rekristallisation für Bleche mit niedrigem Umformgrad, bzw. als Fortsetzung der Gefügeänderungen durch erweiterte Erholung für Bleche mit hohem Umformgrad. Letztere Bleche zeigen innerhalb der Serie von WP nach 1 h bei 1800 °C die größten Körner (Abbildung 4.42a). Wie bereits in Kapitel 4.4.1.2 diskutiert, kann jener Effekt durch eine scharfe Textur bedingt sein, die normales Kornwachstum durch Orientierungspinning behindert und stattdessen abnormales Kornwachstum fördert. Dies deuten auch die hohen Anteile der rC- und  $\alpha$ -Texturkomponenten in WP4,7 an, die bereits im Walzzustand bestehen und nach Wärmebehandlung bei 1100 °C für 48 h und 1000 h gegenüber den  $\gamma$ -Komponenten noch erhöht werden (Abbildung 4.67). Zusätzlich entstanden durch Rekristallisation bei 1100 °C in diesen Blechen nur wenige Rekristallisationskeime (Abbildung 4.51), die jedoch einen gewissen Größenvorteil gegenüber anderen Körnern aufweisen, womit tendenziell größere Triebkräfte für die Migration ihrer Korgrenzen gegeben sind und das Auftreten von nachfolgendem abnormalem Kornwachstum erleichtert wird. Bei höheren  $T_Q$  stagniert jedoch das (abnormale) Kornwachstum in den dünneren Blechen, was vor allem an den bereits diskutierten Oberflächeneffekten liegen dürfte.

Allerdings zeigen die REM-Aufnahmen nach sehr hohen  $T_Q$  von 2200 °C bzw. 2400 °C auch in Blechen mit geringerem Umformgrad teilweise abnor-

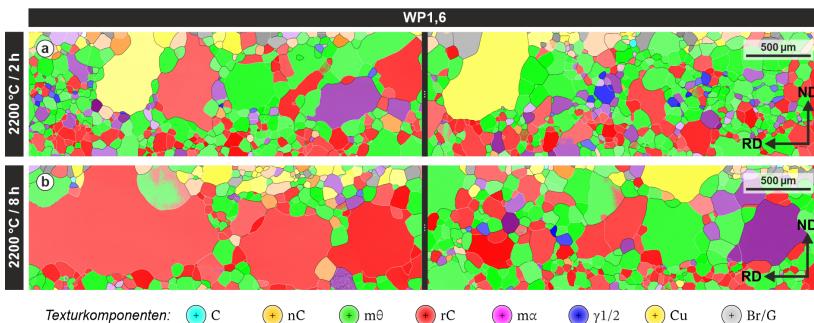
males Kornwachstum (Abbildung 4.42c und Abbildung 4.58a, c), wodurch in WP1,6 nach 8 h bei 2200 °C Korngrößen von teils über einem Millimeter erreicht werden. Da Oberflächeneffekte in den dickeren Blechen von geringerer Relevanz sind und weder Partikel noch Dotierelemente im technisch reinen W vorhanden sind, ist die hauptsächliche Ursache für das abnormale Kornwachstum in der Texturentwicklung zu suchen. Mit geringerer Ausprägung der Walztextur dürfte jedoch die Verfügbarkeit verschiedener Texturkomponenten zunächst normales Kornwachstum begünstigen, da vermehrt Korngrenzen mit höherer Energie und Mobilität existieren und seltener Orientierungspinning auftritt. Indessen können während des Kornwachstums Texturänderungen auftreten, die wiederum verstärkt zu Orientierungspinning und abnormalem Kornwachstum führen [66, 71]. Eine solche Entwicklung lässt sich anhand der Desorientierungsverteilungen von WP1,6 nach  $T_Q$  von 2200 °C beobachten, worin die Anteile von HAB sowohl in korrelierten als auch unkorrelierten Verteilungen deutlich reduziert sind (Abbildung 4.62). Dies verdeutlicht die üblicherweise während des Kornwachstums stattfindende Abnahme der durchschnittlichen Korngrenzenenergie und/oder Korngrenzenmobilität [66, 339]. Generell wird nach Kornwachstum meist eine Verschärfung der Textur beobachtet, wie z.B. die Erhöhung der Anteile von  $\gamma$ -Komponenten in kohlenstoffarmem Stahl [120]. Texturänderungen durch Wachstum anderer als der bereits dominanten Komponenten sind jedoch ebenfalls möglich, wie die Ausbildung der Goss-Textur in Si-Stählen zeigt [120, 121]. Die Mechanismen, die zu solchen Texturänderungen führen, sind allerdings komplex und noch vergleichsweise unerforscht [66]. Da die Texturentwicklung für den Verlauf des Kornwachstums in WP1,6 eine entscheidende Rolle zu spielen scheint, wird diese im Folgenden näher betrachtet.

Nach 2 h bei 2200 °C ist ein fast vollständiges Schwinden der nC-, C-,  $\gamma$ - und der zufälligen Komponenten in WK1,6 zu beobachten. Dagegen steigen die Anteile der rC- und m $\theta$ -Komponenten drastisch (Abbildung 4.67). In Kombination mit den übrigen Anteilen der m $\alpha$ - und Cu-Komponenten ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass eine höhere Anzahl benachbarter Körner eine Desorientierung von  $> 10^\circ$  besitzen und durch eine mobile Korngrenze voneinander getrennt sind, im Vergleich zu einer Mikrostruktur in der nur

zwei Texturkomponenten vorherrschen, wie in der von WP4,7 (Abbildung 4.67). Allerdings sind in Abbildung 4.69a, in der Körner farblich den Texturkomponenten zugeordnet werden, zahlreiche Cluster bzw. Netzwerke von kleineren Körnern der  $m\theta$ -Komponente (und zu geringeren Anteilen auch der  $rC$ -Komponente) zu beobachten. Nach dem Prinzip des orientierten Wachstums bzw. dem des Orientierungspinnings sollten diese Konglomerate durch benachbarte Körner anderer Texturkomponenten mit Größenvorteil besonders leicht zu konsumieren sein.

Nach 8 h bei 2200 °C nehmen die Anteile der  $rC$ -Komponente in WP1,6 weiter zu, die der  $m\theta$ -Komponente jedoch leicht ab (Abbildung 4.67). Dieser Effekt ist auf das abnormale Wachstum einzelner Körner zurückzuführen, von denen die meisten der  $rC$ -Komponente zuzuordnen sind, wie Abbildung 4.69b offenbart. Aufgrund der geringen Anzahl an abnormal wachsenden Körnern im untersuchten Probenareal ist jedoch keine statistisch relevante Aussage darüber zu treffen, ob generell vermehrt Körner der  $rC$ -Komponente zu abnormalem Kornwachstum neigen oder nicht. Auch abnormal wachsende Körner der  $m\alpha$ - und der  $Cu$ -Komponente sind zu beobachten. Körner der  $Cu$ -Komponente scheinen sich insbesondere von Bereichen nahe der Blechoberfläche aus, wo sie primär im Walzzustand als Scherkomponenten auftreten (Abbildung 4.3a, b), in das Innere des Blechvolumens auszubreiten (Abbildung 4.69a, b).

Das beobachtete normale und abnormale Kornwachstum in reinem W ist demnach tatsächlich texturbedingt und durch ein Wechselspiel sich gegenseitig konsumierender Texturkomponenten bestimmt. Dabei scheint durch die hohen Anteile der  $rC$ - und der  $m\theta$ -Komponente ein großer Einfluss insbesondere durch diese beiden Komponenten gegeben zu sein. Während die  $rC$ -Komponente bereits im Walzzustand den hauptsächlichen Anteil der Textur ausmacht, sind die hohen Anteile der  $m\theta$ -Komponente erst nach Rekristallisation ausgebildet (Abbildung 4.67) und führen dabei zu einer Texturänderung durch Verschiebung des Maximums in den ODFs entlang der  $\theta$ -Faser (Abbildung 4.65). Aufgrund ihrer Signifikanz wird auf die Entstehung dieser Texturkomponente im folgenden Unterkapitel detailliert eingegangen.



**Abbildung 4.69:** Texturkomponentenabbildungen von WP1,6 nach Wärmebehandlung bei 2200 °C (a) für 2 h und (b) für 8 h. Die EBSD-Daten entsprechen denen aus Abbildung 4.59c und d. Zur Definition der Texturkomponenten siehe Kapitel 3.4.3.2. Je gesättigter die Farbe, desto näher befindet sich die Orientierung des Pixels an der in Tabelle 3.4 angegebenen Orientierung für die jeweilige Texturkomponente innerhalb des Toleranzwinkels von 20°.

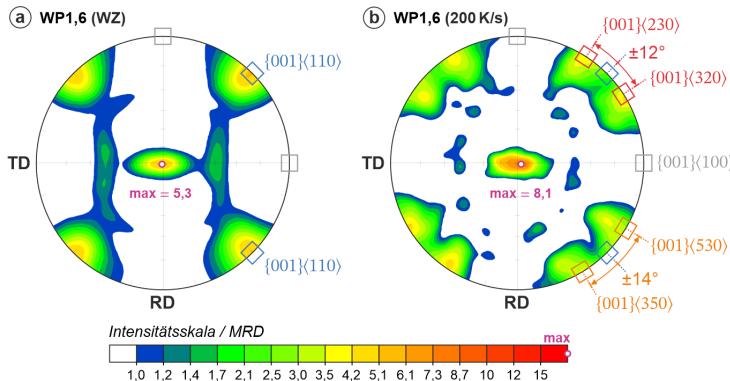
#### 4.4.6.6 Bildung der $m\theta$ -Texturkomponente

Zunächst wäre denkbar, dass die Verschiebung des Maximums in den ODFs entlang der  $\theta$ -Faser (Abbildung 4.65) ein Artefakt durch eine Verkippung der Probe darstellt, z.B. durch eine schräge Einbettung oder unpräzise Ausrichtung auf der Halteapparatur des EBSD-Systems. Da für die Erstellung der ODFs eine orthotrope Symmetrie angenommen wurde, lässt sich eine Verkippung anhand jener Abbildungen nicht feststellen. Zur Überprüfung wurden daher Polfiguren ohne Voraussetzung einer Symmetrie erstellt (Abbildung 4.70). Vier der sechs Flächenpole der  $\{001\}\langle110\rangle$ -Orientierung sollten sich am äußeren Rand der Polfigur befinden und ausgehend von  $\{001\}\langle100\rangle$  um die Achse ND mit 45° rotiert sein, wie an den Intensitätsmaxima am Beispiel der Walztextur von WP1,6 zu sehen ist (Abbildung 4.70a). Ein Artefakt durch Verkippung der Probe um die Rotationsachse ND würde für diese vier Intensitätsmaxima ausgehend von 45° eine Abweichung in eine Richtung erzeugen. Im Falle der Textur von WP1,6 nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung mit 200 K/s ist jedoch eine Aufteilung in jeweils zwei Intensitätsmaxima mit Rotation um ND von ca. 12–14° in jeweils entgegengesetzter Richtung sichtbar (Abbildung 4.70b). Demnach sind die

Maxima nahe der  $\{001\}\langle 230 \rangle$ -Orientierung und  $\{001\}\langle 320 \rangle$ -Orientierung einer realen (doppelten) Texturkomponente entlang der  $\theta$ -Faser zuzuordnen.

Ähnliche Texturänderungen wurden auch 1959 durch PUGH [64, 119] in einem technisch reinen W-Blech beschrieben: Während die Walztextur nach isochroner Wärmebehandlung von 0,5 h bis zu einer Temperatur von 1800 °C weitgehend erhalten blieb, wird nach Wärmebehandlung oberhalb von 2000 °C (bis 2500 °C) ebenfalls von der Entstehung einer Texturkomponente nahe der  $\{001\}\langle 320 \rangle$ -Orientierung berichtet. Weitere Berichte zu einer solchen Rekristallisationstextur in W lassen sich nach eingängiger Literaturrecherche nicht finden, was möglicherweise der bisher geringen technischen Relevanz von hochtemperaturbehandelten W-Blechen geschuldet ist.

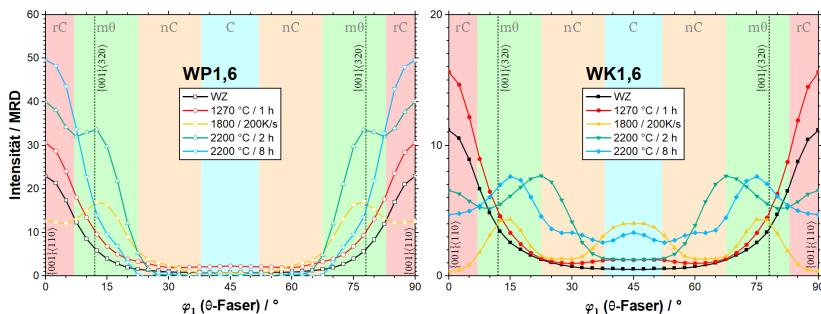
Parallelen lassen sich jedoch zu den in K-dotierten W-Drähten vorgefundenen Texturkomponenten ziehen, welche nach Rekristallisation und abnormalem Kornwachstum zwar vorwiegend große Kristallite nahe der  $\langle 531 \rangle$ -Orientierung, zu hohen Anteilen aber auch nahe der  $\langle 320 \rangle$ -Orientierung ausbildeten. In einem Draht aus technisch reinem W wurden dagegen lediglich Körner der  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung gefunden [340].



**Abbildung 4.70:** Polfiguren [001] mit Blickrichtung entlang ND ohne orthotrope Symmetrie für (a) WP1,6 im Walzzustand (Datensatz wie ODF in Abbildung 4.3b, gesamt) und (b) WP1,6 nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung mit 200 K/s (Datensatz wie ODF in Abbildung 4.65).

HOMMA et al. [341] sowie KESTENS & PIRGAZI [77] beschreiben eine ähnliches Phänomen in der Rekristallisationstextur von ferritischen Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt und hohem Umformgrad ( $> 95\%$ ) durch Kaltwalzen. Dabei entwickelt die Rekristallisationstextur statt den typischerweise hohen Anteilen der  $\gamma$ -Faser mit zunehmendem Umformgrad höhere Anteile einer „ $\{h11\}\langle 1/h, 1, 2 \rangle$ -Faser“, die in den ODFs mit  $\varphi_2 = 45^\circ$  parallel zur  $\alpha$ -Faser in einem Bereich von  $0^\circ < \Phi < 35^\circ$  liegt. Der Bildungsmechanismus dieser speziellen Texturkomponente konnte bis dahin nicht geklärt werden. Bekannt scheint lediglich, dass als Grundvoraussetzung eine gut ausgeprägte Walztextur mit hoher Intensität in der rC-Komponente nötig ist (wie sie auch die Bleche von WP und WK zeigen) und ein Orientierungseffekt bei Nukleation und Wachstum eine Rolle spielt.

Ein solcher Orientierungseffekt, wie z.B. durch Orientierungspinning, wäre auch denkbar im Fall der hier beobachteten Textur von WP1,6 und WK1,6 nach Kornwachstum. Abbildung 4.71 stellt zur Verdeutlichung die Orientierungsdichteverteilung innerhalb der  $\theta$ -Faser dar. Für WP1,6 ist im Walzzustand noch ein deutlich ausgeprägtes Maximum der rC-Komponente bei  $\varphi_1 = 0^\circ$  zu beobachten. Dieses ist nach  $1270\text{ }^\circ\text{C}$  für 1 h verstärkt, zusätzlich steigen dabei allerdings auch Anteile im Bereich der m $\theta$ -Komponente. Nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung bis  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  ist das Maximum um  $10\text{--}15^\circ$  verschoben, wie bereits anhand der ODFs (Abbildung 4.65) festgestellt. Die Verteilungen entlang der  $\theta$ -Faser zeigen aber weiterhin, dass die Komponenten des neu gebildeten Maximums (m $\theta$ ) bereits im Walzzustand in gewissen Anteilen vorhanden sind. Geht man nun davon aus, dass die Volumenanteile von Körnern der rC-Komponente während Rekristallisation und früher Kornwachstumsphase zunehmen, wie es auch die Verteilung nach  $1270\text{ }^\circ\text{C}$  für 1 h durch eine höhere Amplitude andeutet, dann ist für diese Körner mit steigendem Volumenanteil ein wachsender Einfluss durch Orientierungspinning zu erwarten, da durch zunehmende Konvergenz von Körnern ähnlicher Orientierung auch vermehrt LAB mit niedriger Mobilität gebildet werden. Das Wachstum von rC-Körnern stagniert somit.



**Abbildung 4.71:** OrientierungsdichteVerteilung innerhalb der  $\theta$ -Faser für WP1,6 und WK1,6 im Walzzustand und nach unterschiedlichen Wärmebehandlungsparametern.

Fraglich ist, weshalb im weiteren Verlauf des Kornwachstums speziell die Volumenanteile der  $m\theta$ -Komponente gegenüber der  $rC$ -Komponente zunehmen, denn einzelne Körner mit einer Desorientierung von mehr als  $15^\circ$  von  $\{001\}\langle 110 \rangle$  hätten ebenso einen Wachstumsvorteil gegenüber der  $rC$ -Komponente. Jedoch sind Körner solcher Orientierung bereits im Walzzustand nur in geringer Dichte vorhanden (< 3 MRD) und können zusätzlich durch die wachsenden Volumenanteile der  $rC$ -Komponente konsumiert werden. Dagegen sind Körner mit Desorientierungswinkeln von  $10-15^\circ$  zur  $rC$ -Komponente (wie  $m\theta$ ) häufiger vorhanden (3-8 MRD) als solche mit größeren Desorientierungswinkeln (in Bezug auf die  $\theta$ -Faser, Abbildung 4.71). Außerdem werden diese aufgrund der geringeren Mobilität der Korngrenzen ( $10^\circ < \theta < 15^\circ$ ) mit geringerer Wahrscheinlichkeit durch die  $rC$ -Komponente konsumiert. Voraussetzung dafür müsste jedoch sein, dass diese  $m\theta$ -Körner mindestens zu ähnlicher Größe heranwachsen konnten, wie die der  $rC$ -Körner. Denn erst durch eine überdurchschnittliche Größe ergibt sich eine für das Wachstum günstige Krümmung der Korngrenzen, aus der die Triebkraft resultiert (siehe Gleichung (2.11), S. 25).

In Summe sind somit drei Faktoren für die Bildung einer weiteren dominanten Texturkomponente neben  $rC$  in der Kornwachstumsphase entscheidend: Häufigkeit bereits vorhandener Körner jener Texturkomponente (ähnlich einer Nukleationsdichte für Rekristallisation), ihre Desorientierung zur dominanten  $rC$ -Komponente (Mobilität der Korngrenzen) und die Möglich-

keit zum Heranwachsen zu einer konkurrenzfähigen Größe (Triebkraft für das Wachstum). Da diese Umstände vermutlich auf nur wenige Körner zu treffen, liefert dies eine Erklärung für die in Abbildung 4.42 und Abbildung 4.58 beobachtete diskontinuierliche Natur der späten Kornwachstumsphase in reinem W. Wie die experimentellen Ergebnisse von PUGH [64, 119] und der vorliegenden Arbeit zeigen, scheinen sich die Verhältnisse dieser drei Faktoren aus den genannten Gründen am günstigsten für  $m\theta$ -Körner zu entwickeln.

Zuletzt stellt sich die Frage weshalb die Ausbildung von Komponenten entlang der  $\theta$ -Faser vornehmlich in den Blechen WP1,6 und WK1,6 geschieht, nicht jedoch in Blechen mit besonders hohem Umformgrad wie WP4,7 und WK4,6 (Abbildung 4.55). Dies dürfte in der schärferen Walztextur begründet sein, welche ein deutlich höheres Verhältnis der rC- zur  $m\theta$ -Komponente bedingt. Durch das seltenerne Auftreten von Körnern entlang der  $\theta$ -Faser mit  $10^\circ < \theta < 15^\circ$  von der  $\{001\}\langle 110 \rangle$ -Orientierung, verringert sich auch die Anzahl potentieller Rekristallisationskeime dieser Komponenten. Jedoch wäre zu erwarten, dass die mit hohen Anteilen vertretenen Körner der  $\alpha$ -Faser mit  $\theta > 10^\circ$  von der  $\{001\}\langle 110 \rangle$ -Orientierung ebenso Wachstumsvorteile gegenüber der rC-Komponente zeigen können. Genau dieser Effekt ist in Abbildung 4.55 für WP4,7 und WK4,6 zu beobachten: Eine deutliche Verschiebung des Intensitätsmaximums von  $\{001\}\langle 110 \rangle$  in Richtung der  $\{113\}\langle 110 \rangle$ -Orientierung um ca. 15–20°, also zur  $m\alpha$ -Komponente. Ungeklärt bleibt jedoch, weshalb es umgekehrt in den Blechen WP1,6 und WK1,6 nicht zu einer Verstärkung der Anteile der  $m\alpha$ -Komponente kommt, wie es bei der  $m\theta$ -Komponente der Fall ist, trotz dessen, dass die  $m\alpha$ -Komponente ebenso bereits im Walzzustand vorhanden ist (Abbildung 4.67). Zur weiteren Analyse wären detailliertere Rekristallisationsstudien und Simulationen hilfreich, deren Fokus auf die Entstehung der  $m\theta$ - und  $m\alpha$ -Komponente gelegt ist.

#### **4.4.6.7 Auswirkungen der K-Dotierung auf Kornwachstum**

Während in WP hauptsächlich normales Kornwachstum und im weit vorangeschrittenen Restaurationsstadium in Blechen mit niedrigem Umformgrad abnormales Kornwachstum stattfindet, entwickelt sich die Mikro-

struktur der Bleche von WK gänzlich unterschiedlich bei hohen Temperaturen (Abbildung 4.42 und Abbildung 4.58).

Für WK4,6 führt die starke Dispersion der K-Blasen durch den hohen Umformgrad zwar zu einer Stabilisierung der Mikrostruktur durch Rekristallisation, gleichzeitig entsteht jedoch eine extreme Ausprägung von abnormalem Kornwachstum, wodurch in diesem Blech bei hohen Temperaturen paradoxe Weise die größten Körner entstehen (Abbildung 4.42). Dies ähnelt dem Kornwachstumsverhalten in K-dotierten W-Drähten mit hohem Umformgrad für Glühlampenfilamente, worin bewusst durch thermische Behandlung das Wachstum besonders großer Körner provoziert wird, um das Kriechverhalten zu optimieren [31].

Dagegen scheint sich die Mikrostruktur in WK1,6 mit niedrigstem Umformgrad nach den Wärmebehandlungen im hohen Temperaturbereich von 1800–2200 °C innerhalb des experimentellen Beobachtungszeitraums von bis zu 8 h weitgehend stabil gegenüber Kornwachstum zu verhalten (Vergleich Abbildung 4.60 und Abbildung 4.64). Auch abnormales Kornwachstum wird nicht beobachtet. Damit besitzt dieses Blech beispielsweise nach 1 h bei 2400 °C (Abbildung 4.42) oder 2 h bei 2200 °C (Abbildung 4.58) die feinste Mikrostruktur aller untersuchten Bleche von WP und WK.

Abweichungen zwischen WP und WK finden sich auch in der Textur. Wie bereits in der isothermen Experimentreihe mit  $T_Q$  von 2200 °C (Abbildung 4.61) zeigen ebenso die ODFs zwischen WP1,6 und WK1,6 in der aufheizratenkontrollierten Experimentreihe (Abbildung 4.65) deutliche Unterschiede in der maximalen Intensität. Die Entwicklung besonders hoher Anteile der rC-Komponente (wie in WP1,6) bleibt in WK1,6 aus. Da sich die Korngröße zwischen beiden Materialien in der aufheizratenkontrollierten Experimentreihe nahezu gleicht (Abbildung 4.64), ist nicht davon auszugehen, dass die großen Intensitätsunterschiede zwischen WP1,6 und WK1,6 bei  $T_Q$  von 2200 °C (Abbildung 4.61) erst durch die späte abnormale Kornwachstumsphase des reinen W zustande kamen, die im K-dotierten Material verhindert wurde. Viel eher scheinen sich die Texturen beider Materialien während des Kornwachstums aber auch bereits während der Rekristallisation (Abbildung 4.55) unterschiedlich zu entwickeln. Zudem zeigt WK1,6 nach Wärmebe-

handlung bei hohen Temperaturen ( $T_Q \geq 1800^\circ\text{C}$ ) in Abbildung 4.71 mehrere Peaks entlang der  $\theta$ -Faser, die sich meist um ca.  $15^\circ$  voneinander unterscheiden. Dies deutet an, dass ein komplexerer Mechanismus der Texturenentwicklung stattfindet als in WP1,6, worin lediglich die  $\text{m}\theta$ -Komponente verstkt wird. Es ist denkbar, dass die K-Blasen wärend der Rekristallisationsphase eine Abgrenzung und dadurch eine Stabilisierung von Komponenten mit tendenziell höherer Versetzungsdichte (z.B.  $\gamma$ -Komponenten) bewirkt, die dagegen in WP durch andere Komponenten bereits in einem frühen Stadium konsumiert werden. Die Körner dieser Komponenten können daher abgeschottet jeweils in einem gewissen Bereich, der von K-Blasen begrenzt wird, zu einer konkurrenzfigen Größe heranwachsen, ohne dabei frühzeitig durch konkurrierende Komponenten konsumiert zu werden. Sobald im weiteren Verlauf Kornwachstum zum dominierenden mikrostrukturverndernden Prozess wird und Konglomerate von K-Blasen schrittweise wachsen werden, kann eine größere Anzahl solcher Körner mit denen anderer Komponenten konkurrieren.

Die besonders starke Retardierung des Kornwachstums in WK1,6 gibt Anlass zur weiteren Diskussion. Es ist bekannt, dass die Wachstumsrate in partikelstabilisierten Mikrostrukturen mit fortschreitendem Kornwachstum ab einem gewissen Zeitpunkt stagniert, da tendenziell mit zunehmendem Kornradius auch die Krümmung der Korngrenzen abnimmt und damit die Triebkraft  $\Delta P_{\text{GG}}$  nach Gleichung (2.11). Sobald die Bedingung  $\Delta P_{\text{GG}} = P_z$  erllt ist, kommt das Wachstum zum Stillstand und ein gewisses Korngrenlimit bzw. das sogenannte Zener-*Limit* ist erreicht [66, 142, 143]. Da sich für WK1,6 sowohl wärend der Wärmebehandlungen mit  $1800^\circ\text{C}$  für 15 min als auch nach  $2200^\circ\text{C}$  für 8 h die nahezu gleiche mittlere Korngröße von ca.  $10\ \mu\text{m}$  einstellt, lässt sich vermuten, dass dabei ein Zener-Limit erreicht wurde. Dies wird im Folgenden geprüft.

Für die limitierende Korngröße ( $d_{\text{lim}}$ ) wird meist auf Grundlage von Gleichung (2.13) folgender Zusammenhang angenommen:

$$d_{\text{lim}} = \frac{4}{3} \beta \frac{\bar{r}_B}{f_V} \quad (4.13)$$

Für den Faktor  $\beta$  sollte nach der ursprünglich formulierten Beziehung durch SMITH & ZENER [142, 143] ein Wert von 1 angenommen werden. Zahlreiche Anpassungen des Modells verwenden dagegen kleinere Werte [66]. In einem Übersichtsartikel kommen MANOHAR et al. [158] durch den Vergleich mit experimentellen Daten zum Schluss, dass ein deutlich niedrigerer Wert für  $\beta$  von ca. 0,13 anzunehmen ist. Der Volumenanteil der K-Blasen ( $f_V$ ) wurde während der Untersuchungen nicht bestimmt, da zwar die mittleren Größen von einzelnen Blasen ( $\bar{r}_B$ ) ermittelt wurden, aber das dabei untersuchte Probenvolumen nur mit großen Messunsicherheiten ermittelt werden kann. Jedoch lässt sich ausgehend von der chemischen Zusammensetzung und der Dichte von K ein theoretisches Minimum für  $f_V$  annehmen. Bei einem K-Gehalt von 60 ppm ergibt sich dadurch für  $f_V$  ein Wert von 0,00136. Damit werden weder die ebenfalls in den Blasen nachgewiesenen Anteile von Fremdatomen wie Al, Si und O berücksichtigt, noch etwaige Änderungen des Aggregatzustands von K und eine Zunahme des Blasenvolumens durch einen Gasdruck.  $f_V$  wird damit unterschätzt.

Mit  $\bar{r}_B$  von 33,5 nm für WK1,6 (Abbildung 4.18), einem Faktor  $\beta$  von 0,13 (nach MANOHAR et al. [158]) und dem kleinsten anzunehmenden  $f_V$  von 0,00136 (aus der chemischen Zusammensetzung) ergibt sich für  $d_{lim}$  nach Gleichung (4.13) eine Korngröße von 4,3  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der Unterschätzung von  $f_V$  wären allerdings kleinere Werte für die wahre limitierende Korngröße anzunehmen, wohingegen die tatsächlich gemessene Korngröße mit 10  $\mu\text{m}$  deutlich darüber liegt. Hauptsächlich ist hier zu berücksichtigen, dass das Modell nach SMITH & ZENER lediglich zufällig verteilte Partikel beschreibt [66, 142, 143], wie bereits in Kapitel 2.3.3.1 erwähnt. Durch die spezielle Anordnung der K-Blasen in Reihen wäre demnach wiederum  $P_Z$  überschätzt und es wären größere Werte für die wahre limitierende Korngröße zu erwarten. Aufgrund der größeren gemessenen Korngröße im Vergleich zum berechneten  $d_{lim}$  scheint der Einfluss durch Überschätzung von  $P_Z$  gegenüber dem Einfluss durch Unterschätzung von  $f_V$  zu überwiegen. Letztendlich lässt sich aber anhand von  $d_{lim}$  nicht beurteilen, ob die gemessene Korngröße von 10  $\mu\text{m}$  eine limitierende Korngröße darstellt oder weiteres Kornwachstum möglich ist. Zur besseren Näherung eines  $d_{lim}$  wäre nicht nur eine genauere

Bestimmung von  $f_V$ , sondern auch eine zufriedenstellende Anpassung des Modells nach SMITH & ZENER für die Anordnung der K-Blasen nötig.

Vergleicht man jedoch die unterschiedliche Wärmemenge, die den Proben bei Wärmebehandlung mit 1800 °C für ca. 15 min und mit 2200 °C für 8 h zur Verfügung gestellt wurde, so wären enorme Differenzen im Reaktionsfortschritt und damit der Korngröße zu erwarten. Bei einem Reaktionsverlauf mit  $T_Q$  ist der Reaktionsfortschritt ( $X$ ) gegeben durch:

$$X = \nu \exp\left(-\frac{Q}{RT_Q}\right) t_Q \quad (4.14)$$

Wird  $\nu$  als temperaturunabhängig und die Aktivierungsenergie des Kornwachstums im Bereich der Oberflächendiffusion mit mindestens 370 kJ/mol angenommen [6], so beträgt der Reaktionsfortschritt nach 2200 °C für 8 h mindestens das 1000-fache des Reaktionsfortschritts nach 1800 °C für 15 min. Dass sich die mittlere Korngröße von WK1,6 nach beiden Wärmebehandlungen dennoch ähnelt, ist ein starkes Indiz dafür, dass tatsächlich eine limitierende Korngröße erreicht wurde.

