

HZDR-037

EINFLUSS DER BESTRAHLUNG MIT ENERGIEREICHEN TEILCHEN AUF DIE HÄRTE VON Fe-Cr-LEGIERUNGEN

Cornelia Heintze

Wissenschaftlich-Technische Berichte
HZDR-037 · ISSN 2191-8708

**WISSENSCHAFTLICH-
TECHNISCHE BERICHTE**

hZDR

 **HELMHOLTZ**
ZENTRUM DRESDEN
ROSSENDORF

Wissenschaftlich-Technische Berichte
HZDR-037

Cornelia Heintze

**EINFLUSS DER BESTRAHLUNG
MIT ENERGIEREICHEN TEILCHEN
AUF DIE HÄRTE VON Fe-Cr-LEGIERUNGEN**

HZDR

 **HELMHOLTZ**
| ZENTRUM DRESDEN
| ROSSENDORF

Druckausgabe: ISSN 2191-8708

Elektronische Ausgabe: ISSN 2191-8716

Die elektronische Ausgabe erscheint unter Creative Commons License (CC BY-NC-ND):

Qucosa: <http://fzd.qucosa.de/startseite/>

Die vorliegende Arbeit wurde sowohl als Dissertation an der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden sowie als Wissenschaftlich-Technischer Bericht des Helmholtz-Zentrum Dresden – Rossendorf mit der Berichtsnummer **HZDR-037** veröffentlicht.

Teile dieser Arbeit wurden im 7. Forschungsrahmenprogramm durch die Europäische Kommission unterstützt (Projekt GETMAT, Grant-Agreement No. 212175).

2013

Herausgegeben vom

Helmholtz-Zentrum Dresden - Rossendorf

Bautzner Landstr. 400

01328 Dresden

Germany

Einfluss der Bestrahlung mit energiereichen Teilchen auf die Härte von Fe-Cr-Legierungen

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

Dipl.-Ing. Heintze, Cornelia

geb. am 19.05.1983 in Dresden

Tag der Einreichung: 16.01.2012

Tag der Verteidigung: 14.01.2013

Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. F.-P. Weiß
Herr Prof. Dr.-Ing. habil. J. Eckert

Vorsitzender der Promotionskommission: Herr Prof. Dr.-Ing. habil. A. Hurtado

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Kurzfassung.....	iv
Summary	v
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Gegenstand der Arbeit.....	1
1.2 Problem.....	3
1.3 Lösungsansatz.....	3
2 Stand der Technik	5
2.1 Binäres System Fe-Cr.....	5
2.1.1 Eigenschaften im unbestrahlten Zustand.....	5
2.1.2 Bestrahlungsverhalten	6
2.1.3 Modell der Strahlenhärtung.....	7
2.2 Werkstoffe auf Fe-Cr-Basis.....	8
2.2.1 Ferritisch/martensitische Stähle.....	8
2.2.2 ODS-Legierungen.....	9
2.3 Neutronen- und Ionenbestrahlung.....	10
2.4 Nanohärte	13
2.5 Charakterisierungsmethoden auf der nm-Skala.....	19
2.5.1 Übersicht.....	19
2.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie	21
2.5.3 Neutronenkleinwinkelstreuung.....	23
3 Experimente	28
3.1 Werkstoffe und Proben	28
3.1.1 Fe-Cr-Modelllegierungen	28
3.1.2 Eurofer97	30
3.1.3 P91 und T91	31
3.1.4 ODS-Eurofer	33
3.1.5 ODS-Fe-Cr-Modelllegierung	34
3.2 Bestrahlung.....	36
3.2.1 Neutronenbestrahlung	36

3.2.2	Single-beam-Ionenbestrahlung	36
3.2.3	Dual-beam-Ionenbestrahlung.....	38
3.3	Methoden	41
3.3.1	Nanohärtemessung.....	41
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie	44
3.3.3	Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS).....	45
4	Ergebnisse	48
4.1	Binäre Fe-Cr-Legierungen	48
4.1.1	Nanohärtemessungen nach Single-beam-Ionenbestrahlung	48
4.1.2	Nanohärtemessungen nach Dual-beam-Ionenbestrahlung.....	50
4.1.3	Vickershärtemessungen nach Neutronenbestrahlung	51
4.1.4	TEM nach Single-beam-Ionenbestrahlung.....	52
4.1.5	SANS nach Neutronenbestrahlung	56
4.2	Ferritisch/martensitische Cr-Stähle	60
4.2.1	Nanohärtemessungen nach Single-beam-Ionenbestrahlung	60
4.2.2	Nanohärtemessungen nach Dual-beam-Ionenbestrahlung.....	61
4.3	ODS-Legierungen	62
4.3.1	Charakterisierung im unbestrahlten Zustand mittels TEM	62
4.3.2	Charakterisierung im unbestrahlten Zustand mittels SANS	65
4.3.3	Charakterisierung im unbestrahlten Zustand mittels Nanohärte	67
4.3.4	Nanohärtemessungen nach Single-beam-Ionenbestrahlung	67
4.3.5	Nanohärtemessungen nach Dual-beam-Ionenbestrahlung.....	68
5	Diskussion	70
5.1	Fe-Cr-Modelllegierungen	70
5.1.1	Einfluss des Chromgehaltes im unbestrahlten Zustand	70
5.1.2	Bestrahlungsverhalten bei Ionenbestrahlung.....	75
5.1.2.1	Einfluss von Bestrahlungstemperatur, Schädigung und Chromgehalt auf die Strahlenhärtung	75
5.1.2.2	Diskussion der TEM-Ergebnisse.....	79
5.1.2.3	Ursprung der Strahlenhärtung	79
5.1.3	Bestrahlungsverhalten bei Neutronenbestrahlung	84
5.1.3.1	Einfluss von Schädigung und Chromgehalt auf die Strahlenhärtung 84	
5.1.3.2	Diskussion der SANS-Ergebnisse	86
5.1.3.3	Ursprung der Strahlenhärtung	90

5.1.4	Härtungsmechanismen	92
5.1.4.1	Härtungsmechanismen nach Bestrahlung bei 300 °C bis 10 dpa..	92
5.1.4.2	Erweiterung auf andere Bestrahlungsbedingungen	96
5.2	Werkstoffseitige Einflussfaktoren	98
5.2.1	Gefüge ferritisch/martensitischer Stähle	98
5.2.1.1	Unbestrahlter Zustand	98
5.2.1.2	Bestrahlungsverhalten bei Ionenbestrahlung.....	99
5.2.2	ODS	101
5.2.2.1	Eigenschaften im unbestrahlten Zustand.....	102
5.2.2.2	Bestrahlungsverhalten bei Ionenbestrahlung.....	105
5.3	Bestrahlungsseitige Einflussfaktoren	107
5.3.1	Einfluss der Teilchenart	107
5.3.2	Dual-beam-Bestrahlung	109
6	Schlussfolgerungen.....	114
	Abkürzungen	117
	Formelzeichen und Indizes.....	119
	Literaturverzeichnis	122
	Danksagung	135
	Publikationsliste.....	136

Kurzfassung

Ferritisch/martensitische Cr-Stähle und deren oxiddispersionsverfestigte Varianten gehören zu den potenziellen Konstruktionswerkstoffen für Komponenten zukünftiger kerntechnischer Einrichtungen, wie z. B. Fusionsreaktoren und Spaltreaktoren der IV. Generation, die Strahlungsfeldern mit hohem Neutronenfluss ausgesetzt sind. Ein Hauptproblem dieser Materialgruppen ist das Auftreten des Spröd-duktil-Übergangs und dessen maßgeblich durch die Strahlenhärtung verursachte Verschiebung zu höheren Temperaturen.

In der vorliegenden Arbeit wird das Bestrahlungsverhalten von binären Fe-Cr-Modelllegierungen untersucht, die ein vereinfachtes Modell für ferritisch/martensitische Cr-Stähle darstellen. Dabei werden Bestrahlungen mit Eisenionen zur Simulation der durch Neutronen hervorgerufenen Schädigung verwendet. Die auf wenige Mikrometer begrenzte Eindringtiefe der Ionen macht es erforderlich, dass für dünne Schichten geeignete Charakterisierungsmethoden eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sind das Nanohärtemessungen und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Im Ergebnis liegen die bestrahlungsinduzierte Härteänderung der Schicht in Abhängigkeit von Chromgehalt, Bestrahlungsfluenz und -temperatur sowie, für ausgewählte Zustände, quantitative TEM-Analysen vor. Zusammen mit begleitenden Ergebnissen von Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten an neutronenbestrahlten Proben der gleichen Werkstoffe ermöglichen sie die Identifizierung von bestrahlungsinduzierten Versetzungsringen und nm-großen α' -Ausscheidungen als Quellen der Strahlenhärtung. Im Rahmen eines vereinfachten Modells, das auf Orowan zurückgeht, werden die Hindernisstärken dieser Gitterbaufehler für das Gleiten von Versetzungen abgeschätzt.

Darauf aufbauend erfolgt ausblickartig eine Erweiterung des Untersuchungsgegenstands auf komplexere Situationen hinsichtlich der Bestrahlungsbedingungen und des Werkstoffs. Durch das Einbeziehen simultaner und sequentieller Bestrahlungen mit Eisen- und Heliumionen kann gezeigt werden, dass der Effekt von Helium auf die Strahlenhärtung von der Bestrahlungsreihenfolge abhängt und dass der simultane Eintrag fusionsrelevanter Mengen von Helium zu einer Verstärkung der Strahlenhärtung führt, die auf einem synergistischen Effekt beruht. Für Cr-Stähle mit 9 % Cr und deren oxiddispersionsverfestigte Varianten wird kein grundlegend anderes Bestrahlungsverhalten beobachtet als für binäres Fe-9at%Cr. Es gibt jedoch Hinweise, dass Oxiddispersionsverfestigung die Strahlenhärtung unter bestimmten Bedingungen reduzieren kann.

Im Ergebnis der Arbeit zeigt sich, dass Ionenbestrahlungen in Kombination mit Nano-
härtemessungen zu einem vertiefenden Verständnis der Strahlenhärtung in Werkstoffen auf Fe-Cr-Basis sowie zu einer effektiven Materialvorauswahl beitragen können. Voraussetzung ist, dass der Eindruckgrößeneffekt und der Substrateffekt auf geeignete Weise in Rechnung gestellt werden.

Summary

Ferritic/martensitic and oxide dispersion strengthened ferritic/martensitic steels are candidate structural materials for components exposed to high neutron fluxes in future nuclear applications like fusion and generation IV fission reactors. The ductile-brittle transition and its shift to higher temperatures which is predominantly caused by irradiation hardening are main concerns for these materials.

In the present work, the irradiation behaviour of binary Fe-Cr model alloys, which represent a simplified model for ferritic/martensitic steels, is studied. To this end irradiation with iron ions is used in order to simulate the neutron-induced damage. Due to the limited penetration depth characterization methods suitable for thin layers have to be applied. In the present case, nanohardness testing and transmission electron microscopy (TEM) are employed.

The results, including the irradiation-induced hardness change of the layer as a function of chromium content, fluence and irradiation temperature and, for selected cases, quantitative TEM analyses, were exploited to identify irradiation-induced dislocation loops as one source of irradiation hardening. Additional results of small-angle neutron scattering experiments on neutron-irradiated specimens of the same alloys show that nm-scaled α' -phase precipitates also significantly contribute to the irradiation-induced hardness increase. An Orowan model is used to estimate the obstacle strengths posed to dislocation glide by these lattice defects.

The topic is stepwise extended to more complex situations with respect to the irradiation conditions and the materials. Considering simultaneous and sequential irradiations with iron- and helium-ions it is shown that the effect of helium on irradiation hardening depends on the chronological order of the irradiations and that the simultaneous introduction of helium in fusion-relevant concentrations amplifies irradiation hardening based on a synergistic effect. There is no fundamental difference of irradiation hardening for 9%Cr-steels and oxide dispersion strengthened steels with respect to binary Fe-9at%Cr. But indications exist suggesting that oxide dispersion strengthening can reduce irradiation hardening under certain conditions.

Ion irradiation in combination with nanoindentation has proven useful for providing an improved understanding of irradiation hardening of Fe-Cr based alloys and for an efficient materials screening, provided that the indentation size effect and the substrate effect are taken into account properly.

1 Einleitung

1.1 Motivation und Gegenstand der Arbeit

Die Erhöhung der Betriebstemperaturen energietechnischer Anlagen trägt entscheidend zur Steigerung des Wirkungsgrades der Energieumwandlung bei. Dieser Ansatz stellt eine Herausforderung an die Entwicklung von Konstruktionswerkstoffen mit verbessertem Eigenschaftsprofil dar. Für einige Komponenten bestehender und zukünftiger kerntechnischer Einrichtungen, wie z. B. Spaltreaktoren der II. bis IV. Generation (Gen-II bis Gen-IV), Fusionsreaktoren und Transmutationsanlagen, kommt hinzu, dass sie Strahlungsfeldern mit hohen Neutronenflüssen ausgesetzt sind. Infolge der Wechselwirkung der Neutronen mit den Konstruktionswerkstoffen wirken Schädigungsmechanismen, die zu Veränderungen der mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe führen. Diese Veränderungen haben Einfluss auf die Betriebssicherheit und die Lebensdauer der Komponenten und der Anlage. Daraus ergeben sich besondere Anforderungen an Konstruktionswerkstoffe für kerntechnische Anlagen, die für Werkstoffe in konventionellen Anlagen keine Rolle spielen.

Die Konstruktionswerkstoffe in den heutigen Spaltreaktoren, den sogenannten Gen-II-Reaktoren, sind Betriebstemperaturen im Bereich um 300 °C und moderaten Neutronenflüssen ausgesetzt. Es ist üblich, die Neutronenexposition mit Hilfe des sogenannten dpa-Wertes (displacements per atom, Abschnitt 2.3), einem der Neutronenfluenz proportionalen Schädigungsmaß, auszudrücken. Sie beträgt im Fall des Reaktordruckbehälters weniger als 0,2 dpa, bei Kerneinbauten etwa 10 - 30 dpa [Zinkle 2008a]. Die erwarteten Betriebstemperaturen und Neutronenschädigungen für zukünftige Spaltreaktoren (Gen-IV) und Fusionsreaktoren sind in Abbildung 1-1 dargestellt. Tendenziell geht die Entwicklung zu höheren Temperaturen und Schädigungen. Abhängig vom jeweiligen Konzept werden in Gen-IV-Reaktoren Betriebstemperaturen im Bereich von 300 °C bis 1000 °C und Schädigungen bis 150 - 200 dpa [Zinkle 2008b] erreicht werden. Für den Demonstrationsfusionsreaktor DEMO wird von Temperaturen von 250 bis 550 °C und einer Schädigung der Ersten Wand bis etwa 80 dpa ausgegangen. Für zukünftige Fusionsreaktoren werden allgemein höhere Temperaturen, ≥ 550 °C, angestrebt und bis 150 dpa erwartet [Tavassoli 1998]. Eine Besonderheit der Bestrahlungssituation im Fusionsreaktor ist die Erzeugung signifikanter Mengen an Helium. Die Heliumproduktion beträgt etwa 10 - 15 appm/dpa [Baluc 2006] und ist damit um bis zu zwei Größenordnungen höher als in Spaltreaktoren (0,1 appm/dpa [Bloom 2004]). Eine direkte Übertragung der Erfahrungen mit den Konstruktionswerkstoffen der Gen-II-Reaktoren auf die Einsatzbedingungen in Fusions- und Gen-IV-Reaktoren ist nicht ohne weiteres möglich. Daher stellt die Entwicklung neuer Konstruktionswerkstoffe für diese Einsatzgebiete die Werkstofftechnik vor neue Herausforderungen.

Zu den potenziellen Konstruktionswerkstoffen für unterschiedliche Anwendungen in zukünftigen kerntechnischen Einrichtungen gehören ferritische und ferritisch/martensitische Chromstähle. Sie sind für den Einsatz bei Betriebstemperaturen bis etwa 550 °C [Lindau 2005] vorgesehen. Grundsätzliche Vorteile dieser Materialgruppe sind gute Kriechfestigkeit, hohe Oxidationsbeständigkeit und Resistenz gegen bestrahlungsinduziertes Schwellen. Ein Nachteil ist das Auftreten des Spröd-duktil-Überganges und seine Verschiebung zu höheren Temperaturen

infolge von Neutronenbestrahlung. Die Übergangstemperaturverschiebung ist maßgeblich eine Folge der bestrahlungsinduzierten Erhöhung der Streckgrenze (Strahlenhärtung) bei gleichbleibender mikroskopischer Spaltbruch-Spannung. Die Strahlenhärtung ihrerseits ist eine Folge der bestrahlungsinduzierten Bildung von Gitterbaufehlern auf der nm-Skala.

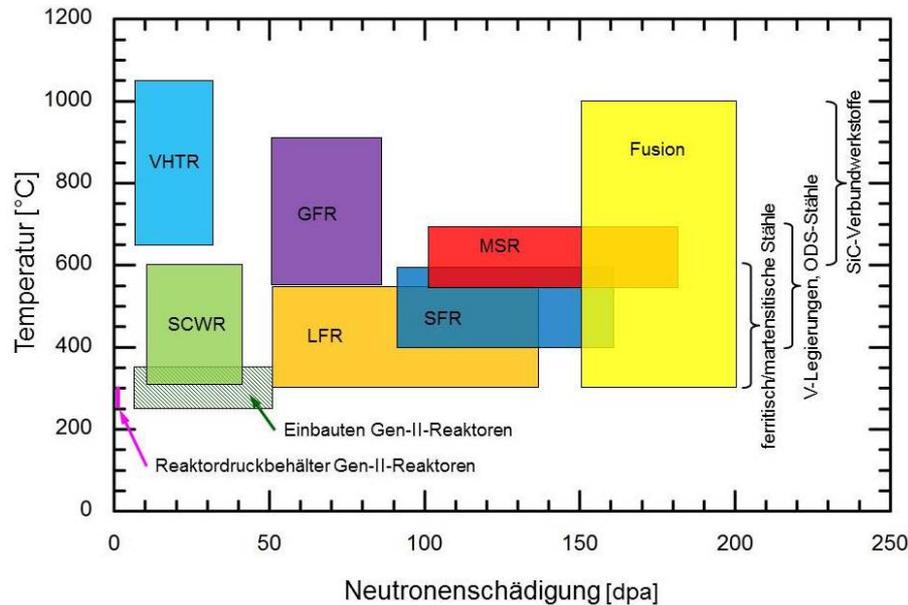


Abbildung 1-1: Betriebstemperatur und Neutronenschädigung für Konstruktionswerkstoffe in Gen-II-, Gen-IV- und Fusionsreaktoren nach [Zinkle 2008b]

Eine Erweiterung des Einsatztemperaturbereichs bis zu 650 °C [Lindau 2005] durch eine Verbesserung des Kriechverhaltens soll mittels oxiddispersionsverfestigter Varianten (ODS-Stähle) erreicht werden. Die Oxiddispersionsverfestigung (ODS) stellt potenziell auch einen Ansatzpunkt zur Optimierung des Bestrahlungsverhaltens von Chromstählen dar.

Die Entwicklung und Qualifizierung der ferritischen und ferritisch/martensitischen Chromstähle für den Einsatz als Konstruktionswerkstoffe in zukünftigen kern-technischen Einrichtungen erfordert sowohl die Charakterisierung von Werkstoffen nach der Bestrahlung unter prototypischen Bedingungen als auch ein verbessertes physikalisches Verständnis der unter Bestrahlung ablaufenden Schädigungsmechanismen [Cook 2006]. Letzteres kann durch eine Kombination von Modellierung und modellorientierten Bestrahlungsexperimenten erreicht werden [Fazio 2009]. Diese Untersuchungen bleiben naturgemäß auf vereinfachte Systeme und Zusammensetzungen wie beispielsweise binäre Legierungen beschränkt. In diesem Rahmen hat sich herausgestellt, dass es noch grundsätzliche Verständnislücken für das binäre System Fe-Cr und dessen Bestrahlungsverhalten gibt. Insbesondere hat sich gezeigt, dass das Bestrahlungsverhalten wesentlich und auf komplexe Weise vom Chromgehalt [Malerba 2008] beeinflusst wird. Damit stellt der Chromgehalt einen wichtigen Parameter bei der Optimierung von Chromstählen für den Einsatz unter Neutronenbestrahlung dar.

Bestrahlungsexperimente mit Neutronen sind mit einem hohen finanziellen und zeitlichen Aufwand verbunden. Zudem ist die Verfügbarkeit geeigneter Bestrahlungseinrichtungen weltweit begrenzt. Darüber hinaus führt Neutronenbestrahlung zur Aktivierung des Materials und erschwert somit die Handhabung der Proben. Eine

Alternative ist die Simulation der durch die Neutronen hervorgerufenen Schädigung mit Hilfe anderer energiereicher Teilchen, z. B. Ionen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse solcher Experimente auf die Neutronenbestrahlung ist Gegenstand aktueller Untersuchungen [Mazey 1990, Was 2002, Was 2007]. Dessen ungeachtet wird die Ionenbestrahlung als Werkzeug zur Untersuchung grundlegender bestrahlungsinduzierter Schädigungsmechanismen und zum effektiven Screening von Konstruktionswerkstoffen hinsichtlich ihres Bestrahlungsverhaltens als unverzichtbar angesehen.

1.2 Problem

Diese Einsichten leiten über auf das Kernthema der Arbeit, das in der Untersuchung des Bestrahlungsverhaltens binärer Fe-Cr-Legierungen als Modell für ferritisch/martensitische Stähle besteht. Ziel ist es, den Einfluss des Chromgehalts sowie wesentlicher Bestrahlungsparameter (Fluenz, Temperatur) auf die Strahlenhärtung von Fe-Cr-Legierungen herauszuarbeiten. Unter Verwendung von Charakterisierungsmethoden mit besonderer Empfindlichkeit im nm-Bereich sollen die bestrahlungsinduzierten Gitterbaufehler und die dominanten Härtungsmechanismen identifiziert werden.

Darauf aufbauend sollen die Betrachtungen ausblickartig auf komplexere, anwendungsnähere Situationen hinsichtlich des Werkstoffes und der Bestrahlungsbedingungen ausgedehnt werden. Dabei sind folgende Gesichtspunkte von Interesse:

- die Strahlenhärtung von Chromstählen mit 9 % Chrom im Vergleich zu binären Fe-Cr-Modelllegierungen,
- der Einfluss der Oxiddispersionsverfestigung auf die Strahlenhärtung sowie
- der Einfluss des Helium-Eintrags auf die Strahlenhärtung.

1.3 Lösungsansatz

Im Hauptteil der Arbeit wird die in binären Fe-Cr-Modelllegierungen durch schnelle Neutronen hervorgerufene Schädigung mittels Bestrahlung mit Eigenionen (Single-beam-Bestrahlungen mit Fe-Ionen) simuliert. Da die Eindringtiefe der Ionen auf wenige Mikrometer begrenzt ist, erfordert dies den Einsatz für dünne Schichten geeigneter Charakterisierungsmethoden. Im vorliegenden Fall sind das Nanohärtemessungen und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die Anwendung von Nanohärtemessungen zur Charakterisierung ionenbestrahlter Schichten stellt spezielle Anforderungen an die Durchführung der Härtemessungen sowie die Auswahl der Bestrahlungsparameter und die Ausführung der Ionenbestrahlungen. Die entsprechenden Randbedingungen werden zunächst spezifiziert.

Im Ergebnis liegen für die Fe-Cr-Modelllegierungen die bestrahlungsinduzierte Härteänderung der ionenbestrahlten Schicht in Abhängigkeit von Chromgehalt, Bestrahlungsfluenz und -temperatur sowie, für ausgewählte Zustände, quantitative TEM-Analysen vor. Zusätzliche Informationen liefern begleitende Ergebnisse von Vickershärtemessungen und Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten (SANS) an neutronenbestrahlten Proben der gleichen Legierungen. Anhand dieser Daten werden diejenigen Gitterbaufehler identifiziert, die die beobachtete Strahlenhärtung

dominieren. Im Rahmen eines vereinfachten, auf Orowan zurückgehenden Modells werden ihre Hindernisstärken für das Gleiten von Versetzungen abgeschätzt.

Mit dem Ziel einer Annäherung an reale Werkstoffe wird über das Kernthema der Arbeit hinausgehend die gleiche experimentelle Vorgehensweise auf Chromstähle, einen ODS-Stahl und ODS-Fe-Cr-Modelllegierungen mit jeweils etwa 9 % Chrom angewendet. Die ODS-Modelllegierungen wurden im Rahmen einer begleitenden Diplomarbeit in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut IFAM hergestellt. Sie werden in dieser Arbeit zunächst mittels SANS und TEM hinsichtlich der Verteilung der Oxidpartikel charakterisiert. Die Ergebnisse zur Strahlenhärtung infolge Ionenbestrahlung werden den Beobachtungen an der binären Fe-Cr-Modelllegierung Fe-9at%Cr gegenübergestellt.

Die Annäherung an reale Bestrahlungsbedingungen erfolgt anhand einer Diskussion der Übertragbarkeit der an Ionenbestrahlten Proben gewonnenen Ergebnisse auf neutronenbestrahltes Material unter Einbeziehung der Ergebnisse zur Strahlenhärtung nach Ionen- und Neutronenbestrahlung. Darüber hinaus wird die Möglichkeit zur Untersuchung des Effekts von Helium auf die Strahlenhärtung durch kombinierte Bestrahlung mit Eigen- und Heliumionen genutzt. Dabei werden verschiedene Bestrahlungsmodi, darunter simultane (Dual-beam-Bestrahlungen) und sequentielle Bestrahlungen, einbezogen, um die Effekte von Helium und Schädigung in dpa zu trennen und den Einfluss der Reihenfolge zu berücksichtigen.

Einen Überblick über die durchgeführten Untersuchungen zeigt Abbildung 1-2. Neben Einzelfaktoren wie Partikelart, He-Eintrag und ODS werden auch ausgewählte kombinierte Faktoren betrachtet.

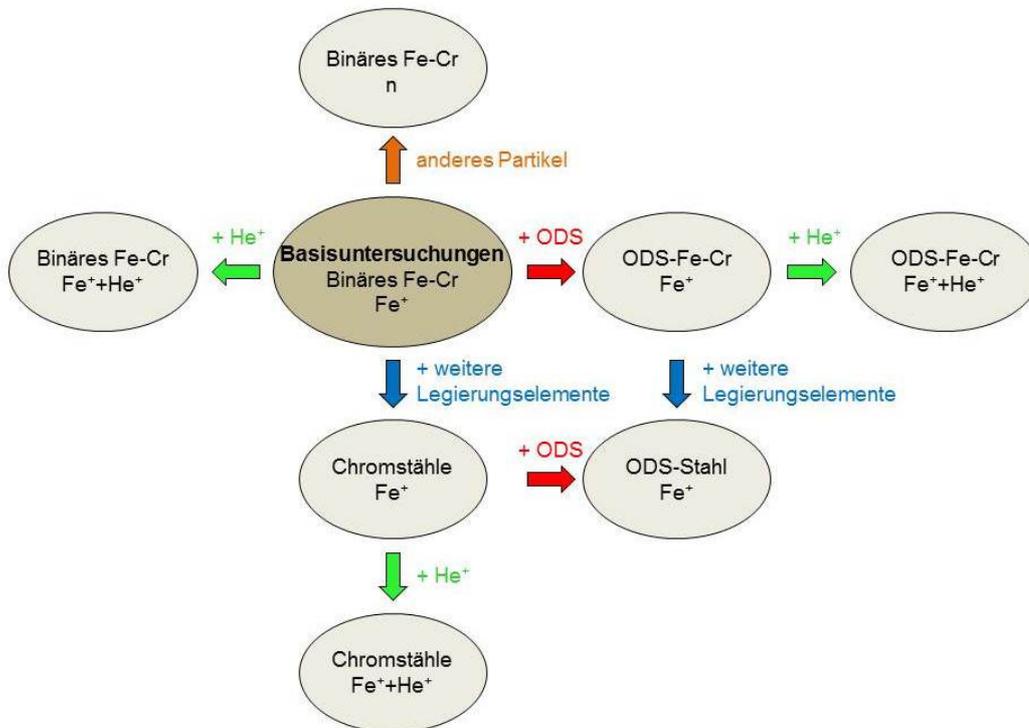


Abbildung 1-2: Basisuntersuchungen und Schritte in Richtung realer Werkstoffe und Bestrahlungsbedingungen (n Neutronenbestrahlung, Fe⁺ Single-beam-Bestrahlungen mit Fe-Ionen, Fe⁺ + He⁺ Dual-beam-Bestrahlungen)

2 Stand der Technik

2.1 Binäres System Fe-Cr

2.1.1 Eigenschaften im unbestrahlten Zustand

Das unter Verwendung der CALPHAD-Methode berechnete Gleichgewichtsphasendiagramm für binäre Fe-Cr-Legierungen nach Andersson und Sundman ist in Abbildung 2-1 dargestellt [Andersson 1987]. Bei dem Zweistoffsystem Fe-Cr handelt es sich um ein Stoffsystem mit vollständiger Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen Zustand und begrenzter Mischbarkeit im festen Zustand. Das Phasendiagramm weist eine Mischungslücke auf. Oberhalb der Mischungslücke liegt ein ungeordneter α -Substitutionsmischkristall vor. Dieser Bereich trennt sich unterhalb von etwa 820 °C in die eisenreiche α -Phase und die chromreiche α' -Phase auf. Innerhalb der Mischungslücke koexistieren diese beiden Phasen. Bei der α - und der α' -Phase handelt es sich um isomorphe, kubisch raumzentrierte Substitutionsmischkristalle mit ähnlicher Gitterkonstante. Die Löslichkeit von Chrom in Eisen bzw. die Lage der Grenze der Mischungslücke im Bereich niedriger Temperaturen und Chromgehalte ist Gegenstand aktueller Forschung. Es gibt Hinweise darauf, dass die Löslichkeit von Chrom in Eisen im Bereich von Temperaturen $\lesssim 350$ °C größer ist [Bonny 2008, Xiong 2010], als sie im Phasendiagramm nach Andersson und Sundman [Andersson 1987] vorausgesagt wird.