Durch die Unsicherheiten in Bezug auf  $f_V$  und  $P_Z$  scheint auch eine Bewertung durch einen Pinning-Parameter ( $\Psi$ ) nicht sinnvoll, nach dem durch das von HUMPHREYS postulierte Einheitsmodell für Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum [66, 70, 72] die Voraussage eines möglicherweise auftretenden abnormalen Kornwachstums nach höheren  $T_Q$  bzw. längeren  $t_Q$  angestrebt wird. Auf Basis dieses Modells werden je nach Wert von  $\Psi$  verschiedene Entwicklungstendenzen eines Gefüges in Bezug auf normales Kornwachstum (GG) und abnormales Kornwachstum (AGG) klassifiziert: Ausschließlich GG ( $\Psi = 0$ ); GG und geringfügig AGG, wobei AGG bei gewisser Korngröße stagniert und eine Verbreiterung der Korngrößenverteilung erzeugt ( $0 < \Psi < 0,1$ ); GG und AGG zu größeren Körnern ( $0,1 < \Psi < 0,25$ ); Ausschließlich AGG ohne maximale Korngröße ( $0,25 < \Psi < 1$ ); kein Wachstum möglich ( $\Psi > 1$ ) [66, 70, 72]. Für WK1,6 berechnet sich der Pinning-Parameter folgendermaßen:

$$\Psi = \frac{3f_V d_{\text{ND}}}{4\bar{d}_B} = 0,30 \quad (4.15)$$

Damit wäre nach HUMPHREYS‘ Modell lediglich abnormales Kornwachstum zu beobachten, was jedoch in WK1,6 nicht der Fall ist. In den Korngrößenverteilungen nach den Wärmebehandlungen mit 2200 °C (Abbildung 4.60) ist eine maximale Korngröße von ca. 70 µm erkennbar. Bei einem dadurch gegebenen Verhältnis der maximalen Korngröße zur durchschnittlichen Korngröße von ca. 7 wäre umgekehrt eher ein Pinning-Parameter von 0,15–0,20 zu erwarten. Das Modell müsste daher zur Beschreibung von normalem und abnormalem Kornwachstum in WK1,6 angepasst werden.

Ob abnormales Kornwachstum in WK1,6 stattfinden kann oder die Mikrostruktur ausreichend stabilisiert ist, lässt sich somit nicht abschließend klären. Die dafür nötigen Experimente mit längeren Wärmebehandlungsdauern bei hohen Temperaturen sind allerdings aufgrund von einschränkenden Betriebsbedingungen für Wasserstofföfen nur schwierig durchzuführen und mit hohem Zeitaufwand verbunden. Wird zur Erhöhung der eingebrachten Wärme stattdessen die Wärmebehandlungstemperatur auf  $\geq 2400$  °C erhöht, so würde dies zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung der K-Blasen führen (siehe Nachweis in Kapitel 4.2.3), was vermutlich eine Erhöhung des Blaseninnendrucks bewirkt. Auch die Gleichgewichtsgröße der Blasen ändert sich und es tritt Blasenwachstum auf (Kapitel 2.3.3.4). All diese Effekte beeinflussen  $f_V$  und damit  $P_Z$ , was eine Vergleichbarkeit einschränkt. Als hilfreich könnten sich allerdings auch 3D-Simulationen von Kornwachstum erweisen, die die besondere Anordnung der K-Blasen berücksichtigen.

#### 4.4.6.8 Einfluss der Aufheizrate auf Restauration in reinem und K-dotiertem W

Die Mikrostrukturen sowohl von WP1,6 als auch WK1,6 zeigen jeweils nach Wärmebehandlung mit unterschiedlicher Aufheizrate eine fast gleiche Korngröße. Die größte Abweichung findet sich in WK1,6 mit schneller Aufheizrate durch eine ca. 10 % kleinere Korngröße als die restlichen Proben (Abbildung 4.64). Es ist allerdings denkbar, dass dieser Unterschied noch im

Bereich einer Messabweichung liegt. Auch in der Texturentwicklung können nur marginale Unterschiede zwischen den Aufheizraten festgestellt werden (Abbildung 4.65). Damit scheint für W-Bleche mit niedrigem Umformgrad keine signifikante Abhängigkeit der mikrostrukturellen Evolution von der Aufheizrate gegeben zu sein.

Dieses Ergebnis steht in Opposition zu Ergebnissen bisheriger Studien, bei denen drastische Unterschiede beobachtet wurden: HORACSEK et al. [213] untersuchten K-dotierte W-Drähte nach Wärmebehandlung mit unterschiedlicher Aufheizrate von 1 K/s und 180 K/s bis auf 1800 °C mit anschließender Haltezeit von 300 s. Im Vergleich zur schnellen Aufheizrate ist die Mikrostruktur nach Wärmebehandlung mit langsamer Aufheizrate deutlich grobkörniger (Faktor 3,8 in Kornlänge und 1,5 in Breite), die Körner haben ein größeres Achsenverhältnis und die Durchmesser der K-Blasen sind größer. TANOUYE [30] untersuchte ebenso einen K-dotierten W-Draht mit Aufheizraten von 0,2–985 K/s bis auf Maximaltemperaturen von ca. 2000–2500 °C mit anschließender Haltezeit von 300 s. Die Ergebnisse ähneln denen von HORACSEK et al. [213] und insbesondere das Achsenverhältnis der Körner unterscheidet sich zwischen einer Aufheizrate von 1 K/s und 200 K/s um eine Größenordnung. DENISSEN et al. [214] experimentierten ähnlich bei Aufheizraten von 3–550 K/s, jedoch gänzlich ohne Haltezeit. Auch hier wurden deutlich kleinere Körner bei schnellerer Aufheizrate festgestellt.

Es ist zu berücksichtigen, dass in den hier genannten Studien W-Drähte verwendet wurden, welche mit großer Wahrscheinlichkeit einen höheren Umformgrad als die Bleche WP1,6 und WK1,6 aufwiesen, und dass dabei abnormales Kornwachstum stattfand, was bei den hier gezeigten Blechen nicht der Fall war. Ein maßgeblicher Unterschied ist jedoch ebenfalls, dass in den vorangegangenen Studien durch die konstante Haltezeit von 300 s bzw. 0 s keine Berücksichtigung der thermischen Aktivierungsäquivalenz vorgenommen wurde und dadurch die Proben mit langsamer Aufheizrate eine signifikant größere Energiemenge zum Fortschreiten des Kornwachstums zur Verfügung hatten. Dass DENISSEN et al. [214] aus ihren Ergebnissen eine außergewöhnlich hohe Aktivierungsenergie von 800–1000 kJ/mol berechnen, die für Selbstdiffusion von W mit ca. 502–586 kJ/mol [6] bei Weitem übersteigt, verdeutlicht ebenso, dass dabei eine experimentell bedingte Prob-

lematik ursächlich sein dürfte. Diese Problematik wurde in der vorliegenden Arbeit durch die Anpassung der Haltezeit vermieden (siehe Anhang A.3).

Theoretisch sollten Einflüsse der Aufheizrate auf die Evolution der Mikrostruktur möglich sein, wenn Unterschiede in der Aktivierungsenergie der Restaurationsvorgänge bestehen und/oder Phasentransformationen wie Ausscheidungsreaktionen im Material stattfinden können [66, 74]. Unterschiede in der Aktivierungsenergie zwischen den ablaufenden Prozessen Erholung, Rekristallisation (Volumendiffusion) und Kornwachstum (Oberflächendiffusion) sind zu erwarten und bei langsamer Aufheizrate wäre Kornwachstum durch die niedrigere Aktivierungsenergie begünstigt. Dennoch ist keinerlei Effekt durch Korngrößenunterschiede zwischen den beiden Proben von WP1,6 zu erkennen (Abbildung 4.64). Wie bereits erwähnt, scheint Kornwachstum nach aufheizratenkontrollierter Wärmebehandlung nur geringfügig fortgeschritten zu sein, wodurch möglicherweise hauptsächlich Restaurationsprozesse mit ähnlicher Aktivierungsenergie stattfanden. Zu bedenken ist dabei jedoch auch, dass in einem umgeformten Gefüge generell von einer deutlich geringeren Triebkraft von Kornwachstum gegenüber Rekristallisation ausgegangen werden muss ( $\Delta P_{GG} \ll \Delta P_{RX}$ ), die nach Gleichung (2.10) und (2.12) einen größeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben sollte als die Aktivierungsenergie im Mobilitätsterm. Dadurch tendiert ein Gefüge mit gewisser Versetzungsichte dazu, größtenteils durch rekristallisierende Körner zu überwachsen, womit einhergehend die Triebkraft von Rekristallisation abgesenkt wird. Erst wenn die Bedingung  $\Delta P_{GG} > \Delta P_{RX}$  erfüllt ist, beginnen maßgebliche Gefügeänderungen durch Kornwachstum. Die unterschiedliche Aktivierungsenergie von Rekristallisation und Kornwachstum sollte demnach in reinem W nur marginale Auswirkungen auf die mikrostrukturelle Evolution bei unterschiedlicher Aufheizrate haben.

Auswirkungen durch Ausscheidungsreaktionen wären lediglich in den K-dotierten Materialien denkbar, sollten allerdings nur bei hohen Temperaturen stattfinden und aufgrund der geringen Konzentration der Dotierungselemente zu vernachlässigen sein. Auch Phasenumwandlungen innerhalb der Blasenvolumina sollten, wenn überhaupt, erst oberhalb der kritischen Temperatur des Kaliums relevant werden [193]. Dadurch ist bei hohen Tem-

peraturen für das K-dotierte Material WK1,6 ein Einfluss durch eine Volumenzunahme der K-Blasen infolge eines gestiegenen Gasdrucks denkbar (siehe Kapitel 2.3.3.4 und 4.2.1.4). Bei niedrigeren Temperaturen ist jedoch der Aufbruch der umgeformten Blasenellipsoide von Relevanz (siehe Kapitel 2.3.3.3 und 4.2.1.3). Sowohl Blasenaufbruch als auch Blasenwachstum würden nach Gleichung (2.13) eine Zunahme von  $P_Z$  bewirken. Da der Blasenaufbruch für die an dieser Stelle nicht untersuchten Bleche mit hohem Umformgrad und insbesondere für W-Drähte deutlich stärker ausfällt, muss in der folgenden Diskussion zwischen stark und weniger stark umgeformten K-dotierten W-Materialien unterschieden werden.

Für stark umgeformte, K-dotierte W-Materialien entstehen demnach größere Änderungen von  $P_Z$  während der Wärmebehandlung. Gleichzeitig tendieren diese Materialien zu einer mikrostrukturellen Restauration, die vorwiegend durch erweiterte Erholung und weniger durch Rekristallisation bestimmt ist. Die Aktivierungsenergie der Restauration liegt damit deutlich niedriger im Bereich von Oberflächendiffusion, wie durch PANTLEON et al. [23, 67, 106] gezeigt. Allerdings sind sowohl Blasenaufbruch als auch Blasenwachstum ebenso durch Oberflächendiffusion gesteuert und besitzen damit eine ähnliche Aktivierungsenergie (siehe Kapitel 2.3.3.3). Demnach sind durch unterschiedliche Aufheizraten nur vernachlässigbare Einflüsse auf die mikrostrukturelle Evolution in stark umgeformten W-Materialien zu erwarten.

Für weniger stark umgeformte, K-dotierte W-Materialien (wie WK1,6) ist die Restauration eher durch Rekristallisation bestimmt und die Aktivierungsenergien liegen höher [23, 67, 106, 334]. Da durch den niedrigeren Umformgrad in WK1,6 jedoch deutlich weniger Blasenellipsoide ein kritisches Achsenverhältnis erreichen als in den kaltgewalzten Blechen (Abbildung 4.15), brechen weniger Blasenellipsoide auf und Änderungen von  $P_Z$  während der Wärmebehandlung fallen geringer aus.

Weiterhin sollte bei langsamerer Aufheizrate ein Prozess mit geringerer Aktivierungsenergie bevorzugt zu einem früheren Zeitpunkt stattfinden. Bei schnellerer Aufheizrate nähern sich die zeitlichen Abstände zwischen den Prozessen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie einander an. Im Falle der K-dotierten Proben bedeutet dies bei langsamerer Aufheizrate einen

früheren Aufbruch der Blasenketten gegenüber der stattfindenden Rekristallisation und eine frühere Erhöhung von  $P_Z$ , damit also eine kleinere Korngröße. Konträr dazu wird hier im Experiment allerdings die geringfügig kleinere Korngröße in WK1,6 bei *schnellerer* Aufheizrate beobachtet. Es bleibt daher zu vermuten, dass diese geringfügige Abweichung durch eine Messabweichung zustande kommt.

Als Fehlerquelle lässt sich dabei auch die Anpassung durch die Aktivierungsäquivalenz mit einer angenommenen Aktivierungsenergie von 400 kJ/mol ausschließen. Dieser Wert wurde aufgrund eines erwarteten hohen Anteils an Kornwachstum festgelegt (Anhang A.3, S. 294). Wäre man stattdessen – aufgrund der vermutlich hauptsächlich durch Rekristallisation veränderten Mikrostruktur – von 580 kJ/mol ausgegangen, so würde sich die zusätzliche Haltezeit bei schnellerer Aufheizrate verkürzen ( $\Delta t_H$  von 58 s statt 82 s), was wiederum zu einer noch kleineren Korngröße geführt hätte.

Dass trotz der theoretisch möglichen Abweichungen bei weniger stark umgeformten K-dotierten W-Materialien keine signifikante Abweichung beobachtet wird, liegt möglicherweise nicht nur an den geringen Änderungen von  $P_Z$ , sondern auch an der Kinetik des Aufbruchs. Angenommen das theoretische Modell nach MOON & Koo [29] würde auch bei sehr kurzen Zeiten uneingeschränkte Gültigkeit besitzen, so würden beispielsweise Blasenellipsoide mit einem Radius von < 30 nm (ein beträchtlicher Anteil) bei 1800 °C bereits nach 1 s aufbrechen (Abbildung 4.14). Ob Rekristallisation unter Berücksichtigung einer Inkubationszeit in einem solch kurzen Zeitraum nennenswert voranschreiten kann, während  $P_Z$  noch gering ist, bliebe herauszufinden.

Ein Einfluss durch die Aufheizrate auf das Restaurationsverhalten von W, sowohl mit als auch ohne K-Dotierung, erscheint somit nicht nur anhand der experimentellen Ergebnisse, sondern auch aus kinetischen Gründen unwahrscheinlich.



# 5 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der vorliegenden Dissertation gelang ein umfassender Vergleich zweier Serien von technisch reinen und K-dotierten W-Blechen mit unterschiedlichem Umformgrad durch Warm- und Kaltwalzen. Das primäre Ziel dieser Studie lag in der Ergründung des Potentials von K-Dotierung zur Stabilisierung der Mikrostruktur für einen Einsatz in der Fusionsenergiotechnologie. Die Untersuchungen kombinierten verschiedene Methoden zur Charakterisierung der mikrostrukturellen Evolution in Folge von Walzumformung (EBSD, TEM, Härteprüfung), der vom Umformgrad und von Wärmebehandlungsverfahren abhängigen Verteilung von K-Blasen, deren Interaktion mit Korngrenzen und Versetzungen sowie deren chemische Zusammensetzung (REM, TEM und nanoskalige EDX- und AES-Analyse), der mechanischen Eigenschaften beider Blechserien im Walzzustand (Härteprüfung, uniaxiale Zugversuche und Risszähigkeitsuntersuchungen) und zuletzt der ebenfalls von Umformgrad und Wärmebehandlung abhängigen Restaurationsphänomene in diesen Materialien (Härteprüfung, REM, EBSD). Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit sind im Folgenden zusammengefasst.

## 5.1 Produktion und Mikrostruktur im Walzzustand

In enger Kooperation mit Plansee SE konnte erstmals demonstriert werden, dass ein hoher Umformgrad durch sukzessive Warm- und Kaltumformung, wie sie für reine W-Bleche durch schrittweise Absenkung der Walztemperatur in Anlehnung an den Coolidge-Prozess praktiziert wird, auch mit K-dotiertem W-Blechen realisierbar ist. Durch die Walzstudie wurde mit der geringsten Blechdicke von  $51\text{ }\mu\text{m}$  eine Dickenreduktion von 99,0 % bzw. ein logarithmischer Umformgrad von 4,6 erreicht. Insgesamt konnten aus je einem Sinterling von reinem und K-dotiertem W (60 ppm K) zwei Blechserien mit jeweils fünf verschiedenen Umformgraden hergestellt werden, die

paarweise einen annähernd äquivalenten Umformgrad zwischen den Serien aufweisen. Dies ermöglichte einen substantiellen Vergleich der mikrostrukturellen Entwicklung durch den Walzprozess zwischen beiden Blechserien.

Durch die detaillierte Analyse der Entwicklung von Korngröße und Textur konnte insbesondere in den dickeren K-dotierten Blechen ein mikrostrukturelles Phänomen aufgedeckt werden, welches durch teils mehr als 10 µm breite, entlang der Walzrichtung gestreckte Bänder in Erscheinung tritt. Diese Bänder enthalten jeweils vornehmlich eine einzige Texturkomponente (meist der  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Faser zugehörig) und damit fast ausschließlich LAB. Im weiteren Verlauf der Studie deuteten sich Auswirkungen dieser „Orientierungsbänder“ auf die BDTT und das Rekristallisationsverhalten an, wodurch die Ergründung ihrer Entstehungsmechanismen in zukünftigen Studien von hohem technologischem Interesse ist. Da in Orientierungsbändern LAB dominieren, wurde weiterhin deutlich, dass beim Vergleich der mikrostrukturellen Evolution zwischen WP und WK auch die Größe von Subkörnern miteinzubeziehen ist. Mit zunehmendem Umformgrad reduzieren sich jedoch die Auswirkungen der Orientierungsbänder auf die BDTT, welche in den kaltgewalzten Blechen kaum noch vorhanden sind.

Es wurde gezeigt, dass die Evolution der Mikrostruktur durch den Walzvorgang zwischen WP und WK ähnlich verläuft (ausgenommen der Orientierungsbänder in WK), wobei die Textur drastisch verschärft wird und letztendlich fast ausschließlich die für gewalzte krz Materialien charakteristischen Texturkomponenten der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Faser vorhanden sind. Die Dichte von HAB steigt während des Warmwalzens nur geringfügig und während des Kaltwalzens stärker an. Hingegen erhöht sich die Dichte der LAB erst während des Kaltwalzens. Diese Effekte lassen auf statische und/oder dynamische Erholung bzw. Rekristallisation während des Warmwalzens bzw. der zwischengeschalteten Anwärmphasen schließen, welche während des Kaltwalzens nicht auftreten.

Die mittlere Korngröße, welche entlang der Blechnormalen gemessen wurde, beträgt für die am stärksten kaltgewalzten Bleche sowohl von WP als auch WK ca. 160–180 nm bzw. unter Berücksichtigung von Subkörngrenzen ca. 100–120 nm. Eine Sättigung der Korngrößenverkleinerung konnte nicht

nachgewiesen werden, weshalb eine mögliche weitere Verkleinerung der Korngröße durch ein Fortsetzen des Walzvorgangs möglich erscheint. Eine bislang angenommene zusätzliche Kornfeinung durch die K-Dotierung, konnte falsifiziert werden.

## 5.2 Verteilung und Zusammensetzung der Kalium-Blasen

Mittels tiefgreifender Analyse der Blasengeometrie nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen wurde gezeigt, dass auch in K-dotierten W-Blechen eine Plateau-Rayleigh-Instabilität zum Aufbruch von gestreckten K-Blasen-ellipsoiden führt, wie bekanntermaßen in K-dotierten W-Drähten. Daraus folgt, dass die Verteilung der Blasen signifikant durch den Umformgrad der Bleche und den Parametern einer darauffolgenden Wärmebehandlung (Temperatur und Zeit) determiniert wird. Je höher der Umformgrad, desto länger werden die Blasenellipsoide gestreckt und desto früher bzw. bei niedrigerer Temperatur zerfallen diese in umso längere kettenartige Anordnungen mit umso kleineren K-Blasen, die durch die zunehmende Kompression der W-Matrix entlang der Blechnormalen umso dichter angeordnet sind.

Es wurde dargestellt, dass die Blasengeometrie in Blechen im Unterschied zu Blasen in Drähten stark abgeflacht und nicht nur eindimensional entlang RD gestreckt ist. Eine solche abgeflachte Geometrie kann jedoch die Aufbruchskinetik beeinflussen. Dadurch konnte erklärt werden, dass für einige Blasen trotz Erfüllung der Aufbruchskriterien (Achsenverhältnis, Blasengröße, Temperatur und Zeit) kein Aufbruch beobachtet wurde. Eine Anpassung des Modells wäre durch die Einführung eines geometrischen Korrekturfaktors möglich.

Da insbesondere in Blechen mit niedrigem Umformgrad ein nicht zu unterschätzender Anteil an Blasenellipsoiden mit geringem Streckungsverhältnis zu erwarten ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit das mehr als 50 Jahre alte Modell der Aufbruchskinetik nach MOON & KOO [29] auf Basis der Plateau-Rayleigh-Instabilität für solche Grenzfälle weiterentwickelt und dabei das sogenannte kritische Achsenverhältnis auf den Prüfstand gestellt. Demnach

sollten Ellipsoide mit deutlich geringerem Achsenverhältnis bereits zu einem Aufbruch fähig sein. Ein detailliertes Verständnis dieser Aufbruchskinetik erlaubt eine Optimierung der Blasenverteilung, die direkt den Zener-Druck beeinflusst, welcher den Triebkräften für Kornwachstum und Rekristallisation entgegensteht.

Die Interaktionsmechanismen von K-Blasen mit Versetzungen und Korngrenzen wurden mithilfe von TEM-Untersuchungen herausgestellt. Aufgrund des fluiden Blaseninhalts stellt die Phasengrenze zur W-Matrix für Versetzungen und Korngrenzen eine freie Oberfläche dar. Schneiden diese eine Blase, so wird die Länge der Versetzung um das fehlende Segment im Blasenvolumen bzw. die Korngrenzenfläche um die Schnittfläche reduziert und damit auch deren Energie.

Durch die nanoskalige Analyse der chemischen Zusammensetzung des Blaseninhalts wurde aufgedeckt, dass in sämtlichen Blasen neben K auch die Elemente Al, O und zu gewissen Anteilen auch Si enthalten sind, welche zur Vermeidung der Verflüchtigung des volatilen K während der pulvermetallurgischen Verarbeitung hinzugegeben werden. Es wurde argumentiert, dass dies durch den indirekten Sinterprozess bedingt sein muss, welcher bei niedrigeren Temperaturen stattfindet als bei der Herstellung von W-Sinterlingen mit kleinerem Volumen durch direkten Stromdurchgang zur Produktion von K-dotierten Glühlampendrähten. Folglich ist K innerhalb der untersuchten Bleche zu gewissen Anteilen z.B. in Form einer Silikatphase gebunden und damit nicht wie elementares K in der Lage bei niedrigen Temperaturen zu verdampfen und durch den Dampfdruck das Volumen der K-Blasen bei hohen Temperaturen zu vergrößern.

Anteile von elementarem K sind allerdings dennoch vorhanden, wie durch eine weitere Beobachtung gezeigt wurde: Die Bewegung einer fluiden, K-reichen Phase innerhalb des Blasenvolumens, welche während der TEM-gestützten EDX-Analyse durch die Energie des Elektronenstrahls verflüssigt wird. Eine ähnliche Beobachtung wurde zwar bereits in einer Studie von 1972 beschrieben [182], neuartig ist jedoch der gleichzeitige Befund einer zweiten Al-reichen Phase, welche als Partikel innerhalb der Blase von elementaren K umgeben ist und durch letzteres in Bewegung versetzt wird. Erstmals wurde

damit in-situ ein experimenteller Nachweis für eine chemische Inhomogenität des Blaseninhalts erbracht, welche mit erhöhten Gehalten von Al, Si und O in Verbindung zu bringen ist.

Weiterhin konnte eine Verarmung der Begleitelemente Al und O nach Wärmebehandlung bei 2400 °C für 1 h nachgewiesen werden. Damit scheinen die Begleitelemente entweder in die W-Matrix hinein oder sogar aus der Probe heraus zu diffundieren, lediglich K verbleibt im Blasenvolumen. Möglich ist auch eine dynamische Wechselwirkung des chemischen Gleichgewichtes zwischen W-Matrix und Blaseninhalt. Zum einen kann durch Segregation der Begleitelemente zu Korngrenzen direkt die Migration der Korngrenzen beeinflusst werden, zum anderen wird innerhalb des Blasenvolumens zusätzliches elementares K freigesetzt, das den Innendruck der K-Blase erhöhen, das Blasenwachstum fördern und den Zener-Druck erhöhen kann. Diese chemische Instabilität bei hohen Temperaturen ist gegebenenfalls in Bezug auf eine Nutzung im Fusionsreaktor zu berücksichtigen.

### **5.3 Mechanische Eigenschaften im Walzzustand**

Komplementär zur mikrostrukturellen Charakterisierung des Walzzustands wurde die Entwicklung von Härte, Zugfestigkeit, Dehngrenze und BDTT in Abhängigkeit vom Umformgrad bestimmt und diese hinsichtlich möglicher Korrelationen zur Korngröße analysiert.

Hervorzuheben ist eine besonders niedrige BDTT für die reinen und K-dotierten Bleche mit höchstem Umformgrad. Diese konnte für WP4,7 auf einen Bereich unterhalb von –80 °C eingegrenzt werden, für WK4,6 sogar auf unterhalb von –100 °C. Herausragend sind ebenfalls die Zugfestigkeiten beider Materialien entlang der Walzrichtung mit 2790 MPa bzw. 2970 MPa, welche nach bestem Wissen die bisher höchsten Werte darstellen, die für gewalzte Wolframbleche berichtet wurden. Eine mikrostrukturbedingte Anisotropie dieser mechanischen Eigenschaften durch das unidirektionale Walzen wurde jedoch ebenfalls experimentell nachgewiesen.

Die weitere Analyse verdeutlichte, dass Härte, Zugfestigkeit, Dehngrenze und BDTT sowohl für WP als auch WK mit der Korngröße korrelieren – Abweichungen von diesem Verhalten wurden allerdings ebenfalls beobachtet: Zum einen liegen die Werte der Zugfestigkeit und der Mikrohärte für die dünnsten Bleche WP4,7 und WK4,6 sehr viel höher, als durch die Relation zur Korngröße erwartet (sowohl ohne als auch mit Berücksichtigung von LAB). Eine Bestimmung der Versetzungsichte könnte zur Klärung dieses anomalen Verhaltens beitragen. Zum anderen besitzt das dickste Blech von WK eine wesentlich höhere BDTT im Vergleich zu seinem umformgrad-äquivalenten Pendant von WP. Es wurden jedoch Indizien dafür gefunden, dass die hohe BDTT von WK1,6 nicht durch die K-Dotierung verursacht wird, sondern auf die Anwesenheit der zuvor beschriebenen Orientierungsbänder zurückzuführen ist. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um das spröde Verhalten dieses Bleches umfänglich zu verstehen.

Anhand von Hall-Petch-Koeffizienten konnte gezeigt werden, dass sich das Verfestigungsverhalten in Abhängigkeit zur Korngröße zwischen WP und WK nahezu gleicht. Lediglich eine geringfügig höhere Verfestigung in WK, mutmaßlich durch die Anwesenheit von Dotierelementen in der W-Matrix und/oder von K-Blasen, wurde nachgewiesen. Allgemein lässt sich aus den mechanischen Versuchen ableiten, dass durch eine K-Dotierung keine signifikanten positiven oder negativen Änderungen in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften im Walzzustand ergeben.

## 5.4 Restaurationsverhalten und Wirkung der K-Dotierung

Als eine der primären Aufgabenstellungen dieser Arbeit wurde eine detaillierte Analyse der Vorgänge von Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum in reinem und K-dotiertem W durchgeführt, um zu ergründen, wie diese vom Umformgrad durch Warm- bzw. Kaltwalzen abhängig sind und welchen Einfluss eine K-Dotierung darauf hat. Wesentliche Punkte der Charakterisierung der beobachteten Restaurationsvorgänge sind in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt und werden im Folgenden zusammengefasst.

In einem niedrigen Temperaturregime zeigen W-Bleche mit niedrigem Umformgrad (durch Warmwalzen) nur geringfügige Änderungen der Härte durch Erholung mit Subkornwachstum. Es konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem Umformgrad ein fließender Wechsel der Erholungsvorgänge hin zu Mechanismen stattfindet, die zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Mikrostruktur führen, insbesondere in den am stärksten kaltgewalzten Blechen WP4,7 und WK4,6. Diese Vorgänge sind dem Phänomen der erweiterten Erholung zuzuordnen (zuweilen auch als kontinuierliche Rekristallisation bezeichnet). Charakteristischerweise kommt es hierbei zu einer Mobilisierung von HAB, die Korngrößenverteilung (gemessen entlang ND) bleibt unimodal, die Walztextur verschärft sich und das ursprünglich sehr hohe Achsenverhältnis der gewalzten Körner reduziert sich stark. Durch hohe Triebkräfte schreitet dieser Vorgang schnell voran und führt zu einer dramatischen Reduktion der Härte. Aufgrund der kontinuierlich wachsenden Korngröße sowie der sich während Erholung üblicherweise reduzierenden Versetzungsdichte wird die Dichte von Versetzungsquellen gesenkt, wodurch wiederum eine Zunahme der BDTT zu erwarten ist. Damit konnte erweiterte Erholung als Ursache für die bei niedrigen Temperaturen stattfindende Versprödung von kaltgewalzten W-Blechen [18, 22, 24–26] identifiziert werden.

Der detaillierte Vergleich von WP zu WK zeigt weiterhin, dass die K-Dotierung nur geringfügige Auswirkungen auf das frühe Stadium der erweiterten Erholung hat, was durch die kleinräumigen Gefügeänderungen bei diesem Restaurationsvorgang bedingt ist. Durch den größeren Blasenabstand kann erweiterte Erholung ungehindert zwischen den K-Blasen stattfinden. Erst mit wachsenden Korngrößen ist eine zunehmende Retardierung der Restauration zu erwarten, da die Wahrscheinlichkeit einer Interaktion von Korngrenzen mit K-Blasen mit zurückgelegtem Migrationsweg zunimmt. Erschwerend kommt hinzu, dass der hauptsächliche Anteil der K-Blasen den Blasenaufbruch erst bei höheren Temperaturen bzw. längeren Zeiten vollzieht. Erst damit wird eine Steigerung des Zener-Drucks erzielt. Folglich ist die K-Dotierung mit gegebener Blasenverteilung zur Verhinderung einer Versprödung als Folge von erweiterter Erholung unzureichend.



**Abbildung 5.1:** Zusammenfassung von mikrostrukturellen Eigenschaften und Restaurationsvorgängen in unterschiedlichen Temperaturregimen (bezogen auf eine Wärmebehandlungsdauer von 1 h) der Bleche von WP und WK mit höchstem und niedrigstem Umformgrad. Im Vergleich zwischen den Blechen können die beschriebenen Parameter bzw. Vorgänge geringfügig (●) bis stark (●●●) ausgeprägt oder vernachlässigbar (—) sein. Mehr oder weniger deutliche Erniedrigungen (↓ bis ↓↓↓) oder Erhöhungen (↑ bis ↑↑↑) eines Parameters sind im Vergleich zum jeweils linken Feld zu betrachten. Mit einem Stern ist jeweils innerhalb eines Temperaturregimes das Feld jenes Bleches markiert, in dem die geringsten mikrostrukturellen Änderungen erscheinen.

Charakteristischerweise kommt es durch die erweiterte Erholung in den kaltgewalzten Blechen von WP in einem mittleren Temperaturregime nur stark eingeschränkt zu Rekristallisation. Es ist daher zu vermuten, dass weitere Restauration hauptsächlich über fortschreitende erweiterte Erholung bzw. Kornwachstum<sup>1</sup> geschieht. Nur wenige Körner ähneln in ihrem sphärischen Habitus und ihrer überdurchschnittlichen Größe wachsenden Rekristallisationskeimen. Dabei gestaltet sich jedoch eine phänomenologische Abgrenzung von abnormalem Kornwachstum als schwierig. Die Textur wird dabei drastisch verschärft. Infolge des starken Orientierungspinnings findet in einem hohen Temperaturregime abnormales Kornwachstum statt. Sobald sich jedoch die Korngröße der Blechdicke annähert, stagniert das Kornwachstum durch Oberflächeneffekte.