Innerhalb der Mischungslücke kommt es zu einer Entmischung des unterkühlten α -Mischkristalls in α - und α' -Phase. Dies wurde in binären Fe-Cr-Legierungen [Bley 1992] und ferritisch/martensitischen Stählen [Mathon 2001] mit einem Chromgehalt > 10 at% bei Versuchen zur thermischen Alterung im Bereich von 400 bis 560 °C beobachtet. Infolge der Entmischung entstehen feinverteilte, einige Nanometer große, kohärente α' -Ausscheidungen, die zu einer Verfestigung und Versprödung des Werkstoffs führen.

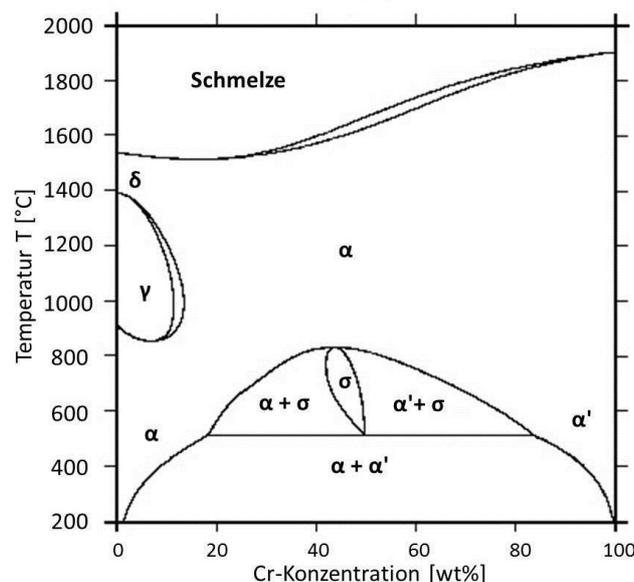


Abbildung 2-1: Gleichgewichtsphasendiagramm für binäres Fe-Cr nach Andersson und Sundman [Andersson 1987]

Im Temperaturbereich zwischen etwa 545 °C und 820 °C [Itkin 1993] tritt bei Chromgehalten von etwa 20 bis 85 at% die σ -Phase auf. Dabei handelt es sich um eine harte, tetragonale, intermetallische Phase, die eine Versprödung des Werkstoffs bewirkt.

Das Zulegieren von Chrom führt zu einer Einengung des Existenzbereichs der kubisch flächenzentrierten γ -Phase und damit zu einem geschlossenen γ -Gebiet im Fe-Cr-Phasendiagramm.

2.1.2 Bestrahlungsverhalten

Neutronenbestrahlung führt bei binären Fe-Cr-Legierungen (FeCr) bei Bestrahlungstemperaturen ≤ 400 °C zu einer Verfestigung in Form einer Zunahme der Härte [Suganuma 1983] bzw. der Streckgrenze [Suganuma 1982, Hamilton 1993, Porollo 1998, Matijasevic 2008a] und zu einer Versprödung, die sich u. a. in einer Verschiebung der Spröd-duktil-Übergangstemperatur zu höheren Temperaturen ausdrückt [Kayano 1988]. Das Ausmaß der Verfestigung und Versprödung wird wesentlich vom Chromgehalt beeinflusst [Suganuma 1982, Kayano 1988, Hamilton 1993, Porollo 1998, Matijasevic 2008a]. Somit sind der Chromgehalt und sein Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften unter Bestrahlung ein wichtiger Parameter bei der Auswahl bzw. Entwicklung von Stählen als Konstruktionswerkstoffe für kerntechnische Anlagen.

Die beobachteten bestrahlungsinduzierten Änderungen der mechanischen Eigenschaften haben ihren Ursprung in bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala. Bei binären Fe-Cr-Legierungen spielen dabei die Bildung und das Wachstum von Versetzungsringen sowie die Ausscheidung von α' -Phase eine Rolle. Beide Vorgänge werden wesentlich durch den Chromgehalt der Legierung beeinflusst. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe eines geeigneten Modells eine Verbindung zwischen den beobachteten bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala und den makroskopischen mechanischen Eigenschaften herzustellen.

Die Entstehung von Versetzungsringen wurde in FeCr mittels TEM sowohl in Folge von Neutronenbestrahlung [Porollo 1998, Konobeev 2006, Matijasevic 2008a] als auch unter Ionen- [Yao 2008, Hernández-Mayoral 2008] und Elektronenbestrahlung [Yoshida 1988] beobachtet. Unabhängig von der Bestrahlungsart steigt die Anzahldichte der Versetzungsringe zunächst mit der Fluenz an und nähert sich mit weiter zunehmender Fluenz einem Sättigungswert [Yoshida 1988, Yao 2008, Matijasevic 2008a]. Im Vergleich zu reinem Fe weist FeCr eine höhere Anzahldichte an Versetzungsringen auf [Porollo 1998, Konobeev 2006, Yao 2008]. Diese nimmt mit zunehmendem Chromgehalt wieder ab [Porollo 1998, Matijasevic 2008a]. Die Größe der Versetzungsringe steigt mit der Fluenz [Matijasevic 2008a] und sinkt mit zunehmendem Chromgehalt [Konobeev 2006]. Mit weiter zunehmender Fluenz entsteht eine komplexe Versetzungsstruktur, bestehend aus Versetzungsringketten und Versetzungsnetzwerken. Die bestrahlungsinduzierten Versetzungsstrukturen in Fe und FeCr sind vergleichbar, entwickeln sich in FeCr aber bei höheren Fluenzen und sind feiner [Hernández-Mayoral 2008].

Im Allgemeinen werden Versetzungsringe mit den zwei Burgersvektorfamilien $\frac{1}{2} a\langle 111 \rangle$ und $a\langle 100 \rangle$ beobachtet [Yoshida 1988, Porollo 1998], wobei a der Gitterparameter ist. Aktuelle Arbeiten an ionenbestrahlten binären Fe-Cr-Legierungen sind

der Abhängigkeit des Anteils des jeweiligen Burgersvektortyps vom Chromgehalt und von der Bestrahlungstemperatur gewidmet [Yao 2008, Hernández-Mayoral 2008, Jenkins 2009, Yao 2010]. Dabei wurde beobachtet, dass der Anteil von Versetzungsringen mit $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \mathbf{a} \langle 111 \rangle$ mit steigender Temperatur abnimmt [Jenkins 2009, Yao 2010]. Während in reinem Fe vorwiegend Versetzungsringe vom Typ $\mathbf{a} \langle 100 \rangle$ beobachtet werden, weist FeCr bei gleichen Bestrahlungsbedingungen in der Regel einen größeren Anteil von Versetzungsringen mit $\frac{1}{2} \mathbf{a} \langle 111 \rangle$ auf [Yao 2008]. Ein ähnlicher Einfluss des Chromgehaltes wurde durch Porollo et al. an neutronenbestrahltem FeCr beobachtet [Porollo 1998].

In-situ-TEM-Experimente bei gleichzeitiger Ionenbestrahlung haben gezeigt, dass Versetzungsringe Sprünge in Richtung ihres Burgersvektors und parallel zur dichtest gepackten Orientierung ausführen können [Arakawa 2004]. Es wurde beobachtet, dass die Mobilität der Versetzungsringe (Sprungfrequenz und -weite) mit zunehmender Bestrahlungstemperatur steigt und durch Zulegen von Cr reduziert wird [Arakawa 2004, Yao 2008].

Bei Ausheilexperimenten im Anschluss an die Bestrahlung wurde festgestellt, dass Versetzungsringe in Fe bei Temperaturen $> 327 \text{ °C}$ beginnen sich aufzulösen. Ähnliches wird bei Fe-9at%Cr erst bei Temperaturen $> 477 \text{ °C}$ [Arakawa 2004] beobachtet. Dies deutet an, dass Versetzungsringe durch Cr stabilisiert werden.

Die Entmischung in α - und α' -Phase wurden in FeCr bisher vorwiegend mittels TEM und an neutronenbestrahltem Material beobachtet, z. B. [Little 1980, Porollo 1998]. Ein geeigneteres Verfahren zur Charakterisierung der Verteilung von Ausscheidungen der α' -Phase ist jedoch die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS), da sich die für den Streukontrast verantwortlichen magnetischen und nuklearen Momente von Cr und Fe deutlich unterscheiden. Allerdings sind keine Arbeiten zu SANS-Experimenten an bestrahlten binären Fe-Cr-Legierungen bekannt. SANS-Experimente an verschiedenen ferritisch/martensitischen Stählen haben gezeigt, dass die Ausscheidung von α' -Phase unter Neutronenbestrahlung schneller abläuft als bei Versuchen zur thermischen Alterung und bei niedrigeren Temperaturen und Chromgehalten der Matrix beobachtet wird. Sie erfolgt bereits bei Temperaturen $\geq 250 \text{ °C}$ und bei Chromgehalten der Matrix von $\geq 8 \text{ at\%}$ [Mathon 2003]. Der Volumenanteil der α' -Phase steigt mit zunehmendem Chromgehalt, zunehmender Fluenz und sinkender Bestrahlungstemperatur [Mathon 2003]. Es ist nicht endgültig geklärt, ob die Ausscheidung der α' -Phase unter Neutronenbestrahlung auf einem bestrahlungsbeschleunigten oder bestrahlungsinduzierten Mechanismus beruht [Mathon 2003, Malerba 2008].

2.1.3 Modell der Strahlenhärtung

Der bestrahlungsinduzierte Härteanstieg (Strahlenhärtung) ist grundsätzlich auf die Behinderung des Gleitens von Versetzungen durch bestrahlungsinduzierte Defektcluster und Ausscheidungen zurückzuführen. Die detaillierten Mechanismen dieser Wechselwirkung hängen wesentlich von der Defektart sowie von der Lagebeziehung und der Orientierungsbeziehung zwischen Versetzung und Defektcluster ab [Terentyev 2008]. Beispielsweise unterscheiden sich die Wechselwirkungsmechanismen von $\mathbf{a} \langle 100 \rangle$ - und $\frac{1}{2} \mathbf{a} \langle 111 \rangle$ -Versetzungsringen mit Stufenversetzungen prinzipiell und in komplexer Weise [Terentyev 2010]. Hierzu sind Grund-

lagenuntersuchungen [Terentyev 2008, Terentyev 2010] im Gang, die jedoch über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.

Vielmehr soll ein stark vereinfachtes Konzept angewendet werden, das auf Orowan zurückgeht. Bei diesem Ansatz werden die Einzelheiten der Wechselwirkung für jede Defektart in einem einzigen Parameter, der Hindernisstärke α , zusammengefasst. Der Zusammenhang zwischen dem Durchmesser d sowie der Anzahldichte N und der Änderung der Streckgrenze $\Delta\sigma_y$ nach Orowan [Hull 2001] ist in Gleichung 2-1 dargestellt.

$$\Delta\sigma_y = \alpha M \mu b \sqrt{Nd} \quad (2-1)$$

α ...Hindernisstärke ($0 \leq \alpha \leq 1$)

b ...Burgersvektor

μ ...Schubmodul

M ...Taylorfaktor

In der Regel liegen Defekte verschiedener Art gleichzeitig vor, abhängig vom Verhältnis der Hindernisstärken der verschiedenen Defekte überlagern sich ihre Beiträge additiv (Gleichung 2-2) oder nach Gleichung 2-3 [Was 2007].

$$\Delta\sigma_{res} = \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 \quad (2-2)$$

$$\Delta\sigma_{res}^2 = \Delta\sigma_1^2 + \Delta\sigma_2^2 \quad (2-3)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Orowan-Ansatz für den Fall von zwei Defektarten, d. h. für Versetzungsringe (unabhängig von der Orientierung) und α' -Ausscheidungen, entwickelt und umgesetzt.

2.2 Werkstoffe auf Fe-Cr-Basis

2.2.1 Ferritisch/martensitische Stähle

Ferritisch/martensitische Stähle mit 7 - 12 % Chrom sind Kandidaten für den Einsatz als Konstruktionswerkstoffe in zukünftigen Fusions- und Spaltreaktoren (Gen-IV). Stähle vom Typ 9-12%CrMoV haben sich bereits im Turbinenbau, in konventionellen und kerntechnischen Kraftwerken bewährt [Ehrlich 2001, Lucon 2003]. Sie wurden auf ihren Einsatz als Hüllmaterial für die Brennelemente in schnellen und flüssigmetallgekühlten Reaktoren hin untersucht [Anderko 1980, Smith 1994]. Daher liegt eine relativ gute Datenbasis zum Verhalten dieser Werkstoffe bei der Bestrahlung in schnellen Reaktoren bis zu 115 - 145 dpa und bei Einsatztemperaturen von 360 °C bis 550 °C vor [Ehrlich 1999]. Bei der Bestrahlung in schnellen Reaktoren zeigten sie eine gute Beständigkeit gegen Schwellen [Bloom 1998] und Bestrahlungskriechen [Forty 1997]. Weitere günstige Faktoren sind zweckmäßige mechanische und thermomechanische Eigenschaften sowie eine gute Kompatibilität mit den wesentlichen Umgebungsmedien [Smith 1994, Ehrlich 1999].

Mitte der 1980er Jahre begann auf ihrer Grundlage die Entwicklung niedrig-aktivierbarer Legierungen. Diese besitzen durch eine gezielte Veränderung der chemischen Zusammensetzung ein verbessertes Abklingverhalten [Forty 1997]. Hauptsächlich wurden in den derzeit untersuchten niedrig-aktivierbaren

ferritisch/martensitischen Stählen Mo durch W und Nb durch Ta [Forty 1997] ersetzt. Bisher wurden in Europa, Japan und den USA verschiedene niedrig-aktivierbare Legierungen entwickelt, z. B. OPTIFER (Europa) oder F-82H (Japan) [Rieth 2003]. Basierend auf den gesammelten Erfahrungen wurde der niedrig-aktivierbare Stahl Eurofer'97 spezifiziert. Er gilt als Kandidat für europäische DEMO-Brutblanketkonzepte [Rieth 2003] und steht seit 1999 für Forschungsarbeiten zur Untersuchung seiner Eigenschaften im unbestrahlten Zustand [Fernández 2002, Lucon 2003, Fernández 2004a, Fernandez 2004b, Fernández 2005] sowie seines Bestrahlungsverhaltens [Lucon 2003, Lucon 2006] zur Verfügung.

Analog zu den Fe-Cr-Legierungen führt eine Bestrahlung bei Temperaturen ≤ 400 °C bei ferritisch/martensitischen Stählen zu einer Verfestigung [Kohyama 1996, Hishinuma 1998] und Versprödung [Dubuisson 1993, Kohyama 1996, Klueh 1996]. Es wurde beobachtet, dass sowohl die bestrahlungsinduzierte Verfestigung als auch die Verschiebung der Spröd-duktil-Übergangstemperatur vom Chromgehalt abhängen und bei 7 - 9 % Chrom ein Minimum aufweisen [Kohyama 1996, Klueh 1996].

Wie bei binären Fe-Cr-Legierungen werden auch bei Cr-Stählen nach Neutronenbestrahlung Versetzungsringe [Dubuisson 1993, Matijasevic 2008b] und (bei ausreichendem Chromgehalt der Matrix) α' -Ausscheidungen [Dubuisson 1993, Mathon 2003] beobachtet. Darüber hinaus wird in der Literatur von der Entstehung weiterer Ausscheidungen berichtet. Das sind abhängig von der konkreten chemischen Zusammensetzung zum Beispiel Karbide oder intermetallische Phasen [Maziasz 1989, Dubuisson 1993, Mathon 2003].

2.2.2 ODS-Legierungen

Die Einsatztemperatur von Cr-Stählen ist wegen des thermischen Kriechens auf den Bereich bis maximal 550 °C [Lindau 2005] begrenzt. Um die maximale Einsatztemperatur auf etwa 650 °C [Lindau 2005] zu erhöhen, werden dispersionsverfestigte Cr-Stähle, sogenannte ODS-Stähle (oxide dispersion strengthened), entwickelt.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe solcher ODS-Stähle, darunter verschiedene Varianten von ODS-Eurofer [Lindau 2002, Schäublin 2006, Lucon 2007, de Castro 2007], und ODS-Modelllegierungen [Alinger 2004, Klueh 2005, de Castro 2009] hergestellt. Die Herstellung auf schmelzmetallurgischem Wege stößt auf schwerwiegende Hindernisse [Verhies 2009]. Deshalb wurde bisher die pulvermetallurgische Route bevorzugt. Dabei erfolgt die Herstellung durch mechanisches Legieren mittels Hochenergiemahlen und anschließende Konsolidierung mittels heißisostatischem Pressen (HIP) [Lindau 2002, de Castro 2007, de Castro 2009] oder Strangpressen [Ukai 1993, Klueh 2005]. Umfangreiche Aktivitäten befassen sich mit der Charakterisierung der ODS-Legierungen hinsichtlich des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften im unbestrahlten Zustand [Lindau 2002, Coppola 2004a] und nach Bestrahlung [Schäublin 2006, Pouchon 2006, Lucon 2007]. Von besonderem Interesse hinsichtlich des angestrebten Einsatzes der ODS-Legierungen in Spalt- und Fusionsreaktoren sind die Stabilität der Oxidpartikel unter Bestrahlung sowie der Einfluss der Oxidpartikel und des durch den Herstellungsprozess bedingten feinen Gefüges auf das Bestrahlungsverhalten [Schäublin 2006]. Tendenziell wird eine Verbesserung des Bestrahlungsverhaltens durch eine höhere

Dichte an Senken für bestrahlungsinduzierte Defekte erwartet. Phasengrenzen der Oxidpartikel und Korngrenzen sind Beispiele für solche Senken.

2.3 Neutronen- und Ionenbestrahlung

Die makroskopischen Bestrahlungseffekte in Metallen sind Folge der Wechselwirkung der einfallenden energiereichen Teilchen, z. B. Neutronen oder Ionen, mit den Gitteratomen [Schilling 1994]. Die grundlegenden Wechselwirkungsmechanismen sind elastische Stoßprozesse und Kernreaktionen.

Beim elastischen Stoßprozess überträgt das einfallende Teilchen einen Teil seiner Energie an ein Gitteratom. Die übertragene Energie wird als Rückstoßenergie bezeichnet. Überschreitet sie eine bestimmte Grenzenergie E_D , die für Metalle einige 10 eV [ASTM E 521] beträgt, wird das Gitteratom aus seiner Gitterposition herausgeschlagen. Für noch größere Rückstoßenergien kann das erste Gitteratom, das sogenannte Primary-knock-on-Atom (PKA), seinerseits weitere Gitteratome heraus schlagen und eine Kaskade von Stoßprozessen auslösen. Die Rückstoßenergien liegen aufgrund der Gegebenheiten bei der Neutronen- und Ionenbestrahlung in dieser Arbeit im Bereich von keV und MeV. Das Ergebnis ist die Bildung einer Anzahl von Primärdefekten in Form von Punktdefekten, d. h. Leerstellen und Zwischengitteratomen, sowie Clustern dieser Defekte. Diese Situation ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

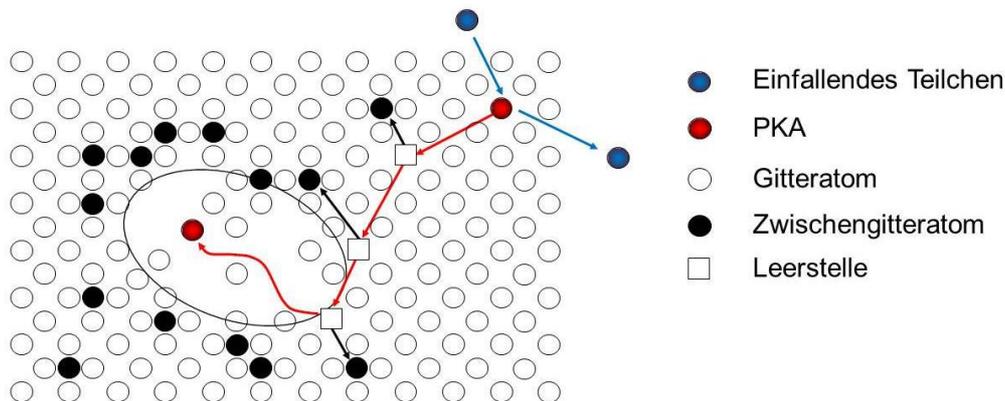


Abbildung 2-2: Stoßkaskade (schematisch) nach Seeger [Seeger 1958]

Die in der Stoßkaskade gebildeten Einzeldefekte können diffundieren und Defektcluster bilden. Zwischengitteratomcluster nehmen bevorzugt eine planare Anordnung als sogenannte Versetzungsringe an [Soneda 1998]. Bei Leerstellenclustern ist die Anordnung als dreidimensionale kugelförmige Hohlräume energetisch bevorzugt [Soneda 1998, Gilbert 2008]. Leerstellen und Zwischengitteratome können sich auch gegenseitig durch Rekombination aufheben. Vor allem bei hohen Temperaturen erfolgt durch Rekombination ein teilweises Ausheilen der Bestrahlungsdefekte bei gleichzeitiger Neubildung von Defekten durch die fortgesetzte Bestrahlung [Dolan 1982].

Die Bildung von Primärdefekten stellt den ersten Schritt zur bestrahlungsinduzierten Änderung der Eigenschaften von Metallen dar [Schilling 1994]. Da Neutronen- und Ionenbestrahlung in dieser Hinsicht prinzipiell gleichartige Schädigungsprozesse auslösen, kann die neutroneninduzierte Schädigung von Stählen mittels Ionenbestrahlung simuliert werden. In der vorliegenden Arbeit werden für die Bestrahlung

Eigenionen, für den Werkstoff Stahl also Fe-Ionen, verwendet, da hier nur die durch die Ionen hervorgerufene Schädigung, nicht aber eine chemische Modifikation des Werkstoffs von Interesse ist.

Die Nutzung der Ionenbestrahlung zur Simulation der Effekte, die die Neutronenbestrahlung in Werkstoffen hervorruft, erfährt zunehmendes Interesse [Was 2007]. Sie ermöglicht infolge der höheren Schädigungsraten kurze Bestrahlungszeiten. Typische Bestrahlungsexperimente in Spaltreaktoren dauern in der Regel einige Jahre. Vergleichbare Schädigungen lassen sich mittels Ionenbestrahlung innerhalb weniger Stunden oder Tage erreichen. Weitere Vorteile der Ionenbestrahlung sind die größere Flexibilität bei der Auswahl der Bestrahlungsparameter (Bestrahlungstemperatur, Schädigung, Schädigungsrate, Ionenenergie) und der einfache Umgang mit den bestrahlten Proben, da es nicht zu einer Aktivierung des Probenmaterials kommt. Daher ist Ionenbestrahlung ein attraktives Hilfsmittel für die Erforschung grundlegender Bestrahlungsmechanismen und für die Auswahl und Entwicklung neuer Konstruktionswerkstoffe für zukünftige Spalt- und Fusionsreaktoren. In dieser Hinsicht ist die Frage der Übertragbarkeit der unter Ionenbestrahlung beobachteten Effekte auf die Neutronenbestrahlung von wesentlicher Bedeutung.

Zur Gegenüberstellung der Effekte von Neutronen- und Ionenbestrahlung bedarf es zunächst eines einheitlichen Schädigungsmaßes. Dazu dient der sogenannte dpa-Wert (displacements per atom), er gibt die Anzahl der verschobenen Atome bezogen auf die Gesamtatomzahl im bestrahlten Volumen an und kann aus der im Experiment gemessenen Neutronenfluenz bzw. im Falle der Ionenbestrahlung aus dem Integral des Stromes pro Fläche über die Zeit ermittelt werden.

Allgemein hängen die bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala unter Ionenbestrahlung nicht nur vom dpa-Wert, sondern auch von der Schädigungsrate sowie der Art und Energie der Ionen ab. Die Schädigungsrate (dpa/s) ist bei der Ionenbestrahlung um ein bis vier Größenordnungen [ASTM E 521] größer als bei Neutronenbestrahlung. Sie kann die Entwicklung der bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala beeinflussen und zu einer Verschiebung des Temperaturregimes führen, bei dem bestimmte Bestrahlungsphänomene auftreten [ASTM E 521]. Dies wird z. B. für das Schwellen beobachtet [Was 2007]. Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst vereinfachend angenommen, dass die Effekte von Ionen- und Neutronenbestrahlung vergleichbar sind, wenn der Vergleich auf gleichen dpa-Werten basiert. Sekundäre Effekte, wie der Einfluss der Schädigungsrate, werden diskutiert.

Ein weiterer Unterschied ist die Reichweite der Neutronen bzw. Ionen im Probenmaterial. Neutronen besitzen im Material eine große Reichweite und erzeugen eine näherungsweise konstante Schädigung über Eindringtiefen im Bereich vieler Millimeter. Dagegen liegt die Eindringtiefe von Ionen für im Labormaßstab erreichbare Ionenenergien im Bereich bis zu 100 μm [Was 2007], unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit liegt sie bei einigen Mikrometern. Sie ist abhängig von der Energie und Art der Ionen. Die Schädigung ist eine Funktion der Eindringtiefe. Die Eindringtiefe der Ionen und das Schädigungsprofil können mittels numerischer Verfahren, z. B. des Monte-Carlo-Codes SRIM/TRIM, berechnet werden. In Abbildung 2-3 ist ein typisches Schädigungsprofil am Beispiel der einstufigen Bestrahlung eines Fe-Targets mit Fe-Ionen einer Energie von 5 MeV dargestellt. Die Schädigung nimmt zunächst mit der Tiefe zu, erreicht ein Maximum und fällt dann schnell ab.

Als Konsequenz der geringen Eindringtiefe der Ionen muss bei ionenbestrahltem Material in der Regel auf andere oder modifizierte Verfahren zur Charakterisierung der bestrahlungsinduzierten Gefügeveränderungen auf der nm-Skala (siehe Abschnitt 2.5) sowie der mechanischen Eigenschaften zurückgegriffen werden. Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften sind Verfahren erforderlich, die eine Charakterisierung auf der nm- und μm -Skala ermöglichen. Beispielsweise werden statt der bei neutronenbestrahltem Material üblichen Vickershärtemessung Nanohärtemessungen eingesetzt (siehe Abschnitt 2.4). Die Anwendung anderer Charakterisierungsverfahren stellt einen weiteren Teilaspekt bei der Frage nach der Übertragbarkeit der Ergebnisse von Bestrahlungsexperimenten mit Ionen dar.