In Blechen mit niedrigem Umformgrad findet im mittleren Temperaturregime Rekristallisation statt. Hervorzuheben ist dabei die komplexe Texturentwicklung, die einen Wechsel der dominierenden rC-Komponente nahe der  $\{001\}\langle110\rangle$ -Orientierung zu einer Komponente nahe der  $\{001\}\langle350\rangle$ -Orientierung (hier  $m\theta$  genannt) beinhaltet. Eine solche Texturänderung wurde bereits in den 50er Jahren beobachtet und ist mit einem ähnlichen Effekt in kaltgewalztem Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt vergleichbar. Neben einer detaillierten Analyse dieses Phänomens wurde ein Erklärungsansatz präsentiert, der auf den Mechanismen von orientiertem Wachstum bzw. Orientierungspinning fußt (siehe Kapitel 4.4.6.6). Demnach haben die Grenzen zwischen Körnern der  $m\theta$ -Komponente und der dominanten rC-Komponente eine gerade noch ausreichend hohe Desorientierung bzw. Mobilität, um als Rekristallisationsfront zu migrieren. Gleichzeitig ist der Volumenanteil von Körnern der  $m\theta$ -Komponente erhöht, weshalb mehr Körner der  $m\theta$ -Komponente im Vergleich zu denen anderer Komponenten wachsen. Eine einhergehende Reduktion von Komponenten der  $\gamma$ -Faser

---

<sup>1</sup> Anmerkung: Eine Trennung zwischen erweiterter Erholung und Kornwachstum ist schwer zu definieren, da beiden Vorgängen die Migration von HAB und LAB zugrunde liegt. Als Unterscheidungsmerkmal wäre lediglich die im frühen Stadium der erweiterten Erholung stattfindende Reduktion der Versetzungsichte heranzuziehen, die zeitgleich mit Subkorn- und Kornwachstumsprozessen abläuft.

könnte durch eine mutmaßlich höhere Versetzungsichte in diesen Körnern bedingt sein, wodurch diese während Rekristallisation eher konsumiert werden. Nach abgelaufener Rekristallisation findet bei hohen Temperaturen weitere Restauration durch Kornwachstum statt, das im weiteren Verlauf zunehmend in abnormales Kornwachstum übergeht. Letzteres ist ebenfalls texturbedingt und scheint durch ein komplexes Wechselspiel zwischen verschiedenen Texturkomponenten (insbesondere  $rC$  und  $m\theta$ ) zu entstehen. Dadurch wachsen z.B. in WP1,6 nach 1 h bei 2400 °C teils millimetergroße Körner heran.

Es konnte gezeigt werden, dass die K-Dotierung im mittleren Temperaturregime eine deutlich retardierende Wirkung gegenüber Restaurationsvorgängen aufweist, im Gegensatz zu den geringfügigen Auswirkungen im niedrigen Temperaturregime, da mit wachsenden Körnern die Wahrscheinlichkeit der Interaktion einer Korngrenze mit einer K-Blase steigt. Im Einklang mit den im Vorfeld dargestellten Berechnungen des relativen Zener-Drucks wurde dabei deutlich, dass die Effektivität der Retardierung mit dem Umformgrad steigt, d.h. in Blechen mit hohem Umformgrad wird eine kleinere Korngröße beibehalten. Beim Vergleich der Effektivitätssteigerung muss allerdings beachtet werden, dass sich mit dem Umformgrad auch die Restaurationsmechanismen und damit die Triebkräfte ändern, denen der Zener-Druck gegenübersteht.

Aus den Ergebnissen wurde auch ersichtlich, dass bei hohem Umformgrad bzw. hoher Dispersion der Blasen eine Neigung zu abnormalem Kornwachstum entsteht. Am stärksten ist dieser Effekt in WK4,6 ausgebildet, worin einzelne Körner ab 1800 °C für 1 h zu einer Größe von mehreren Millimetern heranwachsen und die bestehende feinkörnige, stabilisierte Mikrostruktur aufzehren, trotz der geringen Blechdicke und der damit verbundenen Oberflächeneffekte.

Wenngleich die dicksten Bleche von WK den niedrigsten Zener-Druck aufweisen, so ergeben sich dennoch drastische Unterschiede zu WP: Zwar findet in WK1,6 ebenso wie in WP1,6 Nukleation und Wachstum von Rekristallisationskeimen auf eine mittlere Größe von ca. 10 µm statt, die Keimbildungsrate ist jedoch erheblich reduziert. Beispielsweise beläuft sich der

Flächenanteil rekristallisierter Körner nach 1000 h bei 1100 °C für WP1,6 auf 69 %, während für WK1,6 deutlich weniger Keime mit einem Anteil von nur 13 % entstanden sind. Sofern bei höheren Temperaturen eine vollständige Rekristallisation erreicht wird, ist in beiden Materialien die gleiche mittlere Korngröße von ca. 10 µm zu beobachten. Führt im hohen Temperaturregime schließlich Kornwachstum und darauffolgend abnormales Kornwachstum nochmals zu einer drastischen Vergrößerung der Korngröße in WP1,6, so scheint die Mikrostruktur in WK1,6 dagegen stabil und die mittlere Korngröße liegt selbst nach 8 h bei 2200 °C weiterhin bei ca. 10 µm. Dies legt nahe, dass bei gegebener K-Blasenverteilung in WK1,6 ein Korngrößenlimit erreicht wurde und kein weiteres normales Kornwachstum mehr stattfinden kann. Auch Anzeichen von abnormalem Kornwachstum sind nicht zu erkennen. Jedoch kann die Möglichkeit, dass letzteres bei noch längerer Wärmebehandlung auftritt, nach aktuellem Kenntnisstand nicht ausgeschlossen werden.

Weitere Unterschiede in den rekristallisierten bzw. durch Kornwachstum beeinflussten Gefügen ergeben sich durch die polygonale Kornmorphologie von WP gegenüber den ineinander verzahnten Körnern von WK, welche meist einen entlang der Walzrichtung gestreckten Habitus besitzen. Dies könnte möglicherweise Risswachstum in WK erschweren, insbesondere entlang ND.

Zuletzt wurden mögliche Auswirkungen der Aufheizrate auf die Evolution der Korngröße analysiert. Die experimentelle Umsetzung von Aufheizraten mit 1 K/s und 200 K/s bis auf 1800 °C durch Laserbestrahlung geschah in Kooperation mit dem Institute Fresnel (Marseille, Frankreich). Im Ansatz wurde dabei zwischen den Versuchen bei verschiedenen Aufheizraten die Haltezeit bei Maximaltemperatur angepasst, wodurch jeweils den Proben eine Wärmemenge zugeführt wurde, die theoretisch den gleichen Reaktionsfortschritt in Bezug auf Restauration gewährleisten sollte. Eine solche thermische Aktivierungäquivalenz wurde in vorangegangenen Studien zu W bisher nicht berücksichtigt. Die resultierenden Mikrostrukturen von WP1,6 und WK1,6 ähneln sich (bis auf die verzahnte Kornmorphologie von WK1,6) stark und zeigen jeweils eine mittlere Korngröße von ca. 10 µm, auch nach unterschiedlichen Aufheizraten. Damit kann ein potentieller Einfluss der

Aufheizrate zumindest für Rekristallisation und beginnendes Kornwachstum in warmgewalztem W (mit Dickenreduktion von 80 %) in technisch reiner und K-dotierter Form verneint werden. Die Gründe hierfür und mögliche Auswirkungen durch verschiedene Einflussgrößen wurden eingehend diskutiert.

## 5.5 Optimierungspotential der K-Dotierung in Wolfram

Angesichts der nur geringen Auswirkungen auf erweiterte Erholung, stellt sich die Frage, durch welche Parameter die Effektivität der retardierenden Wirkung erhöht werden könnte. Zunächst ist dabei zu beachten, dass der Prozess der K-Dotierung industriell entwickelt und seit Jahrzehnten hochgradig auf die Fertigung von W-Glühlampendrähten mit niedrigem Kriechverhalten optimiert wurde. Dabei wird abnormales Kornwachstum bewusst gefördert, um eine Reduktion von Korngrenzen und eine verzahnte Kornmorphologie zu erzielen. Hiervon unterscheiden sich jedoch die Anforderungen an ein W-Material für den Einsatz in einem Divertor, wobei ein möglichst feinkörniges Gefüge für eine niedrige BDTT angestrebt wird. Die eingangs in Kapitel 2.3 dargestellte Herstellungsroutine zeigt zahlreiche Anpassungsmöglichkeiten auf, die die Verteilung von K-Blasen zugunsten eines höheren Zener-Drucks beeinflussen könnten. Die Steigerung des Verhältnisses vom Volumenanteil zur Größe der K-Blasen wäre demnach ein erster Ansatz.

Eine Möglichkeit hierfür ergibt sich durch den Walzprozess in der Erhöhung des Umformgrades, was zu längeren Reihen von kleineren K-Blasen führt, die dichter entlang ND verteilt sind. Dies bedingt allerdings, dass ein im Ausgangszustand größerer Sinterling gewalzt werden muss, was hohe Anforderungen an den Sinterprozess stellt und wodurch der Walzprozess nur in besonders großen und automatisierten industriellen Anlagen möglich ist. Alternativ könnte versucht werden, bereits nach niedrigeren Umformgraden einen Wechsel von Heiß- auf Warmwalzen und anschließend Kaltwalzen zu vollziehen, um die Sphäroidisierung der K-Blasen während den zwischen-

geschalteten Wärmebehandlungen einzudämmen und so das Achsenverhältnis der Ellipsoide zu erhöhen. Zur Retardierung der lokalen Korngrenzenbewegungen durch erweiterte Erholung wäre es jedoch nicht nur von Vorteil die Dispersion von K-Blasen entlang RD durch den Walzprozess zu erhöhen, sondern auch entlang TD. Die Anwendung von Kreuzwalzen empfiehlt sich hierbei jedoch nicht, da damit die Blasenellipsoide ein geringeres Achsenverhältnis erreichen und dies viel eher die Sphäroidisierung der K-Blasen anstelle eines Aufbruchs fördert.

Statt durch die Umformung, könnte die Dispersion der Blasen auch bereits durch die pulvermetallurgische Verarbeitung des W-Materials beeinflusst werden. Zusätzlich zu einer höheren Dispersion entlang TD ergeben sich dadurch Möglichkeiten zur Erhöhung des Volumenanteils der K-Blasen. Wesentliche Stellschrauben sind hierbei: (i) Die Partikelverteilung des W-Pulvers, (ii) die Pulverreduktion und die einhergehende Rissbildung innerhalb der W-Partikel, welche die Dotierelemente absorbieren, (iii) die zugegebene Menge und das Verhältnis der Dotierelemente K, Al und Si, (iv) der Auslaugungsprozess des reduzierten und dotierten Pulvers, (v) die Methodik des Sinterns (direkter Stromdurchgang oder indirekt aufgeheizt) sowie (vi) die dabei verwendeten Sinterparameter von Aufheizrate, Maximaltemperatur, Dauer und Einstellung verschiedener Temperaturniveaus. Aufgrund der Komplexität dieses industriell etablierten und optimierten Herstellungsprozesses können Parameteranpassungen jedoch auch negative Aspekte nach sich ziehen, weshalb hierbei eine sorgfältige Abwägung vonnöten ist. Ist beispielsweise eine Erhöhung des K-Gehalts durch einen Verzicht auf den Auslaugungsvorgang des W-Pulvers möglich? Es ist denkbar, dass dadurch im Endprodukt neben kleinen auch äußerst große K-Blasen erzeugt werden, die einerseits Kornwachstumsprozesse noch stärker behindern könnten, andererseits aber auch instabiles Risswachstum hervorrufen könnten. Fraglich ist indessen, ob die Additive Si und Al oder die bewusste Beimengung weiterer Elemente hinderlich oder gar förderlich zur Reduktion von Restauration sind. Denn generell können Fremdatome, die an Korngrenzen segregieren, deren Migration reduzieren oder verstärken [65, 66, 193, 342].

Abgesehen von Al und Si ergäbe sich also auch durch Segregation anderer Fremdelemente an Korngrenzen eine Möglichkeit, um Korngrenzenmigration in W zu retardieren. Die bewusste Beimengung bestimmter Elemente (zusätzlich oder alternativ zur K-Dotierung) wäre demnach ein weiterer Ansatz. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass gewisse Elemente den Reduktions- und Sinterprozess in unterschiedlicher Weise beeinflussen können [183]. Wie ist gleichermaßen deren Auswirkung auf die mechanische Stabilität der Korngrenzen zu bewerten? Beispielsweise führen bekanntlich O und C zu einer Versprödung von W [298]. Simulationen und experimentelle Ergebnisse deuten jedoch an, dass bestimmte Elemente (wie B, Hf, Mn, Fe, Co, Ni, Cr) die Kohäsion der Korngrenzen in W direkt oder indirekt (durch Bindung von O) verbessern können [298, 343, 344]. Weitere Möglichkeiten ergeben sich so z.B. auch durch Ausscheidungen von HfC als O-Aufnehmer in W [344].

Wie mit dieser Arbeit dargestellt werden konnte, bedingt eine Erhöhung des Zener-Drucks allerdings auch eine verstärkte Neigung zu abnormalem Kornwachstum. Es erscheint zweifelhaft, dass der Zener-Druck durch Pulvermetallurgie und Walzprozess auf ein solches Ausmaß gesteigert werden könnte, dass eine vollständige Stabilisierung der Mikrostruktur erreicht wird (siehe Pinning-Parameter nach HUMPHREYS [66, 70, 72]). Sofern jedoch zur Vermeidung von abnormalem Kornwachstum die Anwendungstemperatur und -dauer unterhalb einer gewissen Grenze liegt, könnte sich eine Neuausrichtung der pulvermetallurgischen Verarbeitungsroutine von K-dotiertem W als sinnvoll erweisen, um die Stabilisierung der besonders feinkörnigen Mikrostruktur von duktilem W zu optimieren.

Großes Interesse an der Verwendung von K-dotiertem W besteht jedoch nicht nur im Bereich der Fusionsenergi 技术, sondern auch in der diagnostischen Medizintechnik, speziell als Material von spulenförmigen oder flachen Elektronenemittern in Röntgenröhren von Computertomographen [45]. Ähnlich zu Glühlampendrähten sind hierbei hohe Anforderungen an die Kriechbeständigkeit gegeben, da durch Zentrifugalkräfte hohe mechanische Belastungen auf den Emitter wirken. Idealerweise sollten daher Korngrenzen im W-Emitter weitestgehend reduziert werden, weshalb abnormales Kornwachstum – wie im hochgradig kaltgewalzten Material WK4,6 – in

einem solchen Anwendungsfall erwünscht ist. Die in dieser Arbeit dargestellten Erkenntnisse könnten sich somit für die Weiterentwicklung kriech-beständiger Flachemitter auf W-Basis als nützlich erweisen.

## 5.6 K-dotiertes Wolfram in der Fusionsenergi 技术

Abschließend stellt sich die Frage, ob die hier untersuchten K-dotierten Wolfram-Werkstoffe als Materialen für den Einsatz in thermisch hochbelasteten Komponenten eines Divertors in einem zukünftigen Fusionsreaktor geeignet sind. Primär galt die vorliegende Arbeit dem Versuch die Mikrostruktur von kaltgewalztem W bestmöglich zu stabilisieren und damit eine möglichst niedrige BDTT zu gewährleisten. Allerdings zeigte sich die K-Dotierung gegenüber erweiterter Erholung, welche sich im Laufe der Arbeit als hauptsächlicher Restaurationsvorgang bei niedrigen Temperaturen in den kaltgewalzten Blechen identifizieren ließ, als nur gering effektiv. Damit ist eine Versprödung in einem Temperaturbereich von ca. 600–900 °C (je nach Dauer der thermischen Belastung) sowohl in reinem als auch K-dotiertem, kaltgewalztem W zu erwarten. Dies schließt auch den Fügeprozess durch Diffusionsschweißen bei mehr als 800 °C zur Herstellung von Laminaten oder Wickelrohren aus dünnen W-Blechen ein. Ein Einsatz solcher Materialien in mechanisch beanspruchten Teilen des Divertors (insbesondere als Wickelrohr mit Druckbelastung durch ein Kühlmedium) ist daher infrage zu stellen. Wie drastisch die BDTT nach gewisser thermischer Belastung jeweils in reinem als auch K-dotiertem W erhöht wird und ob die gleichen Korrelationen zwischen (Sub-)Korngröße, Achsenverhältnis von Körnern und Versetzungsichte nach BONNEKOH et al. [24, 52] gefunden werden können, bliebe durch weitere Untersuchungen der Risszähigkeit nach Wärmebehandlung herauszufinden.

Bei Verwendung als Monoblock-Material in einem Temperaturbereich, in dem reines W mit geringem Umformgrad zu Rekristallisation neigt, läge der Vorteil eines Laminats aus kaltgewalzten, K-dotierten Blechen in der Beibehaltung einer signifikant kleineren Korngröße und damit mutmaßlich einer

niedrigeren BDTT. Innerhalb des thermischen Gradienten eines bestrahlten Monoblocks (Abbildung 1.1) würde damit ein größerer Bereich eine niedrigere BDTT aufweisen. Nachteilig ist hingegen die Neigung zu abnormalen Kornwachstum in einem solchen Material, wodurch es ausgehend von der bestrahlten Oberfläche des Monoblocks zum Wachstum millimetergroßer Körner kommen dürfte, zwischen denen sich Risswachstum besonders leicht ausbreiten könnte.

In Summe überwiegen damit nach bisherigem Kenntnisstand die Vorteile von K-dotiertem W mit geringem Umformgrad. Dazu zählen (i) eine deutliche Verzögerung der Nukleation von Rekristallisationskeimen und damit theoretisch die Beibehaltung einer niedrigeren BDTT über einen längeren Zeitraum hinweg, (ii) die Entwicklung einer verzahnten Kornmorphologie während der Rekristallisation, welche Rissausbreitung erschweren sollte, und (iii) die äußerst effektive Stabilisierung gegenüber normalem und abnormalen Kornwachstum bei hohen Temperaturen. Eine Oberflächentemperatur des Monoblocks von mehr als 2000 °C wird zwar nach aktuellem Planungsstand lediglich kurzzeitig während Plasmaeinstellungsphasen erreicht, im Hinblick auf unerwünschte thermische Ereignisse können jedoch sehr viel höhere Temperaturen auftreten (Abbildung 1.1). Dass normales und abnormalen Kornwachstum durch längere Wärmebehandlungszeiten bereits bei niedrigeren Temperaturen stattfinden können, sollte bei der Bewertung der potentiellen Lebensdauer eines Materials für Divertorkomponenten ebenso berücksichtigt werden, insbesondere in Bezug auf eine geplante Reaktorlaufzeit unter Vollast von insgesamt zwei Jahren [67]. Ein weiterer Vorteil des Materials mit niedrigem Umformgrad ergibt sich aus dem reduzierten Verarbeitungsaufwand des Halbzeugs. Von großem Interesse ist in dieser Hinsicht auch, inwieweit sich die Dicke des Halbzeugs steigern bzw. der Umformgrad reduzieren ließe, um zwar weiterhin eine ausreichende Verteilung der K-Blasen zur Retardierung von Rekristallisation zu gewährleisten, gleichzeitig aber ein Plattenmaterial mit ausreichender Dicke (z.B. 5 mm) zu erhalten, aus welchem die direkte Produktion massiver Monoblocke ohne Zwischenschritt des Laminatfügeprozesses möglich ist. Denkbar wäre der Einsatz eines K-dotierten Plattenmaterials nicht nur in Divertor-Kompo-

nenten, sondern auch als sogenannte *First Wall*, welche die Reaktorwand vor den Einwirkungen des heißen Plasmas schützt.

Generell wäre allerdings vor dem Einsatz eines solchen Materials in einem Fusionsreaktor die Beantwortung folgender Fragen von großem Interesse:

- Ist die Anwesenheit von Orientierungsbändern der tatsächliche Grund für eine anomal hohe BDTT? Falls ja, wie ist deren Entstehung während der Produktion zu vermeiden?
- Ist nach Wärmebehandlung ebenso eine Korrelation zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften vorzufinden, wie bereits im Walzzustand? Bewirkt damit die Stabilisierung der Mikrostruktur gegenüber normalem und abnormalen Kornwachstum signifikante Verbesserungen in Bezug auf BDTT, Risszähigkeit und Festigkeit oder überwiegen hierbei andere Einflüsse z.B. durch die Textur oder die Segregation von chemischen Verunreinigungen an Korngrenzen? Führt die unregelmäßige Kornmorphologie und die Verzahnung von Korngrenzen nach Rekristallisation im K-dotierten Material zu einem höheren Risswiderstand im Vergleich zum reinem W mit polygonalen Körnern?
- Wie verhalten sich K-Blasen in W unter Neutronenbestrahlung? Ist dabei das vermutlich durch Leerstellenakkumulation bedingte Wachstum von K-Blasen bei hohen Temperaturen intensiviert?
- Wird die in reinem W vorkommende oberflächennahe Blasenbildung (engl.: *blistering*) aufgrund von Plasma-Interaktionen sowie die Tritium-Rückhaltung verstärkt durch die Anwesenheit von K-Blasen?

In Bezug auf vorletzteren Punkt sind weitere Arbeiten zu nennen, die in Kooperation mit dem Belgian Nuclear Research Centre (SCK CEN, Mol, Belgien) im Rahmen von EUROfusion entstanden. Hierzu wurden innerhalb einer Bestrahlungskampagne Proben des Materials WK1,6 unter der Bezeichnung „W-K, KIT“ zusammen mit verschiedenen anderen W-Materialien innerhalb des Reaktors BR2 einem hohen Neutronenfluss ausgesetzt, um eine Strahlenschädigung im Bereich von 1,04–1,25 dpa bei unterschiedlichen Bestrahlungstemperaturen (600 °C, 1100 °C) zu erzeugen. 3-Punkt-Biegever-

suche durch TERENTYEV et al. [345] zeigten für Proben von WK1,6 sowohl im Ausgangszustand als auch nach Bestrahlung eine geringfügig niedrigere BDTT im Vergleich zu Proben eines geschmiedeten Referenzmaterials aus reinem W („IGP, Plansee“ [11, 346]). Proben aus einer heißgewalzten, K-dotierten Platte („W-K, Tohoku“ [32, 153]) mit K-Gehalt von 30 ppm und einer Dicke von 7 mm offenbarten nochmals niedrigere Werte der BDTT. Es ist demnach zu vermuten, dass sich auch nach Bestrahlung keine signifikant negativen Auswirkungen auf die BDTT durch die Anwesenheit der K-Blasen ergeben. Weitere Untersuchungen zur Verifikation dieser Aussage sind jedoch zu empfehlen, insbesondere unter Berücksichtigung der Mikrostruktur.

Zusätzlich erfolgte eine Analyse der Defektstrukturen innerhalb der bestrahlten Proben anhand von TEM-Untersuchungen durch KLIMENKOV et al. [347]. Bislang nicht veröffentlichte Teile dieser Untersuchungen an bestrahlten Proben von WK1,6 zeigen einige wenige ellipsoide K-Blasen zwischen zahlreichen strahlungsinduzierten Poren mit einem Durchmesser von ca. 2–9 nm innerhalb der W-Matrix. An Korngrenzen findet sich dabei meist eine ca. 20 nm breite, porenfreie Zone, wie sie charakteristischerweise durch Interaktion und Annihilation der Bestrahlungsdefekte mit Korngrenzen entsteht [348–352]. Eine solche porenfreie Zone ist im Bereich um K-Blasen nicht zu beobachten. Es kann jedoch fälschlicherweise den Anschein haben, dass sich Poren sehr nahe an K-Blasen befinden, obwohl diese entlang der Durchstrahlungsrichtung einen Abstand von > 20 nm aufweisen könnten und damit eine porenfreie Zone besteht. Die Schlussfolgerung zu ziehen, dass keine nennenswerte Interaktion zwischen Bestrahlungsdefekten und K-Blasen besteht, wäre daher verfrüht und ein mögliches Wachstum von K-Blasen durch Absorption von Leerstellenclustern wäre weiter zu untersuchen.

Hinsichtlich des letzten Punktes, der Tritium-Rückhaltung, wurden erste Abschätzungen mittels Untersuchungen der Deuterium-Rückhaltung an K-dotiertem W durch MA et al. [353] unternommen. Die Ergebnisse zeigten eine niedrigere Rückhaltung für das K-dotierte Material im Vergleich zu reinem W. Mögliche Auswirkungen durch unterschiedliche chemische Zusammensetzungen und Mikrostrukturen wurden durch diese Studie jedoch nicht betrachtet und sollten in zukünftigen Untersuchungen berücksichtigt werden.

Trotz dieser noch offenen Fragen zeichnet sich nach bisherigem Stand ein positives Bild für die Verwendung von K-dotiertem W mit niedrigem Umformgrad als Monoblock-Material in einem Divertor ab. Mehr als 100 Jahre nach der ersten gezielten Dotierung von Wolfram mit Kalium zur Verlängerung der Lebensdauer von Glühlampendrähten könnten sich dadurch vollkommen neue Einsatzmöglichkeiten für dieses Material zur Verlängerung der Lebensdauer von Fusionsreaktorkomponenten ergeben und sich dessen Anwendungsbereich von der Nutzung elektrischer Energie zur Erzeugung elektrischer Energie hin verschieben.



# Anhang

## A Zur Methodik

### A.1 Integrationsverfahren zur Erholungskinetik nach KUHLMANN

Die Integration und Umformung von Gleichung (2.2) in (2.3) wurde in folgenden Schritten durchgeführt:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\nu \exp\left(-\frac{Q_0 - \sigma\Delta V}{k_B T}\right) \quad (A.1)$$

$$d\sigma = -\nu \exp\left(-\frac{Q_0}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\sigma\Delta V}{k_B T}\right) dt \quad (A.2)$$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} \exp\left(-\frac{\sigma\Delta V}{k_B T}\right) d\sigma = \int_0^t -\nu \exp\left(-\frac{Q_0}{k_B T}\right) dt \quad (A.3)$$

$$-\frac{k_B T}{\Delta V} \exp\left(-\frac{\sigma\Delta V}{k_B T}\right) + \frac{k_B T}{\Delta V} \exp\left(-\frac{\sigma_0\Delta V}{k_B T}\right) = -\nu \exp\left(-\frac{Q_0}{k_B T}\right) t \quad (A.4)$$

$$\exp\left(-\frac{\sigma\Delta V}{k_B T}\right) = \nu \frac{\Delta V}{k_B T} \exp\left(-\frac{Q_0}{k_B T}\right) t + \exp\left(-\frac{\sigma_0\Delta V}{k_B T}\right) \quad (A.5)$$

$$-\frac{\sigma\Delta V}{k_B T} = \ln\left(\nu \frac{\Delta V}{k_B T} \exp\left(-\frac{Q_0}{k_B T}\right) t + \exp\left(-\frac{\sigma_0\Delta V}{k_B T}\right)\right) \quad (A.6)$$

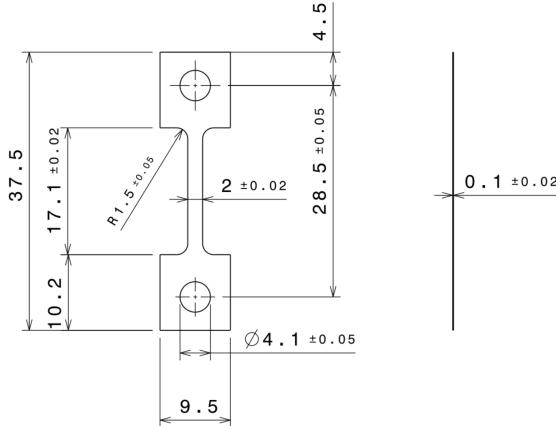
$$\sigma = -\frac{k_B T}{\Delta V} \ln \left( \left( \nu \frac{\Delta V}{k_B T} \exp \left( -\frac{Q_0}{k_B T} \right) \exp \left( \frac{\sigma_0 \Delta V}{k_B T} \right) t + 1 \right) \exp \left( -\frac{\sigma_0 \Delta V}{k_B T} \right) \right) \quad (\text{A.7})$$

$$\sigma = -\frac{k_B T}{\Delta V} \ln \left( \left( \nu \frac{\Delta V}{k_B T} \exp \left( -\frac{Q_0 - \sigma_0 \Delta V}{k_B T} \right) t + 1 \right) \exp \left( -\frac{\sigma_0 \Delta V}{k_B T} \right) \right) \quad (\text{A.8})$$

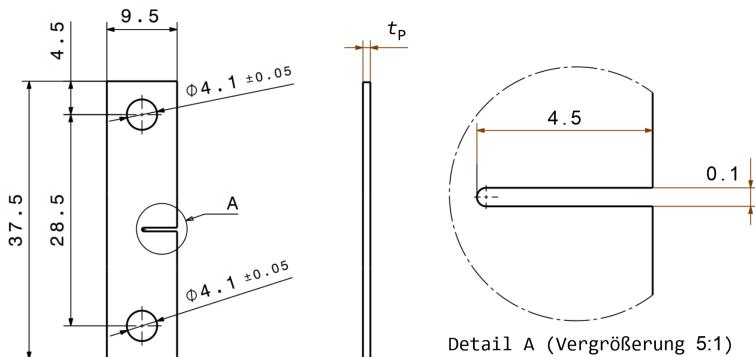
$$\sigma = -\frac{k_B T}{\Delta V} \left( \left( -\frac{\sigma_0 \Delta V}{k_B T} \right) + \ln \left( \nu \frac{\Delta V}{k_B T} \exp \left( -\frac{Q_0 - \sigma_0 \Delta V}{k_B T} \right) t + 1 \right) \right) \quad (\text{A.9})$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{k_B T}{\Delta V} \ln \left( \nu \frac{\Delta V}{k_B T} \exp \left( -\frac{Q_0 - \sigma_0 \Delta V}{k_B T} \right) t + 1 \right) \quad (\text{A.10})$$

## A.2 Probengeometrien für mechanische Prüfverfahren



**Abbildung A.1:** Technische Zeichnung der in dieser Arbeit verwendeten Probengeometrie für uniaxiale Zugversuche. Alle Angaben in Millimeter. Die Probendicke (hier mit 0,1 mm angegeben) entspricht jeweils der Dicke des untersuchten W-Bleches ( $t_p$ ). Maßstab ca. 1:1. Zeichnung Eigentum des IAM-AWP, KIT.



**Abbildung A.2:** Technische Zeichnung der in dieser Arbeit verwendeten Probengeometrie für Risszähigkeitsuntersuchungen. Alle Angaben in Millimeter. Die Probendicke entspricht jeweils der Dicke des untersuchten W-Bleches ( $t_p$ ). Maßstab ca. 1:1. Zeichnung Eigentum des IAM-AWP, KIT.

### A.3 Aufheizraten und thermische Aktivierungsäquivalenz

Führt man eine Wärmebehandlung einer Probe 1 mit einer langsamen Aufheizrate durch und hält diese für gewisse Zeit ( $t_Q$ ) bei einer Maximaltemperatur ( $T_{\max}$ ), so erhält diese Probe eine größere Wärmemenge und damit eine größere Änderung ihrer inneren Energie als eine Probe 2, die sehr schnell auf die Maximaltemperatur erhitzt wird und die gleiche Haltezeit erfährt. Restaurationsprozesse können somit in Probe 1 signifikant weiter fortschreiten als in Probe 2. Um diese Unterschiede auszugleichen, lässt sich  $t_Q$  für Probe 2 verlängern. Zur Berechnung dieser Ausgleichszeit ( $\Delta t_H$ ) gilt es zunächst die Aufheizrampen in den  $T$ - $t$ -Verläufen durch Integration in quasi-isotherme Haltezeiten ( $t_H$ ) umzuwandeln. Die Herleitung wird im Folgenden dargestellt.

Ähnlich wie in Gleichung (2.2) nach ARRHENIUS (zitiert nach LAIDLER [354]) formuliert, ist der Reaktionsfortschritt ( $X$ ) abhängig von der Aktivierungsenergie ( $Q$ ), der Temperatur ( $T$ ) und der Zeit ( $t$ ):

$$\frac{dX}{dt} = \nu \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right) \Leftrightarrow X = \int \nu \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right) dt \quad (A.11)$$

Bei einem isothermen Reaktionsverlauf mit  $T_{\max}$  ist der Reaktionsfortschritt bei einer Haltezeit ( $t_H$ ) bestimmt durch:

$$X = \nu \exp\left(-\frac{Q}{RT_{\max}}\right) t_H \quad (A.12)$$

Für jedes Zeitintervall  $t$  während einer Aufheiz- oder Abkühlphase bis zu einer Temperatur  $T$  existiert damit ein äquivalentes, quasi-isothermes Zeitintervall  $t_H$  bei  $T_{\max}$  mit:

$$t_H = X \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{Q}{RT_{\max}}\right) = \exp\left(\frac{Q}{RT_{\max}}\right) \int \nu \exp\left(-\frac{Q}{RT(t)}\right) dt \quad (A.13)$$

Bei einer gewissen Aufheizrate ( $\Gamma$ ), ausgehend von einer Starttemperatur ( $T_0$ ), gilt:

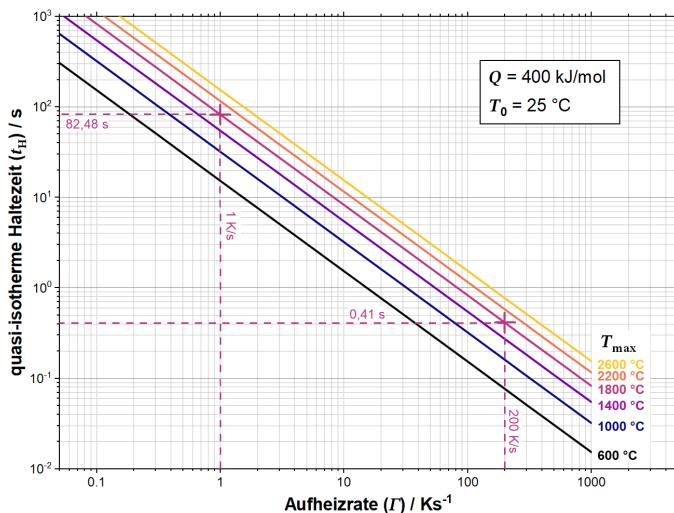
$$t_H = \exp\left(\frac{Q}{RT_{\max}}\right) \int \nu \exp\left(-\frac{Q}{R(T_0 + \Gamma t)}\right) dt \quad (A.14)$$

Zur weiteren Berechnung von  $t_H$  stellt sich die Frage von welcher Aktivierungsenergie für die Restaurationsmechanismen ausgegangen werden muss. Für eine Aktivierungsenergie im Bereich der Selbstdiffusion (die vorwiegend bei Versetzungsmigration und Migration von LAB angenommen werden muss [66]) läge  $Q$  zwischen 502–586 kJ/mol [6]. Im Bereich der Oberflächendiffusion (vorwiegend bei Migration von HAB [66]) läge  $Q$  zwischen 377–460 kJ/mol [6]. ALFONSO et al. [23, 334], CIUCANI et al. [106] und PANTLEON [67] verdeutlichten, dass eine breite Spanne von  $Q$  für W-Bleche mit unterschiedlichem Umformgrad existieren kann. Da bei den verwendeten Versuchsparametern lediglich Erholung und Rekristallisation und kein Kornwachstum beobachtet wurde, erscheint es sinnvoll, dass Bleche mit niedrigerem Umformgrad im Bereich von 548–579 kJ/mol liegen. YUAN et al. [329] ermittelten allerdings ca. 395 kJ/mol für ein warmgewalztes W-Blech mit Dickenreduktion von 75 % (ähnlich zu WP1,6 und WK1,6). Kornwachstum trat in einigen der Proben in dieser Experimentreihe auf. Da Kornwachstum auch während des hier durchgeföhrten Aufheizratenexperiments mit  $T_{\max}$  von 1800 °C erwartet war, wurde  $Q$  für die nachfolgende Berechnung auf 400 kJ/mol festgelegt.

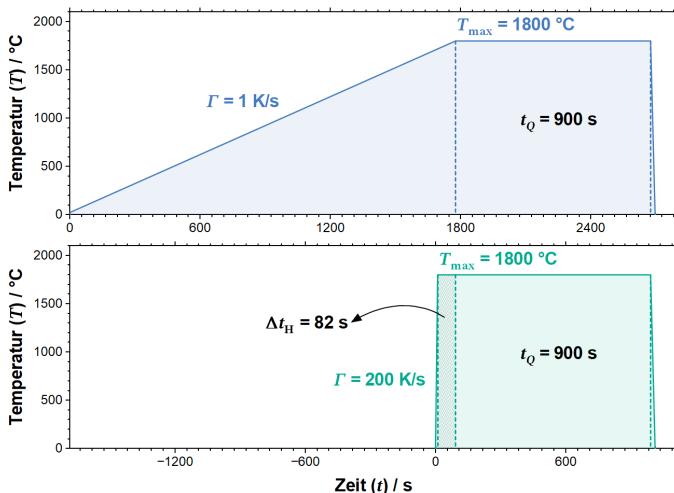
Abbildung A.3 stellt den Zusammenhang von  $\Gamma$  zu  $t_H$  mit unterschiedlichen  $T_{\max}$  dar. Die Berechnung von  $t_{H1}$  für  $\Gamma$  mit 1 K/s bei  $T_{\max}$  von 1800 °C ergibt 82,48 s,  $t_{H2}$  für 200 K/s ergibt 0,41 s. Folglich gilt:

$$\Delta t_H = t_{H1} - t_{H2} = 82,07 \text{ s} \quad (A.15)$$

Da die Abkühlrate zwischen beiden Proben nahezu identisch sein sollte (ca. 20 s), ist eine Berücksichtigung der Abkühlphase für  $\Delta t_H$  unerheblich. Die Probe mit schnellerer Aufheizrate muss also ca. 82 s länger auf  $T_{\max}$  gehalten werden, um zwischen den Proben eine Äquivalenz der eingebrachten Wärmemenge zum Fortschreiten der Restaurationsprozesse zu erreichen (Abbildung A.4).

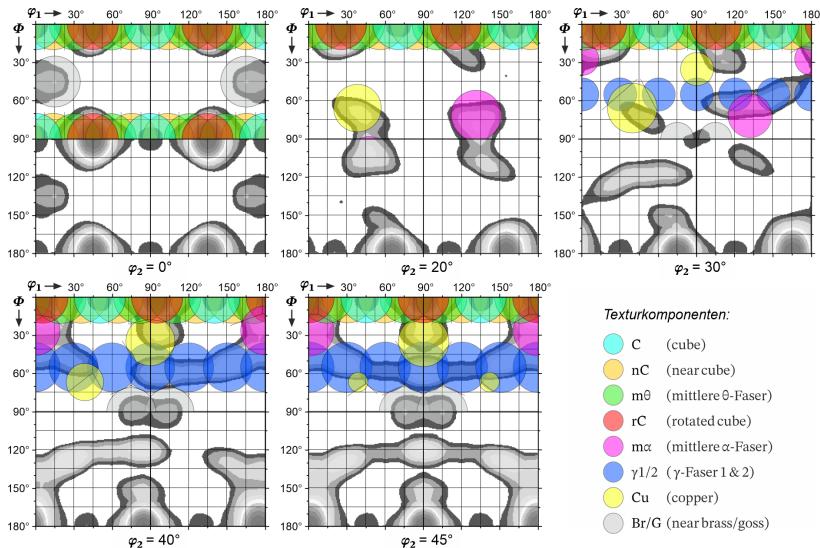


**Abbildung A.3:** Schema zur Bestimmung von quasi-isothermen Haltezeiten bei unterschiedlichen Aufheizraten und Maximaltemperaturen ( $T_{max}$ ). Berechnet nach Gleichung (A.14) mit festgelegter Aktivierungsenergie ( $Q$ ) und Starttemperatur ( $T_0$ ).



**Abbildung A.4:** Vergleich der für die aufheizratenkontrollierten Wärmebehandlungen durchgeföhrten Temperatur-Zeit-Verläufe mit Haltezeit ( $t_Q$ ) und Ausgleichszeit ( $\Delta t_H$ ).

## A.4 Texturkomponenten



**Abbildung A.5:** Graphische Darstellung der in dieser Arbeit als Texturkomponenten definierten Bereiche (Tabelle 3.4, S. 74) in einigen Schnitten des Eulerraums entlang  $\varphi_2$ . Die Bereiche sind als farbige Sphären mit einem Durchmesser von jeweils  $20^\circ$  in der oberen Hälfte des Eulerraums dargestellt. Die jeweilige Überlappung der Sphären führt rechnerisch zum gegenseitigen Beschnitt, wie in Abbildung 3.4. Äquivalente der Komponenten entlang der {001} Orientierung (mit  $\Phi = 0^\circ$ ) erstrecken sich linear innerhalb des Eulerraums über die durch  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  aufgespannte Ebene. Dabei gilt für die C-Komponente:  $\varphi_1 + \varphi_2 = \{0^\circ, 90^\circ, 180^\circ\}$ ; rC-Komponente:  $\varphi_1 + \varphi_2 = \{45^\circ, 135^\circ\}$ ; nC-Komponente:  $\varphi_1 + \varphi_2 = \{14^\circ, 76^\circ, 104^\circ, 166^\circ\}$ . Grau hinterlegte ODF aus großflächiger EBSD-Aufnahme von WP1,6 nach Temperaturbehandlung bei  $1270^\circ\text{C}$  für 1 h.

## B Zur Untersuchung von Kalium-Blasen

### B.1 Rekonstruktion des Radius ursprünglicher Blasenellipsoide

Um von einem Radius der Blasen aus einer aufgebrochenen Blasenkette ( $r_B$ ) durch einen Umrechnungsfaktor ( $\kappa$ ) auf den ursprünglichen Radius des Blasenellipsoids ( $r_0$ ) schließen zu können, muss zunächst von einer Volumenkonstanz ausgegangen werden. Vereinfacht sei hier ebenso statt eines Ellipsoids das Volumen eines Sphärozyinders ( $V_0$ ) angenommen der die Gesamtlänge  $l$  und den gesuchten Radius  $r_0$  besitzt (linker Term). Dieser spaltet sich auf in kugelförmige Blasen mit Anzahl  $n_B$  und Gesamtvolumen  $V_B$  (rechter Term):

$$V_0 = V_B \quad (B.1)$$

$$\pi r_0^2 (l - 2r_0) + \frac{4}{3} \pi r_0^3 = \frac{4}{3} \pi n_B r_B^3 \quad (B.2)$$

$$r_0^3 + \frac{3}{4} r_0^2 (l - 2r_0) = n_B r_B^3 \quad (B.3)$$

Nach RAYLEIGH [197, 199] ist die treibende Kraft für einen Aufbruch die Minimierung der Oberflächenenergie. Dabei muss zur Erzeugung einer Instabilität ein Störeinfluss mit einer Wellenlänge  $\lambda > 2\pi r_0$  auftreten, damit sich das Ellipsoid in mindestens zwei Blasen aufspaltet. Ist  $\lambda < 2\pi r_0$ , so zieht sich das Ellipsoid zu einer einzelnen Blase zusammen. Sofern das Ellipsoid jedoch eine ausreichende Länge besitzt, wird dieses mit einer Wellenlänge aufbrechen, die der fluktuierenden Amplitude die maximale Wachstumsrate erlaubt. Zur Vereinfachung der Rechnung sei diese an die Wellenlänge mit theoretisch maximaler Wachstumsrate bei  $2\sqrt{2}\pi r_0$  [198, 203] im Folgenden angenähert mit:

$$\lambda \stackrel{\text{def}}{=} 9r_0 \quad (B.4)$$

Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich mit der Wellenlänge ein Zusammenhang zur Länge des ursprünglichen Sphärozyinders und der Anzahl der Blasen ( $n_B$ ):

$$\lambda = 9r_0 = \frac{l - 2r_0}{n_B - 1} \quad \{n_B \in \mathbb{N} : n_B > 1\} \quad (\text{B.5})$$

$$l = 9r_0(n_B - 1) + 2r_0 = 9r_0n_B - 7r_0 \quad (\text{B.6})$$

Der gesuchte Radius  $r_0$  lässt sich bereits an dieser Stelle mithilfe von  $n_B$  und  $l$  berechnen. Ein weiterer Rechenweg ergibt sich durch Substitution von  $l$  in Gleichung (B.3) mit Gleichung (B.6), wodurch stattdessen  $n_B$  und  $r_B$  als Eingabeparameter nötig sind:

$$r_0^3 + \frac{3}{4} r_0^2 (9r_0n_B - 9r_0) = n_B r_B^3 \quad (\text{B.7})$$

$$r_0^3 + \frac{27}{4} n_B r_0^3 - \frac{27}{4} r_0^3 = n_B r_B^3 \quad (\text{B.8})$$

$$r_0^3 (1 + 6,75 n_B - 6,75) = n_B r_B^3 \quad (\text{B.9})$$

$$r_0^3 \left( 6,75 - \frac{5,75}{n_B} \right) = r_B^3 \quad (\text{B.10})$$

$$r_0 = \sqrt[3]{6,75 - \frac{5,75}{n_B}} \quad (\text{B.11})$$

$$r_0 = \frac{r_B}{\kappa} \quad (\text{B.12})$$

Für große  $n_B$  konvergiert der Faktor  $\kappa$  zügig gegen 1,89, bei einer durchschnittlichen Blasenanzahl von  $n_B = 5$  errechnet sich 1,77 und für die minimale Anzahl von  $n_B = 2$  ergibt sich 1,57. Ellipsoide mit sehr niedrigem Achsenverhältnis erfahren somit durch eine Aufspaltung in zwei Blasen eine Vergrößerung des Radius auf das eineinhalbfache, bei sehr langgestreckten Ellipsoiden ist es dagegen fast das doppelte.

Nachteil beider Methoden ist jedoch, dass jeweils von einem festgelegten Verhältnis von Wellenlänge zu Radius ausgegangen wird, wie in diesem Fall von  $\lambda = 9r_0$ . Dieses Verhältnis kann in der Realität jedoch Schwankungen unterliegen, sofern die Länge des Ellipsoids kein exaktes Vielfaches der Wellenlänge trifft, was insbesondere bei Ellipsoiden mit kleinem Achsenverhältnis häufiger auftreten kann. Ein weiterer Ansatz zur Berechnung von  $r_0$ , der unabhängig vom Verhältnis der Wellenlänge zum Radius formuliert werden kann, geht aus Gleichung (B.3) hervor, die ein Polynom dritter Ordnung darstellt:

$$-\frac{1}{2}r_0^3 + \frac{3}{4}l r_0^2 - n_B r_B^3 = 0 \quad (B.13)$$

$$Ar_0^3 + Br_0^2 + Cr_0^2 + D = 0 \quad \text{mit } C = 0 \quad (B.14)$$

Zur Lösung kann hierfür die Formel nach CARDANO herangezogen werden, wobei zunächst die Diskriminante  $\Delta_C$  bestimmt wird:

$$\begin{aligned} \Delta_C &= \frac{18ABCD - 4AC^3 - 27A^2D^2 + B^2C^2 - 4B^3D}{108A^4} \\ &= \frac{-\frac{27}{4}n_B^2 r_B^6 + \frac{27}{16}l^3 n_B r_B^3}{6,75} \end{aligned} \quad (B.15)$$

Da die Diskriminante der kubischen Gleichung für die Größenordnungen der gegebenen experimentellen Werte immer positiv ist, ergeben sich für  $r_0$  drei unterschiedliche reelle Lösungen (*casus irreducibilis*):

$$r_{0(1)} = \sqrt{-\frac{12AC - 4B^2}{9A^2}} \cos \left( \frac{1}{3} \cos^{-1} \left( \frac{9ABC - 27A^2D - 2B^3}{54A^3} \sqrt{-\frac{27}{\left( \frac{3AC - B^2}{3A^2} \right)^3}} \right) \right) - \frac{B}{3A} \quad (B.16)$$

$$r_{0(2)} = -\sqrt{-\frac{12AC - 4B^2}{9A^2}} \cos \left( \frac{1}{3} \cos^{-1} \left( \frac{9ABC - 27A^2D - 2B^3}{54A^3} \sqrt{-\frac{27}{\left( \frac{3AC - B^2}{3A^2} \right)^3}} \right) + \frac{\pi}{3} \right) - \frac{B}{3A} \quad (B.17)$$

$$r_{0(3)} = -\sqrt{-\frac{12AC - 4B^2}{9A^2}} \cos \left( \frac{1}{3} \cos^{-1} \left( \frac{9ABC - 27A^2D - 2B^3}{54A^3} \sqrt{-\frac{27}{\left( \frac{3AC - B^2}{3A^2} \right)^3}} \right) - \frac{\pi}{3} \right) - \frac{B}{3A} \quad (B.18)$$

Hiervon liefert jedoch lediglich die Gleichung für  $r_{0(2)}$  für den ursprünglichen Radius des Ellipsoids eine sinnvolle Lösung, die nahe an die Approximationen durch (B.6) und (B.11) reicht, während  $r_{0(3)}$  negativ wird und  $r_{0(1)}$  deutlich zu groß.

Zur Berechnung von  $r_0$  für den vollständigen Datensatz aus vermessenen K-Blasen wurde ein Skript in der Programmiersprache Python konstruiert, welches zur Dokumentation im Folgenden dargestellt ist:

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Wed Jan 12 10:54:30 2022
@author: Philipp Lied

input file must have the following format:
.csv file with ";" as delimiter
no header information, first row must contain data

column1: row number of values
column2: length of bubble row
column3: diameter of single bubbles
column4: number of bubbles in row

example:
1;0.665;0.045;7
2;1.191;0.04;5
3;0.663;0.049;5
4;0.464;0.032;5
5;1.159;0.048;7
6;0.832;0.049;4
7;0.539;0.029;7
```

```
"""
#calling necessary functions:
from math import cos
from math import acos
from math import pi

data = []      #create data list for output

import csv
with open ("C:/Users/df7279/Desktop/Blasenanzahl/Results_aufgebrochene_Blasen.csv") as file:
#adjust path of .csv file to be opened here
    csv_file = csv.reader(file, delimiter=";")
#adjust delimiter if other than ";""

for row in csv_file:          #starting loop iteration
    nr = row[0]                #row number of values
    l = float(row[1])          #length of bubble row
    d = float(row[2])          #diameter of single bubbles
    n = float(row[3])          #number of bubbles in row

    print (nr)

    a = -0.5
    b = 0.75*l
    c = 0
    d = -n*(d/2)**3

    p = (3*a*c - b**2) / (3*a**2)
    q = (-9*a*b*c + 27*a**2*d + 2*b**3) / (27*a**3)
    #print ("p = ",p)
    #print ("q = ",q)

    delta = (18*a*b*c*d - 4*a*c**3 - 27*a**2*d**2 + b**2*c**2 - 4*b**3*d)/(108*a**4)
    #print ("delta = ",delta)

    deltapq = -(p/3)**3 - (d/2)**2
    #print ("deltapq = ",deltapq)

    u = (-q/2 + (-deltapq)**(0.5))**(1/3)
    #print ("u = ",u)

    #x1 = (-4/3*p)**(0.5) * cos(1/3*acos(-q/2*(-27/p**3)**(0.5))) - b/(3*a)
    #print("x1 =",x1)

    x2 = (-4/3*p)**(0.5) * cos(1/3*acos(-q/2*(-27/p**3)**(0.5))+pi/3) - b/(3*a)
    #only possible solution for r0
    #print("x2 =",x2)

    #x3 = (-4/3*p)**(0.5) * cos(1/3*acos(-q/2*(-27/p**3)**(0.5))-pi/3) - b/(3*a)
    #print("x3 =",x3)

    d0 = x2*2
    #calculating diameter
    print (d0)
    data.append (d0)

#adjust path of output file here:
with open
("C:/Users/df7279/Desktop/Blasenanzahl/Results_aufgebrochene_Blasen_output.csv", "w") as
file_output:
    for d in data:
        file_output.write(str(d) + '\n')