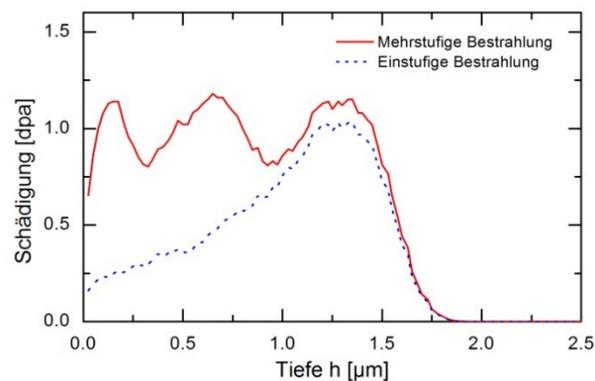


Abbildung 2-3: Schädigungsprofil für ein Fe-Target bei einstufiger Bestrahlung mit Fe-Ionen einer Energie von 5 MeV und bei dreistufiger Bestrahlung mit Fe-Ionen mit Energien von 0,5 MeV, 2 MeV und 5 MeV

Die Tiefenabhängigkeit der Schädigung ist in der Regel im Hinblick auf die experimentelle Durchführung (z. B. Präparation von TEM-Folien aus einem bestimmten Tiefenbereich) nachteilig und erschwert die Interpretation der Versuchsergebnisse (z. B. Härtemessung an inhomogenen Schichten, Abschnitt 2.4). Eine Alternative ist die Erzeugung eines näherungsweise kastenförmigen Schädigungsprofils. In der Literatur werden zu diesem Zweck verschiedene Methoden verwendet, z. B. die mehrstufige, sequentielle Bestrahlung mit unterschiedlichen Strahleinfalls-winkeln [Pouchon 2006] oder Ionenenergien [Pouchon 2006]. Eine quasi-simultane Bestrahlung mit Ionen verschiedener Energien kann mittels eines variablen rotierenden Strahlabschwächers (engl.: degrader) [Katoh 1999, Ando 2000] erfolgen. Abbildung 2-3 zeigt beispielhaft das resultierende Schädigungsprofil für eine dreistufige Bestrahlung eines Fe-Targets mit Fe-Ionen mit Energien von 0,5 MeV, 2 MeV und 5 MeV im Vergleich zu einer einstufigen Bestrahlung mit 5MeV-Eisenionen.

Unter Neutronenbestrahlung führen Kernreaktionen zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung. Sie haben aber in der Regel keinen signifikanten Bestrahlungseffekt. Eine Ausnahme kann die Bildung von Wasserstoff und Helium über (n,p)- und (n, α)-Reaktionen sein. Diese Elemente beeinflussen die Entwicklung der bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala, z. B. indem sie Leerstellencluster stabilisieren [Was 2007].

Der Effekt von Helium und Wasserstoff auf das Bestrahlungsverhalten ist in der Regel nur unter fusionstypischen Bestrahlungsbedingungen relevant, da (n,p)- und (n, α)-Reaktionen im Allgemeinen erst ab einer bestimmten Neutronenenergie auftreten und die Wirkungsquerschnitte ab Neutronenenergien von einigen MeV deutlich

zunehmen [Dolan 1982]. Eine Ausnahme sind Werkstoffe mit hohem Nickelgehalt, hier können (n, α)-Reaktionen auch mit thermischen Neutronen in relevanten Häufigkeiten auftreten (Ni-58(n, γ)Ni-59(n, α)Fe-56). Die Heliumproduktion beträgt bei fusionstypischen Bestrahlungsbedingungen für Stähle etwa 10 bis 15 appm/dpa [Baluc 2006].

Der Effekt von Helium auf die bestrahlungsinduzierte Festigkeitszunahme und die Versprödung ist Gegenstand aktueller Forschung [Trinkaas 2003, Schäublin 2007]. Zwar ist die Tatsache, dass Helium die bestrahlungsinduzierte Festigkeitszunahme [Lee 1999, Ogiwara 2006] und Versprödung [Klueh 2002, Gaganidze 2008] verstärkt, gut belegt, die zugrundeliegenden Mechanismen sind jedoch noch nicht vollständig verstanden [Trinkaas 2003, Schäublin 2007].

Der Effekt von Helium wurde in der Literatur mit verschiedenen experimentellen Ansätzen untersucht, u. a. mittels Neutronenbestrahlung von Ni-dotierten oder B-dotierten (B-10(n, α)Li-7) Materialien [Gaganidze 2008] und durch direkte Bestrahlung mit He-Ionen [Lee 1999, Yu 2004, Ogiwara 2006, Jiao 2007]. Im Fall der Ionenbestrahlung kann Helium vor der Bestrahlung mit Fe-Ionen (Vorimplantation) oder simultan implantiert werden (Dual-beam-Bestrahlung), wobei der letztere Fall die Bedingungen bei Neutronenbestrahlung besser widerspiegelt [Mazey 1990]. In der vorliegenden Arbeit werden beide Varianten in Verbindung mit Single-beam-Bestrahlungen (nur Fe-Ionen oder nur He-Ionen) genutzt, um unterschiedliche Bestrahlungseffekte zu trennen.

2.4 Nanohärte

Der Schwerpunkt der Arbeit ist die Charakterisierung ionenbestrahlter Schichten unter Anwendung der registrierenden Härteprüfung. Nanohärtemessungen eignen sich besonders zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften dünner Oberflächenschichten [Chudoba 1996, Fischer-Cripps 2004] und wurden bereits zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften ionenbestrahlter Schichten eingesetzt [Chudoba 1996, Lee 1999, Katoh 1999, Ando 2002, Katoh 2003, Ogiwara 2006, Ogiwara 2007, Jin 2008a, Jin 2008b].

Die mechanische Eigenschaft Härte ist definiert als der Widerstand, den ein Werkstoff dem Eindringen eines Prüfkörpers entgegensetzt [Martens 1898]. Die Bestimmung der Härte beruht in den meisten Fällen auf dem Eindrücken eines Prüfkörpers mit definierter Prüfkraft in die ebene Oberfläche der Probe und der Messung der Größe des bleibenden Eindrucks (Abbildung 2-4). Die Härte ist dann der Quotient aus der Prüfkraft F und der Eindruckfläche A . Als Prüfkörper dienen in der Regel Indenter aus Diamant oder Hartmetall mit verschiedenen Geometrien, z. B. pyramidenförmige Indenter mit vierseitiger (Vickers) oder dreiseitiger (Berkovich) Grundfläche.

Je nach Prüfkraft und Eindringtiefe h unterscheidet man Makro- ($F > 2$ N), Mikro- ($F < 2$ N, $h > 0,2$ μm) und Nanohärte ($h \leq 0,2$ μm) [DIN EN ISO 14577]. Die Makrohärte dient zur Charakterisierung von Bulk-Material. Wegen ihrer Eignung für die Charakterisierung dünner Schichten, wie sie bei der Ionenbestrahlung auftreten, ist die Nanohärte für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse. Die Messung der Mikro- oder Nanohärte dient der Erfassung des Übergangs zum Makrobereich.

Bei der Eindruckfläche handelt es sich je nach Härte­definition um die Mantelfläche des Eindrucks oder die projizierte Eindruckfläche. Ihre Größe wird direkt durch optische Vermessung des bleibenden Eindrucks oder indirekt aus der Eindringtiefe bestimmt. Letzteres ist insbesondere im Bereich der Nanohärte von Bedeutung und erfolgt nach dem Prinzip der registrierenden Härteprüfung. Dabei werden die Prüfkraft F und die Eindringtiefe h kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Die resultierende Kraft-Eindringtiefe-Kurve (Abbildung 2-5) beinhaltet Informationen zum elastischen und plastischen Verhalten der Probe. Sie kann mit Hilfe der von Doerner und Nix [Doerner 1986] entwickelten und durch Oliver und Pharr [Oliver 1992, Oliver 2004] für pyramidenförmige Indenter verbesserten Methode ausgewertet werden. Diese Methode wird heute allgemein für die Auswertung von Nanohärtemessungen verwendet und routinemäßig für Schichten mit Schichtdicken in der Größenordnung von $1\ \mu\text{m}$ eingesetzt [Oliver 2004].

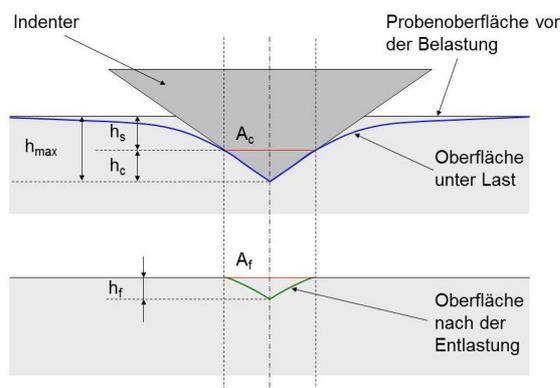


Abbildung 2-4: Prinzip der registrierenden Härteprüfung (schematisch)

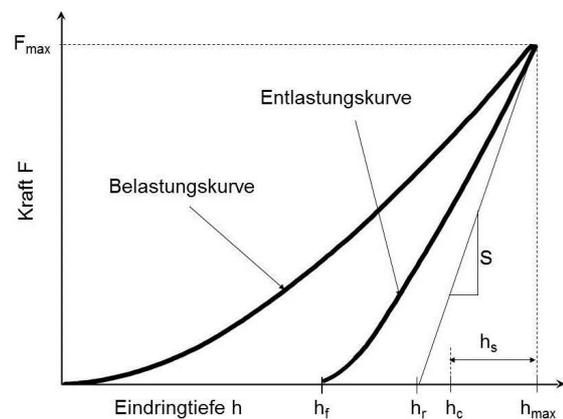


Abbildung 2-5: Bestimmung der Kontakttiefe h_c aus der Kraft-Eindringtiefe-Kurve (schematisch)

Die mit der Oliver-Pharr-Methode aus der Kraft-Eindringtiefe-Kurve bestimmte Härte wird als Eindringhärte H_{IT} bezeichnet und ist als das Verhältnis von maximaler Prüfkraft F_{max} und zugehöriger projizierter Kontaktfläche des Eindringkörpers unter Last A_c (2-4) definiert. Die Kontaktfläche ergibt sich aus der bekannten Flächenfunktion des Indenters und der aus der Kraft-Eindringtiefe-Kurve ermittelten Kontakttiefe h_c .

$$H_{IT} = \frac{F_{\text{max}}}{A_c(h_c)} \quad (2-4)$$

Die Bestimmung der Kontakttiefe ist in Abbildung 2-5 dargestellt. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 2-5 aus der maximalen Eindringtiefe h_{max} und der elastischen Verformung der Oberfläche oberhalb der Kontaktfläche h_s . Die zur Bestimmung von h_s benötigte Kontaktsteifigkeit S ergibt sich aus dem Anstieg der Entlastungskurve im Kraftmaximum.

$$h_c = h_{\text{max}} - h_s = h_{\text{max}} - \varepsilon \cdot \frac{F_{\text{max}}}{S} \quad (2-5)$$

- ε ...Korrekturfaktor, abhängig von der Indentergeometrie
Berkovich-Indenter: $\varepsilon = 0,75$ [DIN EN ISO 14577]
- S ...Kontaktsteifigkeit bei maximaler Prüfkraft

Die Bestimmung der Eindringhärte als Funktion der Prüfkraft kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die direkteste Methode beruht auf der Messung der Härte bei verschiedenen Lasten. Darüber hinaus lässt sich die Lastabhängigkeit auch aus der Kraft-Eindringtiefe-Kurve ableiten [Chudoba 1996, Katoh 2003]. Dazu muss die Kontaktsteifigkeit als Funktion der Prüfkraft bekannt sein. Diese kann durch einen geeigneten Fit auf Basis einer Anzahl von Messungen bei verschiedenen Lasten [Chudoba 1996] oder aus dem Anstieg der gefitteten Entlastungskurve bestimmt werden [Katoh 1999, Katoh 2003]. Eine kontinuierliche Messung der Kontaktsteifigkeit und damit auch der Härte während des Eindringvorgangs ermöglicht das „Continuous-Stiffness-Measurement“-Verfahren (CSM) [Li 2002], dabei wird die Prüfkraft mit einer oszillierenden Kraftkomponente überlagert, deren Amplitude mehrere Größenordnungen kleiner ist als die nominelle Prüfkraft.

Aufgrund der Definition der Eindringhärte kann diese von Härtewerten abweichen, die aus der gemessenen Fläche des verbleibenden Eindrucks bestimmt werden. Es existieren Formeln für die Umwertung (z. B. Eindringhärte in Vickershärte HV , Gleichung 2-6 nach [DIN EN ISO 14577]), die die unterschiedlichen Härte Definitionen berücksichtigen und auf der Annahme eines idealen Indenters beruhen. In der Tat wurde für verschiedene Werkstoffe eine Korrelation zwischen H_{IT} (in GPa) und dem dimensionslosen Vickershärte wert HV nachgewiesen [Chudoba 2005, Heermant 1996].

$$HV = 92.4H_{IT} \quad (2-6)$$

Da die Härtemessung ein einfaches, effektives Verfahren ist, für das eine vergleichsweise geringe Materialmenge benötigt wird, ist ihr Einsatz zur Abschätzung der Streckgrenze insbesondere bei bestrahlten Materialien attraktiv. In der Regel wird für Stähle eine gute Korrelation zwischen der Streckgrenze σ_y bzw. 0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ und der Vickershärte beobachtet [Cahoon 1971, Heermant 1996, Jung 1996]. Gemäß [Tabor 1951] gibt es für ideal-plastische Materialien einen direkten Zusammenhang zwischen σ_y (in MPa) und dem mittlerem Druck (unter dem Indenter) p_m bzw. HV (in MPa) (Gleichung 2-7).

$$HV = 0.93p_m \approx 3\sigma_y \text{ (pyramidenförmige Indenter, Halbwinkel } 60^\circ - 90^\circ) \quad (2-7)$$

Bei nicht ideal-plastischen Materialien ist abhängig vom Verfestigungskoeffizienten ein abweichender Faktor (> 3) zu erwarten [Cahoon 1971, Heermant 1996]. Eine Korrekturfunktion zur Berücksichtigung des Verfestigungskoeffizienten wurde von Cahoon et al. [Cahoon 1971] vorgeschlagen.

Die Lastunabhängigkeit der Härte im Makrobereich folgt aus dem Kick'schen Ähnlichkeitsgesetz. Dieses besagt, dass die Volumina des verdrängten Materials proportional zu der für diese Deformation aufgewendeten Arbeit sind, sofern die Volumina und Spannungsfelder ähnlich sind [Kick 1885]. Dies ist bei großen Eindringtiefen für pyramidenförmige Indenter (z. B. Vickers-, Berkovich-Indenter) näherungsweise erfüllt. Im Bereich kleiner Prüfkraft e bzw. Eindringtiefen ($< 6 \mu\text{m}$) wird dagegen in der Regel eine Lastabhängigkeit der Härte [Bull 2003], auch bekannt als Eindruckgrö ßeneffekt (indentation size effect, ISE), beobachtet. Abbildung 2-6 verdeutlicht den ISE am Beispiel von Nanohärtemessungen an Fe-9at%Cr. Zusätzlich ist die nach Gleichung 2-6 in einen Eindringhärte wert umgewertete Vickershärte $HV10$ dargestellt. Es wird deutlich, dass die Härte im Bereich kleiner

Prüfkraften eine starke Lastabhängigkeit aufweist und sich mit steigender Prüfkraft asymptotisch einem konstanten Wert annähert.

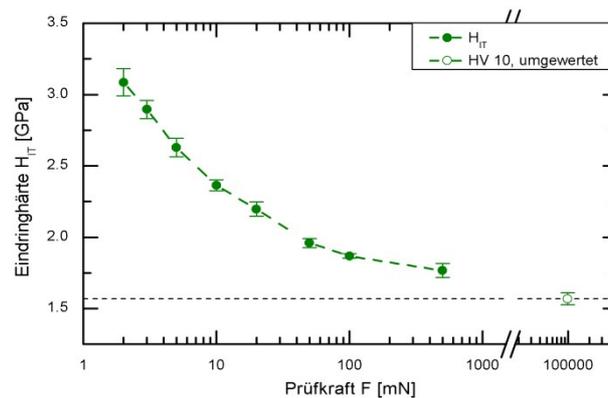


Abbildung 2-6: Eindruckgrößenefekt am Beispiel von Fe-9at%Cr

In der Literatur [Nix 1998, Chudoba 2001, Bull 2003, Qu 2004] werden eine Reihe verschiedener Ursachen für den ISE diskutiert (Tabelle 2-1). Sie können grundsätzlich in zwei Gruppen eingeteilt werden. Dies sind zunächst versuchsbedingte Effekte, d. h. Abweichungen von den idealen Versuchsbedingungen, deren Auswirkungen durch geeignete Versuchsführung oder Korrekturen vermieden bzw. reduziert werden können. Außerdem kann eine Lastabhängigkeit der Härte daraus resultieren, dass die Eindruckabmessung in der Größenordnung charakteristischer Gefügeabmessungen des Werkstoffs (z. B. Korngröße) variiert. Auch nach vollständiger Eliminierung versuchsbedingter Effekte und für vollkommen homogenes Material wird ein ISE beobachtet. Dieser lässt sich damit erklären, dass neben den statistisch gespeicherten Versetzungen sogenannte geometrisch notwendige Versetzungen [Ashby 1970] erforderlich sind, um das durch den Härteeindruck erzwungene Oberflächenrelief zu realisieren. Die Dichte der geometrisch notwendigen Versetzungen ist für pyramidenförmige Indenter proportional zu $1/h$ [Nix 1998, Qu 2004], d. h., mit kleiner werdendem Eindruck nimmt die Versetzungsdichte zu und setzt der weiteren plastischen Verformung ähnlich wie bei der Kaltverfestigung einen höheren Widerstand entgegen. In anderen Worten, die Härte nimmt zu.

Tabelle 2-1: Beispiele für Ursachen des Eindruckgrößeneffektes [Nix 1998, Chudoba 2001, Bull 2003, Qu 2004]

Versuchsbedingte Effekte	<ul style="list-style-type: none"> - Kaltverfestigung an der Oberfläche durch mechanische Bearbeitung (Schleifen, Polieren) - Oxidschichten - Abweichungen von der idealen Indentergeometrie (Spitzenverrundung) - Kriechvorgänge während des Eindringvorgangs - Absenken oder Aufwerfen der Oberfläche in der Umgebung des Härteeindrucks - Reibung zwischen Indenter- und Probenoberfläche
Werkstoffinhärente Effekte	<ul style="list-style-type: none"> - Verhältnis der Eindruckgröße zu den charakteristischen Abmessungen des Gefüges - Erzeugung geometrisch notwendiger Versetzungen

Bei moderaten dpa-Werten wird kein Einfluss der bestrahlungsinduzierten Defekte auf die den ISE verursachenden Wechselwirkungen der Versetzungen erwartet [Swadener 2002a]. Wird lineare Superposition der einzelnen Härtebeiträge angenommen, so ist der gemessene Härtewert die Summe aus Grundhärte H_0 , Härtebeitrag des ISE ΔH_{ISE} und bestrahlungsinduzierter Härteänderung ΔH_B , (Gleichung 2-8). Somit kann der ISE mit Hilfe einer Referenzmessung am unbestrahlten Material (Gleichung 2-9) gemäß Gleichung 2-10 eliminiert werden.

$$H_B(h) = H_0 + \Delta H_B(h) + \Delta H_{ISE}(h) \quad (2-8)$$

$$H_U(h) = H_0 + \Delta H_{ISE}(h) \quad (2-9)$$

$$\Delta H_B = H_B(h) - H_U(h) \quad (2-10)$$

Bisher wurde zunächst von einem homogenen Bulk-Material ausgegangen. Diese Situation liegt im Falle von ionenbestrahltem Material infolge der begrenzten Eindringtiefe der Ionen nicht vor. Im Folgenden wird ein System bestehend aus einer homogenen Schicht der Dicke t auf einem homogenen Substrat betrachtet. Ziel ist die Bestimmung der Härte der Schicht. Die Aufgabe besteht darin, einen Einfluss des Substrats auf den Messwert auszuschließen.

Der Substrateinfluss ist sowohl in Bezug auf die Härte als auch die elastischen Eigenschaften interessant. Die Bestimmung der elastischen Eigenschaften von Schicht und Substrat ist zwar nicht Gegenstand der Arbeit, die elastischen Eigenschaften spielen jedoch insofern eine Rolle, als sie über die Kontaktsteifigkeit in die Bestimmung der Kontakttiefe und damit der Eindringhärte eingehen (Gleichung 2-5). Selbst bei sehr kleinen Eindringtiefen bzw. Prüfkräften tritt immer auch eine elastische Verformung des Substrats auf, so dass die Kontaktsteifigkeit durch den Elastizitätsmodul des Substrats beeinflusst wird. Da eine Bestrahlung bei Eisenbasislegierungen zu keiner nennenswerten Änderung des Elastizitätsmoduls führt [Bergner 1988, Recknagel 2008], kann im Rahmen dieser Arbeit das System aus Schicht und Substrat hinsichtlich der elastischen Eigenschaften als homogen betrachtet werden.

Unter dem Indenter entsteht eine plastisch deformierte Zone, deren Reichweite in das Material wesentlich größer ist als die Eindringtiefe des Indenters (Abbildung 2-7). Reicht die plastische Zone in das Substrat hinein, so wird eine Verbundhärte gemessen. Diese ist von den Eigenschaften von Schicht und Substrat sowie vom Verhältnis h/t abhängig. Mit zunehmender Eindringtiefe nähert sich die Verbundhärte der Härte des Substrats an. Mit abnehmender Eindringtiefe wird die Härte zunehmend von der Schicht bestimmt. Da mit abnehmender Eindringtiefe gleichzeitig die Messunsicherheiten zunehmen, ist hinsichtlich der Wahl der optimalen Eindringtiefe ein Kompromiss erforderlich. Hierzu eignet sich diejenige Eindringtiefe, für die die Tiefe der plastischen Zone gerade mit der Schichtdicke übereinstimmt.

Eine einfache Abschätzung der optimalen Eindringtiefe bietet die Bückle-Regel (auch 10%-Regel) [Bückle 1965]. Diese Regel besagt, dass bei einer Eindringtiefe kleiner als 10 % der Schichtdicke näherungsweise die Schichthärte gemessen wird. Untersuchungen mit Finite-Elemente-Modellen haben gezeigt, dass diese Regel in den meisten Fällen eine gute Näherung darstellt, im Fall einer weichen Schicht auf hartem Substrat aber mitunter zu konservativ sein kann [Sun 1995]. Darüber hinaus

wurde beobachtet, dass der Substrateffekt mit steigendem Streckgrenzenverhältnis von Schicht zu Substrat und steigendem Spitzenradius des Indenters zunimmt [Sun 1995]. Es existieren empirische Funktionen zur Berücksichtigung dieser Einflussgrößen, z. B. [Sun 1995].

In der Literatur werden verschiedene Modelle zur Berechnung der Verbundhärte bzw. zur Bestimmung der Schichthärte aus der Verbundhärte beschrieben und diskutiert, z. B. [Chudoba 1996, Fischer-Cripps 2004]. Sie beruhen vorwiegend auf einer Wichtung von Schicht- und Substrathärte und erfordern oft Kenntnisse über die Geometrie der plastischen Zone. Diese Modelle sind nur eingeschränkt praktisch nutzbar, da sie in der Regel nicht in der Lage sind, die Verbundhärte über größere Tiefenbereiche zu beschreiben [Chudoba 1996] und die Kenntnis von Parametern (z. B. die Abmessungen der plastischen Zone) erfordern, die nicht direkt messbar sind.

Der oben diskutierte Eindruckgrößeneffekt und der Substrateffekt überlagern sich unter den Versuchsbedingungen der vorliegenden Arbeit. Die Einbeziehung von Referenzmessungen am unbestrahlten Material gemäß Gleichungen 2-8 bis 2-10 ist grundsätzlich geeignet, beide Effekte zu trennen.

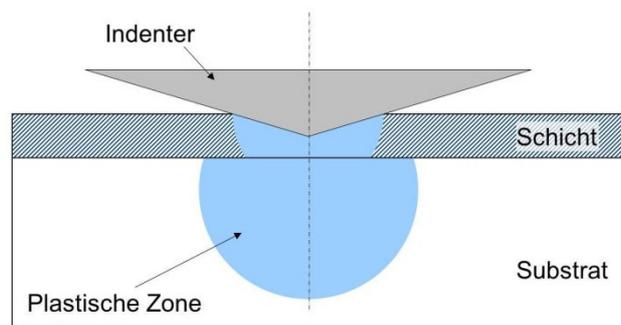


Abbildung 2-7: Plastische Zone für eine harte Schicht auf einem weichen Substrat (schematisch) nach Finite-Elemente-Rechnungen von Laursen und Simo [Laursen 1992]

Bei einstufig ionenbestrahlten Oberflächenschichten ist die bestrahlte Schicht aufgrund des tiefenabhängigen Schädigungsprofils (Abschnitt 2.3) inhomogen und besitzt keine definierte Schichtgrenze. In diesem Fall beschränkt sich die Auswertung auf einen qualitativen Vergleich der Lastabhängigkeit der Härtedifferenz zwischen dem ionenbestrahlten Material und dem unbestrahlten Referenzmaterial für Schichten näherungsweise gleicher Dicke. Eine Alternative ist die Erzeugung näherungsweise kastenförmiger Schädigungsprofile durch Mehrfachbestrahlung (siehe dazu Abschnitt 2.3). Unter der Annahme, dass der dpa-Wert der dominante Bestrahlungsparameter ist und der zeitliche Ablauf der Bestrahlung eine untergeordnete Rolle spielt, kann die so bestrahlte Schicht als näherungsweise homogen angesehen werden. Somit ist eine quantitative Auswertung, wie sie oben für dünne homogene Schichten beschrieben wurde, möglich. Ein Beispiel für die Lastabhängigkeit der Eindringhärte bzw. der bestrahlungsinduzierten Härteänderung im Fall einer durch mehrstufige Ionenbestrahlung erzeugten homogenen Schicht ist in Abbildung 2-8 und Abbildung 2-9 dargestellt. Deutlich werden der mit zunehmender Prüfkraft zunehmende Substrateffekt und die bestrahlungsbedingte Zunahme der Härte im Bereich kleiner Prüfkraften.

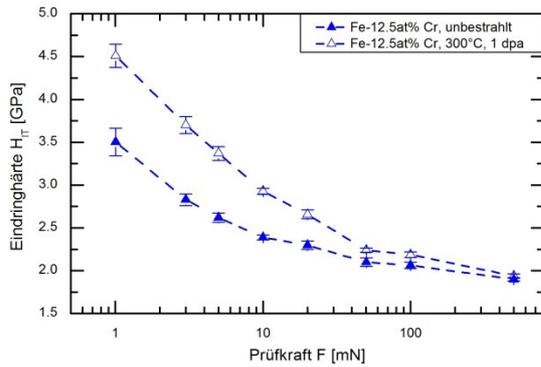


Abbildung 2-8: Lastabhängigkeit der Eindringhärte von Fe-12.5at%Cr im unbestrahlten Zustand und nach Ionenbestrahlung (Fe-Ionen, 300 °C, 1 dpa)

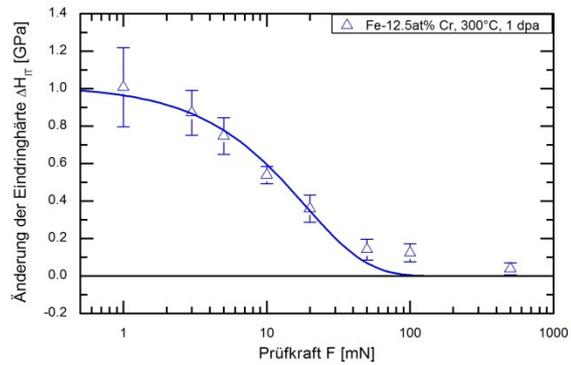


Abbildung 2-9: Änderung der Eindringhärte von Fe-12.5at%Cr infolge Ionenbestrahlung (Fe-Ionen, 300 °C, 1 dpa)

2.5 Charakterisierungsmethoden auf der nm-Skala

2.5.1 Übersicht

Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, führt die Bestrahlung mit energiereichen Teilchen zu einer erhöhten Leerstellen- und Zwischengitteratom-Konzentration sowie zur Bildung von Defektclustern (z. B. Versetzungsringe, Leerstellencluster) oder Ausscheidungen, deren Größen im nm-Bereich liegen. Eine Zielstellung der vorliegenden Arbeit ist es, einen Zusammenhang zwischen diesen Gefügeveränderungen und den beobachteten Änderungen der mechanischen Eigenschaften (Nanohärte) herzustellen. Dies erfordert Kenntnisse über die Art, Größenverteilung und Anzahldichte der bestrahlungsinduzierten Defekte.

nm-große Defekte können grundsätzlich mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Neutronenkleinwinkelstreuung (small-angle neutron scattering, SANS), Positronenannihilationsspektroskopie (PAS) und Atomsondentomografie (atom probe tomography, APT) nachgewiesen werden. Aufgrund der Komplexität der bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges und der individuellen Grenzen dieser Charakterisierungsmethoden gelingt es in der Regel nicht, die unterschiedlichen Defektarten mittels einer einzigen Methode vollständig zu beschreiben. Vielmehr liefern diese Verfahren weitgehend komplementäre Informationen.

Die Stärke von TEM besteht in der Möglichkeit zur Untersuchung von Versetzungsringen, die im Beugungscontrast aufgrund ihres elastischen Verzerrungsfeldes abgebildet werden. Geeignete Abbildungsmethoden wie die Weak-beam-Dunkelfeldmethode (Abschnitt 2.5.2) ermöglichen die Auflösung von Versetzungsringen ab einer Größe von 1 bis 2 nm [Jenkins 2001]. Grundsätzlich eignet sich TEM zur Charakterisierung sowohl von neutronenbestrahltem als auch von ionenbestrahltem Material, wobei zur Untersuchung von ionenbestrahltem Material aufgrund der geringen Schichtdicke eine geeignete Methode zur Zielpräparation benötigt wird. Das analysierte Probenvolumen ($\approx 10^{-19} \text{ m}^3$) ist bei TEM klein. Dies erfordert die Analyse mehrerer Proben und Probenpositionen, um ein für den Werkstoff repräsentatives Ergebnis zu erhalten.

Die Untersuchung von Bestrahlungsdefekten mittels SANS nutzt die elastische Streuung von Neutronen an chemischen, strukturellen oder magnetischen Inhomogenitäten (z. B. Leerstellencluster, Ausscheidungen) im Bereich kleiner Streuwinkel. Die Methode ist empfindlich für Inhomogenitäten mit Durchmessern im Bereich von 1 nm bis einige 100 nm [Ulbricht 2006] und erfasst damit den für die Untersuchung von Bestrahlungsdefekten interessanten Bereich. Die Stärke von SANS besteht darin, dass sie für ein makroskopisches Volumen (einige 10 mm³) repräsentative und statistisch abgesicherte Informationen zur Größenverteilung von Leerstellenclustern bzw. Ausscheidungen liefert. Aufgrund der geringen Dicke der bestrahlten Schicht würden SANS-Experimente an ionenbestrahltem Material sehr lange Versuchszeiten erfordern, die praktisch nicht realisierbar sind. Daher beschränkt sich die Anwendung von SANS auf neutronenbestrahltes Material.

Einen deutlichen Vorteil besitzt SANS beim Nachweis und der Charakterisierung von α' -Ausscheidungen in ferritisch/martensitischen Cr-Stählen und Fe-Cr-Modelllegierungen. Diese weisen für TEM nur einen schwachen Kontrast auf [Mathon 2003]. Die Differenz der kohärenten Streulängen für Neutronen von Fe und Cr ist jedoch groß (etwa 6 fm), so dass α' -Ausscheidungen nachgewiesen und ihr Volumenanteil zuverlässig bestimmt werden kann [Mathon 2003]. Versetzungsringe können dagegen mit SANS nicht detektiert werden [Bergner 2008], solange stärker streuende dreidimensionale Defekte vorhanden sind.

PAS ermöglicht den Nachweis von Defekten, die Positronen einfangen und bis zur Annihilation binden können. Das sind vor allem Leerstellen und Leerstellencluster, aber auch Versetzungen, Korngrenzen oder Ausscheidungen. Infolge der Wechselwirkung mit diesen Defekten ändern sich die Annihilationsparameter (Positronenlebensdauer, Doppler-Verschiebung der Energie der emittierten γ -Quanten, Emissionswinkel der γ -Quanten). Aus diesen können Informationen über die Art, Größe und Anzahldichte der Defekte gewonnen werden. PAS ist grundsätzlich sowohl für dünne Schichten (tiefenaufgelöste PAS) und damit für ionenbestrahlte Proben, als auch für massive Proben (PAS mit gamma-induzierten Positronen) geeignet. Der Vorzug dieser Methode ist ihre hohe Empfindlichkeit im sub-nm-Bereich, so dass z. B. Einzelleerstellen nachgewiesen und von Doppel-, Dreifach-Leerstellen usw. unterschieden werden können [Lambrecht 2008]. Damit ist PAS empfindlich für Defekte, die weder mit TEM noch mit SANS nachgewiesen werden können. Allerdings ist die Interpretation der Messungen insbesondere bei Vorliegen unterschiedlicher Defektarten, wie es bei Stählen der Fall ist, sehr kompliziert [Brauer 1995].

APT ist eine hochauflösende Methode zur Charakterisierung auf der nm-Skala. Sie liefert ein dreidimensionales elementspezifisches Abbild der Atomanordnung der Probe. Ihre Stärken sind die Möglichkeit der Charakterisierung ultra-feiner Ausscheidung hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Form, Größe und Anzahldichte, jedoch beschränkt auf ein sehr kleines Probenvolumen ($\approx 10^{-23}$ m³). Im Vergleich zu SANS können mit APT auch kleinere Ausscheidungen nachgewiesen werden. Allerdings ist APT anders als SANS und PAS nicht empfindlich für Leerstellen.

In dieser Arbeit erfolgt die Charakterisierung der bestrahlungsinduzierten Defekte in den Fe-Cr-Modelllegierungen mittels TEM und SANS. Diese Charakterisierungsverfahren sind empfindlich für jene bestrahlungsinduzierten Defekte, die laut Literatur typischerweise in Fe-Cr-Legierungen auftreten, nämlich Versetzungsringe (TEM) und

α' -Ausscheidungen (SANS). Sie liefern Aussagen über die Größe und die Anzahldichte bzw. den Volumenanteil der genannten Defekte. Diese Größen bilden die Grundlage für ein Modell zur Strahlenhärtung, dass die bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala mit den beobachteten Änderungen der mechanischen Eigenschaften verknüpft.

2.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Grundprinzip der TEM ist in Abbildung 2-10 dargestellt. Eine dünne Probe (TEM-Folie) wird mit Elektronen durchstrahlt. Dabei wird ein Teil der Elektronen im Kristallgitter der Probe in diskrete Richtungen gebeugt, ein Teil passiert die Probe ungebeugt. Elektronen, die die Probe im gleichen Winkel verlassen, werden in der Beugungsebene in einem Punkt, dem Beugungsreflex, gebündelt. Es entsteht das Beugungsbild. Das eigentliche TEM-Bild wird in der Bildebene erzeugt. Hier werden jeweils alle Elektronen, die von einer Probenposition ausgehen, in einem Bildpunkt zusammengefasst. Mit Hilfe der Aperturblende, die sich in der Beugungsebene befindet, kann ein bestimmter Beugungsreflex ausgewählt werden, um ein sogenanntes Beugungscontrastbild zu erzeugen. Dann tragen nur Elektronen zum Bild bei, welche die Probe im entsprechenden Winkel verlassen. Handelt es sich dabei um die ungebeugten Elektronen (Beugungsreflex 0), wird ein sogenanntes Hellfeldbild (BF-Bild) erzeugt. Ein Dunkelfeldbild (DF-Bild) entsteht, wenn nur die in einen bestimmten Winkel gebeugten Elektronen (Beugungsreflex g) zum Bild beitragen.

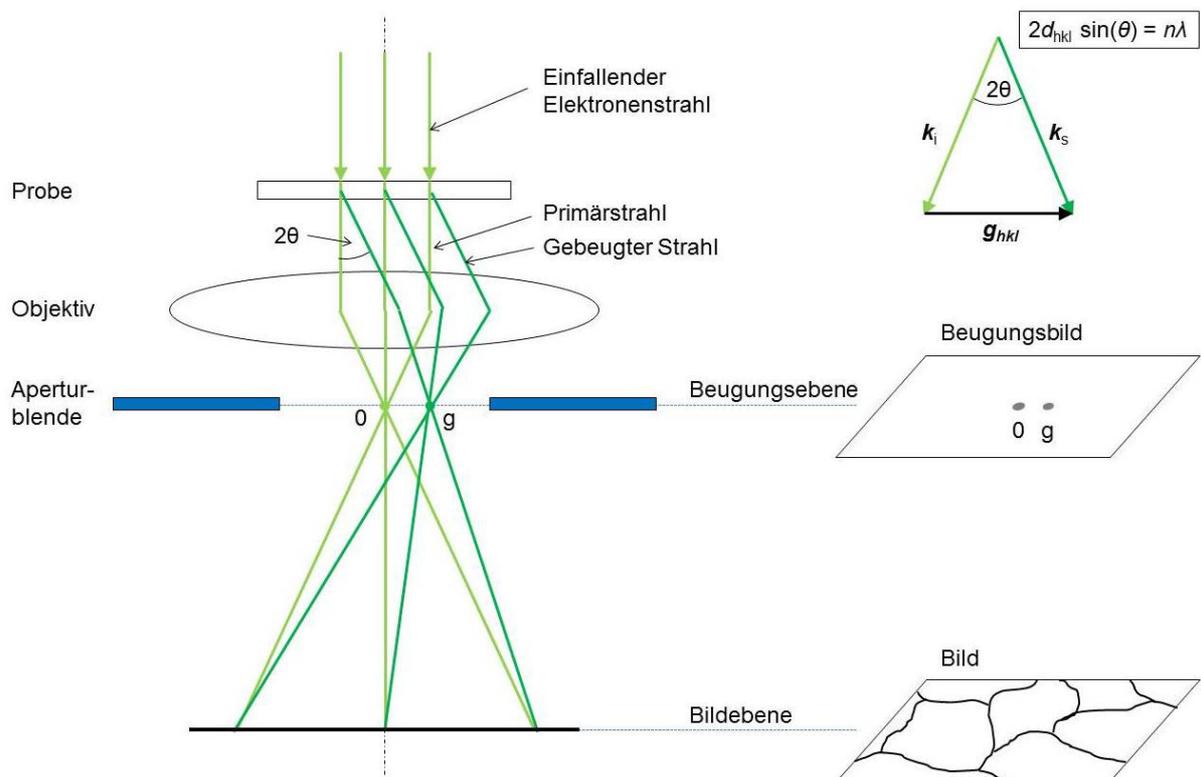


Abbildung 2-10: Vereinfachter Strahlengang im TEM (Zwei-Strahl-Fall)

Der Kontrast in diesen Beugungscontrastbildern entsteht durch Variation der Intensität des ungebeugten Primärstrahls bzw. des gebeugten Strahls in Abhängigkeit von der Probenposition. Die Intensität der beiden Strahlen ist abhängig

von der Struktur und Orientierung des Kristallgitters und der Probendicke an der jeweiligen Probenposition. Ist die Probe gleichmäßig dick, eben und frei von Defekten, so erhält man ein Bild gleichmäßiger Helligkeit. Versetzungsringe besitzen ein elastisches Verzerrungsfeld. Die infolgedessen lokal veränderten Beugungsbedingungen führen zu einer Änderung der Intensität der Strahlen relativ zum perfekten Gitter und somit zu einem Kontrast im Beugungskontrastbild. In einem BF-Bild erscheinen Versetzungsringe dunkel vor hellem Hintergrund. Bei einem DF-Bild kehrt sich der Kontrast um.

Versetzungsringe können mit verschiedenen Abbildungsmethoden untersucht werden. Diese unterscheiden sich in der Anregung der Beugungsreflexe. Bei der konventionellen Dunkelfeldmethode (DF-Methode) wird ein Zwei-Strahl-Fall eingestellt. Im Beugungsbild erscheinen dann zwei deutliche Beugungsreflexe (0 und g). Diese Situation ist in Abbildung 2-10 dargestellt. Das Bild wird mit dem stark angeregten Beugungsreflex g erzeugt. Zur Einstellung dieser Beugungsbedingungen wird die TEM-Folie so orientiert, dass eine Gitterebnenschar des defektfreien Gitters die Bragg-Bedingung erfüllt bzw. nahezu erfüllt. Die Bragg-Bedingung (2-11) gibt an, unter welchen Beugungswinkeln 2θ konstruktive Interferenz zwischen den an zwei Gitterebenen (hkl) mit dem Abstand d_{hkl} gebeugten Elektronenstrahlen der Wellenlänge λ auftritt.

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2-11)$$

n ...Beugungsordnung

Bei der konventionellen DF-Methode reichen bereits kleine Gitterverzerrungen aus, um einen Kontrast im Beugungskontrastbild zu erzeugen. Dies führt dazu, dass sich die Kontraste nahe beieinanderliegender Defekte überlappen können und die Interpretation des TEM-Bildes erschwert wird. Eine verbesserte laterale Auflösung und einen stärkeren Kontrast erreicht man mit der von Cockayne [Cockayne 1981] beschriebenen Weak-beam-Dunkelfeldmethode (WBDF-Methode), die in dieser Arbeit zur Untersuchung der bestrahlungsinduzierten Defekte verwendet wird. Mit ihrer Hilfe können Versetzungsringe ab einer Größe von 1 bis 2 nm [Jenkins 2001] aufgelöst werden. Der sichtbare Kontrast im WBDF-Bild beschränkt sich auf stark verzerrte Bereiche. Da die Verzerrung mit zunehmendem Abstand vom Versetzungsring abnimmt, handelt es sich dabei um Bereiche nahe am Versetzungskern.

Für ein WBDF-Bild wird die TEM-Folie so ausgerichtet, dass die beugenden Gitterebenen in defektfreien Bereichen weit von der Bragg-Bedingung entfernt sind. Dadurch erscheint der zugehörige Beugungsreflex im Beugungsbild schwach angeregt. Praktisch wird dies erreicht, indem man die TEM-Folie so verkippt, dass ein weiterer Beugungsreflex ng stark angeregt wird. Der (schwache) Beugungsreflex g wird weiterhin zur Bilderzeugung verwendet. Damit liegt eine (g, ng)-Beugungsgeometrie vor. In Abbildung 2-11 (rechts) sind das Beugungsbild sowie die Position der Aperturblende schematisch am Beispiel einer ($g, 3g$)-Beugungsgeometrie ($n = 3$) im Vergleich zur konventionellen DF- bzw. BF-Methode dargestellt. In stark verzerrten Gitterbereichen können die Gitterebenen so stark gebogen sein, dass sie die Bragg-Bedingungen erfüllen. Hier nimmt die Intensität des gebeugten Strahls deutlich zu, so dass diese Bereiche im WBDF-Bild relativ zum Hintergrund sehr hell erscheinen.

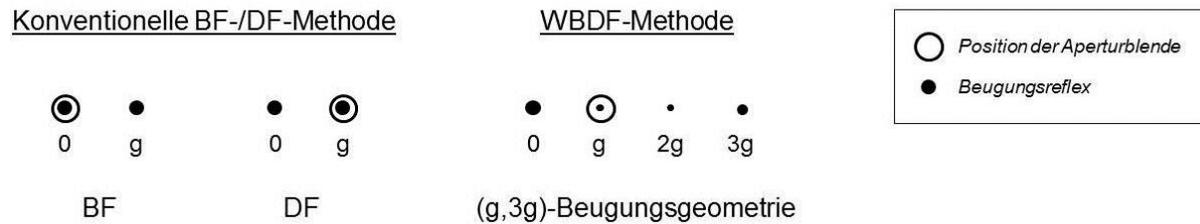


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Beugungsbilder und Positionen der Aperturblende bei verschiedenen Abbildungsmethoden im Beugungskontrast

Der Vektor \mathbf{g} entspricht bei erfüllter Bragg-Bedingung dem Beugungsvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$, wobei \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_s die Vektoren des einfallenden und des gebeugten Strahls bezeichnen. Er steht senkrecht zur beugenden Ebenenschar (hkl). Eine Analyse des Kontrastes von Versetzungsringen für verschiedene \mathbf{g} liefert unter Ausnutzung des Sichtbarkeitskriteriums (2-12) [Jenkins 2001] erstens den sicheren Nachweis, dass es sich tatsächlich um Versetzungsringe handelt - auch dann, wenn die Ringform nicht aufgelöst werden kann - und zweitens Aufschluss über den Typ ihres Burgersvektors \mathbf{b} .

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \neq 0 \tag{2-12}$$

Ist das Sichtbarkeitskriterium nicht erfüllt ($\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$), so ist der Versetzungsring nicht sichtbar. In Tabelle 2-2 sind die Sichtbarkeitsverhältnisse für die zwei in Fe-Cr-Legierungen beobachteten Burgersvektorfamilien (Abschnitt 2.1.2) für ausgewählte \mathbf{g} dargestellt. Es zeigt sich, dass für kein \mathbf{g} alle Versetzungsringe sichtbar sind. Somit erfordert die Bestimmung der tatsächlichen Anzahldichte der Versetzungsringe aus der Anzahldichte der sichtbaren Versetzungsringe die Kenntnis der Beiträge der einzelnen Burgersvektorfamilien.

Tabelle 2-2: Burgersvektoranalyse („0“: Sichtbarkeitskriterium nicht erfüllt/Versetzungsring nicht sichtbar, „-“: Sichtbarkeitskriterium erfüllt/Versetzungsring sichtbar)

$\mathbf{g} \downarrow \mathbf{b} \rightarrow$	[111]	[-111]	[1-11]	[11-1]	[100]	[010]	[001]
[10-1]	0	-	0	-	-	0	-
[1-10]	0	-	-	0	-	-	0
[-200]	-	-	-	-	-	0	0
[020]	-	-	-	-	0	-	0

2.5.3 Neutronenkleinwinkelstreuung

Bei SANS wird die Probe, wie in Abbildung 2-12 dargestellt, in einem monochromatischen und kollimierten Neutronenstrahl positioniert. Die gestreuten Neutronen werden hinter der Probe mit einem ortsauflösenden Flächendetektor registriert. Das Streubild enthält Informationen über die Art, Größenverteilung, Anzahldichte und chemische Zusammensetzung chemischer, struktureller oder magnetischer Inhomogenitäten, wie beispielsweise Leerstellencluster oder Ausscheidungen.

Aus dem Streubild wird der Verlauf der Streuintensität $I(Q)$ bestimmt. Dabei ist Q der Betrag des Streuvektors \mathbf{Q} , der gemäß Gleichung 2-13 definiert ist.

$$Q = |\mathbf{Q}| = |\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i| = 4\pi \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \quad (2-13)$$

- 2θ ...Streuwinkel zwischen einfallenden und gestreuten Neutronen (Abbildung 2-12)
- \mathbf{k}_i ...Vektor der einfallenden Neutronen
- \mathbf{k}_s ...Vektor der gestreuten Neutronen
- λ ...Wellenlänge

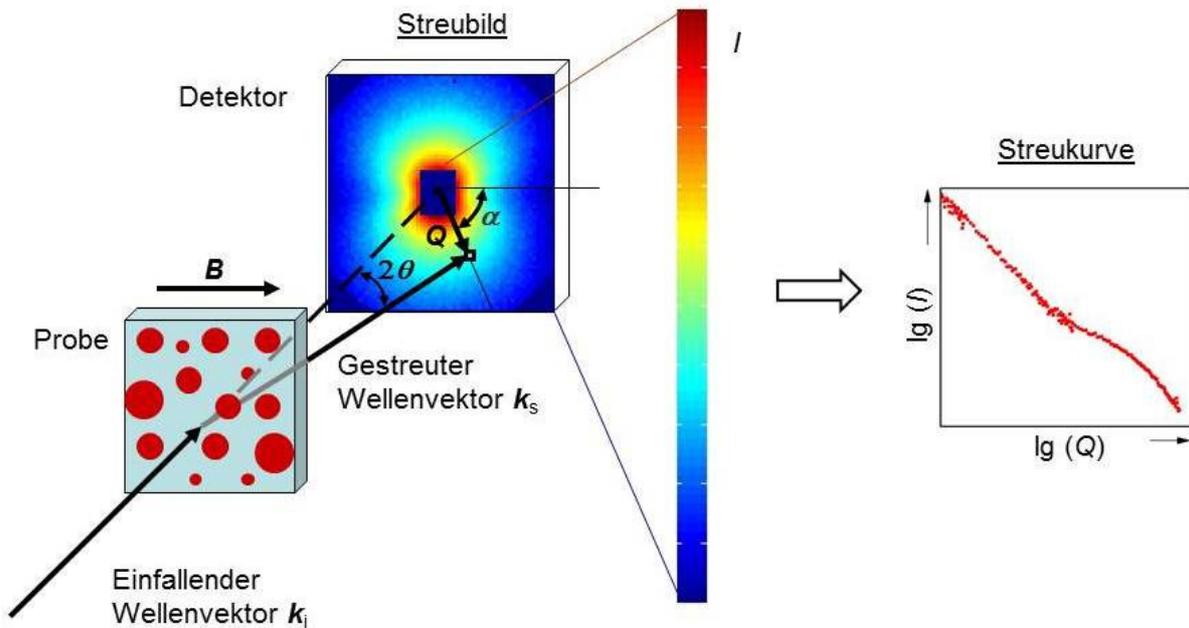


Abbildung 2-12: Grundprinzip der Neutronenkleinwinkelstreuung

Durch Korrekturen und Absolutkalibrierung nach Gleichung 2-14 erhält man aus der gemessenen Streuintensität $I(Q)$ den makroskopischen differentiellen Streuwirkungsquerschnitt $d\Sigma/d\Omega(Q)$, im Folgenden als Streuquerschnitt bezeichnet. Diese umfassen die Korrektur der Detektoreffektivität $\varepsilon(\lambda)$, der Proben Transmission T und des Untergrundes U unter Zuhilfenahme von Messungen an geeigneten Referenzmaterialien (z. B. Vanadium, Wasser), die isotrop streuen und deren Streuquerschnitt bekannt ist.

$$I(Q) = \Phi_0(\lambda) \cdot \Delta\Omega \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot V_s \cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) + U \quad (2-14)$$

- Φ_0 ...Fluenz einfallender Neutronen
- V_s ...vom Neutronenstrahl durchstrahltes Probenvolumen

Der Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega(Q)$ bildet die Grundlage für die Rekonstruktion der Größenverteilung c_R der Streukörper. Unter Annahme eines Zweiphasenmodells, d. h., es wird eine Verteilung homogener Teilchen in einer homogenen Matrix angenommen, gilt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \int c_R \cdot (\Delta\eta)^2 \cdot V(R) \cdot P(Q,R)^2 \cdot S(Q) dR. \quad (2-15)$$

Gleichung 2-15 verknüpft die wesentlichen Parameter der Streukörper mit dem im Experiment bestimmten Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega(Q)$. Diese Parameter sind die Größenverteilung c_R der Streukörper, ihre chemische Zusammensetzung, die über den Streukontrast $(\Delta\eta)^2$ zwischen Matrix und Streukörpern in Gleichung 2-15 eingeht, sowie die Form der Streukörper, die sich im Volumen V und im Formfaktor P ausdrückt.

Der Formfaktor $P(Q,R)^2$ beschreibt Interferenzeffekte zwischen Neutronen, die an verschiedenen Teilvolumina desselben Streukörpers gestreut werden. Für kugelförmige Streukörper mit dem Radius R ergeben sich der Formfaktor und das Volumen der Streukörper nach Gleichung 2-16 und 2-17.

$$P(Q,R)^2 = \frac{9(\sin(QR) - QR\cos(QR))^2}{(QR)^6} \quad (2-16)$$

$$V(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (2-17)$$

Der Strukturfaktor $S(Q)$ beschreibt Interferenzeffekte zwischen Neutronen, die an verschiedenen Streukörpern gestreut werden. Für verdünnte Systeme mit regellos angeordneten Streukörpern sind diese Interferenzeffekte vernachlässigbar und es gilt $S(Q) = 1$. In konzentrierten Systemen wird dagegen der Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ reduziert ($S(Q) < 1$). Der Einfluss der Interferenzeffekte ist bei kleinen Q am größten. Bei großen Q gilt näherungsweise $S(Q) = 1$. Dies führt wie in Abbildung 2-13 dargestellt zu einem lokalen Maximum in der Streukurve. Da bei konzentrierten Systemen die Näherung $S(Q) = 1$ für kleine Q nicht mehr gerechtfertigt ist, schlägt Staron [Staron 1997] für solche Fälle vor, die Größenverteilung aus der Streukurve im Bereich $Q > Q_{|d\Sigma/d\Omega=\max}$ zu bestimmen, in dem näherungsweise $S(Q) = 1$ gilt.

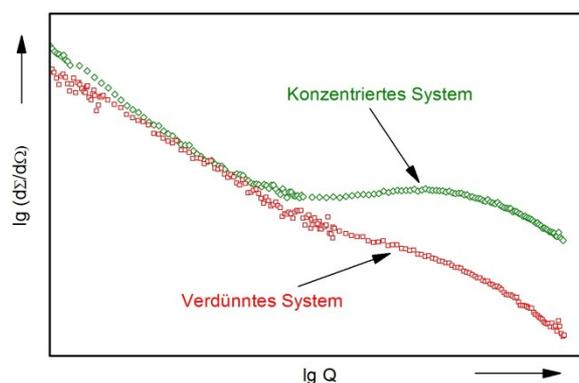


Abbildung 2-13: Einfluss der Interferenzeffekte von an verschiedenen Streukörpern gestreuten Neutronen auf den Verlauf der Streukurve

Die Größenverteilung kann durch indirekte Transformation nach Glatter [Glatter 1980] aus der Streukurve rekonstruiert werden. Dabei wird die Größenverteilung als Linearkombination aus m Basisfunktionen $B_i(R)$ (kubische B-Splines) mit den Koeffizienten v_i beschrieben. Für jede dieser Basisfunktionen ergibt sich nach Gleichung 2-15 ein Basisstreuquerschnitt. Aus der Linearkombination dieser Basisstreuquerschnitte mit den Koeffizienten v_i resultiert der Streuquerschnitt. Die Anpassung des so berechneten Streuquerschnittes an den gemessenen Streu-

querschnitt mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermöglicht die Bestimmung der Koeffizienten und damit auch der Größenverteilung der Streukörper.

Die Rekonstruktion der Größenverteilung der Streukörper in absoluten Einheiten erfordert die Kenntnis des Streukontrastes $(\Delta\eta)^2$ zwischen Matrix (M) und Streukörper (C) nach Gleichung 2-18. Dieser ergibt sich aus deren chemischer Zusammensetzung. Ist diese vorab nicht bekannt, kann zunächst nur eine mit dem Streukontrast gewichtete Größenverteilung $c_R(\Delta\eta)^2$ in willkürlichen Einheiten angegeben werden.

$$\Delta\eta^2 = (\eta_C - \eta_M)^2 \quad (2-18)$$

η ...Neutronenstrelängendichte

Hinweise auf die Art bzw. Zusammensetzung der Streukörper können aus dem A-Verhältnis abgeleitet werden, das sich aus dem magnetischen (mag) und dem nuklearen (nuc) Streukontrast der Streukörper zur Matrix berechnet. Für das Zweiphasenmodell gilt Gleichung 2-19.

$$A = \frac{\Delta\eta_{mag}^2}{\Delta\eta_{nuc}^2} + 1 \quad (2-19)$$

Das A-Verhältnis lässt sich im Experiment gemäß Gleichung 2-20 aus dem magnetischen (mag) und nuklearen (nuc) Streubeitrag bestimmen.

$$A = \frac{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{mag}}{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{nuc}} + 1 \quad (2-20)$$

Weist das A-Verhältnis eine signifikante Abhängigkeit von Q auf, so deutet dies auf Streukörper mit unterschiedlicher Zusammensetzung hin. In einem solchen Fall, kann es sinnvoll sein, das A-Verhältnis alternativ mittels Gleichung 2-21 zu berechnen. Durch geeignete Festlegung der Integrationsgrenzen können hier in günstigen Fällen unterschiedlichen Größenbereichen von Streukörpern unterschiedliche A-Verhältnisse zugeordnet werden.

$$A = \frac{\int c_R \Delta\eta_{mag}^2 dR}{\int c_R \Delta\eta_{nuc}^2 dR} + 1 \quad (2-21)$$

Die Berechnung des A-Verhältnisses erfordert die Trennung in den magnetischen und nuklearen Streuanteil. Dazu werden die Proben während der Messung in einem äußeren Magnetfeld positioniert, dessen magnetische Flussdichte \mathbf{B} senkrecht zum einfallenden Neutronenstrahl verläuft und das eine vollständige Magnetisierung der Probe gewährleistet. Die Trennung in den magnetischen und nuklearen Streuanteil erfolgt dann durch eine $\sin^2\alpha$ -Anpassung gemäß Gleichung 2-22 unter Ausnutzung der Anisotropie des Streubildes infolge des vorhandenen äußeren Magnetfeldes, wie sie beispielhaft in Abbildung 2-12 dargestellt ist.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_{ges}} = \frac{d\Sigma}{d\Omega_{nuc}} + \frac{d\Sigma}{d\Omega_{mag}} \cdot \sin^2 \alpha \quad (2-22)$$

ges ...gesamt

α ...Winkel zwischen Streuvektor und Vektor der magnetischen Flussdichte (Abbildung 2-12)

Insgesamt liefern SANS-Experimente den magnetischen Streuquerschnitt, den nuklearen Streuquerschnitt (jeweils als Funktion von Q) und das A-Verhältnis sowie unter weiterführenden Annahmen die Größenverteilung und den Volumenanteil der Streukörper.