# END of code
```

## B.2 Überlegungen zum kritischen Achsenverhältnis für Blasenaufbrüche

Durch BRIANT [199] wurde für das kritische Achsenverhältnis ( $l/d_0$ ), das ein Blasenellipsoid zum Aufbruch benötigt, ein Wert von  $2\pi$  postuliert. Experimentelle Daten in der gleichen Arbeit scheinen dies annähernd zu bestätigen. Zwar ist als physikalische Basis das Theorem nach RAYLEIGH genannt, ohne jedoch die Schlussfolgerung auf den Grenzfall für den Aufbruch in zwei Blasen näher zu beschreiben. Es kann nur vermutet werden, dass BRIANT das Instabilitätskriterium für unendliche Zylinder auf einen endlichen, kurzen Zylinder angewandt und für einen Aufbruch in zwei Blasen die für die Perturbation minimal nötige Wellenlänge  $\lambda \geq \pi d_0$  schlicht verdoppelt hat, um zwei Amplituden zu ermöglichen. Demnach wird von einem Zylinder mit  $l_z = 2\lambda$  ausgegangen. Leider ist mit dieser Annahme der Einfluss von Randproblemen unverhältnismäßig groß, wie Abbildung B.1a zeigt.

Daher soll hier ein alternativer Ansatz dargestellt werden, der eine dem Blasenellipsoid realitätsnähere Ausgangsform zugrunde legt. Statt von einem Zylinder mit ebenen Enden wird von einem Sphärozyylinder, d.h. einem Zylinder mit halbkugelförmig abgerundeten Enden, ausgegangen (Abbildung B.1b). Dieser muss für einen Aufbruch in  $n_B$  Blasen mindestens folgende Länge besitzen:

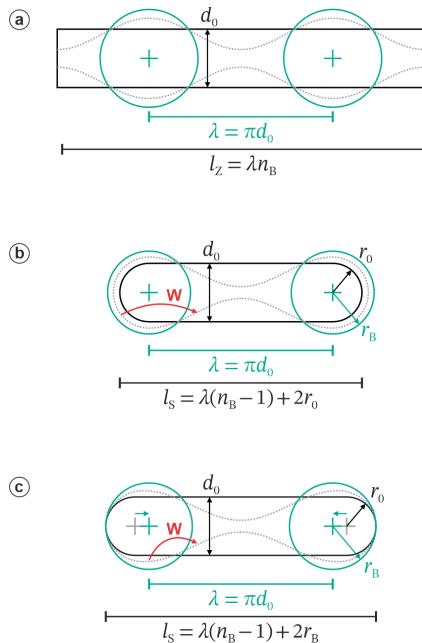
$$l_S \geq \lambda(n_B - 1) + 2r_0 \quad (B.19)$$

Wie im Abschnitt zuvor ist eine weitere Annahme die Konstanz zwischen dem Volumen des Ellipsoids (bzw. hier dem Sphärozyylinder) und der Summe der Blasenvolumina nach Gleichung (B.1) und (B.2), woraus der Radius der Einzelblasen ( $r_B$ ) nach dem Aufbruch berechnet wird:

$$r_B = \sqrt[3]{\frac{r_0^3 + \frac{3}{4}r_0^2(l_S - 2r_0)}{n_B}} = \sqrt[3]{\frac{-\frac{1}{2}r_0^3 + \frac{3}{4}l_S r_0^2}{n_B}} \quad (B.20)$$

Daraus ergibt sich ein Problem: Da  $r_0$  mit fortschreitendem Blasenaufbruch durch Annäherung an  $r_B$  wächst, erweitert sich die Phasengrenze an den beiden äußeren Enden des Sphärozyinders und  $l_S$  wächst ebenso. Dazu wäre

ein Stofftransport von W-Atomen von den äußeren Enden in Richtung des Zentrums des Sphärozyinders nötig (roter Pfeil in Abbildung B.1b). Der Triebkraft der Oberflächenminimierung steht somit ein zusätzlicher Energiebedarf zur Diffusion gegenüber.



**Abbildung B.1:** Geometrie des Blasenaufbruchs unter Annahme (a) eines Zylinders mit ebenen Enden nach BRIANT [199], (b) eines Sphärozyinders mit statischem Mittelpunkt der sich ausbildenden Blasen und (c) eines längeren Sphärozyinders mit dynamischen Blasenmittelpunkten durch optimierte Diffusionsvorgänge der W-Atome (rot). Die dargestellten Proportionen entsprechen jeweils den hier genannten Größenverhältnissen.

Dabei ergäben sich kürzere Diffusionswege, wenn sich die bisher als statisch betrachteten Mittelpunkte der K-Blasen während des Aufbruchs einander annähern, sodass  $l_S$  konstant bleibt (Abbildung B.1c). Mit dieser Annäherung verringert sich allerdings auch  $\lambda$  und unterschreitet damit das kritische Minimum von  $\pi d_0$ . Es muss also ein  $l_S$  gefunden werden, welches der Perturbation

genügend Raum für einen Aufbruch bietet; gleichzeitig ist  $l_S$  nun von  $r_B$  abhängig. Zur mathematischen Lösung dieses Ansatzes mit zwei Unbekannten ist Iteration nötig. Hierzu sei Gleichung (B.19) umformuliert und  $l_S$  in Gleichung (B.20) substituiert:

$$l_S \geq \lambda(n_B - 1) + 2r_B = 2\pi r_0(n_B - 1) + 2r_B \quad (B.21)$$

$$f^{(i)}(r_B) = \sqrt[3]{\frac{-\frac{1}{2}r_0^3 + \frac{3}{4}r_0^2(2\pi r_0(n_B - 1) + 2r_B)}{n_B}} \quad (B.22)$$

In Gleichung (B.22) wird zunächst für die erste Iteration als Näherung  $r_B = r_0$  verwendet. Das daraus berechnete  $r_B$  mit jeder Iteration erneut in Gleichung (B.22) eingesetzt. Nach  $i = 10$  konvergiert  $f^{(i)}$  hinreichend gut und für  $n_B = 2$  ergibt sich  $r_B = 1,48 r_0$ . Mithilfe von Gleichung (B.21) berechnet sich daraus ein kritisches Achsenverhältnis von  $l_S/d_0 = 4,62$  für den Fall in Abbildung B.1c. Das Verfahren kann ebenso für beliebige  $n_B$  angewendet werden, um beispielsweise das kritische Achsenverhältnis für einen Aufbruch in drei Blasen zu berechnen. Zum Vergleich finden sich einige Werte für  $n_B \leq 15$  in Tabelle 5.1.

An dieser Stelle sei nochmals betont, dass es sich beim kritischen Achsenverhältnis um das absolute Minimum handelt, bei dem ein Blasenaufbruch möglich ist. Wie im Abschnitt zuvor beschrieben, liegt die Wellenlänge für die maximale Wachstumsrate der Perturbation bei  $\sqrt{2\pi}d_0$ . Zum Vergleich wird daher im Folgenden mit angepasster Gleichung (B.19) für gegebene  $n_B$  das ideale Achsenverhältnis  $l'_S/d_0$  ermittelt, bei dem ein Sphärozylinder mit maximaler Wachstumsrate aufbrechen würde:

$$\lambda' = \sqrt{2\pi}d_0 \quad (B.23)$$

$$l'_S = \lambda'(n_B - 1) + 2d_0 = \sqrt{2\pi}d_0(n_B - 1) + d_0 \quad (B.24)$$

$$\frac{l'_S}{d_0} = \sqrt{2\pi}(n_B - 1) + 1 \quad (B.25)$$

Entsprechende Werte für  $l'_S/d_0$  sind in Tabelle 5.1 ergänzt.

**Tabelle 5.1:** Beispielhafte Berechnung der ersten und zehnten Iteration von Gleichung (B.22) für gegebene Anzahl an Blasen nach Aufbruch ( $n_B$ ) zur Approximation der Länge eines Sphärozylinders ( $l_S$ ) zum Radius der Blasen ( $r_B$ ) und das daraus berechnete kritische Achsenverhältnis ( $l_S/d_0$ ). Dazu ergänzt das kritische Achsenverhältnis unter Annahme eines Zylinders mit ebenen Enden ( $l_Z/d_0$ ). Das ideale Achsenverhältnis ( $l'_S/d_0$ ), bei dem ein Sphärozylinder mit maximaler Wachstumsrate aufbrechen würde, ist in der letzten Spalte gegeben.

$n_B$	$f^{(1)}(r_B)/r_0$	$f^{(10)}(r_B)/r_0$	$l_S/d_0$	$l_Z/d_0$	$l'_S/d_0$
2	1,419	1,476	4,62	6,28	9,89
3	1,515	1,554	7,84	9,42	18,8
4	1,558	1,588	11,0	12,6	27,7
5	1,583	1,607	14,2	15,7	36,6
6	1,600	1,620	17,3	18,8	45,5
7	1,611	1,628	20,5	22,0	54,3
8	1,620	1,635	23,6	25,1	63,2
9	1,626	1,639	26,8	28,3	72,1
10	1,631	1,643	29,9	31,4	81,0
11	1,636	1,646	33,1	34,6	89,9
12	1,639	1,649	36,2	37,7	98,8
13	1,642	1,651	39,4	40,8	107,7
14	1,644	1,653	42,5	44,0	116,6
15	1,647	1,655	45,6	47,1	125,5

Zur Überprüfung, ob sich der theoretische Idealwert der Wellenlänge  $\lambda'$  auch in den experimentellen Ergebnissen wiederfindet, wurde  $\lambda$  für jedes aufgebrochene Ellipsoid berechnet:

$$\lambda = \frac{l - d_0}{n_B - 1} \quad (B.26)$$

Aus dem Datensatz mit 255 Blasenketten erfüllen 9 Stück das Kriterium von  $\lambda \geq \pi d_0$  nicht (siehe Verteilung in Abbildung B.2). Wie bereits zuvor erwähnt kann es bedingt durch das Messverfahren des maximalen Blasendurchmessers innerhalb einer Blasenkette zu einer Überschätzung von  $d_0$  und damit einer Unterschätzung von  $\lambda/d_0$  kommen.

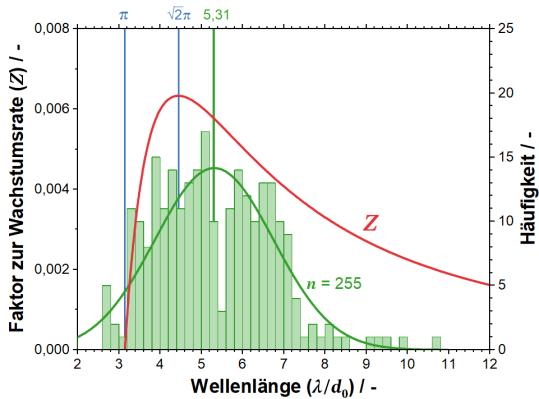
Von höherem Interesse ist der Mittelwert von  $\lambda/d_0$ . Sollten die Blasenketten hauptsächlich mit  $\lambda'$  aufgebrochen sein, so läge dieser ca. bei  $\sqrt{2\pi} \approx 4,44$ . Tatsächlich liegt der Mittelwert für den gesamten Datensatz jedoch mit 5,31 deutlich darüber (Abbildung B.2). Da diese Abweichung in positive Richtung tendiert, bieten zuvor genannte Messfehler mit daraus folgender Unterschätzung dafür keine Erklärung. Denkbare Korrelationen zwischen  $\lambda/d_0$  und  $T_Q$  oder anderen Blasenparametern ließen sich während weiterer Datenanalyse nicht erkennen. Eine ähnliche Verschiebung zu größeren Werten ist ebenso anhand der experimentellen Ergebnisse durch BRIANT [199] festzustellen, worin die Mittelwerte für  $\lambda/d_0$  in einem Bereich von 4,4–7,0 liegen.

Ein möglicher Grund für die Abweichung ist in der Wachstumsrate der fluktuiierenden Amplituden zu finden, die zur Instabilität der Blasenellipsoide führen. Nach STÜWE & KOLEDNIK [198] wird diese Wachstumsrate durch einen geometriebedingten Faktor ( $Z$ ) bestimmt:

$$Z = \frac{\left(\frac{\lambda}{d_0}\right)^2 - 4\pi^2}{\left(\frac{\lambda}{d_0}\right)^4} \quad (B.27)$$

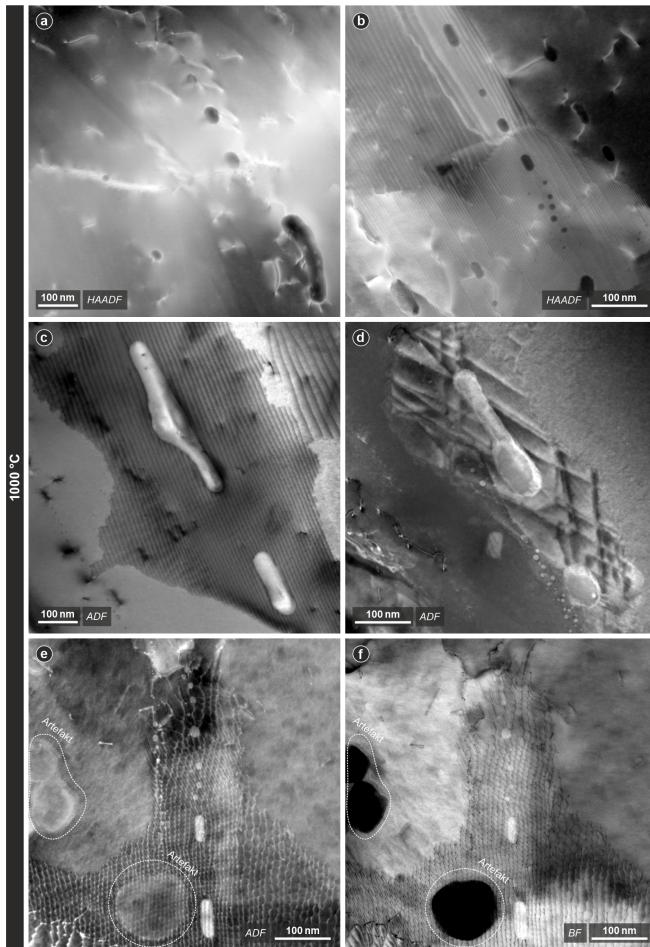
Für  $\lambda/d_0 < \pi$  ist die Funktion des Faktors  $Z$  negativ, woraus sich die für den Aufbruch minimale Wellenlänge ergibt. Ebenso führt die Funktion zum bekannten Maximum der Wachstumsrate bei  $\lambda/d_0 = \sqrt{2\pi}$ . Zwischen Nullpunkt und Maximum zeigt die Funktion einen steilen Anstieg, während sie sich für  $\lambda/d_0 > \sqrt{2\pi}$  mit wesentlich geringerer Steigung asymptotisch der Abszisse annähert (Abbildung B.2). Die Instabilität eines Ellipsoids mit einem Achsenverhältnis, das beispielsweise gerade groß genug ist, um einen Aufbruch in drei Blasen zu ermöglichen ( $\lambda \approx \pi d_0$ ) besitzt alternativ durch den Aufbruch in zwei Blasen mit größerer Wellenlänge ( $\lambda \approx 6,2d_0$ ) eine deutlich höhere Wachstumsrate. Erst bei größeren Achsenverhältnissen, die eine Wellenlänge von ca.  $3,5d_0$  erlauben ( $\lambda \approx 7d_0$  für den Aufbruch in zwei Blasen), beginnt die Wachstumsrate für den Aufbruch in drei Blasen zu überwiegen. Statistisch gesehen sollten die Mittelwerte von  $\lambda/d_0$  also zu höheren Werten als dem Maximum bei  $\sqrt{2\pi}$  tendieren, was die Abweichung in den experimentellen Werten erklären würde.

Die vorgefundene statistische Streuung und die Schwierigkeit der Bestimmung eines Verhältnisses  $\lambda/d_0$ , mit dem die Blasenellipsoide vorzugsweise aufbrechen würden, verdeutlicht nochmals, dass für eine rechnerische Rekonstruktion des Radius ursprünglicher Blasenellipsoide (siehe vorangegangenes Kapitel) eine Unabhängigkeit von  $\lambda/d_0$  wichtig ist.

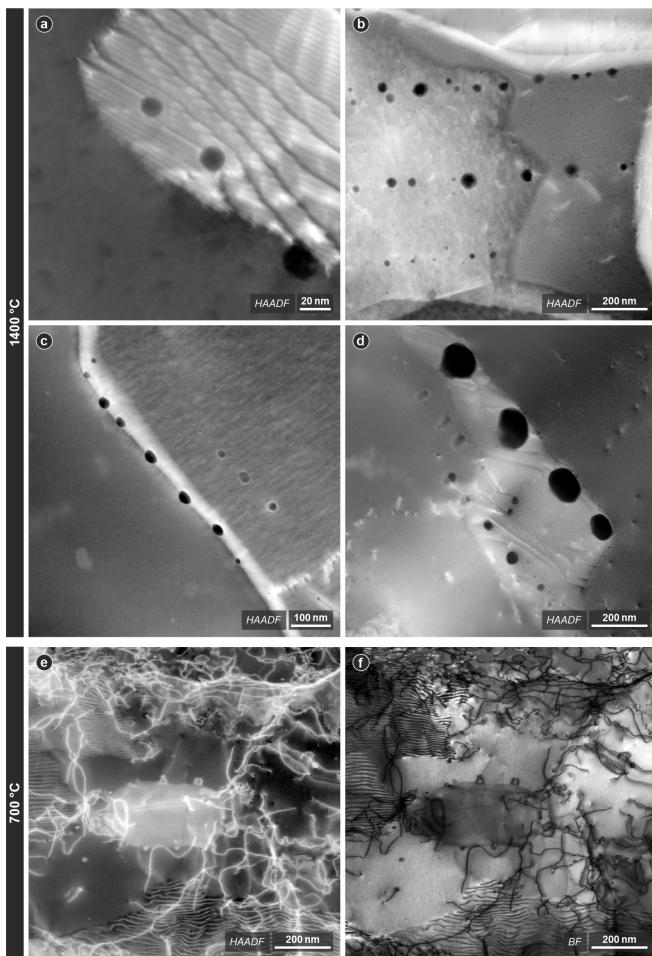


**Abbildung B.2:** Verhältnis der Wellenlänge ( $\lambda$ ) zum Durchmesser der ursprünglichen Blasenellipsoide ( $d_0$ ) für alle vermessenen Blasenketten ( $n = 255$ ) als Häufigkeitsverteilung mit angepasster Gauß-Verteilung (grün). Dazu Funktion des Faktors  $Z$ , von dem die Wachstumsrate einer Perturbation abhängig ist (rot).

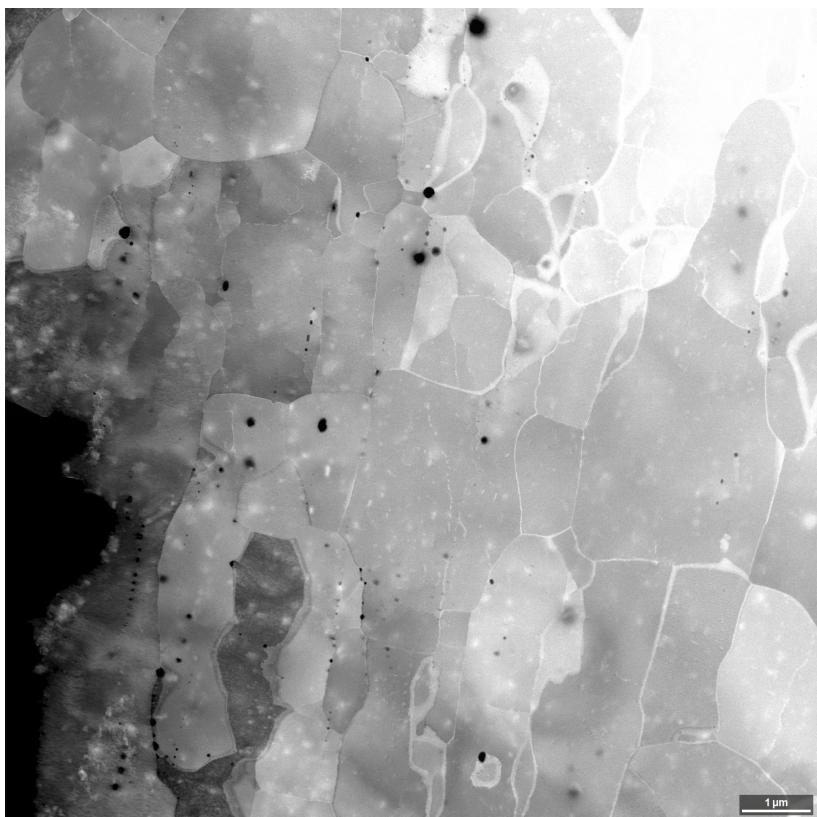
### B.3 K-Blasen in TEM-Untersuchungen



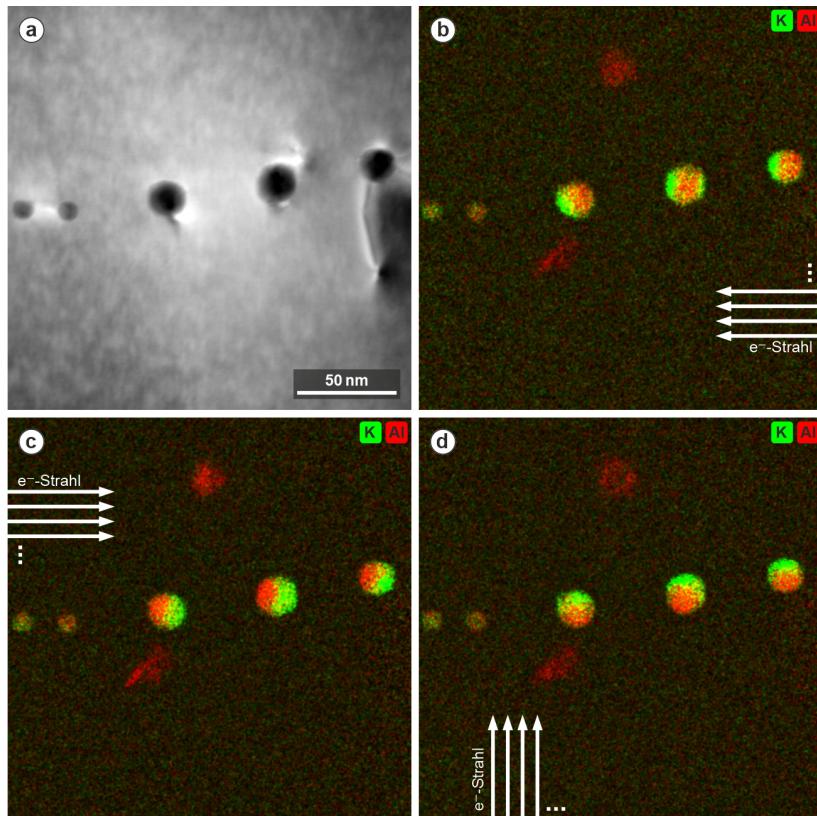
**Abbildung B.3:** Beispiele für Interaktionen von K-Blasen mit Versetzungsnetzwerken und Korngrenzen in einer Probe von WK4,6 nach Wärmebehandlung bei 1000 °C für 1 h. Je-weils STEM-Aufnahme durch (a, b) HAADF-Detektor, (c, d, e) ADF-Detektor bzw. (f) BF-Detektor. Aufnahmen (e) und (f) zeigen den gleichen Bildausschnitt. Präparationsbedingte Artefakte durch Verunreinigungen an der Probenoberfläche sind weiß markiert. Blickrichtung entlang ND.



**Abbildung B.4:** Beispiele für Interaktionen von K-Blasen mit Versetzungen und Korngrenzen in einer Probe von (a-d) WK4,6 nach Wärmebehandlung bei 1400 °C für 1 h und (e, f) WK3,7 nach Wärmebehandlung bei 700 °C für 1 h. Jeweils STEM-Aufnahme durch (a-e) HAADF-Detektor bzw. (f) BF-Detektor. Aufnahmen (e) und (f) zeigen den gleichen Bildausschnitt. Blickrichtung entlang ND.

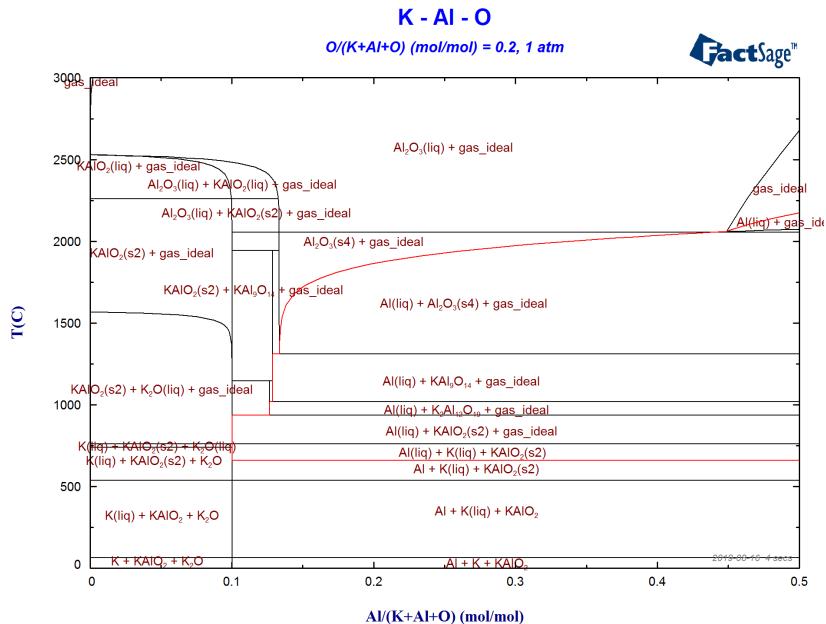


**Abbildung B.5:** TEM-Aufnahme (HAADF) an einer Probe von WK4,6 (wärmehandelt bei 1400 °C für 1 h) zur statistischen Messung von Blasengrößen in Abbildung 4.18. Blickrichtung entlang ND. Der schwarze Bereich am linken Bildrand entspricht dem durch die elektrochemische Präparationsmethode erzeugten Loch. Zur Erfassung von feinen Bilddetails ist eine Betrachtung der digitalen Version der vorliegenden Arbeit angeraten.

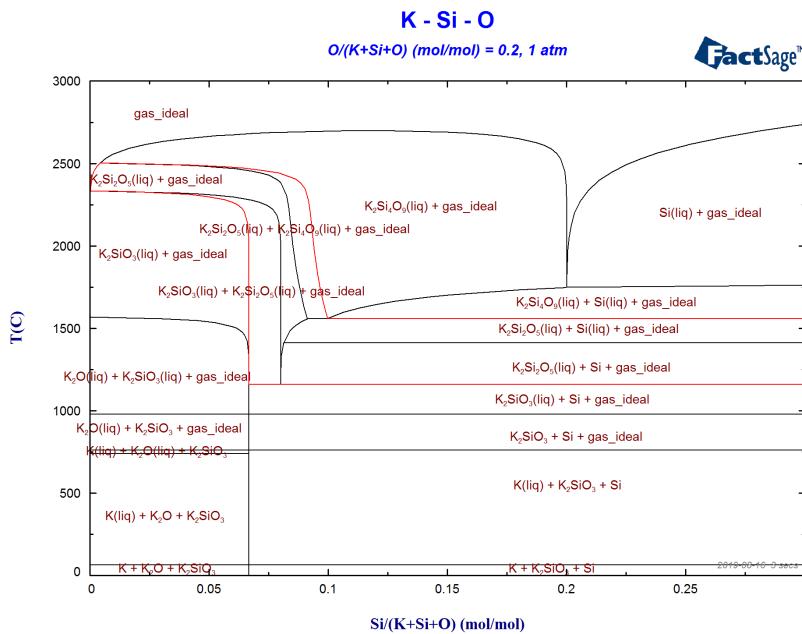


**Abbildung B.6:** (a) HAADF-Aufnahme einer Reihe von K-Blasen nach Wärmebehandlung bei 1400 °C für 1 h. (b-d) Kompositbild der EDX-Elementverteilungsabbildungen von K und Al aus dem gleichen Bildausschnitt wie (a), wobei die Bewegungsrichtung des zeilenweise rasternden Elektronenstrahls (markiert durch weiße Pfeile) jeweils um 90° rotiert wurde.

## B.4 Phasendiagramme zu möglichem Inhalt der Kalium-Blasen



**Abbildung B.7:** Berechnetes Phasendiagramm des Systems K-Al-O als Schnitt bei einem Sauerstoffanteil von 20 % und einem Druck von 1 bar. Da der Innendruck von K-Blasen durch den auferlegten Laplace-Druck deutlich höher als 1 bar liegt, sind die hier dargestellten Siedetemperaturen nicht relevant.



**Abbildung B.8:** Berechnetes Phasendiagramm des Systems K-Si-O als Schnitt bei einem Sauerstoffanteil von 20 % und einem Druck von 1 bar. Da der Innendruck von K-Blasen durch den auferlegten Laplace-Druck deutlich höher als 1 bar liegt, sind die hier dargestellten Siedetemperaturen nicht relevant.

# Literaturverzeichnis

- [1] RIETH, M.; DUDAREV, S. L.; GONZALEZ DE VICENTE, S. M.; AKTAA, J.; AHLGREN, T.; ANTUSCH, S.; ARMSTRONG, D. E. J.; BALDEN, M.; BALUC, N.; BARTHE, M.-F.; BASUKI, W. W.; BATTABYAL, M.; BECQUART, C. S.; BLAGOEV, D.; BOLDYRYEVA, H.; BRINKMANN, J.; CELINO, M.; CIUPINSKI, L.; CORREIA, J. B.; BACKER, A. de; DOMAIN, C.; GAGANIDZE, E.; GARCÍA-ROSALES, C.; GIBSON, J.; GILBERT, M. R.; GIUSEPPONI, S.; GLUDOVATZ, B.; GREUNER, H.; HEINOLA, K.; HÖSCHEN, T.; HOFFMANN, A.; HOLSTEIN, N.; KOCH, F.; KRAUSS, W.; LI, H.; LINDIG, S.; LINKE, J.; LINSMEIER, C.; LÓPEZ-RUIZ, P.; MAIER, H.; MATEJICEK, J.; MISHRA, T. P.; MUHAMMED, M.; MUÑOZ, A.; MUZYK, M.; NORDLUND, K.; NGUYEN-MANH, D.; OPSCHOOR, J.; ORDÁS, N.; PALACIOS, T.; PINTSUK, G.; PIPPAN, R.; REISER, J.; RIESCH, J.; ROBERTS, S. G.; ROMANER, L.; ROSÍNSKI, M.; SANCHEZ, M.; SCHULMEYER, W.; TRAXLER, H.; UREÑA, A.; VAN DER LAAN, J. G.; VELEVA, L.; WAHLBERG, S.; WALTER, M.; WEBER, T.; WEITKAMP, T.; WURSTER, S.; YAR, M. A.; YOU, J. H.; ZIVELONGHI, A. (2013): *Recent progress in research on tungsten materials for nuclear fusion applications in Europe*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 432, 1-3, S. 482–500.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.018>]
- [2] UEDA, Y.; SCHMID, K.; BALDEN, M.; COENEN, J. W.; LOEWENHOFF, T.; ITO, A.; HASEGAWA, A.; HARDIE, C.; PORTON, M.; GILBERT, M. (2017): *Baseline high heat flux and plasma facing materials for fusion*. In: Nuclear Fusion, Vol. 57, Nr. 9, S. 92006. [DOI: <https://doi.org/10.1088/1741-4326/aa6b60>]
- [3] RIETH, M.; ARMSTRONG, D.; DAFERNER, B.; HEGER, S.; HOFFMANN, A.; HOFFMANN, M. D.; JÄNTSCH, U.; KÜBEL, C.; MATERNA-MORRIS, E.; REISER, J.; ROHDE, M.; SCHERER, T.; WIDAK, V.; ZIMMERMANN, H. (2010): *Tungsten as a Structural Divertor Material*. In: VINCENZINI, P.; LIN, H. T.; FOX, K. (Hrsg.): 5th Forum on new Materials, Part B (Advances in Science and Technology), S. 11–21. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland.
- [4] MARTIENSSEN, W.; WARLIMONT, H. (2005): *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer, Heidelberg. [ISBN: 3540304371]
- [5] ABERNETHY, R. G. (2017): *Predicting the performance of tungsten in a fusion environment: a literature review*. In: Materials Science and Technology, Vol. 33, Nr. 4, S. 388–399. [DOI: <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1185260>]
- [6] LASSNER, E.; SCHUBERT, W.-D. (1999): *Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Kluwer Academic, New York. [ISBN: 0306450534, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>]
- [7] LI, M.; YOU, J.-H. (2018): *Structural impact of creep in tungsten monoblock divertor target at 20 MW/m<sup>2</sup>*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 14, S. 1–7. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2017.12.001>]

- [8] YOU, J. H.; VISCA, E.; BACHMANN, C.; BARRETT, T.; CRESCENZI, F.; FURSDON, M.; GREUNER, H.; GUILHEM, D.; LANGUILLE, P.; LI, M.; MCINTOSH, S.; MÜLLER, A. v.; REISER, J.; RICHOU, M.; RIETH, M. (2016): *European DEMO divertor target: Operational requirements and material-design interface*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 9, S. 171–176. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.02.005>]
- [9] HIRAI, T.; PANAYOTIS, S.; BARABASH, V.; ÁMZALLAG, C.; ESCOURBIAC, F.; DUROCHER, A.; MEROLA, M.; LINKE, J.; LOEWENHOFF, T.; PINTSUK, G.; WIRTZ, M.; UYTDENHOUWEN, I. (2016): *Use of tungsten material for the ITER divertor*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 9, S. 616–622. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.07.003>]
- [10] YOU, J.-H. (2015): *A review on two previous divertor target concepts for DEMO: mutual impact between structural design requirements and materials performance*. In: Nuclear Fusion, Vol. 55, Nr. 11, S. 113026. [DOI: <https://doi.org/10.1088/0029-5515/55/11/113026>]
- [11] WIRTZ, M.; LINKE, J.; LOEWENHOFF, T.; PINTSUK, G.; UYTDENHOUWEN, I. (2016): *Transient heat load challenges for plasma-facing materials during long-term operation*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 12, S. 148–155. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.12.024>]
- [12] YOU, J.-H.; GREUNER, H.; BÖSWIRTH, B.; HUNGER, K.; ROCCELLA, S.; ROCHE, H. (2022): *High-heat-flux performance limit of tungsten monoblock targets: Impact on the armor materials and implications for power exhaust capacity*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 33, S. 101307. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2022.101307>]
- [13] ZHANG, K.; YOU, J.-H. (2022): *Crack Formation in the Tungsten Armour of Divertor Targets Under High Heat Flux Loads: A Computational Fracture Mechanics Study*. In: Fusion Engineering and Design, Vol. 184, S. 113305. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2022.113305>]
- [14] YOU, J.-H.; MAZZONE, G.; VISCA, E.; FROSI, P.; GREUNER, H.; IMBRIANI, V.; MAFFUCCI, A.; DI MAIO, P. A.; MARZULLO, D.; ROCCELLA, S.; TINCANI, A.; VILLARI, R.: *Divertor of the European DEMO: Conclusions from the preconceptual design and implications on the power exhaust challenges*. 32nd Symposium on Fusion Technology (SOFT2022). Dubrovnik, Croatia. (18.–23. September 2022)
- [15] BUDAEV, V. P.; MARTYNNENKO, Y.; KARPOV, A. V.; BELOVA, N. E.; ZHITLUKHIN, A. M.; KLIMOV, N. S.; PODKOVYROV, V. L.; BARSUK, V. A.; PUTRIK, A. B.; YAROSHEVSKAYA, A. D.; GINIYATULIN, R. N.; SAFRONOV, V. M.; KHIMCHENKO, L. N. (2015): *Tungsten recrystallization and cracking under ITER-relevant heat loads*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 463, S. 237–240. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.129>]
- [16] LINKE, J. (2010): *High Heat Flux Performance of Plasma Facing Materials and Components under Service Conditions in Future Fusion Reactors*. In: Fusion Science and Technology, Vol. 57, 2T, S. 293–302. [DOI: <https://doi.org/10.13182/FST10-A9420>]

- [17] BONNEKOH, C.; HOFFMANN, A.; REISER, J. (2018): *The brittle-to-ductile transition in cold rolled tungsten: On the decrease of the brittle-to-ductile transition by 600 K to –65 °C*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 71, S. 181–189. [DOI: <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2017.11.017>]
- [18] REISER, J. (2012): *Duktibilisierung von Wolfram - Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminate aus Wolframfolie*. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik. Dissertation.
- [19] REISER, J.; RIETH, M.; MÖSLANG, A.; GREUNER, H.; ARMSTRONG, D. E. J.; DENK, T.; GRÄNING, T.; HERING, W.; HOFFMANN, A.; HOFFMANN, J.; LEISTE, H.; MROTZEK, T.; PIPPAN, R.; SCHULMEYER, W.; WEINGÄRTNER, T.; ZABERNIG, A. (2015): *Tungsten (W) Laminate Pipes for Innovative High Temperature Energy Conversion Systems*. In: Advanced Engineering Materials, Vol. 17, Nr. 4, S. 491–501. [DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.201400204>]
- [20] REISER, J.; RIETH, M.; DAFFERNER, B.; HOFFMANN, A. (2012): *Tungsten foil laminate for structural divertor applications – Basics and outlook*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 423, Nr. 1, S. 1–8. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.01.010>]
- [21] REISER, J.; RIETH, M.; MÖSLANG, A.; DAFFERNER, B.; HOFFMANN, J.; MROTZEK, T.; HOFFMANN, A.; ARMSTRONG, D. E. J.; YI, X. (2013): *Tungsten foil laminate for structural divertor applications – Joining of tungsten foils*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 436, 1-3, S. 47–55. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.295>]
- [22] REISER, J.; GARRISON, L.; GREUNER, H.; HOFFMANN, J.; WEINGÄRTNER, T.; JÄNTSCH, U.; KLIMENKOV, M.; FRANKE, P.; BONK, S.; BONNEKOH, C.; SICKINGER, S.; BAUMGÄRTNER, S.; BOLICH, D.; HOFFMANN, M.; ZIEGLER, R.; KONRAD, J.; HOHE, J.; HOFFMANN, A.; MROTZEK, T.; SEISS, M.; RIETH, M.; MÖSLANG, A. (2017): *Ductilisation of tungsten (W): Tungsten laminated composites*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 69, S. 66–109. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.07.013>]
- [23] ALFONSO, A.; JUUL JENSEN, D.; LUO, G.-N.; PANTLEON, W. (2015): *Thermal stability of a highly-deformed warm-rolled tungsten plate in the temperature range 1100–1250 °C*. In: Fusion Engineering and Design, Vol. 98–99, S. 1924–1928. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.05.043>]
- [24] BONNEKOH, C.; LIED, P.; PANTLEON, W.; KARCHER, T.; LEISTE, H.; HOFFMANN, A.; REISER, J.; RIETH, M. (2020): *The brittle-to-ductile transition in cold-rolled tungsten sheets: On the loss of room-temperature ductility after annealing and the phenomenon of 45° embrittlement*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 93, S. 105347. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105347>]
- [25] REISER, J.; FRANKE, P.; WEINGÄRTNER, T.; HOFFMANN, J.; HOFFMANN, A.; RIETH, M. (2015): *Tungsten laminates made of ultrafine-grained (UFG) tungsten foil - Ageing of tungsten-titanium (W-Ti) laminates*. In: International Journal of

- Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 51, S. 264–274.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.032>]
- [26] REISER, J.; BONNEKOH, C.; KARCHER, T.; PFLEGING, W.; WEYGAND, D.; HOFFMANN, A. (2020): *Recrystallisation towards a single texture component in heavily cold rolled tungsten (W) sheets and its impact on micromechanics*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 86, S. 105084.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105084>]
- [27] SCHADE, P. (2010): *100 years of doped tungsten wire*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 28, Nr. 6, S. 648–660.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.05.003>]
- [28] SCHADE, P. (2002): *Bubble evolution and effects during tungsten processing*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 20, Nr. 4, S. 301–309. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(02\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(02)00061-6)]
- [29] MOON, D. M.; KOO, R. C. (1971): *Mechanism and kinetics of bubble formation in doped tungsten*. In: Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 2, Nr. 8, S. 2115–2122. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02917539>]
- [30] TANOU, K. (1998): *Grain-shape parameters for high-temperature creep resistance in powder metallurgy tungsten fine wires*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 29, Nr. 2, S. 519–526. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-998-0133-y>]
- [31] BRIANT, C. L.; HALL, E. L. (1989): *The microstructure of rolled and annealed tungsten rod*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 20, Nr. 9, S. 1669–1686.  
[DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02663200>]
- [32] NOGAMI, S.; HASEGAWA, A.; FUKUDA, M.; RIETH, M.; REISER, J.; PINTSUK, G. (2021): *Mechanical properties of tungsten: Recent research on modified tungsten materials in Japan*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 543, S. 152506.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152506>]
- [33] BRIANT, C. L.; BEWLAY, B. P. (1995): *The Coolidge Process for Making Tungsten Ductile: The Foundation of Incandescent Lighting*. In: MRS Bulletin, Vol. 20, Nr. 08, S. 67–73. [DOI: <https://doi.org/10.1557/S0883769400045164>]
- [34] SCHADE, P.; ORTNER, H. M.; SMID, I. (2015): *Refractory metals revolutionizing the lighting technology: A historical review*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 50, S. 23–30.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2014.11.002>]
- [35] MILLNER, T.; NEUGEBAUER, J. (1989): *Historical background*. In: PINK, E.; BARTHA, L. (Hrsg.): *The metallurgy of doped/non-sag tungsten*, S. 1–13. Elsevier Applied Science, London. [ISBN: 9781851663903]
- [36] COOLIDGE, W. D. (1912): *Tungsten and method of making the same for use as filaments of incandescent electric lamps and for other purposes*. US, Patentnummer: 1082933.

- [37] HALL, E. O. (1951): *The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*. In: Proceedings of the Physical Society. Section B, Vol. 64, Nr. 9, S. 747. [DOI: <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>]
- [38] HALL, E. O. (1954): *Variation of Hardness of Metals with Grain Size*. In: Nature, Vol. 173, Nr. 4411, S. 948–949. [DOI: <https://doi.org/10.1038/173948b0>]
- [39] PETCH, N. J. (1953): *The Cleavage Strength of Polycrystals*. In: Journal of the Iron and Steel Institute, Nr. 174, S. 25–28.
- [40] PETCH, N. J. (1958): *The ductile-brittle transition in the fracture of  $\alpha$ -iron: I*. In: The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, Vol. 3, Nr. 34, S. 1089–1097. [DOI: <https://doi.org/10.1080/14786435808237038>]
- [41] JOSHI, A.; STEIN, D. F. (1970): *Intergranular Brittleness Studies in Tungsten Using Auger Spectroscopy*. In: Metallurgical Transactions, Vol. 1, Nr. 9, S. 2543–2546. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03038381>]
- [42] MAGNESS, L. S. (1994): *High strain rate deformation behaviors of kinetic energy penetrator materials during ballistic impact*. In: Mechanics of Materials, Vol. 17, 2-3, S. 147–154. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-6636\(94\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0167-6636(94)90055-8)]
- [43] WEI, Q.; KECKES, L. J. (2008): *Effect of low-temperature rolling on the tensile behavior of commercially pure tungsten*. In: Materials Science and Engineering: A, Vol. 491, 1-2, S. 62–69. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.013>]
- [44] WEI, Q.; KECKES, L. J.; RAMESH, K. T. (2013): *Effect of low-temperature rolling on the propensity to adiabatic shear banding of commercial purity tungsten*. In: Materials Science and Engineering: A, Vol. 578, S. 394–401. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.04.109>]
- [45] BEHLING, R. (2020): *Cathodes of Medical X-Ray Tubes*. In: GAERTNER, G.; KNAPP, W.; FORBES, R. (Hrsg.): Modern developments in vacuum electron sources (Topics in Applied Physics, Volume 135), S. 221–249. Springer, Cham, Switzerland. [ISBN: 978-3-030-47290-0, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-47291-7>]
- [46] PINTSUK, G.; KÜHNLEIN, W.; LINKE, J.; RÖDIG, M. (2007): *Investigation of tungsten and beryllium behaviour under short transient events*. In: Fusion Engineering and Design, Vol. 82, 15-24, S. 1720–1729. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2007.06.030>]
- [47] REISER, J.; HOFFMANN, J.; JÄNTSCH, U.; KLIMENKOV, M.; BONK, S.; BONNEKOH, C.; RIETH, M.; HOFFMANN, A.; MROTEK, T. (2016): *Ductilisation of tungsten (W): On the shift of the brittle-to-ductile transition (BDT) to lower temperatures through cold rolling*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 54, S. 351–369. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.09.001>]
- [48] BONK, S.; REISER, J.; HOFFMANN, J.; HOFFMANN, A. (2016): *Cold rolled tungsten (W) plates and foils: Evolution of the microstructure*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 60, S. 92–98. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.06.020>]

- [49] BONK, S.; HOFFMANN, J.; HOFFMANN, A.; REISER, J. (2018): *Cold rolled tungsten (W) plates and foils: Evolution of the tensile properties and their indication towards deformation mechanisms*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 70, S. 124–133.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2017.09.007>]
- [50] BONK, S. W. (2019): *Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen*. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik. Dissertation. [DOI: <https://doi.org/10.5445/KSP/1000088290>]
- [51] BONNEKOH, C.; JÄNTSCH, U.; HOFFMANN, J.; LEISTE, H.; HARTMAIER, A.; WEYGAND, D.; HOFFMANN, A.; REISER, J. (2019): *The brittle-to-ductile transition in cold rolled tungsten plates: Impact of crystallographic texture, grain size and dislocation density on the transition temperature*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 78, S. 146–163.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.010>]
- [52] BONNEKOH, C. (2021): *Der Spröd-duktil-Übergang in ultrafeinkörnigem Wolfram*. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik. Dissertation.  
[DOI: <https://doi.org/10.5445/IR/1000137407>]
- [53] RIETH, M.; HOFFMANN, A. (2008): *Impact Bending Tests on Selected Refractory Materials*. In: Advanced Materials Research, Vol. 59, S. 101–104.  
[DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.59.101>]
- [54] RIETH, M.; HOFFMANN, A. (2010): *Influence of microstructure and notch fabrication on impact bending properties of tungsten materials*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 28, Nr. 6, S. 679–686.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2010.04.010>]
- [55] RIETH, M.; DAFFERNER, B. (2005): *Limitations of W and W-1%La2O3 for use as structural materials*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 342, 1-3, S. 20–25.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.03.013>]
- [56] RIETH, M.; HOFFMANN, A. (2009): *Fracture Behaviour of Tungsten Based Alloys Depending on Microstructure and Notch Fabrication Method*. In: Fusion Science and Technology, Vol. 56, Nr. 2, S. 1018–1022.  
[DOI: <https://doi.org/10.13182/FST09-A9044>]
- [57] REISER, J.; HOFFMANN, J.; JÄNTSCH, U.; KLIMENKOV, M.; BONK, S.; BONNEKOH, C.; HOFFMANN, A.; MROTZEK, T.; RIETH, M. (2017): *Ductilisation of tungsten (W): On the increase of strength AND room-temperature tensile ductility through cold-rolling*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 64, S. 261–278. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.10.018>]
- [58] REISER, J.; RIETH, M.; DAFFERNER, B.; HOFFMANN, A.; YI, X.; ARMSTRONG, D. E. J. (2012): *Tungsten foil laminate for structural divertor applications – Analyses and characterisation of tungsten foil*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 424, 1-3, S. 197–203. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.02.030>]

- [59] REISER, J.; RIETH, M.; MÖSLANG, A.; DAFFERNER, B.; HOFFMANN, A.; YI, X.; ARMSTRONG, D. E. J. (2013): *Tungsten foil laminate for structural divertor applications – Tensile test properties of tungsten foil*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 434, 1-3, S. 357–366.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.003>]