3 Experimente

3.1 Werkstoffe und Proben

3.1.1 Fe-Cr-Modelllegierungen

Die Fe-Cr-Modelllegierungen mit einem nominellen Chromgehalt von 2,5 at%, 9 at% und 12,5 at% wurden an der Universität Gent (Belgien) hergestellt und in Form von Blechabschnitten durch SCK-CEN, Mol (Belgien) bereitgestellt. Die chemische Zusammensetzung der Modelllegierungen ist in Tabelle 3-1 angegeben. Ausgangspunkt für die Herstellung der Modelllegierungen waren technisch reines Eisen und Chrom. Die Ausgangsstoffe wurden unter Vakuum erschmolzen. Die entstandenen Schmelzen wurden zu Barren gegossen, aus denen anschließend durch Kaltwalzen Bleche mit einer Stärke von 9 mm hergestellt wurden. Die Bleche wurden unter Hochvakuum für 1 h bei einer Temperatur von 1050 °C geglüht, an Luft abgekühlt und für 4 h bei 730 °C angelassen. [Matijasevic 2008a]

Tabelle 3-1: Chemische Zusammensetzung der Fe-Cr-Modelllegierungen in Masseprozent laut [Matijasevic 2008a], Angaben in Atomprozent in Klammern, Rest Fe

	Fe-2.5at%Cr, nominell	Fe-9at%Cr, nominell	Fe-12.5at%Cr, nominell
Cr	2,40 (2,57)	8,40 (8,93)	11,60 (12,3)
C	0,008 (0,037)	0,02 (0,092)	0,027 (0,124)
Mn	0,009 (0,009)	0,03 (0,03)	0,03 (0,03)
P	0,013 (0,023)	0,012 (0,021)	0,05 (0,089)
S	0,002 (0,003)	0,00066 (0,001)	0,006 (0,01)
V	0,001 (0,001)	0,002 (0,002)	0,002 (0,002)
N	0,0117 (0,046)	0,0148 (0,058)	0,0237 (0,093)
O	0,035 (0,122)	0,066 (0,228)	0,03 (0,103)
Ti	0,004 (0,0047)	0,0034 (0,0039)	0,0037 (0,0043)
Ni	0,044 (0,042)	0,07 (0,066)	0,09 (0,085)
Al	0,003 (0,006)	0,0069 (0,014)	0,003 (0,006)
Si	0,02 (0,04)	0,09 (0,177)	0,11 (0,216)

Die Fe-Cr-Modelllegierungen besitzen isotrope Gefüge (Abbildung 3-1 bzw. Tabelle 3-2) und weisen gleichmäßig verteilte, grobe, meist kugelförmige chrom- und sauerstoffreiche Einschlüsse mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern auf. Das Gefüge hängt vom Chromgehalt ab. In Abbildung 3-1 wird deutlich, dass das Gefüge mit steigendem Chromgehalt von einem ferritischen Gefüge (2,5 at% Cr) in ein ferritisch/martensitisches Gefüge (9 at% Cr und 12,5 at% Cr) übergeht. Der Ferritanteil sinkt mit zunehmendem Chromgehalt. Die jeweilige Korngröße (Ferritkorngröße bzw. ehemalige Austenitkorngröße) ist in Tabelle 3-2 angegeben. Die Legierungen besitzen eine breite Verteilung der Korngröße. Alle drei Legierungen

3 Experimente

weisen feine Ausscheidungen mit einer Größe von $\lesssim 1 \mu\text{m}$ auf. Im Fall von Fe-2.5at%Cr handelt es sich um vorwiegend kugelförmige Ausscheidungen auf den Korngrenzen und innerhalb der Matrix. Im ferritisch/martensitischen Gefüge der Legierungen mit $\geq 9 \text{ at\% Cr}$ befinden sich, wie in Abbildung 3-2 am Beispiel von Fe-12.5at%Cr dargestellt, die feinen, kugelförmigen oder gestreckten Ausscheidungen vornehmlich auf den ehemaligen Austenitkorngrenzen und den Nadelgrenzen. Bei den Ausscheidungen handelt es sich um chromreiche Carbide.

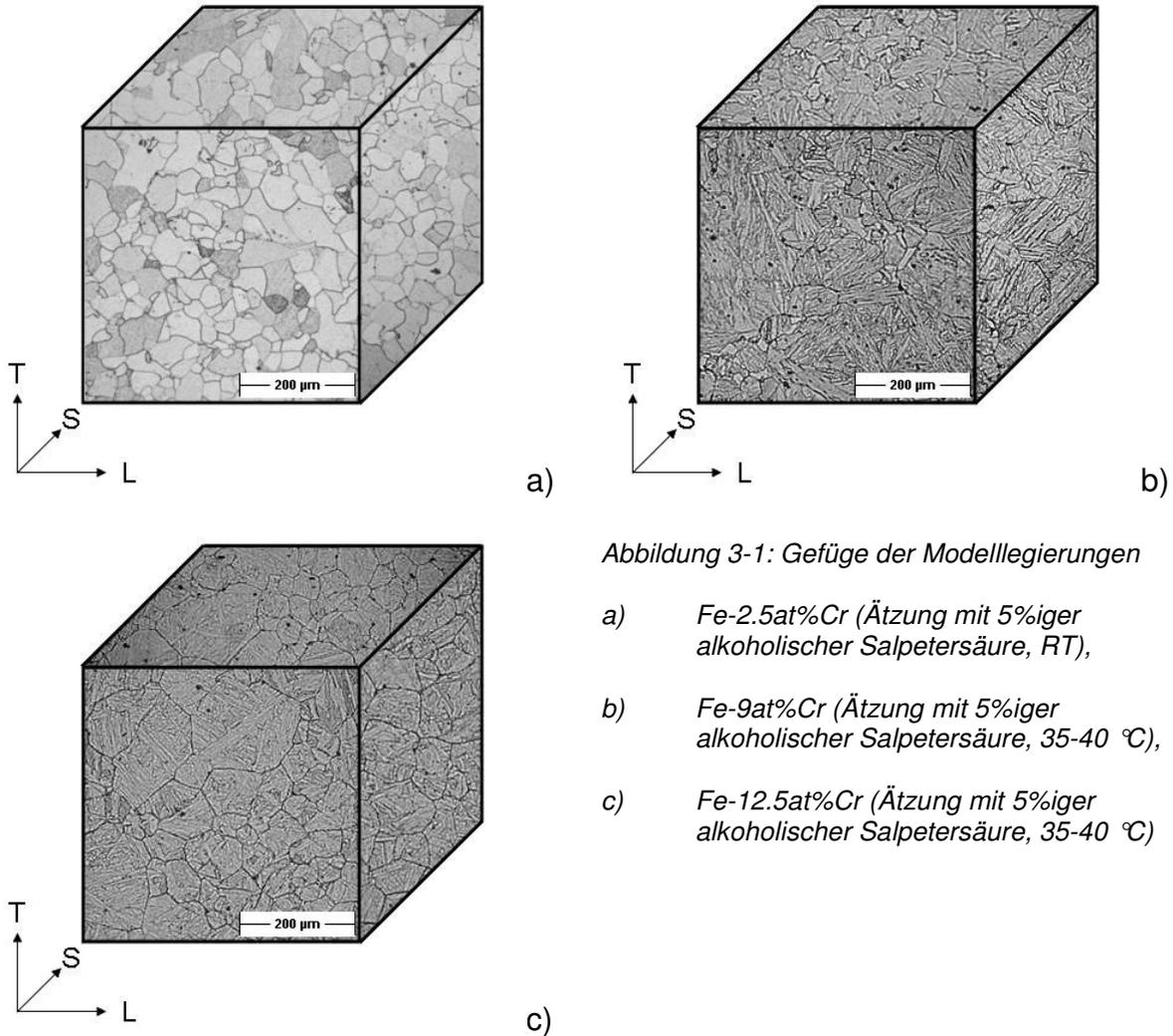


Abbildung 3-1: Gefüge der Modelllegierungen

- a) Fe-2.5at%Cr (Ätzung mit 5%iger alkoholischer Salpetersäure, RT),
- b) Fe-9at%Cr (Ätzung mit 5%iger alkoholischer Salpetersäure, 35-40 °C),
- c) Fe-12.5at%Cr (Ätzung mit 5%iger alkoholischer Salpetersäure, 35-40 °C)

Tabelle 3-2: Ferritkorngroße (Fe-2.5at%Cr) und ehemalige Austenitkorngroße (Fe-9at%Cr, Fe-12.5at%Cr, Eurofer97, T91, P91), (S ... mittlere Sehnenlänge, $\sigma(S)$... Standardabweichung der Sehnenlänge)

Werkstoff	S [μm]	$\sigma(S)$ [μm]	Anisotropie	ASTM-Korngroße
Fe-2.5at%Cr	31	21	0,99	6,8
Fe-9at%Cr	47	39	1,07	5,5
Fe-12.5at%Cr	55	35	1,05	5,2
Eurofer97	16	11	1,19	8,6
T91	6,8	4	1,05	11,2
P91	43	29	-	6

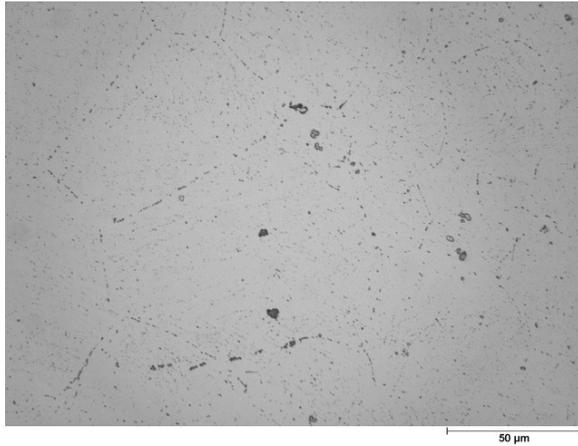


Abbildung 3-2: Chromreiche Ausscheidungen in Fe-12.5at%Cr (Ätzung mit 10%iger Oxalsäure)

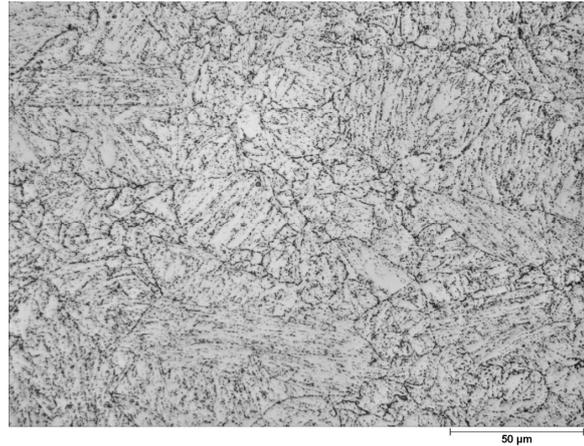


Abbildung 3-3: Eurofer97 (Ätzung mit 10%iger alkoholischer Salpetersäure, RT)

3.1.2 Eurofer97

Eurofer97 ist ein sogenannter niedrig-aktivierbarer Stahl der Zusammensetzung Fe-9Cr-1WVTa. Das Probenmaterial wurde von der Böhler Edelstahl AG, Kapfenberg, Österreich, hergestellt. Es handelt sich um einen Abschnitt eines 14 mm starken Bleches (Schmelze E83698, Produktionsnummer T512). Das Material wurde bei 980 °C für 27 min geglüht, an Luft abgekühlt und anschließend bei 760 °C für 90 min angelassen.

Die chemische Zusammensetzung laut Herstellerangaben und die Spezifikation für Eurofer97 sind Tabelle 3-3 zu entnehmen. In einigen Fällen weicht die tatsächliche chemische Zusammensetzung von der Spezifikation ab. Dies betrifft die Elemente Ta, Nb, Ni und Co und ist hauptsächlich hinsichtlich der radiologischen Eigenschaften des Werkstoffes von Bedeutung. Elemente wie Nb, Ni und Co sind in niedrig-aktivierbaren Stählen wegen des ungünstigen Abklingverhaltens ihrer Aktivierungsprodukte unerwünscht, weshalb Gehalte unterhalb der in der Spezifikation gegebenen Grenzwerte angestrebt werden.

Eurofer97 weist kleine regelmäßig verteilte, kugelförmige Einschlüsse mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern auf. Laut Literatur [Fernández 2002, Fernández 2001] werden in Eurofer97 verschiedene Arten von Einschlüssen beobachtet, unter anderem MnS, Ta-reiche Einschlüsse, und komplexere Einschlüsse mit veränderlichen Anteilen an Al, Fe, Cr, Ti und V. Mittels energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurden im vorliegenden Probenmaterial Einschlüsse mit einem hohen Titan-, Wolfram- und Kohlenstoffgehalt nachgewiesen. Eurofer97 besitzt ein homogenes, feinkörniges, martensitisches Gefüge (Abbildung 3-3). Die ehemalige Austenitkorngröße ist in Tabelle 3-2 angegeben. An den ehemaligen Austenitkorn Grenzen, entlang der Martensitnadeln sowie innerhalb der Matrix befinden sich zahlreiche feine ($d < 0,9 \mu\text{m}$), meist kugelförmige Karbide.

3 Experimente

Tabelle 3-3: Spezifikation von Eurofer97 und chemische Zusammensetzung der Proben nach Analyse des Herstellers am Halbzeug, Angaben in Masseprozent [Tavassoli 2002], Rest Fe

Element	Spezifikation	Analyse des Herstellers
Cr	8,5-9,5 [9,0]*	8,82 (9,44)**
C	0,09-0,12 [0,11]	0,11
Mn	0,2-0,6 [0,4]	0,47
P	< 0,005	0,005
S	< 0,005	0,004
V	0,15-0,25	0,2
B	< 0,001	< 0,001
N ₂	0,015-0,045 [0,03]	0,02
O ₂	< 0,01	0,001
W	1,0-1,2 [1,1]	1,09
Ta	0,06-0,09	0,13
Ti	< 0,01	0,005
Nb	< 0,001	0,0016
Mo	< 0,005	< 0,001
Ni	< 0,005	0,02
Cu	< 0,005	0,0016
Al	< 0,01	0,009
Si	< 0,05	0,04
Co	< 0,005	0,006
Sn	As+Sn+Sb+Zr < 0,01	< 0,005
As	As+Sn+Sb+Zr < 0,01	< 0,005
Sb	As+Sn+Sb+Zr < 0,01	< 0,005
Zr	As+Sn+Sb+Zr < 0,01	< 0,005

* Zielwerte in eckigen Klammern

** Angaben in at% in runden Klammern

3.1.3 P91 und T91

Bei den in dieser Arbeit mit P91 und T91 bezeichneten Materialien handelt es sich um konventionelle warmfeste Cr-Stähle der nominellen Zusammensetzung X10CrMoVNb9-1, die nach der US-amerikanischen Nomenklatur als „Grade 91“ bezeichnet werden, wobei die Vorsätze T (tubing) und P (piping) auf unterschiedliche Erzeugnisformen verweisen.

Das mit T91 bezeichnete und durch SCK-CEN, Mol (Belgien) bereitgestellte Material entstammt einem 16 mm starken vergüteten Blech, das bei 1040 °C für 1 h gegläht, an Luft abgekühlt und anschließend bei 730 °C für 220 min angelassen wurde.

3 Experimente

Das Material P91 wurde einem nahtlos gewalzten und vergüteten Rohr entnommen, das durch die Materialprüfanstalt Universität Stuttgart bereitgestellt wurde. Durchmesser und Wanddicke des Rohres betragen 360 mm bzw. 50 mm. Es wurde keine signifikante Orts- und Richtungsabhängigkeit des Gefüges nachgewiesen [Kohlar 2009]. Die genaue Wärmebehandlung ist nicht bekannt. Die typische Wärmebehandlung dieses Stahls umfasst laut DIN EN 10302:2002-09 [DIN EN 10302:2002-09] ein Austenitisieren bei 1040 bis 1100 °C mit anschließendem Abschrecken in Öl und ein Anlassen bei 730 bis 780 °C für die Dauer von mindestens 1 h.

Die chemische Zusammensetzung der beiden Stähle ist zusammen mit der Spezifikation von X10CrMoVNb9-1 gemäß DIN EN 10302:2002-09 [DIN EN 10302:2002-09] in Tabelle 3-4 angegeben.

P91 und T91 besitzen jeweils ein isotropes und homogenes martensitisches Gefüge. Typische lichtmikroskopische Aufnahmen des jeweiligen Gefüges sind in Abbildung 3-4 und Abbildung 3-5 dargestellt. Die ehemalige Austenitkorngröße ist in Tabelle 3-2 angegeben, wobei T91 eine deutlich geringere ehemalige Austenitkorngröße aufweist als P91. An den ehemaligen Austenitkorn Grenzen, entlang der Martensitnadeln sowie innerhalb der Matrix befinden sich zahlreiche feine, meist kugelförmige chromreiche Karbide mit einer Größe von $< 0,5 \mu\text{m}$.

Tabelle 3-4: Chemische Zusammensetzung von T91 [Matijasevic 2008b] und P91 sowie Spezifikation von X10CrMoVNb9-1 gemäß DIN EN 10302:2002-09 [DIN EN 10302:2002-09], Angaben in Masseprozent, Rest Fe

Element	Spezifikation von X10CrMoVNb9-1	T91	P91
Cr	8-9,5	8,32 (8,85)	9,5 (10,08)
C	0,08-0,12	0,1	0,116
Mn	0,3-0,6	0,43	0,507
P	$< 0,025$	0,02	0,0085
S	$< 0,015$	-	$< 0,0006$
V	0,18-0,25	0,24	$> 0,23$
B		$< 0,0005$	-
N	0,03-0,07	0,03	-
W	-	$< 0,01$	-
Nb	0,06-0,1	0,06	0,0903
Mo	0,85-1,05	0,96	0,91
Ni	$\leq 0,4$	0,24	0,235
Al	$\leq 0,03$	-	0,0195
Si	$\leq 0,5$	0,32	0,464

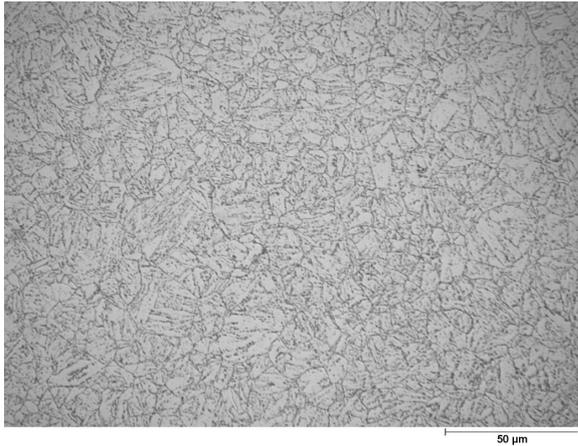


Abbildung 3-4: T91 (Ätzung mit 3%iger alkoholischer Salpetersäure)



Abbildung 3-5: P91 (Ätzung mit 10 ml Salzsäure, 10 ml Salpetersäure und 1 g Pikrinsäure in 80 ml Ethanol)

3.1.4 ODS-Eurofer

ODS-Eurofer ist eine oxiddispersionsverfestigte Variante des Eurofer97. Das vom Forschungszentrum Karlsruhe in Kooperation mit Plansee hergestellte Probenmaterial entstammt der Charge HXX 115. Der Herstellungsprozess wird detailliert in der Arbeit von Lindau et al. [Lindau 2002] beschrieben. Eurofer97-Pulver wurde in einer industriellen Kugelmühle mit 0,3 M.-% Y_2O_3 legiert, durch heißisostatisches Pressen (HIP) konsolidiert und zu 6 mm starken Blechen warmgewalzt. Nach dem Walzen erfolgte ein Austenitisieren bei 1100 °C für 30 min mit anschließendem Abschrecken mit Wasser und Anlassen bei 750 °C für 2 h.

Das Material weist zahlreiche kugelförmige Einschlüsse mit einer Größe von $< 1 \mu m$ auf. Es hat ein martensitisches Gefüge mit Korngrößen im Bereich von wenigen Mikrometern und besitzt vor allem entlang der Korngrenzen zahlreiche feine ($< 0,6 \mu m$) kugelförmige Karbide (Abbildung 3-6). Die Verteilung der Y_2O_3 -Partikel wurde mit Hilfe von TEM charakterisiert [Lindau 2002]. Die Ergebnisse deuten auf zwei Y_2O_3 -Populationen mit verschiedenen Größenverteilungen und einem mittleren Teilchenradius von 6 nm bzw. 2 nm hin.

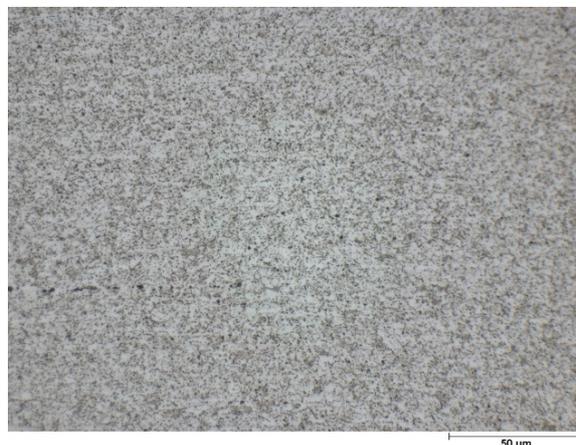


Abbildung 3-6: ODS-Eurofer (5%ige HNO_3)

3.1.5 ODS-Fe-Cr-Modelllegierung

Die pulvermetallurgisch hergestellten oxiddispersionsverfestigten Fe9Cr-Y₂O₃-Legierungen mit 0,3 und 0,6 M.-% Y₂O₃ (Fe9Cr-0.3Y₂O₃, Fe9Cr-0.6Y₂O₃) und eine Y₂O₃-freie Fe9Cr-Referenzlegierung (Fe9Cr-0Y₂O₃) wurden im Rahmen einer Kooperation des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf und des Fraunhofer-Instituts für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Institutsteil Dresden (IFAM Dresden) hergestellt. Detaillierte Angaben zur Herstellung der Legierungen können der Diplomarbeit von Franke [Franke 2009] entnommen werden.

Der Herstellungsprozess der Legierungen ist in Abbildung 3-7 schematisch dargestellt. Ausgangspunkt für die Herstellung der Legierungen waren technisch reine Elementpulver (Fe, Cr) und Y₂O₃-Pulver. Diese wurden mittels einer Planetenkugelmühle in Stahlbehältern mit Stahlkugeln ohne Zusätze und unter Argon-Atmosphäre mechanisch legiert. Das Verhältnis von Pulver- zu Mahlkugelgewicht betrug 1:10 bei einer Pulvereinwaage von 200 g. Als Mahldauern wurden 5 h, 10 h und 20 h erprobt. Eine Mahldauer von 5 h erwies sich dabei als ausreichend. Aufwendige Gefügeuntersuchungen und Bestrahlungsexperimente blieben auf die Variante mit 5 h Mahldauer beschränkt. Die Konsolidierung der Pulvermischungen zu Proben mit 100 mm Durchmesser und 6 mm Höhe erfolgte durch Spark-Plasma-Sintern (SPS) mit einer maximalen Temperatur von 1250 °C (Sintertemperatur) und einer maximalen Presskraft von 314 kN. Die chemische Zusammensetzung der Legierungen gemäß funkenemissionsspektrometrischer Analyse ist in Tabelle 3-5 dargestellt. Nach der Konsolidierung der Proben wiesen diese eine Porosität von 2,5 bis 3,6 % auf. Die Porosität der Proben wurde durch zusätzliches heißisostatisches Pressen (HIP) an der HIP-Anlage der Technischen Universität Dresden auf 1,4 bis 1,9 % reduziert. Die Proben wurden dabei für 1 h einem Druck von 1500 bar und einer Temperatur von 1200 °C ausgesetzt und anschließend innerhalb von 1 h auf 300 °C abgekühlt.

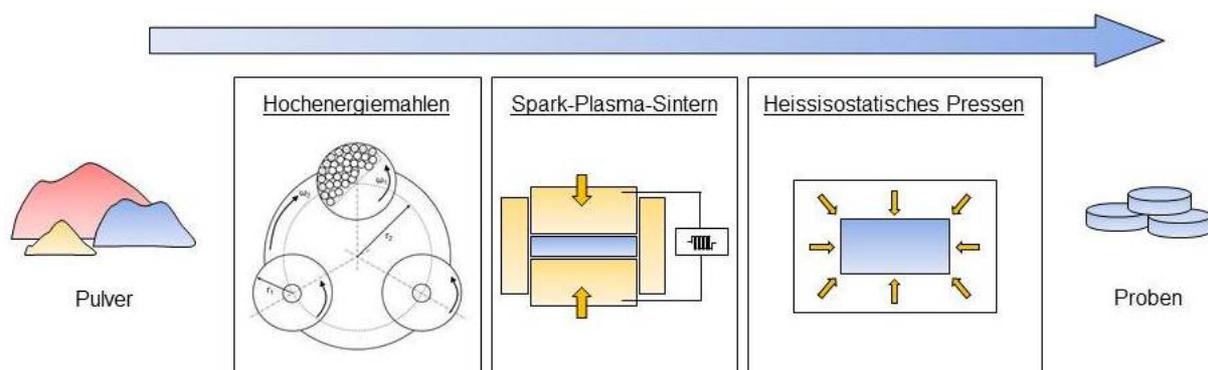


Abbildung 3-7: Herstellungsprozess der ODS-Fe9Cr-Modelllegierungen. Spark-Plasma-Sintern und heißisostatisches Pressen werden üblicherweise als alternative Kompaktierungsverfahren eingesetzt.

Die drei Legierungen weisen zahlreiche gleichmäßig verteilte kugelförmige Einschlüsse und kleine Poren mit einer Größe von $\lesssim 1 \mu\text{m}$ auf. Sie besitzen wie in Abbildung 3-8 und Abbildung 3-9 dargestellt ein isotropes, ferritisches Gefüge. Die Ferritkorngröße ist in Tabelle 3-6 angegeben.