- [60] HORNBOGEN, E.; WARLIMONT, H.; SKROTKI, B. (2019): *Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen / Erhard Hornbogen, Hans Warlimont, Birgit Skrotzki*. 7. Auflage. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg. [ISBN: 978-3-662-57762-2, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-57763-9>]
- [61] GOTTSSTEIN, G. (2014): *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik : Physikalische Grundlagen*. Springer-Vieweg, Berlin-Heidelberg. [ISBN: 978-3-642-3660-3-1, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36603-1>]
- [62] WANG, S. C.; ZHU, Z.; STARINK, M. J. (2005): *Estimation of dislocation densities in cold rolled Al-Mg-Cu-Mn alloys by combination of yield strength data, EBSD and strength models*. In: Journal of Microscopy, Vol. 217, Pt 2, S. 174–178.  
[DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2005.01449.x>]
- [63] NIKOLIC, V.; WURSTER, S.; FIRNEIS, D.; PIPPAN, R. (2016): *Improved fracture behavior and microstructural characterization of thin tungsten foils*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 9, S. 181–188.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.06.003>]
- [64] PUGH, J. W. (1959): *On the Recovery and Recrystallization of Tungsten*. In: BENESOVSKY, F. (Hrsg.): 3. Plansee Seminar "De re metallica": Hochschmelzende Metalle, S. 97–107. Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, Austria.
- [65] DOHERTY, R. D.; HUGHES, D. A.; HUMPHREYS, F. J.; JONAS, J. J.; JENSEN, D.; KASSNER, M. E.; KING, W. E.; MCNELLEY, T. R.; MCQUEEN, H. J.; ROLLETT, A. D. (1997): *Current issues in recrystallization: a review*. In: Materials Science and Engineering: A, Vol. 238, Nr. 2, S. 219–274. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00424-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00424-3)]
- [66] HUMPHREYS, F. J.; ROLLETT, A. D.; ROHRER, G. S. (2017): *Recrystallization and related annealing phenomena*. 3rd. Elsevier, Amsterdam. [ISBN: 978-0-08-098235-9]
- [67] PANTLEON, W. (2021): *Thermal stability of the microstructure in rolled tungsten for fusion reactors*. In: Physica Scripta, Vol. 96, Nr. 12, S. 124036.  
[DOI: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac2854>]
- [68] HUANG, K.; LOGÉ, R. E. (2016): *A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials*. In: Materials & Design, Vol. 111, S. 548–574.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2016.09.012>]
- [69] RIOS, P. R.; SICILIANO JR, F.; SANDIM, H. R. Z.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. (2005): *Nucleation and growth during recrystallization*. In: Materials Research, Vol. 8, Nr. 3, S. 225–238. [DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000300002>]

- [70] HUMPHREYS, F. J. (1999): *A new analysis of recovery, recrystallisation, and grain growth*. In: Materials Science and Technology, Vol. 15, Nr. 1, S. 37–44.  
[DOI: <https://doi.org/10.1179/026708399773002791>]
- [71] HUMPHREYS, F. J. (1997): *A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures—I. The basic model*. In: Acta Materialia, Vol. 45, Nr. 10, S. 4231–4240.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00070-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00070-0)]
- [72] HUMPHREYS, F. J. (1997): *A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures—II. The effect of second-phase particles*. In: Acta Materialia, Vol. 45, Nr. 12, S. 5031–5039.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00173-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00173-0)]
- [73] HAEßNER, F. (Hrsg.) (1978): *Recrystallization of metallic materials*. Riederer, Stuttgart.
- [74] HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. (2004): *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. In: Recrystallization and Related Annealing Phenomena: Second Edition. [DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2>]
- [75] HANSEN, N.; VANDERMEER, R. A. (2005): *Recovery, Recrystallization, and Grain Growth*. In: BASSANI, F. (Hrsg.): *Encyclopedia of condensed matter physics*, S. 116–124. Elsevier, Amsterdam. [ISBN: 9780123694010]
- [76] JUUL JENSEN, D.; ZHANG, Y. B. (2020): *Impact of 3D/4D methods on the understanding of recrystallization*. In: Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 24, Nr. 2, S. 100821.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100821>]
- [77] KESTENS, L. A. I.; PIRGAZI, H. (2016): *Texture formation in metal alloys with cubic crystal structures*. In: Materials Science and Technology, Vol. 32, Nr. 13, S. 1303–1315. [DOI: <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1231746>]
- [78] NES, E. (1995): *Recovery revisited*. In: Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 43, Nr. 6, S. 2189–2207. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)00409-9](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00409-9)]
- [79] BUNGE, H.-J. (1993): *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Models*. Cuvillier Verlag, Göttingen. [ISBN: 3-928815-81-4]
- [80] ENGLER, O.; RANDLE, V. (2010): *Introduction to Texture Analysis: Macrotecture, Microtexture, and Orientation Mapping*. 2nd. Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida. [ISBN: 978-1-4200-6365-3]
- [81] BAY, B.; HANSEN, N.; KUHLMANN-WILSDORF, D. (1989): *Deformation structures in lightly rolled pure aluminium*. In: Materials Science and Engineering A, Vol. 113, S. 385–397. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90325-0](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90325-0)]
- [82] HANSEN, N. (2001): *New discoveries in deformed metals*. In: Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32, Nr. 12, S. 2917–2935.  
[DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0167-x>]

- [83] GIL SEVILLANO, J.; VAN HOUTTE, P.; AERNOUDT, E. (1980): *Large strain work hardening and textures*. In: Progress in Materials Science, Vol. 25, 2-4, S. 69–412. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(80\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6425(80)90001-8)]
- [84] KUHLMANN-WILSDORF, D.; HANSEN, N. (1991): *Geometrically necessary, incidental and subgrain boundaries*. In: Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 25, Nr. 7, S. 1557–1562. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(91\)90451-6](https://doi.org/10.1016/0956-716X(91)90451-6)]
- [85] HUGHES, D.; HANSEN, N.; BAMMANN, D. (2003): *Geometrically necessary boundaries, incidental dislocation boundaries and geometrically necessary dislocations*. In: Scripta Materialia, Vol. 48, Nr. 2, S. 147–153. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00358-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00358-5)]
- [86] HUGHES, D. A.; HANSEN, N. (1997): *High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms*. In: Acta Materialia, Vol. 45, Nr. 9, S. 3871–3886. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00027-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00027-X)]
- [87] PANTLEON, W. (2001): *The evolution of disorientations for several types of boundaries*. In: Materials Science and Engineering A, Vol. 319-321, S. 211–215. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)00947-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)00947-9)]
- [88] PANTLEON, W.; HANSEN, N. (2001): *Dislocation boundaries—the distribution function of disorientation angles*. In: Acta Materialia, Vol. 49, Nr. 8, S. 1479–1493. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00027-1)]
- [89] HUTCHINSON, B. (1992): *Nucleation of recrystallisation*. In: Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 27, Nr. 11, S. 1471–1475. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(92\)90130-7](https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90130-7)]
- [90] CHIRAYUTTHANASAK, O.; SAROCHAWIKASIT, R.; WISITSORASAK, A.; RUJISAMPHAN, N.; FROLOV, T.; OPPELSTRUP, T.; DANGTIP, S.; ROHRER, G. S.; RATANAPHAN, S. (2022): *Anisotropic grain boundary area and energy distributions in tungsten*. In: Scripta Materialia, Vol. 209, S. 114384. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114384>]
- [91] HANSEN, N.; BARLOW, C. Y. (2014): *Plastic Deformation of Metals and Alloys*. In: LAUGHLIN, D. E.; HONO, K. (Hrsg.): Physical metallurgy. 5th ed., S. 1681–1764. Elsevier Science, Burlington. [ISBN: 9780444537706]
- [92] BARGEL, H.-J.; SCHULZE, G. (2008): *Werkstoffkunde*. 10. Auflage. Springer-Verlag. [ISBN: 354079297X]
- [93] SANDSTRÖM, R. (1977): *On recovery of dislocations in subgrains and subgrain coalescence*. In: Acta Metallurgica, Vol. 25, Nr. 8, S. 897–904. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90176-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90176-6)]
- [94] FURU, T.; ØRSUND, R.; NES, E. (1995): *Subgrain growth in heavily deformed aluminium—experimental investigation and modelling treatment*. In: Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 43, Nr. 6, S. 2209–2232. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)00410-2](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00410-2)]

- [95] ØRSUND, R.; NES, E. (1989): *Subgrain growth during annealing of heavily deformed metals*. In: Scripta Metallurgica, Vol. 23, Nr. 7, S. 1187–1192.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(89\)90324-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(89)90324-4)]
- [96] SANDSTRÖM, R. (1977): *Subgrain growth occurring by boundary migration*. In: Acta Metallurgica, Vol. 25, Nr. 8, S. 905–911. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90177-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90177-8)]
- [97] ROLLETT, A. D.; GOTTSSTEIN, G.; SHVINDLERMAN, L. S.; MOLODOV, D. A. (2004): *Grain boundary mobility – a brief review*. In: International Journal of Materials Research, Vol. 95, Nr. 4, S. 226–229. [DOI: <https://doi.org/10.3139/ijmr-2004-0047>]
- [98] FERRY, M.; HUMPHREYS, F. J. (1996): *Discontinuous subgrain growth in deformed and annealed {110} <001> aluminium single crystals*. In: Acta Materialia, Vol. 44, Nr. 4, S. 1293–1308. [DOI: [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00316-9](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00316-9)]
- [99] HOLM, E. A.; MIODOWNIK, M. A.; ROLLETT, A. D. (2003): *On abnormal subgrain growth and the origin of recrystallization nuclei*. In: Acta Materialia, Vol. 51, Nr. 9, S. 2701–2716. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00079-X)]
- [100] CZUBAYKO, U.; SURSAEVA, V. G.; GOTTSSTEIN, G.; SHVINDLERMAN, L. S. (1998): *Influence of triple junctions on grain boundary motion*. In: Acta Materialia, Vol. 46, Nr. 16, S. 5863–5871. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00241-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00241-9)]
- [101] YU, T.; HANSEN, N.; HUANG, X. (2011): *Recovery by triple junction motion in aluminium deformed to ultrahigh strains*. In: Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 467, Nr. 2135, S. 3039–3065. [DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.2011.0097>]
- [102] YU, T.; HANSEN, N.; HUANG, X. (2012): *Recovery mechanisms in nanostructured aluminium*. In: Philosophical Magazine, Vol. 92, Nr. 33, S. 4056–4074.  
[DOI: <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.704418>]
- [103] YU, T.; HANSEN, N.; HUANG, X. (2013): *Linking recovery and recrystallization through triple junction motion in aluminum cold rolled to a large strain*. In: Acta Materialia, Vol. 61, Nr. 17, S. 6577–6586.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.040>]
- [104] KUHLMANN, D. (1948): *Zur Theorie der Nachwirkungerscheinungen*. In: Zeitschrift für Physik, Vol. 124, 7-12, S. 468–481. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF0166885>]
- [105] KUHLMANN, D.; MASING, G.; RAFFELSIEPER, J. (1949): *Zur Theorie der Erholung*. In: Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 40, Nr. 7, S. 241–246.
- [106] CIUCANI, U. M.; THUM, A.; DEVOS, C.; PANTLEON, W. (2019): *Recovery and recrystallization kinetics of differently rolled, thin tungsten plates in the temperature range from 1325 °C to 1400 °C*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 20, S. 100701. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100701>]
- [107] ALEFELD, G. (1963): *Aktivierungsenergie und Aktivierungsvolumen der elastischen Nachwirkung von Gold*. In: Acta Metallurgica, Vol. 11, Nr. 4, S. 291–315.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90185-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90185-8)]

- [108] BURKE, J. E.; TURNBULL, D. (1952): *Recrystallization and grain growth*. In: Progress in Metal Physics, Vol. 3, S. 220–292. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0502-8205\(52\)90009-9](https://doi.org/10.1016/0502-8205(52)90009-9)]
- [109] TURNBULL, D.; FISHER, J. C. (1949): *Rate of Nucleation in Condensed Systems*. In: The Journal of Chemical Physics, Vol. 17, Nr. 1, S. 71–73. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1747055>]
- [110] BECK, P. A. (1949): *The Formation of Recrystallization Nuclei*. In: Journal of Applied Physics, Vol. 20, Nr. 6, S. 633–634. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1698446>]
- [111] CAHN, R. W. (1950): *A New Theory of Recrystallization Nuclei*. In: Proceedings of the Physical Society. Section A, Vol. 63, Nr. 4, S. 323–336. [DOI: <https://doi.org/10.1088/0370-1298/63/4/302>]
- [112] COTTRELL, A. H. (1953): *Theory of dislocations*. In: Progress in Metal Physics, Vol. 4, S. 205–264. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0502-8205\(53\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0502-8205(53)90018-5)]
- [113] BECK, P. A.; SPERRY, P. R. (1950): *Strain Induced Grain Boundary Migration in High Purity Aluminum*. In: Journal of Applied Physics, Vol. 21, Nr. 2, S. 150–152. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1699614>]
- [114] BAILEY, J. E.; HIRSCH, P. B. (1962): *The recrystallization process in some polycrystalline metals*. In: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, Vol. 267, Nr. 1328, S. 11–30. [DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0080>]
- [115] FAVRE, J.; FABRÈGUE, D.; CHIBA, A.; BRÉCHET, Y. (2013): *Nucleation of recrystallization in fine-grained materials: an extension of the Bailey–Hirsch criterion*. In: Philosophical Magazine Letters, Vol. 93, Nr. 11, S. 631–639. [DOI: <https://doi.org/10.1080/09500839.2013.833352>]
- [116] LI, J. C. M. (1962): *Possibility of Subgrain Rotation during Recrystallization*. In: Journal of Applied Physics, Vol. 33, Nr. 10, S. 2958–2965. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1728543>]
- [117] GU, C. F.; TOTH, L. S.; RUSZ, S.; BOVA, M. (2014): *Texture induced grain coarsening in severe plastic deformed low carbon steel*. In: Scripta Materialia, Vol. 86, S. 36–39. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.05.003>]
- [118] WEST, S. S.; SCHMIDT, S.; SØRENSEN, H. O.; WINTHER, G.; POULSEN, H. F.; MARGULIES, L.; GUNDLACH, C.; JUUL JENSEN, D. (2009): *Direct non-destructive observation of bulk nucleation in 30% deformed aluminum*. In: Scripta Materialia, Vol. 61, Nr. 9, S. 875–878. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.07.027>]
- [119] WASSERMANN, G.; GREWEN, J. (1962): *Texturen metallischer Werkstoffe*. 2. Auflage. Springer, Berlin. [ISBN: 9783662131282]
- [120] LÜCKE, K.; HÖLSCHER, M. (1991): *Rolling and recrystallization textures of BCC steels*. In: Textures and Microstructures, Vol. 14–18, S. 585–596.
- [121] ENGLER, O.; FRIEDEL, F. (1998): *Influence of orientation pinning on the Goss-texture in Fe-3%Si electrical steel*. [DOI: <https://doi.org/10.2172/296816>]

- [122] ENGLER, O. (1998): *On the influence of orientation pinning on growth selection of recrystallisation*. In: Acta Materialia, Vol. 46, Nr. 5, S. 1555–1568.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00354-6)]
- [123] ENGLER, O.; VATNE, H. E.; NES, E. (1996): *The roles of oriented nucleation and oriented growth on recrystallization textures in commercial purity aluminium*. In: Materials Science and Engineering A, Vol. 205, 1-2, S. 187–198.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09879-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09879-8)]
- [124] BECK, P. A.; HU, H. (1966): *The origin of recrystallization textures*. In: MARGOLIN, H. (Hrsg.): Recrystallization, Grain Growth and Textures, S. 393–433.
- [125] BURGERS, W. G.; LOUWERSE, P. C. (1931): *Über den Zusammenhang zwischen Deformationsvorgang und Rekristallisationstextur bei Aluminium*. In: Zeitschrift für Physik, Vol. 67, 9-10, S. 605–678. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01390982>]
- [126] BARRETT, C. S. (1940): *Recrystallization texture in aluminum after compression*. In: Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Vol. 137, S. 128–145.
- [127] HUTCHINSON, W. B. (1974): *Development of Textures in Recrystallization*. In: Metal Science, Vol. 8, Nr. 1, S. 185–196. [DOI: <https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.185>]
- [128] BECK, P. A.; SPERRY, P. R.; HU, H. (1950): *The Orientation Dependence of the Rate of Grain Boundary Migration*. In: Journal of Applied Physics, Vol. 21, Nr. 5, S. 420–425. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1699676>]
- [129] JUUL JENSEN, D. (1995): *Growth rates and misorientation relationships between growing nuclei/grains and the surrounding deformed matrix during recrystallization*. In: Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 43, Nr. 11, S. 4117–4129.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)00111-8](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00111-8)]
- [130] VANDERMEER, R. A.; JUUL JENSEN, D. (1998): *The Migration of High Angle Grain Boundaries during Recrystallization*. In: Interface Science, Vol. 6, 1/2, S. 95–104.  
[DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1008668604733>]
- [131] ROLLETT, A. D.; SROLOVITZ, D. J.; ANDERSON, M. P. (1989): *Simulation and theory of abnormal grain growth—anisotropic grain boundary energies and mobilities*. In: Acta Metallurgica, Vol. 37, Nr. 4, S. 1227–1240.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90117-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90117-X)]
- [132] YOO, M. K.; HIRAKAWA, Y.; CHOI, J. (1995): *Recrystallization of molybdenum wire doped with lanthanum oxide*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 13, Nr. 4, S. 221–227. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(95\)94028-W](https://doi.org/10.1016/0263-4368(95)94028-W)]
- [133] NIELSEN, J. P. (1966): *The grain coalescence theory*. In: MARGOLIN, H. (Hrsg.): Recrystallization, Grain Growth and Textures, S. 141–164.
- [134] SCHMIDT, S.; NIELSEN, S. F.; GUNDLACH, C.; MARGULIES, L.; HUANG, X.; JENSEN, D. J. (2004): *Watching the growth of bulk grains during recrystallization of deformed metals*. In: Science (New York, N.Y.), Vol. 305, Nr. 5681, S. 229–232.  
[DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1098627>]

- [135] TURNBULL, D. (1951): *Theory of Grain Boundary Migration Rates*. In: JOM, Vol. 3, Nr. 8, S. 661–665. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03397362>]
- [136] VANDERMEER, R. A.; JENSEN, D. J.; WOLDT, E. (1997): *Grain boundary mobility during recrystallization of copper*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 28, Nr. 3, S. 749–754. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0061-2>]
- [137] VISWANATHAN, R.; BAUER, C. (1973): *Kinetics of grain boundary migration in copper bicrystals with [001] rotation axes*. In: Acta Metallurgica, Vol. 21, Nr. 8, S. 1099–1109. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90026-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90026-6)]
- [138] LIEBMANN, B.; LÜCKE, K.; MASING, G. (1956): *Untersuchungen über die Orientierungsabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit bei der primären Rekristallisation von Aluminium-Einkristallen*. In: International Journal of Materials Research, Vol. 47, Nr. 2, S. 57–63. [DOI: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1956-470201>]
- [139] STIEGLER, J.; DUBOSE, C.; REED, R.; MCHARGUE, C. (1963): *Dislocations in deformed and annealed niobium single crystals*. In: Acta Metallurgica, Vol. 11, Nr. 8, S. 851–860. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90054-3)]
- [140] IBE, G.; LÜCKE, K. (1966): *Growth Selection During Recrystallization of Single Crystals*. In: MARGOLIN, H. (Hrsg.): *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, S. 434–447.
- [141] EWING, J. A.; ROSENHAIN, W. (1900): *XI. Bakerian lecture.—The crystalline structure of metals*. In: Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, Vol. 193, S. 353–375. [DOI: <https://doi.org/10.1098/rsta.1900.0011>]
- [142] SMITH, C. S. (1948): *Introduction to Grains, Phases, and Interfaces—an Interpretation of Microstructure*. In: Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 175, S. 15–51.
- [143] ROHRER, G. S. (2010): “*Introduction to Grains, Phases, and Interfaces—an Interpretation of Microstructure*,” *Trans. AIME*, 1948, vol. 175, pp. 15–51, by C.S. Smith. In: Metallurgical Transactions, Vol. 41, Nr. 3, S. 457–494. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9364-6>]
- [144] SUTOKI, T. (1928): *On the mechanism of crystal growth by annealing*. In: Scientific Reports of Tohoku, Vol. 17.2, S. 857–876.
- [145] BURKE, J. E. (1949): *Some factors affecting the rate of grain growth in metals*. In: Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Vol. 180, S. 73–91.
- [146] HARKER, D.; PARKER, E. R. (1945): *Grain shape and grain growth*. In: Transactions of American Society for Metals, Vol. 34, S. 156–201.
- [147] KÖSTER, U.; HORNBØGEN, E. (1968): *Elektronenmikroskopische Untersuchung der Ausscheidung von Kupfer und des Ausheilens von Versetzungen in verformten Aluminium-Kupfer-Mischkristallen*. In: International Journal of Materials Research, Vol. 59, Nr. 10, S. 792–799. [DOI: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1968-591007>]

- [148] AHLBORN, H.; HORNBOGEN, E.; KÖSTER, U. (1969): *Recrystallisation mechanism and annealing texture in aluminium-copper alloys*. In: Journal of Materials Science, Vol. 4, Nr. 11, S. 944–950. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00555308>]
- [149] RIETH, M.; REISER, J.; DAFFERNER, B.; BAUMGÄRTNER, S. (2012): *The Impact of Refractory Material Properties on the Helium Cooled Divertor Design*. In: Fusion Science and Technology, Vol. 61, 1T, S. 381–384. [DOI: <https://doi.org/10.13182/FST12-1T3>]
- [150] NODA, T.; ABE, F.; ARAKI, H.; OKADA, M. (1988): *Materials selection for reduced activation of fusion reactors*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 155-157, S. 581–584. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90375-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90375-3)]
- [151] NOGAMI, S.; OZAWA, I.; ASAMI, D.; MATSUTA, N.; NAKABAYASHI, S.; BAUMGÄRTNER, S.; LIED, P.; YABUCHI, K.; MIYAZAWA, T.; KIKUCHI, Y.; WIRTZ, M.; RIETH, M.; HASEGAWA, A. (2022): *Tungsten-tantalum alloys for fusion reactor applications*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 566, S. 153740. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153740>]
- [152] WURSTER, S.; GLUDOVATZ, B.; HOFFMANN, A.; PIPPAN, R. (2011): *Fracture behaviour of tungsten-vanadium and tungsten-tantalum alloys and composites*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 413, Nr. 3, S. 166–176. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.025>]
- [153] NOGAMI, S.; HASEGAWA, A.; FUKUDA, M.; WATANABE, S.; REISER, J.; RIETH, M. (2020): *Tungsten modified by potassium doping and rhenium addition for fusion reactor applications*. In: Fusion Engineering and Design, Vol. 152, S. 111445. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.111445>]
- [154] FUKUDA, M.; NOGAMI, S.; YABUCHI, K.; HASEGAWA, A.; MUROGA, T. (2015): *Anisotropy in the Mechanical Properties of Potassium and Rhenium Doped Tungsten Alloy Plates for Fusion Reactor Applications*. In: Fusion Science and Technology, Vol. 68, Nr. 3, S. 690–693. [DOI: <https://doi.org/10.13182/FST14-998>]
- [155] FUKUDA, M.; NOGAMI, S.; HASEGAWA, A.; USAMI, H.; YABUCHI, K.; MUROGA, T. (2014): *Tensile properties of K-doped W-3%Re*. In: Fusion Engineering and Design, Vol. 89, Nr. 7, S. 1033–1036. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.02.062>]
- [156] NOGAMI, S.; TERENTYEV, D.; ZINOVLEV, A.; YIN, C.; RIETH, M.; PINTSUK, G.; HASEGAWA, A. (2021): *Neutron irradiation tolerance of potassium-doped and rhenium-alloyed tungsten*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 553, S. 153009. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153009>]
- [157] HWANG, T.; HASEGAWA, A.; TOMURA, K.; EBISAWA, N.; TOYAMA, T.; NAGAI, Y.; FUKUDA, M.; MIYAZAWA, T.; TANAKA, T.; NOGAMI, S. (2018): *Effect of neutron irradiation on rhenium cluster formation in tungsten and tungsten-rhenium alloys*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 507, S. 78–86. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.04.031>]

- [158] MANOHAR, P. A.; FERRY, M.; CHANDRA, T. (1998): *Five Decades of the Zener Equation*. In: ISIJ International, Vol. 38, Nr. 9, S. 913–924.  
[DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.913>]
- [159] MIODOWNIK, M. A. (2001): *Zener Pinning*. In: BUSCHOW, K. H. J. (Hrsg.): Encyclopedia of materials: Science and technology, S. 9855–9859. Elsevier, Amsterdam, London. [ISBN: 9780080431529]
- [160] LEICHTFRIED, G. (1992): *Molybdenum lanthanum oxide: Special material properties by dispersoid refining during deformation*. In: Advances in Powder Metallurgy, Vol. 9, January 1992, S. 123–138.
- [161] WESEMANN, I.; SPIELMANN, W.; HEEL, P.; HOFFMANN, A. (2010): *Fracture strength and microstructure of ODS tungsten alloys*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 28, Nr. 6, S. 687–691.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.05.009>]
- [162] CHEN, Z.; QIN, M.; YANG, J.; ZHANG, L.; JIA, B.; QU, X. (2020): *Thermal Stability and Grain Growth Kinetics of Ultrafine-Grained W with Various Amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition*. In: Metallurgical Transactions A. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05836-8>]
- [163] ANTUSCH, S.; REISER, J.; HOFFMANN, J.; ONEA, A. (2017): *Refractory Materials for Energy Applications*. In: Energy Technology, Vol. 5, Nr. 7, S. 1064–1070.  
[DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201600571>]
- [164] YAR, M. A.; WAHLBERG, S.; BERGQVIST, H.; SALEM, H. G.; JOHNSSON, M.; MUHAMMED, M. (2011): *Chemically produced nanostructured ODS–lanthanum oxide–tungsten composites sintered by spark plasma*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 408, Nr. 2, S. 129–135.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.060>]
- [165] DÜRRSCHNABEL, M.; ANTUSCH, S.; HOLTERMANN, B.; JAENTSCH, U.; BAUMGÄRTNER, S.; BONNEKOH, C.; HOFFMANN, M.; HOFFMANN, J.; RIETH, M. (2020): *Elucidating the microstructure of tungsten composite materials produced by powder injection molding*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 24, S. 100766.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100766>]
- [166] XIE, Z. M.; LIU, R.; ZHANG, T.; FANG, Q. F.; LIU, C. S.; LIU, X.; LUO, G. N. (2016): *Achieving high strength/ductility in bulk W–Zr–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy plate with hybrid microstructure*. In: Materials & Design, Vol. 107, S. 144–152.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.012>]
- [167] JENUŠ, P.; IVEKOVIĆ, A.; KOCEN, M.; ŠESTAN, A.; NOVAK, S. (2019): *W<sub>2</sub>C-reinforced tungsten prepared using different precursors*. In: Ceramics International, Vol. 45, Nr. 6, S. 7995–7999. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.187>]
- [168] DENG, H. W.; XIE, Z. M.; WANG, Y. K.; LIU, R.; ZHANG, T.; HAO, T.; WANG, X. P.; FANG, Q. F.; LIU, C. S. (2018): *Mechanical properties and thermal stability of pure W and W-0.5 wt%ZrC alloy manufactured with the same technology*. In: Materials Science and Engineering: A, Vol. 715, S. 117–125.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.112>]

- [169] XIE, Z. M.; LIU, R.; MIAO, S.; YANG, X. D.; ZHANG, T.; WANG, X. P.; FANG, Q. F.; LIU, C. S.; LUO, G. N.; LIAN, Y. Y.; LIU, X. (2015): *Extraordinary high ductility/strength of the interface designed bulk W-ZrC alloy plate at relatively low temperature*. In: *Scientific reports*, Vol. 5, S. 16014. [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep16014>]
- [170] KURISHITA, H.; MATSUO, S.; ARAKAWA, H.; SAKAMOTO, T.; KOBAYASHI, S.; NAKAI, K.; TAKIDA, T.; KATO, M.; KAWAI, M.; YOSHIDA, N. (2010): *Development of re-crystallized W-1.1%TiC with enhanced room-temperature ductility and radiation performance*. In: *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 398, 1-3, S. 87–92. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.10.015>]
- [171] KAWAI, M.; KURISHITA, H.; KOKAWA, H.; WATANABE, S.; SAKAGUCHI, N.; KIKUCHI, K.; SAITO, S.; YOSHII, T.; IWASE, H.; ITO, T.; HASHIMOTO, S.; KANEKO, Y.; FUTAKAWA, M.; ISHINO, S. (2012): *Development of advanced materials for spallation neutron sources and radiation damage simulation based on multi-scale models*. In: *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 431, 1-3, S. 16–25. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.023>]
- [172] PINK, E.; BARTHA, L. (Hrsg.) (1989): *The metallurgy of doped/non-sag tungsten*. Elsevier Applied Science, London. [ISBN: 9781851663903]
- [173] NOGAMI, S.; WATANABE, S.; REISER, J.; RIETH, M.; SICKINGER, S.; HASEGAWA, A. (2019): *Improvement of impact properties of tungsten by potassium doping*. In: *Fusion Engineering and Design*, Vol. 140, S. 48–61. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.01.130>]
- [174] KENNY, P. (1971): *The application of fracture mechanics to cemented tungsten carbides*. In: *Powder Metallurgy*, Vol. 14, Nr. 27, S. 22–38. [DOI: <https://doi.org/10.1179/pom.1971.14.27.002>]
- [175] CHARLES E. WEAVER (1958): *The Effects and geologic significance of potassium “fixation” by expandable clay minerals derived from muscovite, biotite, chlorite, and volcanic material*. In: *American Mineralogist*, Vol. 43, 9–10, S. 839–861.
- [176] MORTLAND, M. M.; LAWTON, K.; UEHARA, G. (1957): *Fixation and Release of Potassium by Some Clay Minerals*. In: *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 21, Nr. 4, S. 381–384. [DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1957.03615995002100040007x>]