3 Experimente

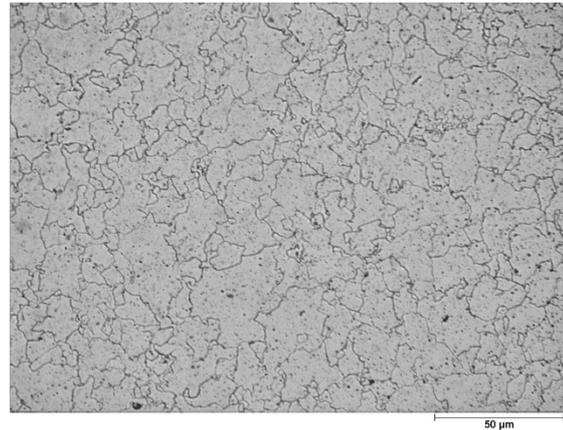
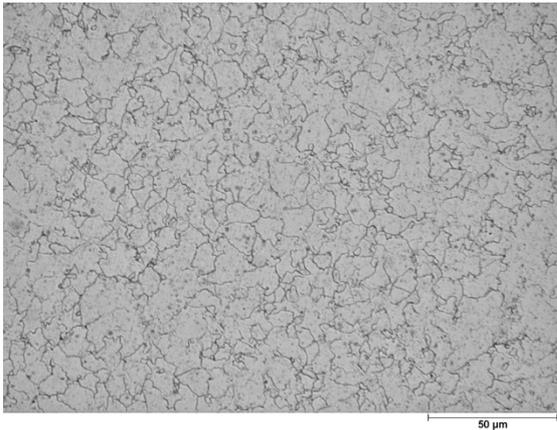


Abbildung 3-8: Fe9Cr-0Y₂O₃ (Ätzung mit 5%iger alkoholischer Salpetersäure)

Abbildung 3-9: Fe9Cr-0.3Y₂O₃ (Ätzung mit 5%iger alkoholischer Salpetersäure)

Tabelle 3-5: Chemische Zusammensetzung der Fe9Cr-Y₂O₃-Legierungen in Masseprozent, Angaben in Atomprozent in Klammern, Rest Fe

	Fe9Cr-0Y ₂ O ₃	Fe9Cr-0.3Y ₂ O ₃	Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃
Cr	9,75 (10,34)	9,97 (10,58)	9,99 (10,62)
C	0,0691 (0,317)	0,0517 (0,238)	0,0205 (0,094)
Mn	0,088 (0,088)	0,101 (0,101)	0,082 (0,083)
P	< 0,0017 (< 0,003)	< 0,0017 (< 0,003)	< 0,0017 (< 0,003)
S	< 0,0006 (< 0,001)	< 0,0006 (< 0,001)	< 0,0006 (< 0,001)
V	0,0889 (0,096)	0,0864 (0,094)	0,0894 (0,097)
Nb	0,0604 (0,036)	0,0381 (0,023)	0,0437 (0,026)
Mo	0,0208 (0,012)	0,0168 (0,0097)	0,0144 (0,0083)
Ni	0,073 (0,069)	0,135 (0,127)	0,057 (0,054)
Al	0,0981 (0,201)	0,0932 (0,191)	0,0924 (0,189)
Si	0,212 (0,416)	0,222 (0,436)	0,166 (0,327)

Tabelle 3-6: Ferritkorngröße der ODS-Fe-Cr-Modelllegierungen (S ... mittlere Sehnenlänge, $\sigma(S)$... Standardabweichung der Sehnenlänge)

Werkstoff	S [μm]	$\sigma(S)$ [μm]	Anisotropie	ASTM-Korngröße
Fe9Cr-0Y ₂ O ₃	8	6	0,95	10,7
Fe9Cr-0.3Y ₂ O ₃	9	6	0,95	10,4
Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃	8	5	1,12	10,8

3.2 Bestrahlung

3.2.1 Neutronenbestrahlung

Von den Fe-Cr-Modelllegierungen liegen neutronenbestrahlte Zustände vor. Die Proben mit den Abmessungen $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ wurden im Rahmen des MIRE-Experiments im Forschungsreaktor BR2 in Mol (Belgien) bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgte jeweils bei einer Temperatur von $(300 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu einer Schädigung von 0,06 dpa, 0,6 dpa und 1,5 dpa. Der Neutronenfluss am Bestrahlungsort betrug $9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($E > 1 \text{ MeV}$) [Matijasevic 2008a], dies entspricht etwa einer Schädigungsrate von $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ dpa/s}$.

3.2.2 Single-beam-Ionenbestrahlung

Im Rahmen der Arbeit soll der Effekt der Neutronenbestrahlung mittels Ionenbestrahlung simuliert werden. Da zunächst nur die hervorgerufene Schädigung in dpa von Interesse ist, erfolgte die Bestrahlung mit Eigenionen, d. h. mit Fe-Ionen. Dadurch wurde eine chemische Modifikation der Ionenbestrahlten Schicht vermieden. Die Bestrahlung erfolgte dreistufig mit verschiedenen Ionenenergien. Dabei wurden die Ionenenergien und die Ionenfluenz für jede Bestrahlungsstufe so abgestimmt, dass ein annähernd rechteckiges Schädigungsprofil (Abbildung 3-10) erzeugt wird und sich innerhalb der Schichtdicke im Mittel der angestrebte dpa-Wert einstellt. Unter der Annahme, dass der dpa-Wert der dominante Bestrahlungsparameter ist und der zeitliche Ablauf der Bestrahlung eine untergeordnete Rolle spielt, kann die bestrahlte Schicht somit als näherungsweise homogen angesehen werden. Daher wird bei allen folgenden Betrachtungen das sogenannte Schicht-Substrat-Modell zugrunde gelegt, d. h. die Ionenbestrahlten Proben werden, wie in Abbildung 3-11 schematisch dargestellt, als ein System bestehend aus einer homogen bestrahlten Schicht auf einem unbestrahlten Substrat betrachtet. Für die maximale Energie der Ionen wurde ein Wert von 5 MeV festgelegt. Daraus resultiert eine Dicke der Ionenbestrahlten Schicht von etwa $1,5 \text{ } \mu\text{m}$.

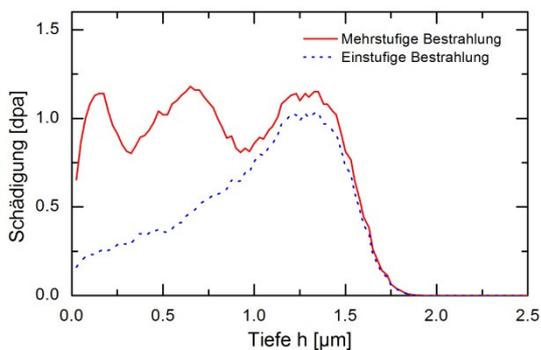


Abbildung 3-10: Schädigungsprofile bei dreistufiger Single-beam-Bestrahlung eines Fe-Targets und bei einstufiger Bestrahlung mit 5MeV-Eisenionen

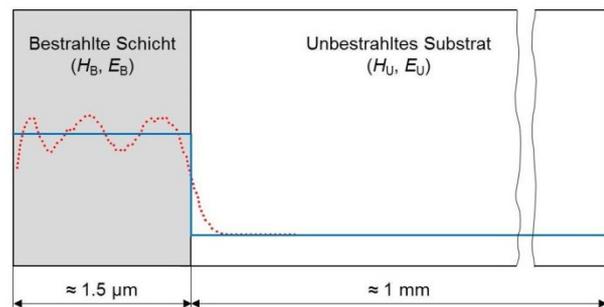


Abbildung 3-11: Schicht-Substrat-Modell (blau) und tatsächliches Schädigungsprofil gemäß SRIM-Rechnung (rot)

Die verwendeten Ionenenergien und -fluenzen für die dreistufige Bestrahlung mit Fe-Ionen mit einer maximalen Energie von 5 MeV für eine Schädigung von 1, 10 und

50 dpa sind in Tabelle 3-7 zusammengefasst. Das resultierende Schädigungsprofil ist in Abbildung 3-10 am Beispiel der Bestrahlung bis 1 dpa dargestellt.

Zur Untersuchung der Einflüsse von Bestrahlungstemperatur und Fluenz wurden ausgewählte Werkstoffe (Tabelle 3-7) bei unterschiedlichen Temperaturen (20 °C, 300 °C, 500 °C) und bis zu verschiedenen dpa-Werten (1 dpa, 10 dpa, 50 dpa) bestrahlt. Die Ionenbestrahlungen wurden am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt. Die Single-beam-Bestrahlungen erfolgten am 3MV-Tandetron. Die Bestrahlungstemperatur wurde mittels eines Heiztargets eingestellt und mit Hilfe eines Thermoelements überwacht. Zur Fixierung der Proben auf dem Heiztarget diente eine Maske mit Bohrungen eines Durchmessers von 10 mm. Die Überwachung der Ionenfluenz erfolgte indirekt über die mittels Faraday-Bechern gemessene Stromstärke.

Die Bestrahlung erfolgte durch Abrastern der Probe mit einem fokussierten Ionenstrahl (Durchmesser etwa 3 - 5 mm). Diese Vorgehensweise gewährleistet eine gleichmäßige, d. h. ortsunabhängige, Schädigung der Probe über der gesamten Probenfläche. Dabei folgten die Spannungen des elektrostatischen Strahlableitensystems jeweils einer Dreiecksfunktion mit einer Frequenz von etwa 1 kHz. Das Verhältnis der horizontalen zur vertikalen Scanfrequenz betrug 1,026. Es wurde jeweils eine Gesamtfläche von 70 x 70 mm² bestrahlt. Das Abrastern der Probe mit einem fokussierten Strahl führt zu einem komplexen zeitlichen Verlauf der örtlichen Bestrahlung. Es handelt sich um eine lokal gepulste Bestrahlung, die sich aus periodisch wiederkehrenden Pulspaketen zusammensetzt. Die Schädigungsrate beträgt im Strahl etwa $\approx 10^{-2}$ dpa/s und im zeitlichen Mittel $\approx 10^{-4}$ dpa/s.

Die Berechnung der Schädigungsprofile erfolgte unter Verwendung des Monte-Carlo-Codes TRIM/SRIM (Version 2006.2) [Biersack 1980, Ziegler 1977-1985]. Diese Berechnungen basieren auf der Annahme eines amorphen Targets, d. h. Gittereffekte wie z. B. Channeling wurden nicht berücksichtigt. Die Berechnungen wurden zur Vereinfachung jeweils für ein reines Eisentarget durchgeführt. Als Grenzenergie für die Verlagerung eines Atoms aus seiner Gitterposition wurde der Literaturwert von $E_D = 40$ eV [ASTM E 521] verwendet.

Mit Hilfe von TRIM/SRIM wurden jeweils die Anzahl der pro einfallendem Ion der Energie E_i (und Längeneinheit) in der Tiefe h erzeugten Leerstellen $L(E_i, h)$ und Austausch-kollisionen $AK(E_i, h)$ berechnet. Daraus ergibt sich nach Gleichung 3-1 und 3-2 das Schädigungsprofil $S(E_i, h)$ für die einstufige Bestrahlung mit Ionen der Energie E_i . Das Schädigungsprofil für eine mehrstufige Bestrahlung mit Ionen verschiedener Energien $S_{ges}(h)$ wurde unter Verwendung von Gleichung 3-3 berechnet.

$$D(E_i, h) = L(E_i, h) + AK(E_i, h) \quad (3-1)$$

$D(E_i, h)$...Anzahl der pro einfallendem Ion in der Tiefe h aus ihrer Gitterposition geschlagenen Atome

$$S(E_i, h) = \frac{D(E_i, h) \cdot \Phi}{n_{Fe}} \quad (3-2)$$

Φ ...Ionenfluenz

n_{Fe} ...Atomdichte

3 Experimente

$$S_{\text{ges}}(h) = \sum_{i=1}^n S(E_i, h) \quad (3-3)$$

Tabelle 3-7: Ionenenergie und -fluenz bei der Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen

Schädigung [dpa]	Bestrahlungsstufe	Ionenenergie [keV]	Ionenfluenz [10^{14} cm^{-2}]
1	1	500	1,8
	2	2000	2,9
	3	5000	5,6
10	1	500	18
	2	2000	29
	3	5000	56
50	1	500	91
	2	2000	143
	3	5000	281

Tabelle 3-8: Übersicht Single-beam-Bestrahlungen mit Fe-Ionen

Schädigung [dpa]	Bestrahlungstemperatur [°C]	Werkstoffe
1	20 °C	Fe-Cr-Modelllegierungen
1	300 °C	Fe-Cr-Modelllegierungen, T91, P91, Eurofer97, ODS-Eurofer
1	500 °C	Fe-Cr-Modelllegierungen
10	300 °C	Fe-Cr-Modelllegierungen, T91, P91, Eurofer97, ODS-Eurofer
50	300 °C	Fe-Cr-Modelllegierungen, Eurofer97, ODS-Eurofer

3.2.3 Dual-beam-Ionenbestrahlung

Zur Untersuchung des Effektes von Helium wurden ausgewählte Werkstoffe Dual-beam-Bestrahlungen unterzogen. Dabei wurde zusätzlich zu den Fe-Ionen Helium implantiert. Die Fe-Ionen dienen auch hier zur Simulation der neutroneninduzierten Schädigung. Der Beitrag der He-Ionen zur Gesamtschädigung ist kleiner als 1 %. Die Implantation von He-Ionen simuliert die He-Produktion unter fusionsrelevanten Bestrahlungsbedingungen.

Die Bestrahlungen erfolgten bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C bis zu einer Schädigung von 10 dpa (Tabelle 3-11). Das Helium-dpa-Verhältnis betrug 10 appm/dpa. Dies entspricht der unter fusionsrelevanten Bestrahlungsbedingungen erwarteten He-Produktion. Die Energien der He- und Fe-Ionen wurden gemäß der technischen Grenzen der verwendeten Beschleuniger ($E_{\text{max}}(\text{He}) \leq 350 \text{ keV}$) gewählt und so festgelegt, dass sich die Peaks des Implantationsprofils der He-Ionen und die

3 Experimente

Schädigungspeaks überschneiden. Die verwendeten Ionenenergien und -fluenzen sind in Tabelle 3-9 und Tabelle 3-10 dargestellt.

Um den Effekt der Schädigung und des Heliums zu trennen, wurden verschiedene Bestrahlungsmodi eingesetzt. Diese umfassen simultane (Dual-beam-Bestrahlungen) und sequentielle Bestrahlungen mit Fe- und He-Ionen sowie Single-beam-Bestrahlungen:

- (1) Vorimplantation: Vorimplantation mit He-Ionen (bei 20 °C) und anschließende Bestrahlung mit Fe-Ionen (bei 300 °C)
- (2) Dual-beam-Bestrahlung: Simultane Bestrahlung mit Fe- und He-Ionen
- (3) Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen
- (4) Single-beam-Bestrahlung mit He-Ionen

Alle oben genannten Bestrahlungen wurden in der Dual Implantation Chamber (DIC) am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt. Die DIC kombiniert die Ionenstrahlen des 3MV-Tandetron sowie eines 500kV-Ionenimplanters und liegt im 45° Kreuzungspunkt beider Strahlen [Kaschny 2005]. Die Bestrahlung erfolgt analog zur Single-beam-Ionenbestrahlung durch simultanes Abrastern mit den beiden fokussierten Ionenstrahlen. Die simultane Bestrahlung wird dabei durch die Synchronisation der beiden Strahlablenssysteme gewährleistet, so dass sich die Projektionen der beiden Strahlen auf der Probenoberfläche stets überschneiden (Abbildung 3-12). Die Scanfrequenzen betragen etwa 1 kHz mit einem Verhältnis der vertikalen zur horizontalen Scanfrequenz von 1,02. Die bestrahlte Gesamtfläche besaß die Abmessungen 15 x 15 mm². Die Temperierung der Probe erfolgte mit einem Heiztarget, die Temperaturkontrolle mittels eines Thermoelements.

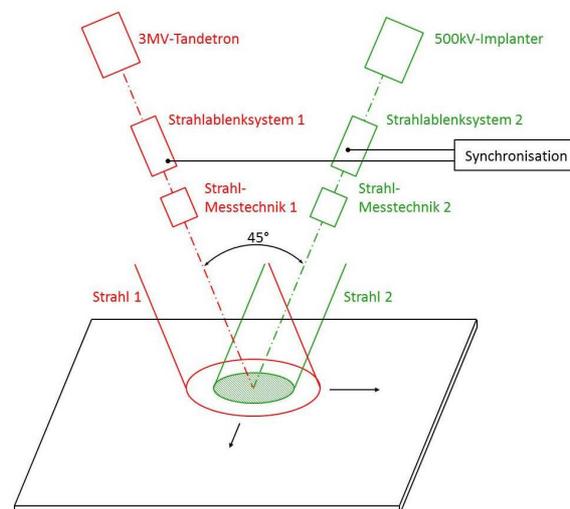


Abbildung 3-12: Simultane Bestrahlung in der DIC (schematisch)

Das Profil der He-Konzentration wurde vereinfachend für ein Fe-Target berechnet. Die Anzahl der pro einfallendem Ion der Energie E_i (und pro Längeneinheit) in der Tiefe h implantierten Heliumionen $N_{\text{He}}(E_i, h)$ wurde mittels TRIM/SRIM bestimmt. Die Konzentration der He-Atome $c_{\text{He}}(E_i, h)$ ergibt sich nach Gleichung 3-4.

$$c_{\text{He}}(E_i, h) = \frac{N_{\text{He}}(E_i, h) \cdot \Phi}{n_{\text{Fe}}} \quad (3-4)$$

3 Experimente

Die Berechnung des Schädigungsprofils erfolgte wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Das Schädigungsprofil und die Tiefenabhängigkeit des Helium-dpa-Verhältnisses sind in Abbildung 3-13 am Beispiel einer Bestrahlung bis 10 dpa mit 10 appmHe/dpa dargestellt.

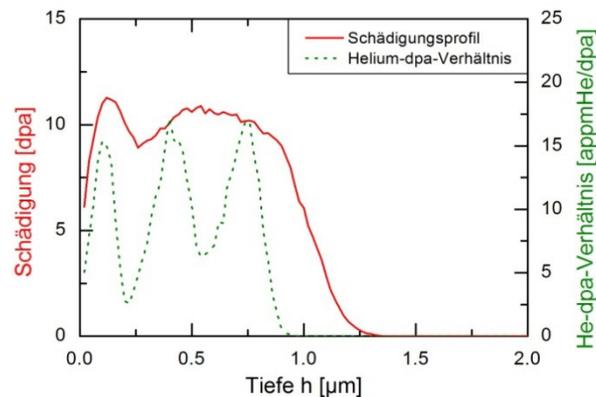


Abbildung 3-13: Schädigungsprofil und Heliumverteilung bei jeweils dreistufiger Bestrahlung eines Fe-Targets mit Fe- und He-Ionen (Parameter siehe Tabelle 3-9 und Tabelle 3-10)

Tabelle 3-9: Bestrahlungsparameter bei mehrstufiger Bestrahlung mit Fe-Ionen

Schädigung [dpa]	Bestrahlungsstufe	Energie [keV]	Fluenz [10^{14} cm^{-2}]
10	1	500	15
	2	1500	17
	3	3000	44

Tabelle 3-10: Bestrahlungsparameter bei mehrstufiger Bestrahlung mit He-Ionen

He-Konzentration [appm]	Bestrahlungsstufe	Energie [keV]	Fluenz [10^{13} cm^{-2}]
100	1	30	17
	2	150	27
	3	350	34

Tabelle 3-11: Übersicht Dual-beam-Bestrahlungen

Modus	Schädigung	He-Konzentration	Temperatur	Werkstoffe
(1)	10 dpa	100 appm	20 °C(He), 300 °C(Fe)	Fe-9at%Cr, Eurofer97
(2)	10 dpa	100 appm	300 °C	Fe-9at%Cr, Fe9Cr-0Y ₂ O ₃ , Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃ , Eurofer97, ODS-Eurofer
(3)	10 dpa	0 appm	300 °C	Fe-9at%Cr, Fe9Cr-0Y ₂ O ₃ , Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃ , Eurofer97, ODS-Eurofer
(4)	≈ 0 dpa	100 appm	300 °C	Fe-9at%Cr, Eurofer97

3.3 Methoden

3.3.1 Nanohärtemessung

Die Nanohärtemessungen erfolgten an Proben der Abmessungen $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$. Eine gute Oberflächenpräparation ist für Nanohärtemessungen eine wichtige Voraussetzung, da Oberflächenrauigkeiten zu Abweichungen bei der indirekten Bestimmung der Eindruckoberfläche führen können [Fischer-Cripps 2004]. Die Probenoberfläche wurde mit SiC-Nassschleifpapier der Körnungen 600, 600/1200, 2500 maschinell geschliffen (Anpressdruck 2,2 bar, Drehzahl 150 min^{-1}) und anschließend mit Diamantsuspensionen der Partikelgrößen $3 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ (MetaDi Supreme Diamantsuspension polykristallin, Buehler) poliert. Diese Vorgehensweise gewährleistet die Beseitigung der Bearbeitungsschicht durch das Drahterodieren beim Probenzuschnitt. Darüber hinaus sichert sie eine gegenüber der Eindringtiefe des Indenters geringe Oberflächenrauigkeit sowie eine Minimierung der durch die mechanische Präparation verursachten Deformationsschicht. Im Fall der ionenbestrahlten Proben erfolgte die Präparation vor der Bestrahlung.

Die Nanohärtemessungen wurden mit dem Nanohärteprüfgerät Universal Nano-mechanical Tester (UNAT) der Firma asmec (Advanced Surface Mechanics GmbH) durchgeführt. Da Nanohärtemessungen aufgrund der kleinen Prüflasten und Eindringtiefen empfindlich gegenüber äußeren Störungen wie Schwingungen und Temperaturdrift sind, verfügt das Prüfgerät über eine aktive Schwingungsdämpfung und eine thermisch und akustisch isolierende Einhausung.

Als Eindringkörper diente ein Berkovich-Indenter aus Diamant. Bei Eindringtiefen im Bereich von $< 0,3 \mu\text{m}$ kann die Geometrie des Indenters aufgrund der Spitzenverrundung nicht mehr als ideal angenommen werden. Messwerte, die mit unterschiedlichen Indentern gewonnen wurden, werden daher in diesem Bereich voneinander abweichen. Darüber hinaus ist der Spitzenradius eines Indenters aufgrund von Abnutzungserscheinungen zeitabhängig. Die Auswirkung der Spitzenverrundung auf das Messergebnis wurde reduziert, indem regelmäßig die tatsächliche Flächenfunktion des Indenters $A_c(h_c)$ gemäß Gleichung 3-5 bestimmt und bei der Berechnung von H_{IT} verwendet wurde. Die Flächenfunktion des Indenters wurde zusammen mit der Gerätesteifigkeit nach dem in der Auswertungssoftware *Inspektor X* integrierten Verfahren bestimmt. Als Referenzmaterial wurden dabei Quarzglas und Saphir verwendet. Eine vollständige Eliminierung des Effekts der Spitzenverrundung ist auf diesem Weg jedoch nicht möglich, da das Kick'sche Ähnlichkeitsgesetz verletzt wird [Chudoba 1996]. Der möglicherweise verbleibende Resteffekt der Spitzenverrundung fließt in die Lastabhängigkeit der Eindringhärte ein.

$$A_c(h_c) = C_1 + C_2 \cdot h_c^4 + C_3 h_c^{3/2} + C_4 h_c + C_5 h_c^{3/2} \quad (3-5)$$

$C_1 - C_5$...ermittelte Koeffizienten

Die Nanohärtemessungen erfolgten kraftgesteuert. Prüfkraft und Eindringtiefe wurden während der gesamten Messung registriert. Der verwendete Lastzyklus ist in Abbildung 3-14 dargestellt. Er besteht aus der Belastung (10 s), einer Haltezeit bei Maximallast (5 s) und der anschließenden Entlastung (5 s). Die Haltezeit bei Maximallast ermöglicht die Berücksichtigung des Kriechens des Werkstoffs unter Last. Durch die kurze Versuchsdauer (20 s) wird der Einfluss der thermischen Drift reduziert, so dass auf eine zusätzliche Haltezeit zur Driftkorrektur verzichtet werden

3 Experimente

konnte. Für jede Probe wurden Nanohärtemessungen mit verschiedenen maximalen Prüfkraften im Bereich von 1 bis 500 mN durchgeführt. Bei jeder Prüfkraft wurden mindestens 10 Einzelmessungen ausgeführt. Die Mindestabstände der Härteindrücke nach DIN EN ISO 14577-1:2002 [DIN EN ISO 14577-1:2002] wurden eingehalten. Da die Belastungszeit für alle Versuche bei unterschiedlichen Maximalkräften gleich ist, unterscheiden sich die Belastungsgeschwindigkeiten um bis zu drei Größenordnungen. Ein Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit kann für alle in dieser Arbeit betrachteten Fälle ausgeschlossen werden, da immer eine ausgezeichnete Überlappung der Kraft-Eindringtiefe-Kurven für unterschiedliche Maximallasten beobachtet wurde. Dies ist in Abbildung 3-15 beispielhaft für unbestrahlten Eurofer97 anhand von Mittelwertkurven aus jeweils mindestens 10 Einzelmesskurven gezeigt.

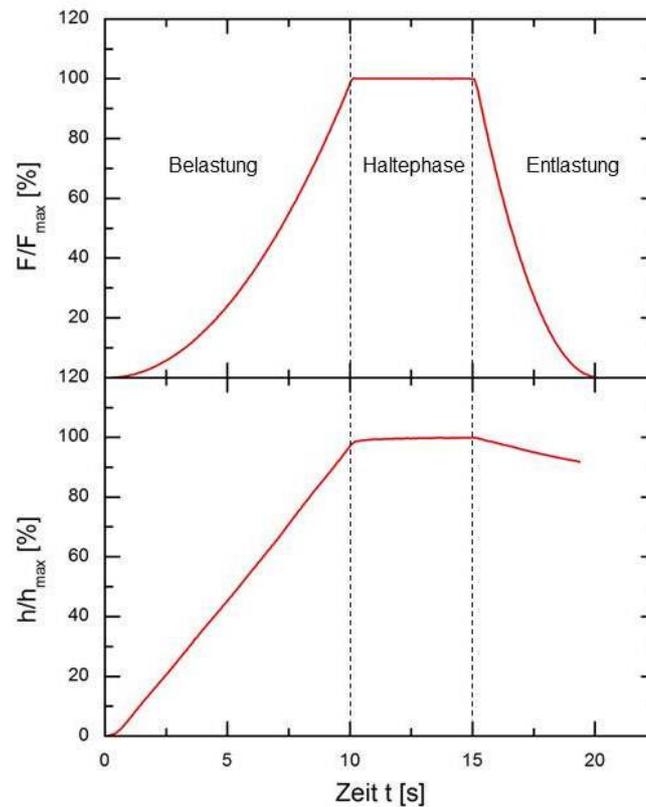


Abbildung 3-14: Lastzyklus

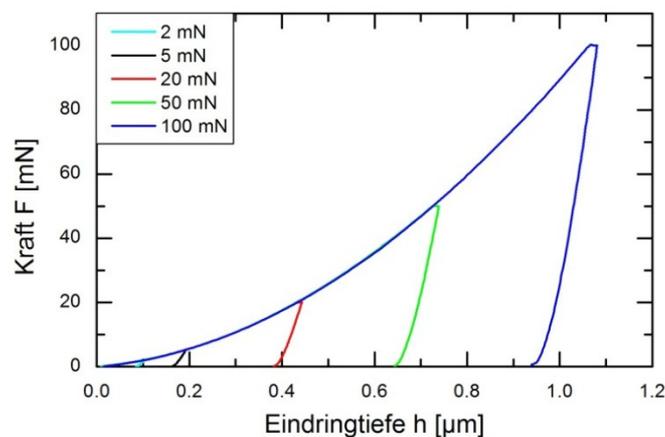


Abbildung 3-15: Last-Eindringtiefe-Kurven für verschiedene Maximallasten am Beispiel von Eurofer97 im unbestrahlten Zustand (Mittelwertkurven aus jeweils mindestens 10 Einzelmesskurven)

Die Auswertung der gemessenen Kraft-Eindringtiefe-Kurven erfolgte mit der Software Inspektor X der Firma asmec. Die Software ermöglicht eine manuelle bzw. automatische Nullpunktkorrektur durch die Annahme eines Hertzschen Kontaktes im Bereich kleiner Eindringtiefen. Die automatische Nullpunktkorrektur kann unter bestimmten Bedingungen zu Fehlern führen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn durch äußere Störungen bedingte Artefakte im Bereich kleiner Eindringtiefen auftreten. Um solche Fehler auszuschließen wurde die Nullpunktkorrektur ausschließlich manuell durchgeführt. Die Eindringhärte H_{IT} wird in Inspektor X gemäß DIN EN ISO 14577-1:2002 nach der Methode von Oliver und Pharr (siehe Abschnitt 2.4) aus den Kraft-Eindringtiefe-Kurven ermittelt. Bei den in der Arbeit angegebenen Werten für die Eindringhärte handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus mindestens 10 Einzelmessungen. Der angegebene Fehler entspricht dem Vertrauensbereich für eine statistische Sicherheit von 95 %.