- [177] PACZ, A. (1917): *Metal and its manufacture*, US, Patentnummer: 1410499.
- [178] SCHERER, V.; SCHEINER, L.; KUHLMANN, H. H. (1975): *Wirksames und unwirksames Kalium bei der NS-Wolfram-Rekristallisation*. In: *Metall*, Vol. 29, Nr. 7, S. 694–696.
- [179] WALTER, J. L. (1967): *Growth and preferred orientations of large elongated grains in doped tungsten sheet*. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 239, Nr. 86
- [180] KOO, R. C. (1967): *Evidence for voids in annealed doped tungsten*. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 239

- [181] SELL, H. G.; STEIN, D. F.; STICKLER, R.; JOSHI, A.; BERKEY, E. (1972): *The identification of bubble-forming impurities in doped tungsten*. In: J. Inst. Metals, Vol. 100, S. 275–288.
- [182] SNOW, D. B. (1972): *Dopant observations in thin foils of annealed tungsten wire*. In: Metallurgical Transactions, Vol. 3, Nr. 9, S. 2553–2554.  
[DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02647071>]
- [183] SCHUBERT, W.-D.; LUX, B.; ZEILER, B.: *Formation and Incorporation of Dopant Phases during Technical Reduction of NS-Doped Tungsten Blue Oxide*. In: BARTHA, L.; LASSNER, E.; SCHUBERT, W.-D.; LUX, B. (Hrsg.): *The Chemistry of Non-Sag Tungsten*, Burlington. Elsevier Science (1995), S. 119–135.
- [184] MULLENDORE, J. A. (1989): *The technology of doped-tungsten wire manufacturing*. In: PINK, E.; BARTHA, L. (Hrsg.): *The metallurgy of doped/non-sag tungsten*, S. 61–81. Elsevier Applied Science, London. [ISBN: 9781851663903]
- [185] YAMAZAKI, S. (1989): *Controlling the doping effect in the tungsten-manufacturing process*. In: PINK, E.; BARTHA, L. (Hrsg.): *The metallurgy of doped/non-sag tungsten*, S. 47–59. Elsevier Applied Science, London. [ISBN: 9781851663903]
- [186] ZEILER, B.; SCHUBERT, W. D.; LUX, B. (1993): *Dopant incorporation during technical reduction of K,Al,Si-doped tungsten blue oxide*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 12, Nr. 1, S. 9–16.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(93\)90070-V](https://doi.org/10.1016/0263-4368(93)90070-V)]
- [187] BEWLAY, B. P.; LEWIS, N.; LOU, K. A. (1992): *Observations on the evolution of potassium bubbles in tungsten ingots during sintering*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 23, Nr. 1, S. 121–133.  
[DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02660859>]
- [188] ZHANG, Y.; EVANS, J. R. G.; YANG, S. (2011): *Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks*. In: Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 56, Nr. 2, S. 328–337.  
[DOI: <https://doi.org/10.1021/je1011086>]
- [189] LUNK, H.-J. (1996): *Investigation of powder metallurgical production of doped tungsten with unorthodox doping specifications*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 14, Nr. 4, S. 271–277.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(96\)00010-8](https://doi.org/10.1016/0263-4368(96)00010-8)]
- [190] YAMAMOTO, H. (1989): *Doping and its consequences on fabrication properties*. In: PINK, E.; BARTHA, L. (Hrsg.): *The metallurgy of doped/non-sag tungsten*, S. 31–45. Elsevier Applied Science, London. [ISBN: 9781851663903]
- [191] SCHEINER, L.; SCHERER, V. (1973): *Verhalten von Dop- und Spurenelementen beim Sintern von Wolfram*. In: LOMPE, A. (Hrsg.): *Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen der Osram-Gesellschaft*. Softcover reprint of the original 1st ed. 1973 (Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen der Osram-Gesellschaft, 11), S. 319–327. Springer Berlin, Berlin. [ISBN: 978-3-642-52113-3,  
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-52112-6>]

- [192] BEWLAY, B. P.; BRIANT, C. L.: *The formation and the role of potassium bubbles in NS-doped tungsten*. In: BARTHA, L.; LASSNER, E.; SCHUBERT, W.-D.; LUX, B. (Hrsg.): *The Chemistry of Non-Sag Tungsten*, Burlington. Elsevier Science (1995), S. 137–159.
- [193] GAÁL, I. (1989): *Thermochemistry of Bubbles*. In: PINK, E.; BARTHA, L. (Hrsg.): *The metallurgy of doped/non-sag tungsten*, S. 141–174. Elsevier Applied Science, London. [ISBN: 9781851663903]
- [194] NES, E.; RYUM, N.; HUNDERI, O. (1985): *On the Zener drag*. In: *Acta Metallurgica*, Vol. 33, Nr. 1, S. 11–22. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90214-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90214-7)]
- [195] WARLIMONT, H.; NECKER, G.; SCHULTZ, H. (1975): *On the Recrystallization of Doped Tungsten Wire: Rekrystallisation von dotiertem Wolfram-Draht*. In: *International Journal of Materials Research*, Vol. 66, Nr. 5, S. 279–286. [DOI: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1975-660508>]
- [196] PLATEAU, J. A. F. (1873): *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Gauthier-Villars, Paris.
- [197] RAYLEIGH (1878): *On The Instability Of Jets*. In: *Proceedings of the London Mathematical Society*, Vol. s1-10, Nr. 1, S. 4–13. [DOI: <https://doi.org/10.1112/plms/s1-10.1.4>]
- [198] STÜWE, H. P.; KOLEDNIK, O. (1988): *Shape instability of thin cylinders*. In: *Acta Metallurgica*, Vol. 36, Nr. 7, S. 1705–1708. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90237-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90237-4)]
- [199] BRIANT, C. L. (1993): *Potassium bubbles in tungsten wire*. In: *Metallurgical Transactions A*, Vol. 24, Nr. 5, S. 1073–1084. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02657238>]
- [200] HORACSEK, O.; MENYHÁRD, M.; LÁBÁR, J. (1995): *Observations on the Formation of Bubble Dispersion in Doped Tungsten*. In: *High Temperature Materials and Processes*, Vol. 14, Nr. 3. [DOI: <https://doi.org/10.1515/HTMP.1995.14.3.207>]
- [201] NAGY, A. (1998): *Van der Waals gas model for potassium in tungsten*. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 16, Nr. 1, S. 45–49. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00011-0](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00011-0)]
- [202] HARMAT, P.; BARTHA, L.; GRÓSZ, T. (2002): *The rate of bubble deformation during tungsten wire drawing*. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 20, Nr. 4, S. 295–299. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(02\)00027-6](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(02)00027-6)]
- [203] NICHOLS, F. A.; MULLINS, W. W. (1965): *Morphological Changes of a Surface of Revolution due to Capillarity-Induced Surface Diffusion*. In: *Journal of Applied Physics*, Vol. 36, Nr. 6, S. 1826–1835. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1714360>]
- [204] STÜWE, H. P. (1986): *A Model for the formation of the non-sag structure of potassium-doped tungsten wire*. In: *Metallurgical Transactions A*, Vol. 17, Nr. 8, S. 1455–1459. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02650128>]

- [205] NICHOLS, F. A. (1965): *Surface-(interface-) and volume-diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity*. In: Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 233, Nr. 10, S. 1840–1848.
- [206] SCHADE, P. (1998): *Potassium bubble growth in doped tungsten*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 16, Nr. 1, S. 77–87. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00015-8](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00015-8)]
- [207] SCHADE, P. (1976): *The effect of bubble parameters on the secondary recrystallization temperature of doped tungsten*. In: Planseeberichte fuer Pulvermetallurgie, Vol. 24, Nr. 4, S. 243–253.
- [208] FREYLAND, W. F.; HENSEL, F. (1972): *The Vapour Pressure Curve of Liquid Potassium up to the Critical Point*. In: Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Vol. 76, Nr. 1, S. 16–19. [DOI: <https://doi.org/10.1002/BBPC.19720760106>]
- [209] EDMONDSON, W.; EGERTON, A. C. (1927): *The vapour pressures and melting points of sodium and potassium*. In: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, Vol. 113, Nr. 765, S. 520–533. [DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1927.0005>]
- [210] L. BRIANT, C.; WALTER, J. L. (1988): *Void growth in tungsten wire*. In: Acta Metallurgica, Vol. 36, Nr. 9, S. 2503–2514. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90196-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90196-4)]
- [211] RUPP, D.; MÖNIG, R.; GRUBER, P.; WEYGAND, S. M. (2010): *Fracture toughness and microstructural characterization of polycrystalline rolled tungsten*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 28, Nr. 6, S. 669–673. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.05.006>]
- [212] RUPP, D.; WEYGAND, S. M. (2010): *Anisotropic fracture behaviour and brittle-to-ductile transition of polycrystalline tungsten*. In: Philosophical Magazine, Vol. 90, Nr. 30, S. 4055–4069. [DOI: <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.504198>]
- [213] HORACSEK, O.; BRIANT, C. L.; HORACSEK, K. (1997): *Effect of Heating Rate on the Recrystallization Behaviour of Doped Tungsten*. In: High Temperature Materials and Processes, Vol. 16, Nr. 1, S. 1403. [DOI: <https://doi.org/10.1515/HTMP.1997.16.1.15>]
- [214] DENISSEN, C.; LIEBE, J.; VAN RIJSWICK, M. (2006): *Recrystallisation temperature of tungsten as a function of the heating ramp*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 24, Nr. 4, S. 321–324. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.10.012>]
- [215] PLANSEE SE: *Produktspezifikation WVM-Blech*. [URL: Interne Kommunikation]
- [216] PLANSEE SE: *Produktspezifikation W-Blech*. [URL: <https://www.plansee.com/download/?DOKNR=PSE-605-PS-016&DOKAR=QM1&DOKTL=000>] – Zugriffsdatum 31.03.2022
- [217] TREFILOV, V. I.; MILMAN, Y. V. (1989): *Physical basis of thermomechanical treatment of refractory metals*. In: BILDSTEIN, H.; ORTNER, H. M. (Hrsg.): 12th

- International Plansee Seminar '89: High temperature and wear resistant materials in a world of changing technology. Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, Austria.
- [218] ORTNER, H. M. (1982): *Die Bedeutung der Spurenanalytik für Sonder- und Refraktärmetalle (I)*. In: Erzmetall, Vol. 35, Nr. 11, S. 555–559.
- [219] ORTNER, H. M. (1982): *Die Bedeutung der Spurenanalytik für Sonder- und Refraktärmetalle (II)*. In: Erzmetall, Vol. 35, Nr. 12, S. 612–615.
- [220] RITGEN, U. (2020): *Analytische Chemie I*. 1. Auflage. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg. [ISBN: 978-3-662-60494-6, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-60495-3>]
- [221] BECK, H. P.; MÜLLER, H. (1997): *Determination of the oxygen content of ceramic materials by Carrier-Gas-Heat-Extraction (CGHE) - feasibility and restrictions of the method*. In: Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, Vol. 357, Nr. 6, S. 652–655. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s002160050229>]
- [222] MINISSALE, M.; DURIF, A.; HIRET, P.; VIDAL, T.; FAUCHEUX, J.; LENCI, M.; MONDON, M.; KERMOUCHE, G.; PONTILLON, Y.; GRISOLIA, C.; RICHOU, M.; GALLAIS, L. (2020): *A high power laser facility to conduct annealing tests at high temperature*. In: The Review of scientific instruments, Vol. 91, Nr. 3, S. 35102. [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5133741>]
- [223] DEHM, G.; HOWE, J. M.; ZWECK, J. (Hrsg.) (2012): *In-situ electron microscopy: Applications in physics, chemistry and materials science*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, DEU. [ISBN: 978-3-527-31973-2, DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527652167>]
- [224] HUMPHREYS, F. J. (2001): *Review Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction*. In: Journal of Materials Science, Vol. 36, Nr. 16, S. 3833–3854. [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017973432592>]
- [225] SCHWARTZ, A. J.; KUMAR, M.; ADAMS, B. L.; FIELD, D. P. (Hrsg.) (2009): *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Springer US, Boston, MA. [ISBN: 978-0-387-88135-5, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-88136-2>]
- [226] ZAEFFERER, S. (2007): *On the formation mechanisms, spatial resolution and intensity of backscatter Kikuchi patterns*. In: Ultramicroscopy, Vol. 107, 2-3, S. 254–266. [DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ULTRAMIC.2006.08.007>]
- [227] STEINMETZ, D. R.; ZAEFFERER, S. (2010): *Towards ultrahigh resolution EBSD by low accelerating voltage*. In: Materials Science and Technology, Vol. 26, Nr. 6, S. 640–645. [DOI: <https://doi.org/10.1179/026708309X12506933873828>]
- [228] ISABELL, T. C.; DRAVID, V. P. (1997): *Resolution and sensitivity of electron backscattered diffraction in a cold field emission gun SEM*. In: Ultramicroscopy, Vol. 67, 1-4, S. 59–68. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(97\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(97)00003-X)]
- [229] CHEN, D.; KUO, J.-C.; WU, W.-T. (2011): *Effect of microscopic parameters on EBSD spatial resolution*. In: Ultramicroscopy, Vol. 111, 9-10, S. 1488–1494. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.06.007>]

- [230] Norm DIN EN ISO 13067 (2015): *Mikrobereichsanalyse – Elektronenrückstreuung – Messung der mittleren Korngröße*. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- [231] MACKENZIE, J. K.; THOMSON, M. J. (1957): *Some statistics associated with the random disorientation of cubes*. In: Biometrika, Vol. 44, 1-2, S. 205–210. [DOI: <https://doi.org/10.1093/biomet/44.1-2.205>]
- [232] MACKENZIE, J. K. (1958): *Second paper on statistics associated with the random disorientation of cubes*. In: Biometrika, Vol. 45, 1-2, S. 229–240. [DOI: <https://doi.org/10.1093/biomet/45.1-2.229>]
- [233] WRIGHT, S. I.; NOWELL, M. M.; LINDEMAN, S. P.; CAMUS, P. P.; GRAEF, M. de; JACKSON, M. A. (2015): *Introduction and comparison of new EBSD post-processing methodologies*. In: Ultramicroscopy, Vol. 159 Pt 1, S. 81–94. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.08.001>]
- [234] CHO, J.-H.; ROLLETT, A. D.; OH, K. H. (2004): *Determination of Volume Fractions of Texture Components with Standard Distributions in Euler Space*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 35, Nr. 13, S. 1075–1086. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-004-1010-y>]
- [235] WU, G.; JUUL JENSEN, D. (2008): *Automatic determination of recrystallization parameters based on EBSD mapping*. In: Materials Characterization, Vol. 59, Nr. 6, S. 794–800. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.06.015>]
- [236] WRIGHT, S. I. (2006): *Random thoughts on non-random misorientation distributions*. In: Materials Science and Technology, Vol. 22, Nr. 11, S. 1287–1296. [DOI: <https://doi.org/10.1179/174328406X130876>]
- [237] ASTM E112 (2014): *Test Methods for Determining Average Grain Size*. ASTM International, West Conshohocken, PA. [DOI: <https://doi.org/10.1520/E0112-13>]
- [238] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. (2009): *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. 2nd. Springer, New York, London. [ISBN: 9780387765006]
- [239] CARTER, C. B.; WILLIAMS, D. B. (2016): *Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry*. Springer, Switzerland. [ISBN: 9783319266510]
- [240] ZUO, J. M.; SPENCE, J. C. (2017): *Advanced Transmission Electron Microscopy*. Springer New York, New York, NY. [ISBN: 978-1-4939-6605-9, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6607-3>]
- [241] EGERTON, R. F. (2011): *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer Science & Business Media. [ISBN: 1441995838]
- [242] Norm DIN EN ISO 6507-1 (2018): *Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method*. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- [243] ASTM E92 (2017): *Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials*. ASTM International, West Conshohocken, PA. [DOI: <https://doi.org/10.1520/E0092-17>]

- [244] NIX, W. D.; GAO, H. (1998): *Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity*. In: Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 46, Nr. 3, S. 411–425. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(97\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(97)00086-0)]
- [245] KRIMPALIS, S.; MERGIA, K.; MESSOLORAS, S.; DUBINKO, A.; TERENTYEV, D.; TRIANTOU, K.; REISER, J.; PINTSUK, G. (2017): *Comparative study of the mechanical properties of different tungsten materials for fusion applications*. In: Physica Scripta, Vol. T170, S. 14068. [DOI: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/aa9292>]
- [246] JAVAID, F.; XU, Y.; BRUDER, E.; DURST, K. (2018): *Indentation size effect in tungsten: Quantification of geometrically necessary dislocations underneath the indentations using HR-EBSD*. In: Materials Characterization, Vol. 142, S. 39–42. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.016>]
- [247] ASTM E8/E8M (2016): *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. ASTM International, West Conshohocken, PA. [DOI: <https://doi.org/10.1520/E0008M-16A>]
- [248] Norm DIN EN ISO 6892-1 (2019): *Metallic materials - Tensile testing - Part 1: Method of test at room temperature*. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- [249] ASTM E399 (2019): *Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness  $K_{Ic}$  of Metallic Materials*. ASTM International, West Conshohocken, PA. [DOI: <https://doi.org/10.1520/E0399-19>]
- [250] BEARDMORE, P.; HULL, D. (1966): *Nucleation of Cleavage Cracks in Tungsten and Molybdenum by Spark-Machining*. In: Univ. of Liverpool, Vol. 94
- [251] BONNEKOH, C.; REISER, J.; HARTMAIER, A.; BONK, S.; HOFFMANN, A.; RIETH, M. (2020): *The brittle-to-ductile transition in cold-rolled tungsten sheets: the rate-limiting mechanism of plasticity controlling the BDT in ultrafine-grained tungsten*. In: Journal of Materials Science. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04801-5>]
- [252] GLUDOVATZ, B.; WURSTER, S.; HOFFMANN, A.; PIPPAN, R. (2013): *A study into the crack propagation resistance of pure tungsten*. In: Engineering Fracture Mechanics, Vol. 100, S. 76–85. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2012.07.021>]
- [253] MURAKAMI, Y. (1987): *Stress intensity factors handbook*. Pergamon, Oxford. [ISBN: 0080348092]
- [254] HILLERT, M. (1965): *On the theory of normal and abnormal grain growth*. In: Acta Metallurgica, Vol. 13, Nr. 3, S. 227–238. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(65\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90200-2)]
- [255] BRIANT, C. L.; HORACSEK, O.; HORACSEK, K. (1993): *The effect of wire history on the coarsened substructure and secondary recrystallization of doped tungsten*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 24, Nr. 4, S. 843–851. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02656505>]
- [256] BRIANT, C. L.; ZAVERL, F.; CARTER, W. T. (1994): *The effect of deformation on abnormal grain growth in tungsten ingots*. In: Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 42, Nr. 8, S. 2811–2821. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90222-4](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90222-4)]

- [257] BARNETT, M. R.; JONAS, J. J. (1997): *Influence of Ferrite Rolling Temperature on Microstructure and Texture in Deformed Low C and IF Steels*. In: ISIJ International, Vol. 37, Nr. 7, S. 697–705. [DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.37.697>]
- [258] KOCKS, U. F.; TOMÉ, C. N.; WENK, H.-R. (1998): *Texture and anisotropy: Preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties*. Cambridge Univ. Press, Cambridge. [ISBN: 0521 465168]
- [259] ZHANG, C.; LIU, Z.; WANG, G. (2011): *Effects of hot rolled shear bands on formability and surface ridging of an ultra purified 21%Cr ferritic stainless steel*. In: Journal of Materials Processing Technology, Vol. 211, Nr. 6, S. 1051–1059. [DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2011.01.005>]
- [260] HU, H.; CLINE, R. S.; GOODMAN, S. R. (1966): *Deformation Textures of Metals*. In: MARGOLIN, H. (Hrsg.): *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, S. 295–367.
- [261] NEGES, J.; ORTNER, B.; LEICHTFRIED, G.; STÜWE, H. P. (1995): *On the 45° embrittlement of tungsten sheets*. In: Materials Science and Engineering A, Vol. 196, 1-2, S. 129–133. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09706-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)09706-2)]
- [262] JONAS, J. J. (2009): *Transformation Textures Associated with Steel Processing*. In: HALDAR, A.; SUWAS, S.; BHATTACHARJEE, D. (Hrsg.): *Microstructure and Texture in Steels and Other Materials*, S. 3–17. Springer London, London. [ISBN: 978-1-84882-453-9, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-454-6>]
- [263] VÍTEK, V. (1968): *Intrinsic stacking faults in body-centred cubic crystals*. In: The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, Vol. 18, Nr. 154, S. 773–786. [DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436808227500>]
- [264] WANG, X.; WANG, J.; HE, Y.; WANG, C.; ZHONG, L.; MAO, S. X. (2020): *Unstable twin in body-centered cubic tungsten nanocrystals*. In: Nature communications, Vol. 11, Nr. 1, S. 2497. [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16349-8>]
- [265] HÖLSCHER, M.; RAABE, D.; LÜCKE, K. (1994): *Relationship between rolling textures and shear textures in f.c.c. and b.c.c. metals*. In: Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 42, Nr. 3, S. 879–886. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90283-6](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90283-6)]
- [266] LI, X.; ZHANG, L.; DONG, Y.; WEI, Z.; QUE, Z.; QU, X. (2021): *Orientation relationship of texture development in hot-rolled W during annealing*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 97, S. 105527. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105527>]
- [267] SONG, R.; PONGE, D.; RAABE, D.; SPEER, J. G.; MATLOCK, D. K. (2006): *Overview of processing, microstructure and mechanical properties of ultrafine grained bcc steels*. In: Materials Science and Engineering: A, Vol. 441, 1-2, S. 1–17. [DOI: <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2006.08.095>]
- [268] BARNETT, M. R. (1998): *Role of In-grain Shear Bands in the Nucleation of <111>//ND Recrystallization Textures in Warm Rolled Steel*. In: ISIJ International, Vol. 38, Nr. 1, S. 78–85. [DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.78>]

- [269] HUTCHINSON, W. B. (2007): *Deformation Substructures and Recrystallisation*. In: Materials Science Forum, Vol. 558-559, S. 13–22.  
[DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.558-559.13>]
- [270] HANSEN, N. (2004): *Hall-Petch relation and boundary strengthening*. In: Scripta Materialia, Vol. 51, Nr. 8, S. 801–806.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.06.002>]
- [271] ARMSTRONG, P. E.; HOCKETT, J. E.; SHERBY, O. D. (1982): *Large strain multidirectional deformation of 1100 aluminum at 300 K*. In: Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 30, 1-2, S. 37–58.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(82\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0022-5096(82)90012-6)]
- [272] CHAKKINGAL, U.; SURIADI, A. B.; THOMSON, P. F. (1998): *Microstructure development during equal channel angular drawing of Al at room temperature*. In: Scripta Materialia, Vol. 39, Nr. 6, S. 677–684. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00234-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00234-6)]
- [273] HULL, D.; BACON, D. J. (2011): *Introduction to Dislocations (Fifth Edition)*. 5th.  
[ISBN: 978-0-08-096672-4, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096672-4.00019-0>]
- [274] CAILLARD, D. (2018): *Geometry and kinetics of glide of screw dislocations in tungsten between 95K and 573K*. In: Acta Materialia, Vol. 161, S. 21–34.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.009>]
- [275] HORACSEK, O.; TÓTH, C.; NAGY, A. (1998): *Selective bubble deformation during thermomechanical processing in KSiAl-doped tungsten*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 16, Nr. 1, S. 51–57.
- [276] FOREMAN, A. J. E.; MAKIN, M. J. (1966): *Dislocation movement through random arrays of obstacles*. In: The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, Vol. 14, Nr. 131, S. 911–924.  
[DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436608244762>]
- [277] SPEIGHT, M. V.; GREENWOOD, G. W. (1964): *Grain boundary mobility and its effects in materials containing inert gases*. In: The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, Vol. 9, Nr. 100, S. 683–689.  
[DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436408211880>]
- [278] PRIESTER, L. (2013): *Grain boundaries: From theory to engineering* (Springer series in materials science, Volume 172). Springer, Dordrecht, London.  
[ISBN: 9789400749689]
- [279] SNOW, D. B. (1974): *The identification of second phases within bubbles in annealed doped tungsten wire*. In: Metallurgical Transactions, Vol. 5, Nr. 11, S. 2375–2381.  
[DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02644019>]
- [280] FRIEDMAN, S.; BRETT, J. (1970): *Porosity and anomalous recrystallization behavior in doped tungsten wire*. In: Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 1, Nr. 11, S. 3225–3231. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03038440>]

- [281] WALTER, J. L.; LOU, K. A.; VUKCEVICH, M. R. (1989): *On the measurement of potassium and other impurities in voids in sintered ingots of doped tungsten*. In: BILDSTEIN, H.; ORTNER, H. M. (Hrsg.): 12th International Plansee Seminar '89: High temperature and wear resistant materials in a world of changing technology, S. 493–512. Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, Austria.
- [282] PEBLER, A.; SWEENEY, G. G.; CASTLE, P. M. (1975): *SIMS analysis of doped tungsten*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 6, Nr. 5, S. 991–996. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02661351>]
- [283] CHOI, J.; LEE, J.-H.; MOON, I.-H.; CHOI, H. S. (1990): *The process of bubble formation in the hot isostatic pressing treated, doped molybdenum wire*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 21, Nr. 3, S. 919–923. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02656576>]
- [284] IORIO, L. E.; BEWLAY, B. P.; LARSEN, M. (2002): *Dopant particle characterization and bubble evolution in aluminum-potassium-silicon-doped molybdenum wire*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 33, Nr. 11, S. 3349–3356. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0323-y>]
- [285] BEWLAY, B. P.; BRIANT, C. L. (1991): *Discussion of “evidence for the existence of potassium bubbles in AKS-Doped tungsten wire”*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 22, Nr. 9, S. 2153–2155. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02669883>]
- [286] JOHNSON, J. L. (2023): *Enhanced sintering of tungsten*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 110, S. 106017. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106017>]
- [287] KELE, A.; MENYHARD, M.; URAY, L.; GAÁL, I. (1978): *State of bonding and distribution of the impurities in K-Al-Si doped tungsten*. In: Planseeberichte für Pulvermetallurgie, Vol. 26, Nr. 1, S. 3–13.
- [288] HARMAT, P.; LIPTÁK, L.; KELE, A.; MAJOR, J.; GAÁL, I. (1981): *The Rate of Oxygen Uptake and Release in Tungsten*. In: ORTNER, H. M. (Hrsg.): Proceedings of the 10th Plansee-Seminar 1981: Trends in Refractory Metals, Hard Metals and Special Materials and their Technology (2), S. 207–219. Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, Austria.
- [289] URAY, L.; TEKULA-BUXBAUM, P. (1983): *Contribution of solute aluminium in tungsten to the electrical resistivity*. In: Journal of the Less Common Metals, Vol. 90, Nr. 1, S. 89–94. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90120-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90120-0)]
- [290] URAY, L.; TEKULA-BUXBAUM, P. (1986): *Resistivity contribution of solutes in tungsten*. In: Journal of the Less Common Metals, Vol. 123, 1-2, S. 95–100. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90119-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90119-0)]
- [291] KING, A. H. (1987): *Diffusion induced grain boundary migration*. In: International Materials Reviews, Vol. 32, Nr. 1, S. 173–189. [DOI: <https://doi.org/10.1179/095066087790150304>]

- [292] TRAN-HUU-LOI; MORNIROLI, J. P.; GANTOIS, M.; LAHAYE, M. (1985): *Brittle fracture of polycrystalline tungsten*. In: Journal of Materials Science, Vol. 20, Nr. 1, S. 199–206. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00555913>]
- [293] MORNIROLI, J. P. (1989): *Low-temperature embrittlement of undoped and doped tungsten*. In: PINK, E.; BARTHA, L. (Hrsg.): The metallurgy of doped/non-sag tungsten, S. 235–250. Elsevier Applied Science, London. [ISBN: 9781851663903]
- [294] OLDS, L. E.; RENGSTORFF, G. W. P. (1956): *Effects of Oxygen, Nitrogen, and Carbon on The Ductility of Cast Molybdenum*. In: JOM, Vol. 8, Nr. 2, S. 150–155. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03377662>]
- [295] WARREN, R. (1989): *Properties and metallurgical aspects of tungsten-wire reinforced metals*. In: PINK, E.; BARTHA, L. (Hrsg.): The metallurgy of doped/non-sag tungsten, S. 293–301. Elsevier Applied Science, London. [ISBN: 9781851663903]
- [296] ZHOU, H.; JIN, S.; ZHANG, Y.; LU, G. (2011): *First-principles study of carbon effects in a tungsten grain boundary: site preference, segregation and strengthening*. In: Science China Physics, Mechanics and Astronomy, Vol. 54, Nr. 12, S. 2164–2169. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11433-011-4495-6>]
- [297] PAN, Z.; KECSKES, L. J.; WEI, Q. (2014): *The nature behind the preferentially embrittling effect of impurities on the ductility of tungsten*. In: Computational Materials Science, Vol. 93, S. 104–111. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.06.036>]
- [298] WURMSHUBER, M.; JAKOB, S.; DOPPERMANN, S.; WURSTER, S.; BODLOS, R.; ROMANER, L.; MAIER-KIENER, V.; KIENER, D. (2022): *Tuning mechanical properties of ultrafine-grained tungsten by manipulating grain boundary chemistry*. In: Acta Materialia, Vol. 232, S. 117939. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117939>]
- [299] KRASKO, G. L. (1993): *Effect of impurities on the electronic structure of grain boundaries and intergranular cohesion in tungsten*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 12, Nr. 5, S. 251–260. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(93\)90033-C](https://doi.org/10.1016/0263-4368(93)90033-C)]
- [300] SETYAWAN, W.; KURTZ, R. J. (2012): *Grain boundary strengthening properties of tungsten alloys*. Fusion Reactor Materials Program, Oak Ridge, TN, United States (US).