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, setzt sich der am bestrahlten Material gemessene Härtewert aus der Härte des Materials im unbestrahlten Zustand, der bestrahlungsinduzierten Härteänderung und dem Härtebeitrag durch den Eindruckgrößeneffekt (ISE) zusammen (Gleichung 2-8 bis 2-10). Der Beitrag des ISE stellt eine Komplikation für den Vergleich mit Literaturdaten (z. B. Makrohärte) dar. Er wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe einer Referenzmessung am unbestrahlten Material eliminiert, indem die bestrahlungsinduzierte Härteänderung berechnet wurde. Diesem Vorgehen liegt die Annahme zu Grunde, dass der ISE für einen bestrahlten Zustand und den zugehörigen unbestrahlten Referenzzustand gleich ist.

Die Berechnung der bestrahlungsinduzierten Härteänderung erfolgte auf zwei Wegen. In beiden Fällen wurde von einer linearen Superposition ausgegangen (siehe Abschnitt 2.4). Da die Nanohärtemessungen kraftgesteuert erfolgten, bietet sich zunächst die Bestimmung der bestrahlungsinduzierten Härtedifferenz auf Basis gleicher Prüfkräfte (Methode 1) an. Als Referenzkraft wurde eine Prüfkraft von 5 mN ausgewählt. Diese Wahl stellt einen Kompromiss zwischen dem mit steigender Prüfkraft zunehmenden Substrateinfluss und dem mit sinkender Prüfkraft zunehmenden relativen Fehler bei der Härtemessung dar. Bei einer Prüfkraft von 5 mN stimmt die geschätzte Tiefe der plastischen Zone näherungsweise mit der Tiefe der bestrahlten Schicht überein. Das Verhältnis von Eindringtiefe zu Schichtdicke beträgt für die untersuchten Werkstoffe maximal 16 %. Vorteil dieser Methode ist, dass die Messdaten direkt, ohne zusätzliche Datenverarbeitung, genutzt werden können. Allerdings ist der ISE eine Funktion der Eindringtiefe h (Dichte der geometrisch notwendigen Versetzungen $\rho_G \sim 1/h$), d. h., streng genommen muss die Berechnung der Härtedifferenz auf der Basis gleicher Eindringtiefen erfolgen. Bei geringen bestrahlungsinduzierten Härtedifferenzen ist die Abweichung der Eindringtiefen zwischen bestrahltem und unbestrahltem Zustand bei Referenzlast jedoch gering, so dass der Fehler vernachlässigbar ist. Bei großen Härtedifferenzen wird der ISE dagegen nicht vollständig korrigiert und die bestrahlungsinduzierte Härtedifferenz zunehmend überschätzt. Dessen ungeachtet bleiben generelle Trends unbeeinflusst.

Die Berechnung der bestrahlungsinduzierten Härtedifferenz auf der Basis gleicher Eindringtiefen (Methode 2) aus den Ergebnissen der kraftgesteuerten Nanohärtemessungen erfordert zunächst die Ermittlung von Härtewerten bei einer Referenzeindringtiefe. Dies erfolgte mittels linearer Interpolation aus der Härte-Eindringtiefe-Kurve. Der Vorteil dieser Methode ist zum einen die vollständige Korrektur des ISE unabhängig vom Verhältnis der Härten von Schicht und Substrat und zum anderen die direkte Kontrolle über das Verhältnis von Eindringtiefe und Schichtdicke. Als

Referenzeindringtiefe wurde eine Tiefe von 150 nm gewählt, dies entspricht einem Verhältnis der Eindringtiefe zur Schichtdicke von etwa 10 % und ist damit in Übereinstimmung mit der Bückle-Regel. Bei den in der vorliegenden Arbeit beobachteten bestrahlungsinduzierten Härteänderungen ist in der Regel eine Auswertung nach Methode 1 ausreichend. Die Anwendung von Methode 2 beschränkt sich auf ausgewählte Fälle und wird insbesondere dann eingesetzt, wenn eine quantitative Auswertung der gemessenen Härtewerte erfolgt.

Die Bestimmung der Vickershärte an unbestrahltem und neutronenbestrahltem Material wurde mittels eines Shimadzu Kleinlasthärteprüfers HSV-20 durchgeführt. Die in DIN EN ISO 6507-1:2005 [DIN EN ISO 6507-1:2005] festgelegten Vorschriften für die Mindestabstände der Eindrücke und die Mindestprobendicke wurden eingehalten. Es wurden jeweils mindestens 10 Einzelmessungen durchgeführt.

Mit dem Ziel, die mittels Vickershärte- und Nanohärtemessungen bestimmten absoluten Härtewerte zu vergleichen, wurde eine ISE-freie Eindringhärte H_{IT}^* gemäß Gleichung 3-6 berechnet.

$$H_{IT}^* = \Delta H_{IT}(h_R) + H_0 \quad (3-6)$$

Dabei bezeichnet $\Delta H_{IT}(h_R)$ die bestrahlungsinduzierte Änderung der Eindringhärte bei einer Referenzeindringtiefe h_R von 150 nm. Dem ISE wird durch die Subtraktion der an der unbestrahlten Referenzprobe gemessenen Härte Rechnung getragen. H_0 ist die Grundhärte des unbestrahlten Materials. Sie wurde der Eindringhärte bei einer Prüfkraft von 500 mN gleichgesetzt, bei welcher der ISE vernachlässigbar ist. Für unbestrahltes Material gilt entsprechend $H_{IT}^* = H_0$.

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Charakterisierung der bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala der Ionenbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen sowie die Charakterisierung der Oxidpartikel in den unbestrahlten ODS-Fe-Cr-Modelllegierungen erfolgte mittels TEM. Die untersuchten Werkstoffe und Bestrahlungszustände sind in Tabelle 3-12 dargestellt. Die Experimente wurden am Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat) in Madrid (Spanien) durchgeführt. Die Proben wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop Jeol JEM-2010 (Abbildung 3-16) mit LaB_6 -Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV untersucht. Das Mikroskop verfügt zusätzlich über ein energiedispersives Röntgenspektrometer von Link/Oxford.

Tabelle 3-12: Mit TEM untersuchte Werkstoffe und Bestrahlungszustände

Werkstoff	Bestrahlungszustand
Fe-9at%Cr	ionenbestrahlt: 300 °C, 1 dpa
	ionenbestrahlt: 300 °C, 10 dpa
Fe-12.5at%Cr	ionenbestrahlt: 300 °C, 1 dpa
	ionenbestrahlt: 300 °C, 10 dpa
Fe9Cr-0.3Y ₂ O ₃	unbestrahlt
Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃	unbestrahlt



Abbildung 3-16: Transmissionselektronenmikroskop Jeol JEM-2010

Die Charakterisierung der bestrahlungsinduzierten Defekte der Fe-Cr-Modelllegierungen erfolgte mittels der Weak-beam-Dunkelfeldmethode [Cockayne 1981] unter Verwendung einer $(g, 3g)$ - bzw. $(g, 4g)$ -Beugungsgeometrie. Der Nachweis von Versetzungsringen sowie die Bestimmung ihres Burgersvektors \mathbf{b} erfolgte anhand einer Kontrastanalyse bei verschiedenen Beugungsvektoren unter Verwendung des in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Sichtbarkeitskriteriums. Die Anzahldichte der Versetzungsringe wurde durch manuelles Zählen unter Verwendung der Software JMicroVision 1.2.7 und Wichtung mit dem analysierten Volumen ermittelt. Die zur Berechnung des Volumens erforderliche Probendicke wurde mittels konvergenter Elektronenbeugung (CBED-Methode) [Loretto 1984] bestimmt. Zur Ermittlung der Größenverteilung wurden die Versetzungsringe entsprechend ihrer Größe in Klassen eingeordnet. Aus den Mengenanteilen der einzelnen Größenklassen an der Gesamtzahl der Versetzungsringe ergibt sich die Größenverteilung in Form eines Histogramms.

Zur Abbildung der Oxidpartikel in den ODS-Fe-Cr-Modelllegierungen wurde die konventionelle Hellfeldmethode angewendet. Die Bestimmung der Größenverteilung und Anzahldichte der Oxidpartikel erfolgte wie bei den Versetzungsringen. Die chemische Zusammensetzung ausgewählter Oxidpartikel wurde mittels EDX analysiert. Dem bei EDX-Analysen in Folien unvermeidlichen Einfluss der Matrix wurde Rechnung getragen, indem die Analysen nach folgenden Kriterien vorausgewählt wurden: (1) geringer Eisenanteil ($< 10\%$) und (2) Abweichung des Verhältnisses von Eisen- zu Chromgehalt von der Matrixzusammensetzung.

3.3.3 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

SANS-Experimente dienten der Untersuchung der bestrahlungsinduzierten Defekte in den neutronenbestrahlten binären Fe-Cr-Legierungen und zur Charakterisierung der Oxidpartikel in den unbestrahlten ODS-Legierungen. Die Experimente wurden an der SANS-2-Anlage des GKSS-Forschungszentrums Geesthacht (Fe-Cr-Modelllegierungen) und am V4-Spektrometer des Helmholtz-Zentrums Berlin (ODS-Legierungen) durchgeführt. Die Proben wurden jeweils in einem äußeren Magnetfeld positioniert, dessen magnetische Flussdichte \mathbf{B} senkrecht zum einfallenden Neutronenstrahl verlief und eine vollständige Magnetisierung der Proben gewährleistete. Die wichtigsten Versuchsparameter und der untersuchte Q -Bereich sind in

3 Experimente

Tabelle 3-13 zusammengefasst. Durch die Einbeziehung von drei Probe-Detektor-Abständen in den Experimenten an Fe-Cr-Modelllegierungen konnte ein breiterer Q-Bereich abgedeckt werden.

Tabelle 3-13: Versuchsparameter SANS-Experimente

	Fe-Cr-Modelllegierungen	ODS-Legierungen
Probenabmessungen	7 x 7 x 1 mm ³	10 x 10 x 1 mm ³
Wellenlänge λ	0,58 nm	0,6 nm
Strahldurchmesser	5,5 mm	7,5 mm
Probe-Detektor-Abstände und Kollimationsstrecken	1 m, 4 m, 16 m	1 m, 4 m
Q-Bereich	0,1 bis 3 nm ⁻¹	0,2 bis 3 nm ⁻¹
Detektor	³ He-Flächendetektor 50 x 50 cm ²	³ He-Flächendetektor 64 x 64 cm ²
Referenzmaterial zur Absolutkalibrierung	Vanadium	Wasser

Die Auswertung der gemessenen Streuintensitäten erfolgte gemäß der von Lindner [Lindner 2002] beschriebenen Vorgehensweise unter Verwendung der bereitgestellten Software SANDRA (GKSS) [Biemann 2000] bzw. BerSANS (HZB) [Keiderling 2002]. Zur Auswertung gehören die Ermittlung des Strahlzentrums, Korrekturen und Absolutkalibrierung gemäß Gleichung 2-14, die Korrektur um den Streubeitrag des leeren Probenhalters sowie die Trennung in magnetischen und nuklearen Streuanteil (siehe Abschnitt 2.5.3). Wenn nicht anders vermerkt, wurde nur der magnetische Streuanteil für die Ergebnisinterpretation herangezogen.

Um die Größenverteilung der bestrahlungsinduzierten Defekte bzw. Oxidpartikel separat bestimmen zu können, wurde jeweils vom Differenzstreuquerschnitt ausgegangen. Der Differenzstreuquerschnitt ergab sich bei den Fe-Cr-Modelllegierungen aus den Streuquerschnitten des bestrahlten und des zugehörigen unbestrahlten Referenzmaterials. Im Fall der ODS-Legierungen wurden jeweils die Streuquerschnitte des Y₂O₃-haltigen und des Y₂O₃-freien Materials verwendet.

Die Rekonstruktion der Größenverteilung der Streukörper erfolgte unter Annahme eines Zweiphasenmodells und kugelförmiger Streukörper mittels der indirekten Transformation nach Glatter [Glatter 1980] (siehe Abschnitt 2.5.3) unter Nutzung eines kommerziellen Rechenprogramms [GIFT 2002]. Dabei wurden 40 kubische Splines mit gleichmäßig im Radiusbereich von 0 bis 15 nm verteilten Kontrollpunkten verwendet. Einem Vorschlag von Staron [Staron 1997] (Abschnitt 2.5.3) folgend wurde die Größenverteilung für konzentrierte Systeme (Fe-12.5at%Cr) aus der Differenzstreuquerschnittskurve im Bereich $Q > Q_{\left| \frac{d\Sigma}{d\Omega} = \max \right.}$ bestimmt.

Die Angabe des Volumenanteils bzw. der Anzahldichte erfolgt unter der Annahme, dass es sich bei den Streukörpern um nichtmagnetische Streukörper in einer ferromagnetischen Matrix handelt. Der Streukontrast zwischen Matrix und Streukörper ergibt sich dann nach Gleichung 2-18 mit $\eta_C = 0$. Diese Annahme ist für Oxidpartikel und Cr-reiche Ausscheidungen exakt oder näherungsweise erfüllt. In jedem Fall stellt

3 Experimente

der so berechnete Volumenanteil eine untere Grenze des Bereichs aller möglichen Volumenanteile dar.

4 Ergebnisse

4.1 Binäre Fe-Cr-Legierungen

4.1.1 Nanohärtemessungen nach Single-beam-Ionenbestrahlung

Bei der Auswertung der Nanohärtemessungen an ionenbestrahltem Material ist die Prüfkraftabhängigkeit der Eindringhärte im unbestrahlten Referenzzustand grundsätzlich in Rechnung zu stellen. Die Eindringhärte der Fe-Cr-Modelllegierungen im unbestrahlten Zustand ist in Abbildung 4-1 als Funktion der Prüfkraft dargestellt. Die Legierungen weisen im dargestellten Lastbereich eine Lastabhängigkeit der Eindringhärte auf, d.h. die Eindringhärte nimmt mit abnehmender Prüfkraft zu. Mit steigender Prüfkraft nähert sich die Eindringhärte asymptotisch einem konstanten Wert an. Dieses Verhalten entspricht dem in Abschnitt 2.4 beschriebenen Eindruckgrößeneffekt (ISE). Dieser ist bei der Legierung mit 2,5 at% Chrom stärker ausgeprägt als bei den Legierungen mit höheren Chromgehalten. Die Eindringhärte der Fe-Cr-Modelllegierungen steigt mit dem Chromgehalt.

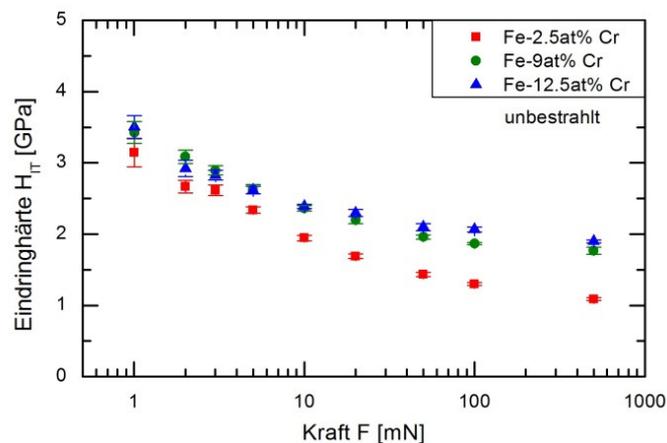


Abbildung 4-1: Lastabhängigkeit der Eindringhärte der Fe-Cr-Modelllegierungen im unbestrahlten Zustand

Die dargestellten Lastabhängigkeiten der Eindringhärte der unbestrahlten Fe-Cr-Legierungen dienen als Referenzmessungen zur Berechnung der bestrahlungsinduzierten Härteänderung sowie zur Korrektur des ISE (siehe Abschnitt 3.3.1). Im Folgenden wird statt der Eindringhärte selbst nur noch die bestrahlungsinduzierte Härteänderung als Funktion der Prüfkraft dargestellt.

Abbildung 4-2 zeigt die Härteänderung als Funktion der Prüfkraft nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen (20 °C, 300 °C und 500 °C) bis zu einer Schädigung von 1 dpa. Das beobachtete Verhalten ist dabei abhängig vom Chromgehalt:

- Fe-2.5at%Cr (Abbildung 4-2 a): Die Bestrahlung bei 300 °C führt zu einer signifikanten Zunahme der Eindringhärte, während eine Bestrahlung bei Raumtemperatur oder bei 500 °C keine Änderung der Härte hervorruft.

4 Ergebnisse

- Fe-9at%Cr (Abbildung 4-2 b): Die Bestrahlung bei Raumtemperatur und bei 300 °C führt zu einer signifikanten Härtezunahme. Die Bestrahlung bei 500 °C resultiert dagegen in keiner Härteänderung.
- Fe-12.5at%Cr (Abbildung 4-2 c): Bei allen untersuchten Bestrahlungstemperaturen wird ein signifikanter Härteanstieg beobachtet.

In allen Fällen ist die beobachtete Härtezunahme bestrahlungsinduziert. Eine thermisch induzierte Zunahme der Eindringhärte kann ausgeschlossen werden, da die Härteänderung mit steigender Prüfkraft auf den Wert 0 zurückgeht. Eine thermisch induzierte Härtezunahme wäre auch im unbestrahlten Substrat der bestrahlten Probe, d. h. bei großen Prüfkraften, zu beobachten.

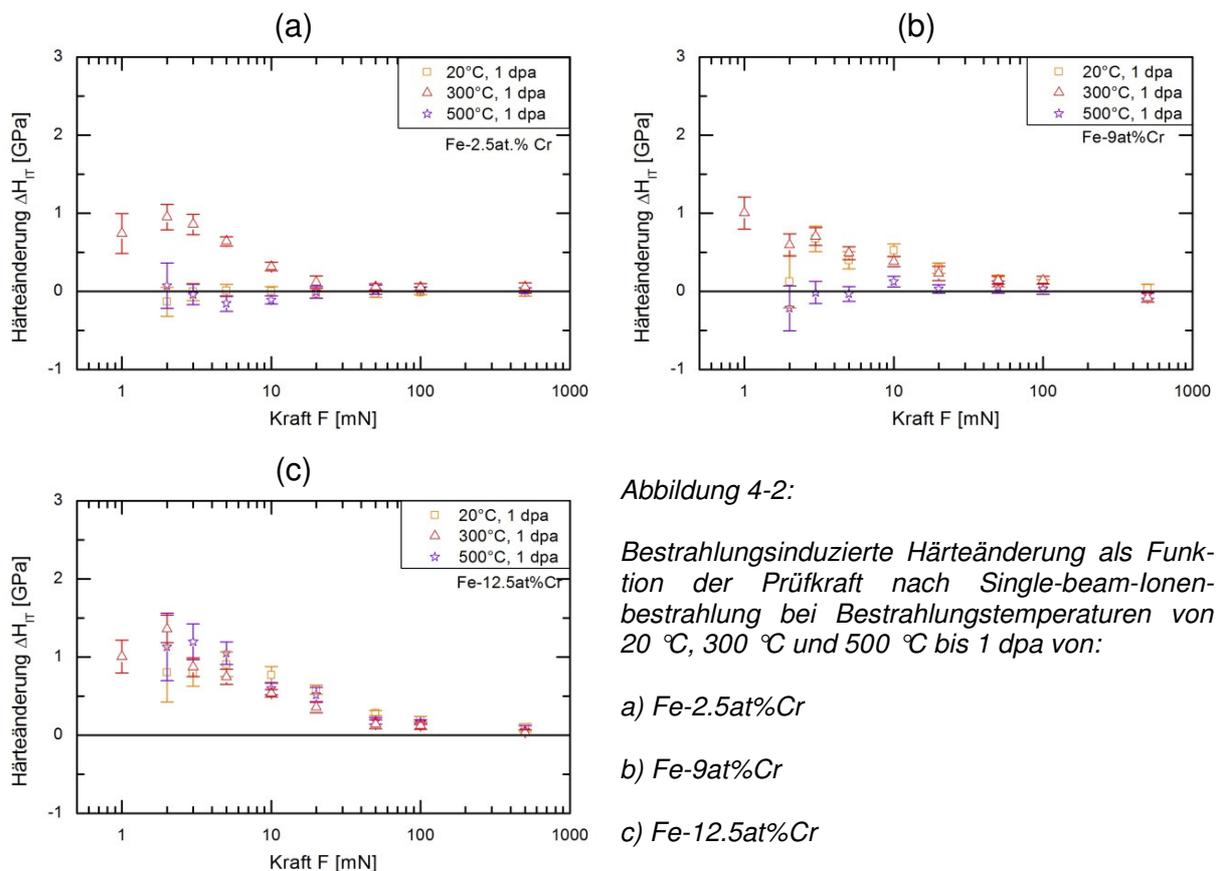


Abbildung 4-2:

Bestrahlungsinduzierte Härteänderung als Funktion der Prüfkraft nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei Bestrahlungstemperaturen von 20 °C, 300 °C und 500 °C bis 1 dpa von:

a) Fe-2.5at%Cr

b) Fe-9at%Cr

c) Fe-12.5at%Cr

Die bestrahlungsinduzierte Härteänderung nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C bis zu einer Schädigung von 1 dpa, 10 dpa und 50 dpa ist in Abbildung 4-3 als Funktion der Prüfkraft dargestellt. Das beobachtete Bestrahlungsverhalten ist wiederum abhängig vom Chromgehalt der jeweiligen Legierung. Die Bestrahlung bis zu einer Schädigung von 1 dpa führt bei allen Legierungen zu einer signifikanten bestrahlungsinduzierten Härtezunahme. Jedoch führt eine Erhöhung der Schädigung auf 10 dpa nur bei Fe-2.5at%Cr zu einer weiteren Zunahme der Härte. Wird die Schädigung weiter auf 50 dpa erhöht, nimmt die Härteänderung in allen Legierungen weiter zu.

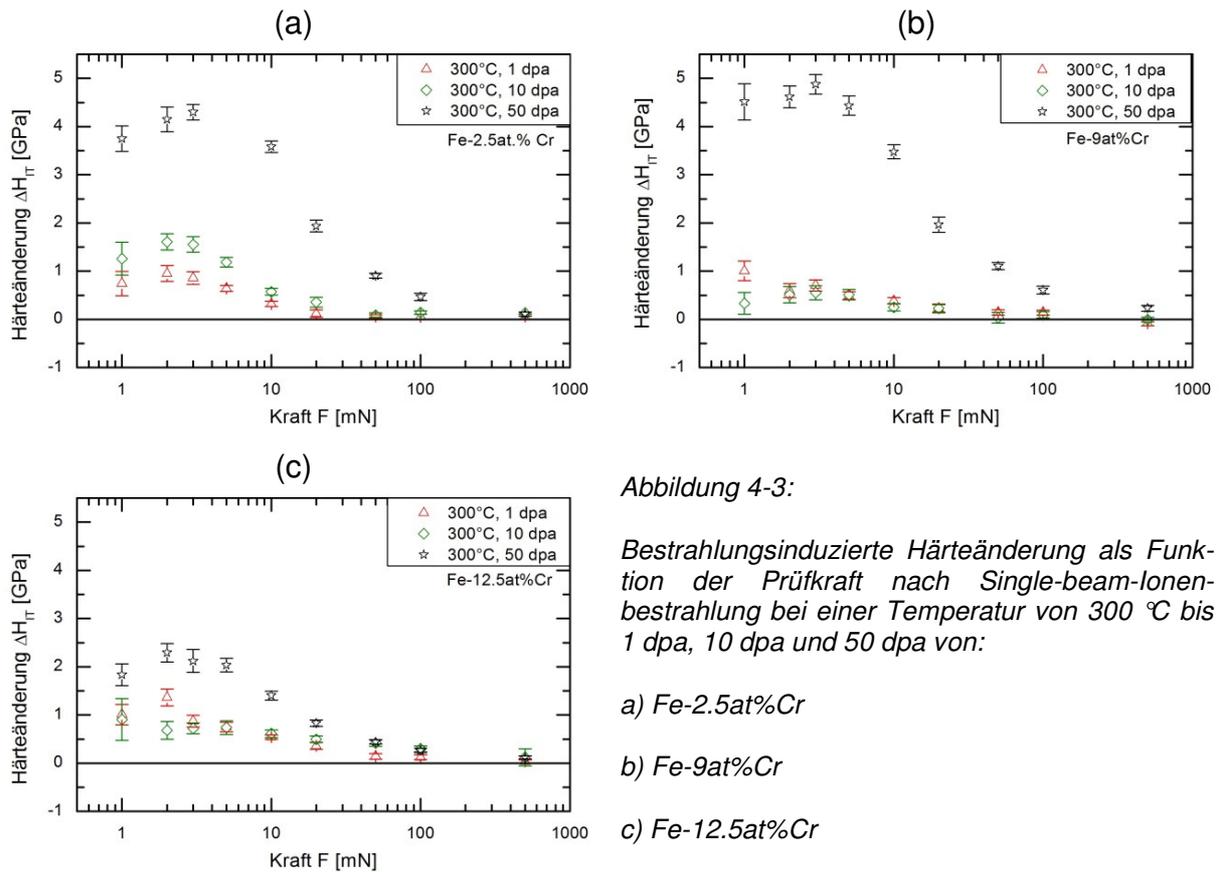


Abbildung 4-3:

Bestrahlungsinduzierte Härteänderung als Funktion der Prüfkraft nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei einer Temperatur von 300 °C bis 1 dpa, 10 dpa und 50 dpa von:

a) Fe-2.5at%Cr

b) Fe-9at%Cr

c) Fe-12.5at%Cr

4.1.2 Nanohärtemessungen nach Dual-beam-Ionenbestrahlung

Für die Modelllegierung Fe-9at%Cr wurde die bestrahlungsinduzierte Änderung der Härte nach simultaner (Dual-beam-Bestrahlung) und sequentieller Bestrahlung mit Fe- und He-Ionen bestimmt. Die Bestrahlungen erfolgten bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C bis zu einer Schädigung von 10 dpa und einer Heliumkonzentration von 100 appm. Zusätzlich wurde die Härteänderung nach Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen bis zur gleichen Schädigung (10 dpa) und nach Single-beam-Bestrahlung mit He-Ionen bis zur gleichen Heliumkonzentration (100 appm He) ermittelt. Die jeweiligen bestrahlungsinduzierten Änderungen der Eindringhärte sind in Abbildung 4-4 als Funktion der Prüfkraft dargestellt. Der beobachtete Bestrahlungseffekt auf die Härte ist abhängig vom verwendeten Bestrahlungsmodus und wird in den folgenden Absätzen beschrieben.

Die Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen (300 °C, 10 dpa) führt zu einem signifikanten bestrahlungsinduzierten Anstieg der Härte. Dies entspricht der Beobachtung einer signifikanten Härtezunahme nach Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen bei gleicher Bestrahlungstemperatur und Schädigung (300 °C, 10 dpa), aber anlagenbedingt anderen Bestrahlungsparametern im Hinblick auf die Ionenenergien ($E_{\max} = 5 \text{ MeV}$ statt $E_{\max} = 3 \text{ MeV}$) (siehe Abschnitt 4.1.1). Die Unterschiede bei den Ionenenergien führen zu verschiedenen Schichtdicken (1,5 μm statt 1 μm). Nach der Single-beam-Bestrahlung mit He-Ionen wird dagegen keine signifikante Härteänderung beobachtet. Es sei darauf hingewiesen, dass die durch die He-Ionen hervorgerufene Schädigung ($\approx 0,1 \text{ dpa}$) um Größenordnungen kleiner ist als bei der Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen. Es handelt sich in diesem Fall hauptsächlich um eine chemische Modifikation der Schicht.

Die sequentielle Bestrahlung, d. h. die Vorimplantation von Helium gefolgt durch eine Bestrahlung mit Fe-Ionen, ruft eine signifikante Härtezunahme hervor. Diese unterscheidet sich nicht signifikant von der aus der reinen Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen resultierenden Härteänderung, obwohl es eine Tendenz zu einem geringeren Härteanstieg nach sequentieller Bestrahlung mit He- und Fe-Ionen gibt. Dagegen bewirkt die Dual-beam-Bestrahlung eine deutlich größere Härtezunahme als die sequentielle Bestrahlung und die Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen. In diesem Fall ist der beobachtete Härteanstieg größer als die Summe der durch die entsprechenden Single-beam-Bestrahlungen hervorgerufenen Härteanstiege. Dies deutet auf einen synergistischen Effekt bei simultaner Schädigung (Fe-Ionen) und Heliumimplantation hin.