- [301] DANNERINGER, H.; ATARI, A.; LUX, B.; KNY, E.; FRIEDBACHER, G.; GRASSERBAUER, M. (1992): *Identification of embrittling trace impurities in tungsten heavy alloys by SIMS*. In: Mikrochimica Acta, Vol. 108, 3-6, S. 163–172. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01242426>]
- [302] ARMSTRONG, R.; CODD, I.; DOUTHWAITE, R. M.; PETCH, N. J. (1962): *The plastic deformation of polycrystalline aggregates*. In: The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, Vol. 7, Nr. 73, S. 45–58. [DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436208201857>]

- [303] CORDERO, Z. C.; KNIGHT, B. E.; SCHUH, C. A. (2016): *Six decades of the Hall-Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals*. In: International Materials Reviews, Vol. 61, Nr. 8, S. 495–512.  
[DOI: <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1191808>]
- [304] LI, J. C. M. (1963): *Petch relation and grain boundary sources*. In: Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 227, S. 239.
- [305] ASHBY, M. F. (1970): *The deformation of plastically non-homogeneous materials*. In: The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, Vol. 21, Nr. 170, S. 399–424.  
[DOI: <https://doi.org/10.1080/14786437008238426>]
- [306] VASHI, U. K.; ARMSTRONG, R. W.; ZIMA, G. E. (1970): *The hardness and grain size of consolidated fine tungsten powder*. In: Metallurgical Transactions, Vol. 1, Nr. 6, S. 1769–1771. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02642027>]
- [307] TERENTYEV, D.; XIAO, X.; LEMESHO, S.; HANGEN, U.; ZHURKIN, E. E. (2020): *High temperature nanoindentation of tungsten: Modelling and experimental validation*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 89, S. 105222. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105222>]
- [308] XIAO, X.; TERENTYEV, D.; RUIZ, A.; ZINOVEV, A.; BAKAEV, A.; ZHURKIN, E. E. (2019): *High temperature nano-indentation of tungsten: Modelling and experimental validation*. In: Materials Science and Engineering A, Vol. 743, S. 106–113. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.079>]
- [309] SCHUH, C. A.; NIEH, T. G.; IWASAKI, H. (2003): *The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni*. In: Acta Materialia, Vol. 51, Nr. 2, S. 431–443. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00427-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00427-5)]
- [310] GOTTMSTEIN, G. (2013): *Physical foundations of materials science*. Springer Science & Business Media. [ISBN: 3662092913]
- [311] BRUNNER, D. (2000): *Comparison of Flow-Stress Measurements on High-Purity Tungsten Single Crystals with the Kink-Pair Theory*. In: Materials Transactions, JIM, Vol. 41, Nr. 1, S. 152–160.  
[DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.152>]
- [312] SCHULZE, V.; VÖHRINGER, O. (2000): *Influence of alloying elements on the strain rate and temperature dependence of the flow stress of steels*. In: Metallurgical Transactions A, Vol. 31, Nr. 3, S. 825–830. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0026-1>]
- [313] STEPHENS, J. R. (1961): *Effect of Surface Condition on Ductile-to-brittle Transition Temperature of Tungsten* (NASA technical note). National Aeronautics and Space Administration, Cleveland, Ohio.
- [314] ZHAO, P.; RIESCH, J.; HÖSCHEN, T.; ALMANSTÖTTER, J.; BALDEN, M.; COENEN, J. W.; HIMML, R.; PANTLEON, W.; TOUSSAINT, U. von; NEU, R. (2017): *Microstructure, mechanical behaviour and fracture of pure tungsten wire after different heat*

- treatments.* In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 68, S. 29–40. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.06.001>]
- [315] RIESCH, J.; HAN, Y.; ALMANSTÖTTER, J.; COENEN, J. W.; HÖSCHEN, T.; JASPER, B.; ZHAO, P.; LINSMEIER, C.; NEU, R. (2016): *Development of tungsten fibre-reinforced tungsten composites towards their use in DEMO—potassium doped tungsten wire.* In: Physica Scripta, Vol. T167, T167, S. 14006. [DOI: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/T167/1/014006>]
- [316] SASAKI, K.; YABUCHI, K.; NOGAMI, S.; HASEGAWA, A. (2015): *Effects of temperature and strain rate on the tensile properties of potassium-doped tungsten.* In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 461, S. 357–364. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.015>]
- [317] TABOR, D. (1948): *A Simple Theory of Static and Dynamic Hardness.* In: Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 192, Nr. 1029, S. 247–274.
- [318] TABOR, D. (1951): *The Hardness of Metals.* Clarendon Press, Oxford.
- [319] TABOR, D. (1956): *The physical meaning of indentation and scratch hardness.* In: British Journal of Applied Physics, Vol. 7, Nr. 5, S. 159–166. [DOI: <https://doi.org/10.1088/0508-3443/7/5/301>]
- [320] PAVLINA, E. J.; VAN TYNE, C. J. (2008): *Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels.* In: Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 17, Nr. 6, S. 888–893. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11665-008-9225-5>]
- [321] PICKERING, F. B. (1978): *Physical Metallurgy and the Design of Steels*, S. 60.
- [322] ISSA, I.; HOHENWARTER, A.; FRITZ, R.; KIENER, D. (2019): *Fracture properties of ultrafine grain chromium correlated to single dislocation processes at room temperature.* In: Journal of Materials Research, Vol. 34, Nr. 13, S. 2370–2383. [DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.140>]
- [323] REISER, J.; HARTMAIER, A. (2020): *Elucidating the dual role of grain boundaries as dislocation sources and obstacles and its impact on toughness and brittle-to-ductile transition.* In: Scientific reports, Vol. 10, Nr. 1, S. 2739. [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59405-5>]
- [324] RENK, O.; HOHENWARTER, A.; EDER, K.; KORMOUT, K. S.; CAIRNEY, J. M.; PIPPAN, R. (2015): *Increasing the strength of nanocrystalline steels by annealing: Is segregation necessary?* In: Scripta Materialia, Vol. 95, S. 27–30. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.09.023>]
- [325] RENK, O.; MAIER-KIENER, V.; ISSA, I.; LI, J. H.; KIENER, D.; PIPPAN, R. (2019): *Anneal hardening and elevated temperature strain rate sensitivity of nanostructured metals: Their relation to intergranular dislocation accommodation.* In: Acta Materialia, Vol. 165, S. 409–419. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.002>]

- [326] HU, J.; SHI, Y. N.; SAUVAGE, X.; SHA, G.; LU, K. (2017): *Grain boundary stability governs hardening and softening in extremely fine nanograinined metals*. In: Science (New York, N.Y.), Vol. 355, Nr. 6331, S. 1292–1296.  
[DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aal5166>]
- [327] HUANG, X.; HANSEN, N.; TSUJI, N. (2006): *Hardening by annealing and softening by deformation in nanostructured metals*. In: Science (New York, N.Y.), Vol. 312, Nr. 5771, S. 249–251. [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1124268>]
- [328] RUPERT, T. J.; TRELEWICZ, J. R.; SCHUH, C. A. (2012): *Grain boundary relaxation strengthening of nanocrystalline Ni–W alloys*. In: Journal of Materials Research, Vol. 27, Nr. 9, S. 1285–1294. [DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.55>]
- [329] YUAN, Y.; GREUNER, H.; BÖSWIRTH, B.; KRIEGER, K.; LUO, G.-N.; XU, H. Y.; FU, B. Q.; LI, M.; LIU, W. (2013): *Recrystallization and grain growth behavior of rolled tungsten under VDE-like short pulse high heat flux loads*. In: Journal of Nuclear Materials. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.04.022>]
- [330] CIUCANI, U. M.; THUM, A.; DEVOS, C.; PANTLEON, W. (2018): *Isothermal annealing of thin rolled tungsten plates in the temperature range from 1300 °C to 1400 °C*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 15, S. 128–134.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/J.NME.2018.03.009>]
- [331] JAZAERI, H.; HUMPHREYS, F. J. (2004): *The transition from discontinuous to continuous recrystallization in some aluminium alloys: II – annealing behaviour*. In: Acta Materialia, Vol. 52, Nr. 11, S. 3251–3262.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2004.03.031>]
- [332] TARRAS MADSEN, D.; CIUCANI, U. M.; HOFFMANN, A.; PANTLEON, W. (2022): *Thermal stability of thin rolled potassium-doped tungsten sheets during annealing at temperatures up to 1400 °C*. In: Nuclear Materials and Energy, S. 101126.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2022.101126>]
- [333] DETERT, K. (1978): *Secondary recrystallization*. In: HAEßNER, F. (Hrsg.): *Recrystallization of metallic materials*, S. 97–109. Riederer, Stuttgart.
- [334] ALFONSO, A.; JUUL JENSEN, D.; LUO, G.-N.; PANTLEON, W. (2014): *Recrystallization kinetics of warm-rolled tungsten in the temperature range 1150–1350 °C*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 455, Nr. 1, S. 591–594.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.08.037>]
- [335] HIGGINSON, R. L.; AINDOW, M.; BATE, P. S. (1997): *The effect of finely dispersed particles on primary recrystallisation textures in AlMnSi alloys*. In: Materials Science and Engineering A, Vol. 225, 1-2, S. 9–21.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10571-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10571-2)]
- [336] HIGGINSON, R.; BATE, P. (1999): *Substructure drag effects and recrystallization textures in aluminium*. In: Acta Materialia, Vol. 47, Nr. 4, S. 1079–1090.  
[DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00012-9)]

- [337] BAKER, I.; MARTIN, J. W. (1980): *The effect of particle size and spacing on the retardation of recrystallization in two-phase copper crystals*. In: Journal of Materials Science, Vol. 15, Nr. 6, S. 1533–1538. [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00752135>]
- [338] CHAN, H. M.; HUMPHREYS, F. J. (1984): *The recrystallisation of aluminium-silicon alloys containing a bimodal particle distribution*. In: Acta Metallurgica, Vol. 32, Nr. 2, S. 235–243. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90052-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90052-X)]
- [339] WATANABE, T. (1992): *The importance of grain boundary character distribution (GBCD) to recrystallization, grain growth and texture*. In: Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 27, Nr. 11, S. 1497–1502. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(92\)90134-Z](https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90134-Z)]
- [340] RIECK, G. (1958): *Growth and preferred orientations of crystals in tungsten wires*. In: Acta Metallurgica, Vol. 6, Nr. 5, S. 360–366. [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(58\)90073-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(58)90073-7)]
- [341] HOMMA, H.; NAKAMURA, S.; YOSHINAGA, N. (2004): *On  $\{h,1,1\} < 1/h,1,2>$ , the Recrystallisation Texture of Heavily Cold Rolled BCC Steel*. In: Materials Science Forum, Vol. 467–470, S. 269–274.  
[DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.467-470.269>]
- [342] DIMITROV, O.; FROMAGEAU, R.; DIMITROV, C. (1978): *Effects of trace impurities on recrystallization phenomena*. In: HAEßNER, F. (Hrsg.): Recrystallization of metallic materials, S. 137–157. Riederer, Stuttgart.
- [343] SCHEIBER, D.; PIPPAN, R.; PUSCHNIG, P.; RUBAN, A.; ROMANER, L. (2016): *Ab-initio search for cohesion-enhancing solute elements at grain boundaries in molybdenum and tungsten*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 60, S. 75–81. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.07.003>]
- [344] KLOPP, W. D.; RAFFO, P. L.; WITZKE, W. R. (1971): *Strengthening of Molybdenum and Tungsten Alloys with HfC*. In: JOM, Vol. 23, Nr. 6, S. 27–38.  
[DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03355708>]
- [345] TERENTYEV, D.; RIETH, M.; PINTSUK, G.; RIESCH, J.; MÜLLER, A. von; ANTUSCH, S.; MERGIA, K.; GAGANIDZE, E.; SCHNEIDER, H.-C.; WIRTZ, M.; NOGAMI, S.; COENEN, J.; YOU, J. H.; ZINOVIEV, A.; VAN RENTERGHEM, W. (2022): *Recent progress in the assessment of irradiation effects for in-vessel fusion materials: tungsten and copper alloys*. In: Nuclear Fusion, Vol. 62, Nr. 2, S. 26045.  
[DOI: <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ac4062>]
- [346] YIN, C.; TERENTYEV, D.; PARDOEN, T.; BAKAEVA, A.; PETROV, R.; ANTUSCH, S.; RIETH, M.; VILÉMOVÁ, M.; MATÉJÍČEK, J.; ZHANG, T. (2018): *Tensile properties of baseline and advanced tungsten grades for fusion applications*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 75, S. 153–162.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.04.003>]
- [347] KLIMENKOV, M.; DÜRRSCHNABEL, M.; JÄNTSCH, U.; LIED, P.; RIETH, M.; SCHNEIDER, H. C.; TERENTYEV, D.; VAN RENTERGHEM, W. (2022): *Microstructural analysis of W irradiated at different temperatures*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 572, S. 154018. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154018>]

- 
- [348] KLIMENKOV, M.; JÄNTSCH, U.; RIETH, M.; SCHNEIDER, H. C.; ARMSTRONG, D.; GIBSON, J.; ROBERTS, S. G. (2016): *Effect of neutron irradiation on the microstructure of tungsten*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 9, S. 480–483. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.09.010>]
- [349] DÜRRSCHNABEL, M.; KLIMENKOV, M.; JÄNTSCH, U.; RIETH, M.; SCHNEIDER, H. C.; TERENTYEV, D. (2021): *New insights into microstructure of neutron-irradiated tungsten*. In: Scientific reports, Vol. 11, Nr. 1, S. 7572. [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86746-6>]
- [350] MILLETT, P. C.; EL-AZAB, A.; ROKKAM, S.; TONKS, M.; WOLF, D. (2011): *Phase-field simulation of irradiated metals*. In: Computational Materials Science, Vol. 50, Nr. 3, S. 949–959. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.10.034>]
- [351] FUKUDA, M.; YABUCHI, K.; NOGAMI, S.; HASEGAWA, A.; TANAKA, T. (2014): *Microstructural development of tungsten and tungsten–rhenium alloys due to neutron irradiation in HFIR*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 455, 1–3, S. 460–463. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.08.002>]
- [352] BULLOUGH, R.; NELSON, R. (1974): *Voids in irradiated metals*. In: Physics in Technology, Vol. 5, Nr. 1, S. 29–67. [DOI: <https://doi.org/10.1088/0305-4624/5/1/101>]
- [353] MA, X.; ZHANG, X.; WANG, T.; GAO, Y.; YUAN, Y.; CHENG, L.; ZHU, J.; LV, W.; LANG, S.; GE, C.; YAN, Q. (2023): *Decreased surface blistering and deuterium retention in potassium-doped tungsten exposed to deuterium plasma following ion irradiation*. In: Nuclear Fusion, Vol. 63, Nr. 2, S. 26013. [DOI: <https://doi.org/10.1088/1741-4326/aca48c>]
- [354] LAIDLER, K. J. (1996): *A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996)*. In: Pure and Applied Chemistry, Vol. 68, Nr. 1, S. 149–192. [DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199668010149>]



# Publikationsliste

- ❖ LIED, P.; BONNEKOH, C.; PANTLEON, W.; STRICKER, M.; HOFFMANN, A.; REISER, J. (2019): *Comparison of K-doped and pure cold-rolled tungsten sheets: As-rolled condition and recrystallization behaviour after isochronal annealing at different temperatures*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, S. 105047. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105047>]
- ❖ LIED, P.; KONTNY, A.; NOWACZYK, N.; MRLINA, J.; KÄMPF, H. (2020): *Cooling rates of pyroclastic deposits inferred from mineral magnetic investigations: a case study from the Pleistocene Mýtina Maar (Czech Republic)*. In: International Journal of Earth Sciences, Vol. 109, Nr. 5, S. 1707–1725.  
[DOI: <https://doi.org/10.1007/s00531-020-01865-1>]
- ❖ LIED, P.; PANTLEON, W.; BONNEKOH, C.; BONK, S.; HOFFMANN, A.; REISER, J.; RIETH, M. (2021): *Comparison of K-doped and pure cold-rolled tungsten sheets: Tensile properties and brittle-to-ductile transition temperatures*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 544, S. 152664. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152664>]
- ❖ LIED, P.; PANTLEON, W.; BONNEKOH, C.; DÜRRSCHNABEL, M.; BIENERT, C.; HOFFMANN, A.; REISER, J.; RIETH, M. (2023): *Comparison of K-doped and pure cold-rolled tungsten sheets: Microstructure restoration in different temperature regimes*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Vol. 113, S. 106198  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106198>]
- ❖ BONNEKOH, C.; LIED, P.; PANTLEON, W.; KARCHER, T.; LEISTE, H.; HOFFMANN, A.; REISER, J.; RIETH, M. (2020): *The brittle-to-ductile transition in cold-rolled tungsten sheets: On the loss of room-temperature ductility after annealing and the phenomenon of 45° embrittlement*. In: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 93, S. 105347. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105347>]
- ❖ BONNEKOH, C.; LIED, P.; ZAEFFERER, S.; JÄNTSCH, U.; HOFFMANN, A.; REISER, J.; RIETH, M. (2020): *The brittle-to-ductile transition in cold-rolled tungsten sheets: Contributions of grain and subgrain boundaries to the enhanced ductility after pre-deformation*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 25, S. 100769.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100769>]
- ❖ NOGAMI, S.; WIRTZ, M.; LIED, P.; CHIKADA, T. (2021): *Thermal shock behavior under deuterium plasma exposure of tungsten-tantalum alloys*. In: Physica Scripta.  
[DOI: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac1702>]

- ❖ GANESH, V.; LEICH, L.; DOROW-GERSPACH, D.; HEUER, S.; COENEN, J. W.; WIRTZ, M.; PINTSUK, G.; GORMANN, F.; LIED, P.; BAUMGÄRTNER, S.; THEISEN, W.; LINSMEIER, C. (2022): *Manufacturing of W/steel composites using electro-discharge sintering process*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 30, S. 101089.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.101089>]
- ❖ ZINOVEV, A.; TERENTYEV, D.; CHANG, C.-C.; YIN, C.; BAKAEV, A.; RIETH, M.; LIED, P.; REISER, J.; BONNEKOH, C. (2022): *Effect of neutron irradiation on ductility of tungsten foils developed for tungsten-copper laminates*. In: Nuclear Materials and Energy, Vol. 30, S. 101133. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2022.101133>]
- ❖ NOGAMI, S.; OZAWA, I.; ASAMI, D.; MATSUTA, N.; NAKABAYASHI, S.; BAUMGÄRTNER, S.; LIED, P.; YABUCHI, K.; MIYAZAWA, T.; KIKUCHI, Y.; WIRTZ, M.; RIETH, M.; HASEGAWA, A. (2022): *Tungsten-tantalum alloys for fusion reactor applications*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 566, S. 153740.  
[DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153740>]
- ❖ KLIMENKOV, M.; DÜRRSCHNABEL, M.; JÄNTSCH, U.; LIED, P.; RIETH, M.; SCHNEIDER, H. C.; TERENTYEV, D.; VAN RENTERGHEM, W. (2022): *Microstructural analysis of W irradiated at different temperatures*. In: Journal of Nuclear Materials, Vol. 572, S. 154018. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154018>]
- ❖ RIETH, M.; ANTUSCH, S.; BONNEKOH, C.; HOFFMANN, A.; KNABL, W.; LIED, P. (2024, in Revision): *Tungsten alloys R&D program at KIT*. In: EL-GUEBALY, L. (Hrsg.): Fusion Energy Technology R&D Priorities. Elsevier. [ISBN: 9780443136306]





# **Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien**

---

**ISSN 2192-9963**

---

Eine vollständige Übersicht der Bände finden Sie im Verlagsshop

- Band 50 Michael Selzer  
**Mechanische und Strömungsmechanische Topologie-optimierung mit der Phasenfeldmethode.**  
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51 Michael Mahler  
**Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.**  
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52 Christoph Bohnert  
**Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene.**  
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53 Stefan Guth  
**Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen.**  
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54 Markus Klinsmann  
**The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.**  
ISBN 978-3-7315-0455-9
- Band 55 Thomas Straub  
**Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime.**  
ISBN 978-3-7315-0471-9

- Band 56 Maren Lepple  
**Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.**  
ISBN 978-3-7315-0482-5
- Band 57 Stefan Andreas Slaby  
**Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.**  
ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58 Kumar Ankit  
**Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.**  
ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59 Kuo Zhang  
**Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.**  
ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60 Nicht erschienen
- Band 61 Fabian Lemke  
**Untersuchung des Sinterverhaltens von  $\text{SrTiO}_3$  unter Berücksichtigung der Defektchemie.**  
ISBN 978-3-7315-0510-5
- Band 62 Johannes Kümmel  
**Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenzerspanung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes.**  
ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63 László Hagymási  
**Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen.**  
ISBN 978-3-7315-0568-6
- Band 64 Reza Eslami  
**A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales.**  
ISBN 978-3-7315-0583-9

- Band 65 Sebastian Schulz  
**Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets.**  
ISBN 978-3-7315-0618-8
- Band 66 Markus Stricker  
**Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungs dynamik in Kontinuumsbeschreibungen.**  
ISBN 978-3-7315-0658-4
- Band 67 Luis Straßberger  
**Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle.**  
ISBN 978-3-7315-0674-4
- Band 68 Mark Wobrock  
**Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution.**  
ISBN 978-3-7315-0682-9
- Band 69 Amritesh Kumar  
**Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites.**  
ISBN 978-3-7315-0694-2
- Band 70 Johannes Hötzter  
**Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung.**  
ISBN 978-3-7315-0693-5
- Band 71 Thomas Hupfer  
**Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörper-elektrolyt und dessen Eigenschaften.**  
ISBN 978-3-7315-0702-4
- Band 72 Florentin Pottmeyer  
**Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahmen Beanspruchungen.**  
ISBN 978-3-7315-0719-2
- Band 73 Andres Höweling  
**Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinellen.**  
ISBN 978-3-7315-0728-4

- Band 74 Tabea Gisela Schwark  
**Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales.**  
ISBN 978-3-7315-0759-8
- Band 75 Klaudia Lichtenberg  
**Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$  – Herstellung und Charakterisierung.**  
ISBN 978-3-7315-0782-6
- Band 76 Claudio Findeisen  
**Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien.**  
ISBN 978-3-7315-0869-4
- Band 77 Nilesha Mishra  
**Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates.**  
ISBN 978-3-7315-0853-3
- Band 78 Simon Werner Bonk  
**Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen.**  
ISBN 978-3-7315-0878-6
- Band 79 Tim Gräning  
**Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen.**  
ISBN 978-3-7315-0732-1
- Band 80 Peter Rupp  
**Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde.**  
ISBN 978-3-7315-0880-9
- Band 81 Benjamin Sebastian Ehreiser  
**Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden.**  
ISBN 978-3-7315-0954-7
- Band 82 Hans Giel  
**Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien.**  
ISBN 978-3-7315-0981-3

- Band 83 Anna Trauth  
**Characterisation and Modelling of Continuous-Discontinuous Sheet Moulding Compound Composites for Structural Applications.**  
ISBN 978-3-7315-0950-9
- Band 84 Jonas Johannes Hüther  
**The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics.**  
ISBN 978-3-7315-0983-7
- Band 85 Nicolas A. Mayer  
**Thermodynamik von Kobaltoxid Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihr elektrochemisches Verhalten.**  
ISBN 978-3-7315-0996-7
- Band 86 Ulrich Führer  
**Untersuchung und Modellierung des Haltezeiteinflusses auf die zyklische Entfestigung ferritisch-martensitischer Stähle.**  
ISBN 978-3-7315-0837-3
- Band 87 Ebru Cihan  
**Structure evolution in tribological interfaces studied by multilayer model alloys.**  
ISBN 978-3-7315-0999-8
- Band 88 Markus Sudmanns  
**Entwicklung einer Kontinuumsbeschreibung für die Versetzungsmobilität in Versetzungsnetzwerken.**  
ISBN 978-3-7315-1001-7
- Band 89 Tao Zhang  
**Phase-field Modeling of Phase Changes and Mechanical Stresses in Electrode Particles of Secondary Batteries.**  
ISBN 978-3-7315-1002-4
- Band 90 Markus Ganser  
**On the Electro-Chemo-Mechanical Coupling in Solid State Batteries and its Impact on Morphological Interface Stability.**  
ISBN 978-3-7315-1047-5

- Band 91 Michael Kellner  
**Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten Mikrostrukturen.**  
ISBN 978-3-7315-1044-4
- Band 92 Felix Schröckert  
**Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat zur Anwendung als Festkörperelektrolyt.**  
ISBN 978-3-7315-1008-6
- Band 93 Ephraim Schoof  
**Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung von Stählen mit der Phasenfeldmethode.**  
ISBN 978-3-7315-1050-5
- Band 94 Alexander Valentin Brabänder  
**Registrierende Härtemessung an neutronenbestrahlten Materialien bei hohen Temperaturen.**  
ISBN 978-3-7315-1097-0
- Band 95 Denny Schmidt  
**Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruktur und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen.**  
ISBN 978-3-7315-1098-7
- Band 96 Svenja Dittrich  
**Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung von Glaslotfügungen für die Festoxidbrennstoffzelle.**  
ISBN 978-3-7315-1085-7
- Band 97 Michael Dippon  
**Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien.**  
ISBN 978-3-7315-1123-6
- Band 98 Patricia Haremski  
**Diffusionseigenschaften von Nickel in einer Festoxid-Brennstoffzelle.**  
ISBN 978-3-7315-1124-3
- Band 99 Florian Wankmüller  
**Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC).**  
ISBN 978-3-7315-1142-7

- Band 100 Niklas Russner  
**Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen.**  
ISBN 978-3-7315-1144-1
- Band 101 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Pascal Hettich, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann  
**Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction – Part I: Diffusion and Swelling.**  
ISBN 978-3-7315-1148-9
- Band 102 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann  
**Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction – Part II: Global and local Swelling**  
**Part III: Damage and Young's Modulus.**  
ISBN 978-3-7315-1159-5
- Band 103 Johannes Dornheim  
**Modellfreies Lernen optimaler zeitdiskreter Regelungsstrategien für Fertigungsprozesse mit endlichem Zeithorizont.**  
ISBN 978-3-7315-1158-8
- Band 104 Markus Muth  
**Grundlagenuntersuchungen an intrinsisch gefertigten lasttragenden FVK/Metall-Hybridträgern.**  
ISBN 978-3-7315-1161-8
- Band 105 Oleg Birkholz  
**Modeling transport properties and electrochemical performance of hierarchically structured lithium-ion battery cathodes using resistor networks and mathematical half-cell models.**  
ISBN 978-3-7315-1172-4
- Band 106 Verena Irene Becker  
**Modellierung der Mechanik und der effektiven Transporteigenschaften von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen-Batterien.**  
ISBN 978-3-7315-1174-8
- Band 107 Nikolai Zimber  
**Nanoskalige Analytik der Mikrostruktur von hochdosig bestrahltem Beryllium.**  
ISBN 978-3-7315-1178-6

- Band 108 Francesco Mazzocchi  
**Development of NbN based Kinetic Inductance Detectors on sapphire and diamond substrates for fusion plasma polarimetric diagnostics.**  
ISBN 978-3-7315-1181-6
- Band 109 Adrian Schmidt  
**Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien.**  
ISBN 978-3-7315-1227-1
- Band 110 Maximilian Röhle  
**Dynamic Model-based Analysis of Oxygen Reduction Reaction in Gas Diffusion Electrodes.**  
ISBN 978-3-7315-1234-9
- Band 111 Michael Späth  
**Phasenfeldmodellierung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Auflösungsvorgängen in hydrothermalen Umgebungen.**  
ISBN 978-3-7315-1242-4
- Band 112 Friedemann Streich  
**Numerische Modellierung und Simulation von bleifreien Relaxor-Ferroelektrikum-Kompositen.**  
ISBN 978-3-7315-1259-2
- Band 113 Paul S. Zielonka  
**Entwicklung und Charakterisierung von Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositen für den Einsatz in tribologisch hochbeanspruchten Gleitsystemen.**  
ISBN 978-3-7315-1269-1
- Band 114 Carsten Bonnekoh  
**Der Spröd-duktil-Übergang in ultrafeinkörnigem Wolfram.**  
ISBN 978-3-7315-1264-6
- Band 115 Marcel Heinzmann  
**Analyse und Modellbildung von PEM-Brennstoffzellen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie.**  
ISBN 978-3-7315-1319-3
- Band 116 Felix Sutter  
**Materiell nichtlineare Kontinuumsmodellierung ferroelektrischer Funktionskeramiken mit piezoelektrischen und flexoelektrischen Eigenschaften.**  
ISBN 978-3-7315-1337-7

- Band 117 Lukas Schöller  
**Multiscale Modeling of Curing and Crack Propagation in Fiber-Reinforced Thermosets.**  
ISBN 978-3-7315-1340-7
- Band 118 Benjamin Hauck  
**Impedanzbasierte Spannungsprädiktion von Lithium-Ionen-Batterien.**  
ISBN 978-3-7315-1347-6
- Band 119 Yannick Lingelbach  
**Application of Data Mining and Machine Learning Methods to Industrial Heat Treatment Processes for Hardness Prediction.**  
ISBN 978-3-7315-1352-0
- Band 120 Philipp Lied  
**Steigerung der thermischen Stabilität von warm- und kaltgewalztem Wolfram durch Kalium-Dotierung für die Fusionsenergi 技术.**  
ISBN 978-3-7315-1356-8

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)  
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Die zum Teil extremen thermomechanischen Belastungszyklen an Komponenten zukünftiger Fusionsreaktoren erfordern den Einsatz besonderer Materialien. Kaltgewalztes Wolfram mit hohen Umformgraden zeigt dabei u.a. einen besonderen Vorteil: Eine hohe Duktilität selbst unterhalb der Raumtemperatur. Die dafür nötige ultrafeinkörnige Mikrostruktur ist jedoch thermisch hochgradig instabil. Ein vielversprechender Ansatz zur Mikrostrukturstabilisierung ist durch Kalium-Dotierung gegeben, deren Potential im Rahmen dieser Arbeit umfassend analysiert und qualifiziert wurde. Dabei erlaubt der direkte Vergleich zweier äquivalent gewalzter Blechserien von reinem und K-dotiertem Wolfram einen einzigartigen Einblick in die unterschiedliche Evolution der Mikrostruktur durch Umformung und nachfolgende thermische Behandlung. Betrachtet wurden hierbei auch u.a. die Zusammensetzung der sogenannten Kalium-Blasen und Möglichkeiten zur Optimierung ihrer Dispersionsmechanismen, wodurch die Effektivität der Retardierung mikrostruktureller Restauration maßgeblich beeinflusst werden kann – mit teils überraschendem Ergebnis.

ISSN 2192-9963  
ISBN 978-3-7315-1356-8