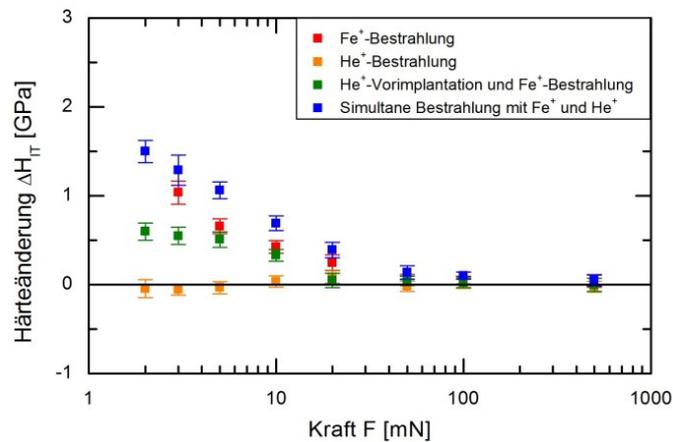


Abbildung 4-4: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung von Fe-9at%Cr als Funktion der Prüfkraft nach Single-beam-Ionenbestrahlung mit Fe-Ionen (300 °C, 10 dpa) bzw. mit He-Ionen (300 °C, 100 appm He), nach Dual-beam-Bestrahlung (300 °C, 10 dpa, 100 appm He) sowie nach sequentieller Bestrahlung mit He-Ionen und Fe-Ionen (1: He, 20 °C, 100 appm He, 2: Fe, 300 °C, 10 dpa)

4.1.3 Vickershärtemessungen nach Neutronenbestrahlung

Für die Auswertung der Vickershärtemessungen an den neutronenbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen wird die Vickershärte HV₁₀ des unbestrahlten Zustandes als Referenz verwendet. Diese ist in Abbildung 4-5 in Abhängigkeit vom Chromgehalt dargestellt. Sie nimmt mit steigendem Chromgehalt zu.

Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 zeigen die bestrahlungsinduzierte Härteänderung nach Neutronenbestrahlung bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C als Funktion der Schädigung (0,06 – 1,5 dpa) bzw. des Chromgehaltes. Bei allen Legierungen resultiert bereits eine Neutronenbestrahlung bis zu einer Schädigung von 0,06 dpa in einem signifikanten Härteanstieg. Bei dieser Schädigung zeigt die bestrahlungsinduzierte Härteänderung keine signifikante Abhängigkeit vom Chromgehalt. Mit steigender Schädigung nimmt die Härteänderung weiter zu, zeigt aber eine Tendenz zur Sättigung, insbesondere bei Chromgehalten ≥ 9 at%. Bei den höheren Schädigungen zeigt sich zunehmend ein Einfluss des Chromgehaltes auf die bestrahlungsinduzierte Härteänderung. Die geringste Härteänderung wird bei einem Chromgehalt von 9 at% beobachtet.

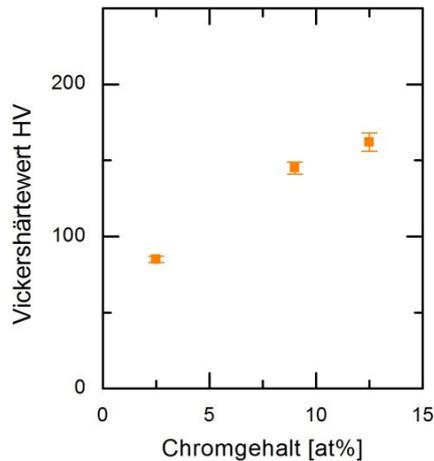


Abbildung 4-5: Vickershärte der unbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen in Abhängigkeit vom Chromgehalt

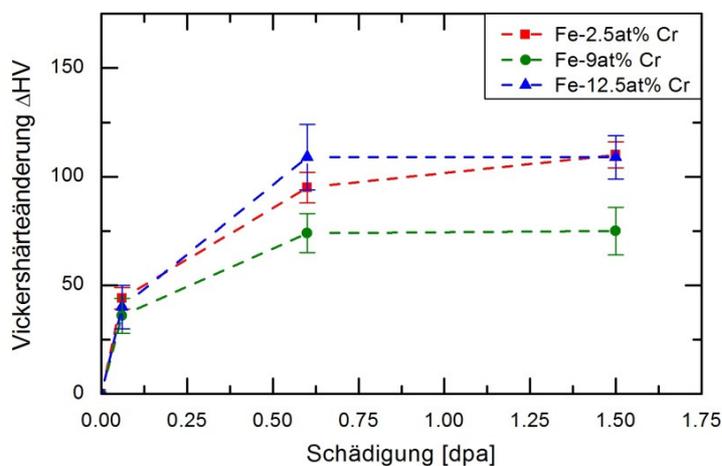


Abbildung 4-6: Bestrahlungsinduzierte Änderung der Vickershärte HV10 nach Neutronenbestrahlung bei 300 °C als Funktion der Schädigung in dpa

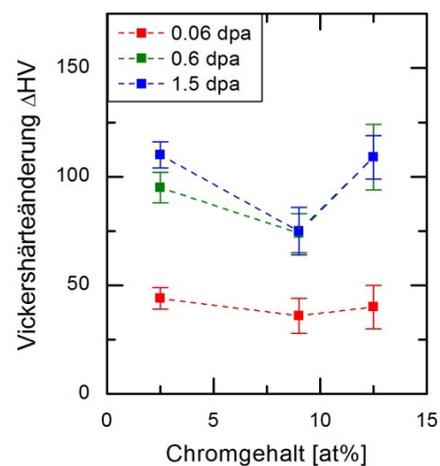


Abbildung 4-7: Bestrahlungsinduzierte Änderung der Vickershärte HV10 als Funktion des Chromgehalts

4.1.4 TEM nach Single-beam-Ionenbestrahlung

Die Gesamtheit der TEM-Aufnahmen vermittelt den Anschein, dass mittels TEM zwei verschiedene Arten von bestrahlungsinduzierten Defekten nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um punktförmige (A) und ringförmige Defekte (B), wie sie z. B. in Abbildung 4-8 zu erkennen sind. Die Burgersvektoranalyse (siehe Abschnitt 2.5.2) zeigt aber zweifelsfrei, dass es sich in beiden Fällen um die gleiche Defektart, nämlich um Versetzungsringe, handelt. Die scheinbare Punktförmigkeit der Mehrheit dieser Defekte ist lediglich eine Folge des begrenzten lateralen Auflösungsvermögens des TEM. Im Folgenden werden beide Erscheinungsformen von vorn herein gemeinsam behandelt.

Typische Weak-beam-Dunkelfeldaufnahmen (WBDF-Aufnahmen) der Legierungen Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bis zu einer Schädigung von 1 dpa und 10 dpa sind in Abbildung 4-9 dargestellt. Bei allen untersuchten Zuständen wird die Bildung von Versetzungsringen beobachtet.

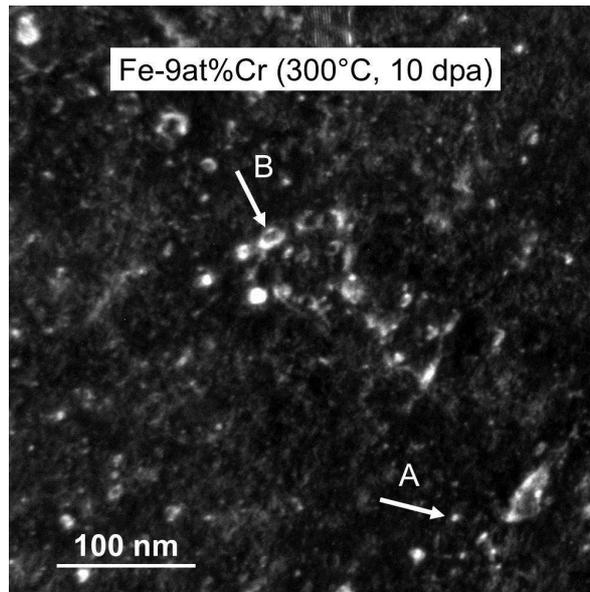


Abbildung 4-8: Versetzungsringe in Fe-9at%Cr nach Ionenbestrahlung bei 300 °C bis 10 dpa

Die Versetzungsringe weisen monomodale Größenverteilungen mit einem ausgeprägten Peak auf, die sich mit einer logarithmischen Normalverteilung fitten lassen. Diese Fits sind in Abbildung 4-10 dargestellt. Sofern möglich wurden pro Bestrahlungszustand mehrere Proben und Probenpositionen (Fe-9at%Cr) untersucht. In diesem Fall sind in Abbildung 4-10 die Größenverteilungen für die verschiedenen Proben und Positionen abgebildet.

Die Anzahldichte und Größe der Versetzungsringe sind in Tabelle 4-1 in Abhängigkeit von der Schädigung angegeben. Als Größe wird hier der Peak-Durchmesser der Größenverteilung verwendet. Bei der Untersuchung mehrerer Proben und Probenpositionen bei gleichem Material und Bestrahlungszustand wurde beobachtet, dass die Defektverteilung lokal variiert. In diesen Fällen wird die Spanne des Peak-Durchmessers bzw. der Anzahldichte angegeben.

Die Anzahldichte und Größe der Versetzungsringe weist in Fe-9at%Cr keine signifikante Abhängigkeit von der Schädigung auf. Unter Berücksichtigung der für Fe-9at%Cr beobachteten Variationen der Defektverteilung hinsichtlich der Anzahldichte gilt gleiches auch für Fe-12.5at%Cr. Vereinzelt wurden nach den Bestrahlungen bis zu einer Schädigung von 10 dpa größere Versetzungsringe (> 10 nm) beobachtet, die in den TEM-Aufnahmen als ringförmige Objekte erscheinen (Abbildung 4-8). Bei der Mehrheit der beobachteten Defekte handelt es sich jedoch um kleine Versetzungsringe mit punktförmiger Erscheinung. Die Anzahldichte der Versetzungsringe variiert nicht signifikant mit dem Chromgehalt. Bei der höheren Schädigung (10 dpa) deuten die Größenverteilungen eine Tendenz zu größeren Versetzungsringen im Fall von Fe-12.5at%Cr an.

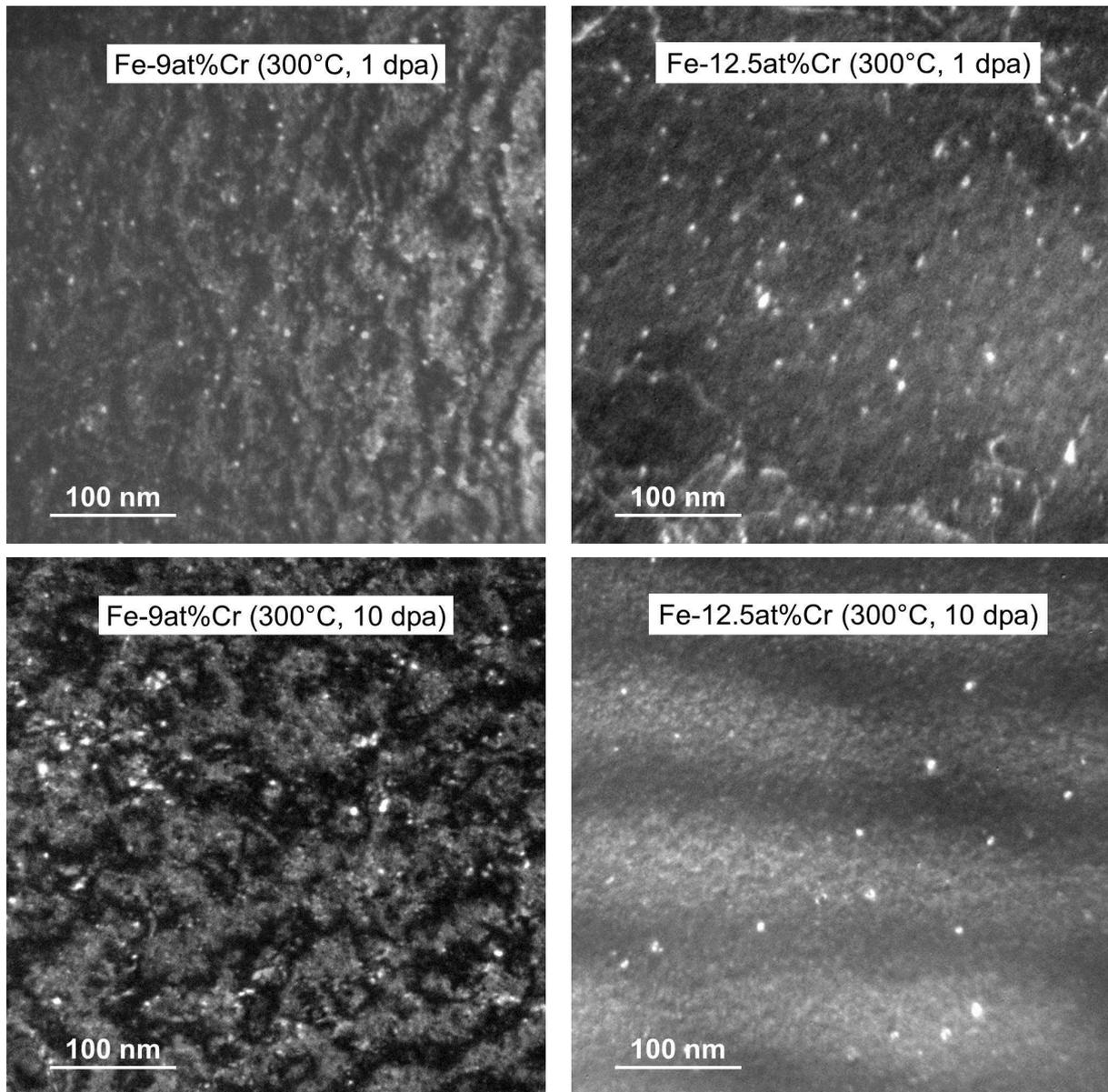


Abbildung 4-9: Typische TEM-Aufnahmen (WBDF, $\mathbf{g} = \langle 110 \rangle$) der Fe-Cr-Modellegierungen Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bis 1 dpa und 10 dpa

Tabelle 4-1: Anzahldichte und Größe der Versetzungsringe in Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bis 1 dpa und 10 dpa

Material	Schädigung [dpa]	Anzahldichte [10^{21}m^{-3}]*	Peak-Durchmesser [nm]**	Anteil $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \mathbf{a} \langle 111 \rangle$
Fe-9at%Cr	1	1,3-3,2	2,4-3,7	15-33 %
Fe-9at%Cr	10	1,8-3,8	2,6-3	7-36 %
Fe-12.5at%Cr	1	2,7	3,5	-
Fe-12.5at%Cr	10	1,2	3,2	-

* Unkorrigierte Anzahldichte, entspricht der Anzahldichte von Versetzungsringen sichtbar für $\mathbf{g} = \langle 110 \rangle$

** Peak-Durchmesser der Anzahldichte-Größenverteilung

4 Ergebnisse

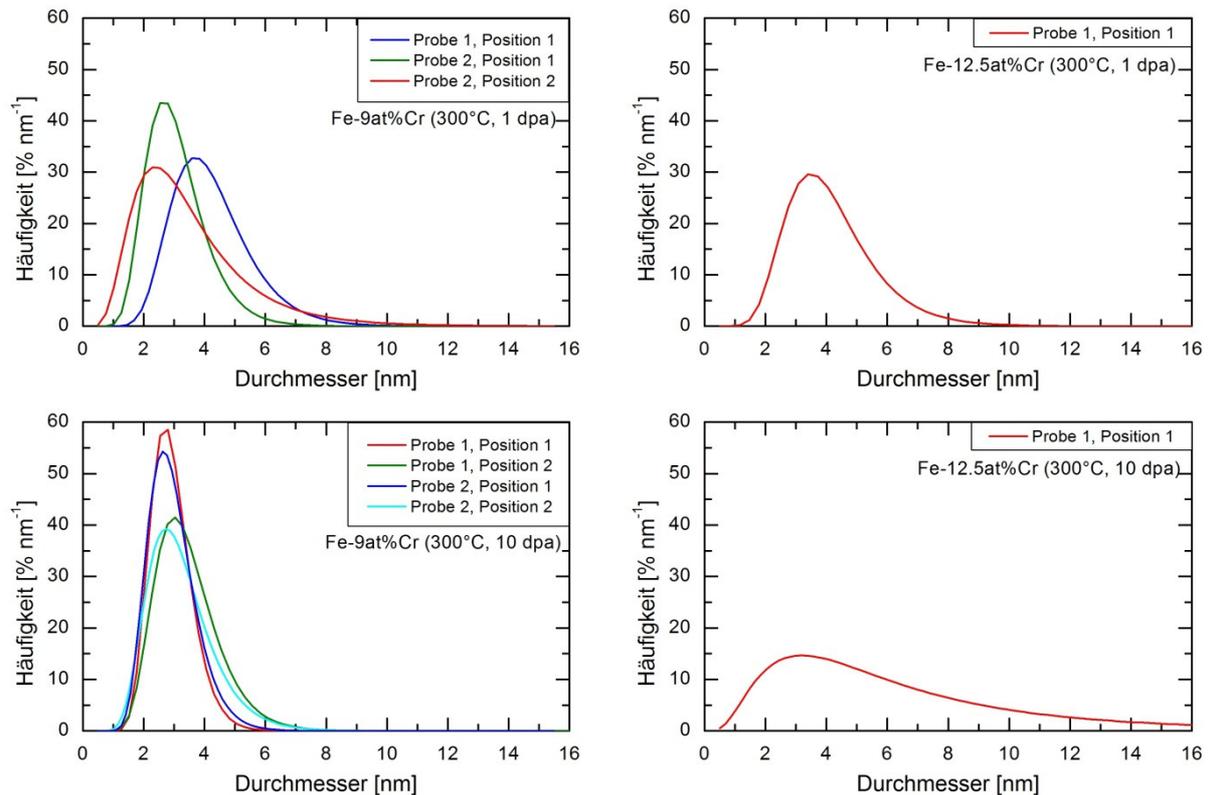


Abbildung 4-10: Mit einer logarithmischen Normalverteilung gefittete Größenverteilungen der Versetzungsringe in Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bis 1 dpa und 10 dpa

Mit Hilfe einer Burgersvektoranalyse kann anhand des Sichtbarkeitskriteriums (Abschnitt 2.5.2) der Typ des Burgersvektors der Versetzungsringe ermittelt werden. Eine Burgersvektoranalyse ist in Abbildung 4-11 beispielhaft für ausgewählte Versetzungsringe in Fe-9at%Cr, das bei 300 °C bis zu 1 dpa bestrahlt wurde, gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur WBDF-Aufnahmen mit drei ausgewählten Beugungsvektoren \mathbf{g} dargestellt. Es sei erwähnt, dass dieser limitierte Satz an Beugungsvektoren keine vollständige Identifikation der Burgersvektoren aller Versetzungsringe erlaubt, da, wie in Tabelle 4-2 gezeigt, Versetzungsringe der Burgersvektoren $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \mathbf{a}[-111]$ und $\mathbf{b} = \mathbf{a}[100]$ die gleiche Sichtbar-unsichtbar-Kombination aufweisen. In Abbildung 4-11 sind ausgewählte Versetzungsringe jeweils in allen Aufnahmen eingekreist. Zusammen mit der in Tabelle 4-2 eingeführten Farbkodierung lässt sich ihr Burgersvektor bestimmen.

Bei beiden Legierungen und bei beiden Schädigungen lassen sich Versetzungsringe mit Burgersvektoren vom Typ $\mathbf{b} = \mathbf{a}\langle 100 \rangle$ und $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \mathbf{a}\langle 111 \rangle$ nachweisen. Im Fall von Fe-9at%Cr konnte gezeigt werden, dass die Mehrheit der Versetzungsringe einen Burgersvektor vom Typ $\mathbf{b} = \mathbf{a}\langle 100 \rangle$ besitzt. Der Anteil von Versetzungsringen mit einem Burgersvektor von $\mathbf{b} = \frac{1}{2} \mathbf{a}\langle 111 \rangle$ ist in Tabelle 4-1 angegeben. Es wurde keine signifikante Abhängigkeit von der Schädigung beobachtet.

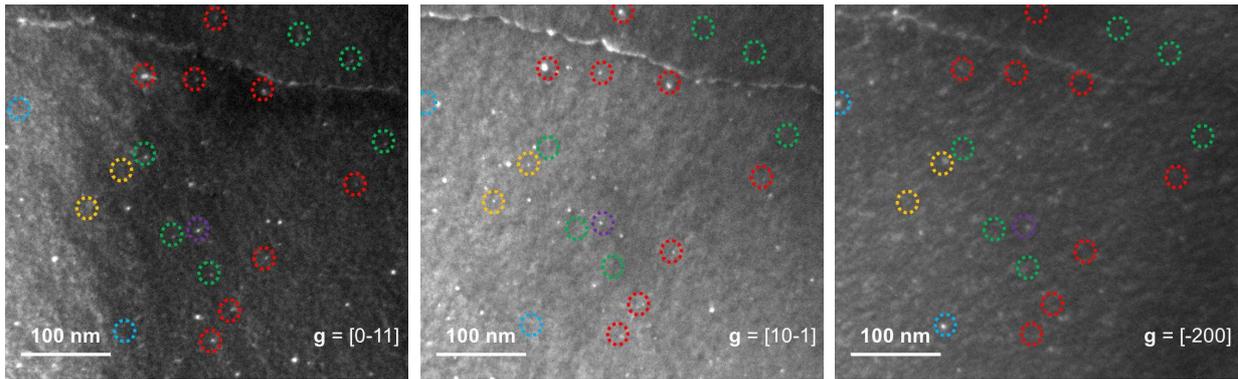


Abbildung 4-11: Burgersvektoranalyse am Beispiel von Fe-9at%Cr nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bis 1 dpa (Farbkodierung siehe Tabelle 4-2)

Tabelle 4-2: Sichtbarkeit (-) und Unsichtbarkeit (0) von Versetzungsringen verschiedener Burgersvektoren bei Abbildung mit verschiedenen Beugungsvektoren

$g \downarrow b \rightarrow$	[111]	[-111]	[1-11]	[11-1]	[100]	[010]	[001]
[0-11]	0	0	-	-	0	-	-
[10-1]	0	-	0	-	-	0	-
[-200]	-	-	-	-	-	0	0

4.1.5 SANS nach Neutronenbestrahlung

Abbildung 4-12 zeigt die magnetischen differentiellen Streuwirkungsquerschnitte der Fe-Cr-Modelllegierungen Fe-2.5at%Cr, Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr als Funktion des Streuvektors Q (Streukurven). Dargestellt sind jeweils die Streuquerschnitte für den unbestrahlten Referenzzustand und für die neutronenbestrahlten Zustände, d. h. neutronenbestrahlt bei 300 °C bis 0,06 dpa, 0,6 dpa und 1,5 dpa. Die Neutronenbestrahlung führt bei allen Legierungen bereits bei einer Schädigung von 0,06 dpa zu einer Zunahme des magnetischen differentiellen Streuwirkungsquerschnitts. Dies deutet auf die Bildung von Streukörpern als Folge der Bestrahlung hin. Die Änderung des Streuwirkungsquerschnitts nimmt mit steigender Schädigung auf 0,6 dpa zunächst deutlich zu. Bei weiter steigender Schädigung auf 1,5 dpa nimmt der Streuquerschnitt, wenn überhaupt, nur noch schwach zu. Die Streukurven von Fe-12.5at%Cr weisen im neutronenbestrahlten Zustand bei einer Schädigung $\geq 0,6$ dpa jeweils ein lokales Maximum bei $Q|_{d\Sigma/d\Omega=\max} = 1 \text{ nm}^{-1}$ auf. Dies ist eine Folge der in konzentrierten Systemen auftretenden Zwischenteilcheninterferenz. Die Berechnung der Größenverteilung der Streukörper erfolgte in diesen Fällen wie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben aus dem Bereich der Streukurve mit $Q > Q|_{d\Sigma/d\Omega=\max}$.

Die unter Verwendung der Streukurve des jeweiligen unbestrahlten Referenzzustands berechneten Differenzstreukurven sind in Abbildung 4-13 (links) dargestellt. Die Verwendung der Differenzstreukurven zur Berechnung der Größenverteilung ermöglicht die Separation der durch die Bestrahlung gebildeten Streukörper. Die aus den Differenzstreukurven berechneten Volumenanteil-Größenverteilungen sind ebenfalls in Abbildung 4-13 (rechts) gezeigt. Da die magnetischen Eigenschaften dieser Streukörper und damit auch ihr magnetischer Streukontrast vorab nicht bekannt sind, erfolgt die Darstellung ihrer Größenverteilungen in „willkürlichen“

Einheiten. Diese Einheiten wurden aber so gewählt, dass die Größenverteilungen in absoluten Einheiten korrekt sind, falls es sich bei den Streukörpern um nichtmagnetische Streukörper in der ferromagnetischen Matrix handelt. Die Rücktransformationen der Größenverteilungen sind in den Diagrammen mit den Differenzstreu曲ven (Abbildung 4-13, links) als gestrichelte Linien abgebildet. Sie verdeutlichen die Qualität der bei der indirekten Transformation nach Glatter durchgeführten Anpassung der berechneten an die gemessenen Streuquerschnitte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (siehe Abschnitt 3.3.3).

Fe-9at%Cr besitzt bei einer Schädigung von 0,06 dpa eine monomodale Größenverteilung. Bei Schädigungen $\geq 0,6$ dpa weist es dagegen eine bimodale Größenverteilung auf, d. h., dass bei diesen Bestrahlungszuständen zwei individuelle Streukörperpopulationen zum beobachteten Anstieg des magnetischen Streuwirkungsquerschnitts beitragen. Die Streukörper der ersten Population besitzen einen Radius R von $0,5 \text{ nm} \leq R \leq 2,5 \text{ nm}$. Der Radius der Streukörper der zweiten Population beträgt $2,5 \text{ nm} \leq R \leq 6 \text{ nm}$. Die Größenverteilungen der Streukörper in Fe-2.5at%Cr und Fe-12.5at%Cr sind bei allen untersuchten Schädigungen monomodal. Die Streukörper weisen einen Radius von $0,5 \text{ nm} \leq R \leq 2,5 \text{ nm}$ bzw. $0,5 \text{ nm} \leq R \leq 2 \text{ nm}$ auf. Allerdings kann infolge der Begrenzung des auswertbaren Bereiches der Streukurve durch die auftretende Zwischenteilcheninterferenz bei Fe-12.5at%Cr das Vorhandensein einer zweiten Streukörperpopulation mit $R > 3 \text{ nm}$ nicht ausgeschlossen werden.

Der jeweils aus den Größenverteilungen abgeleitete Volumenanteil sowie die Anzahldichte der Streukörper mit $R > 0,5 \text{ nm}$ sind in Tabelle 4-3 unter der Annahme nichtmagnetischer Streukörper angegeben. Der Volumenanteil nimmt zunächst bei allen Legierungen mit steigender Schädigung zu. Bei Fe-2.5at%Cr und Fe-12.5at%Cr zeigt sich über eine Schädigung von 0,6 dpa hinaus keine weitere Zunahme des Volumenanteils, während der Volumenanteil in Fe-9at%Cr weiter signifikant zunimmt.

Der ebenfalls in Tabelle 4-3 angegebene Radius der Streukörper entspricht dem arithmetischen Mittelwert und weicht vom Peak-Radius der Volumenanteil-Größenverteilungen in Abbildung 4-13 ab. Er zeigt bei Fe-2.5at%Cr und Fe-9at%Cr nur eine schwache Abhängigkeit von der Schädigung. In Fe-12.5at%Cr nimmt die Größe der Streukörper mit der Zunahme der Schädigung von 0,06 dpa auf 0,6 dpa zu und bleibt bei weiterer Zunahme der Schädigung auf 1.5 dpa konstant.

Ein jeweils für die Gesamtheit der Streukörper repräsentatives A-Verhältnis, berechnet nach Gleichung 2-21 ist in Tabelle 4-3 für Schädigungen $\geq 0,6$ dpa angegeben. Es weist keine signifikante Abhängigkeit von der Schädigung auf. Für eine Schädigung von 0,06 dpa wird auf eine Angabe verzichtet, da aufgrund des kleinen Messeffektes keine zuverlässige Abschätzung des A-Verhältnisses möglich ist.

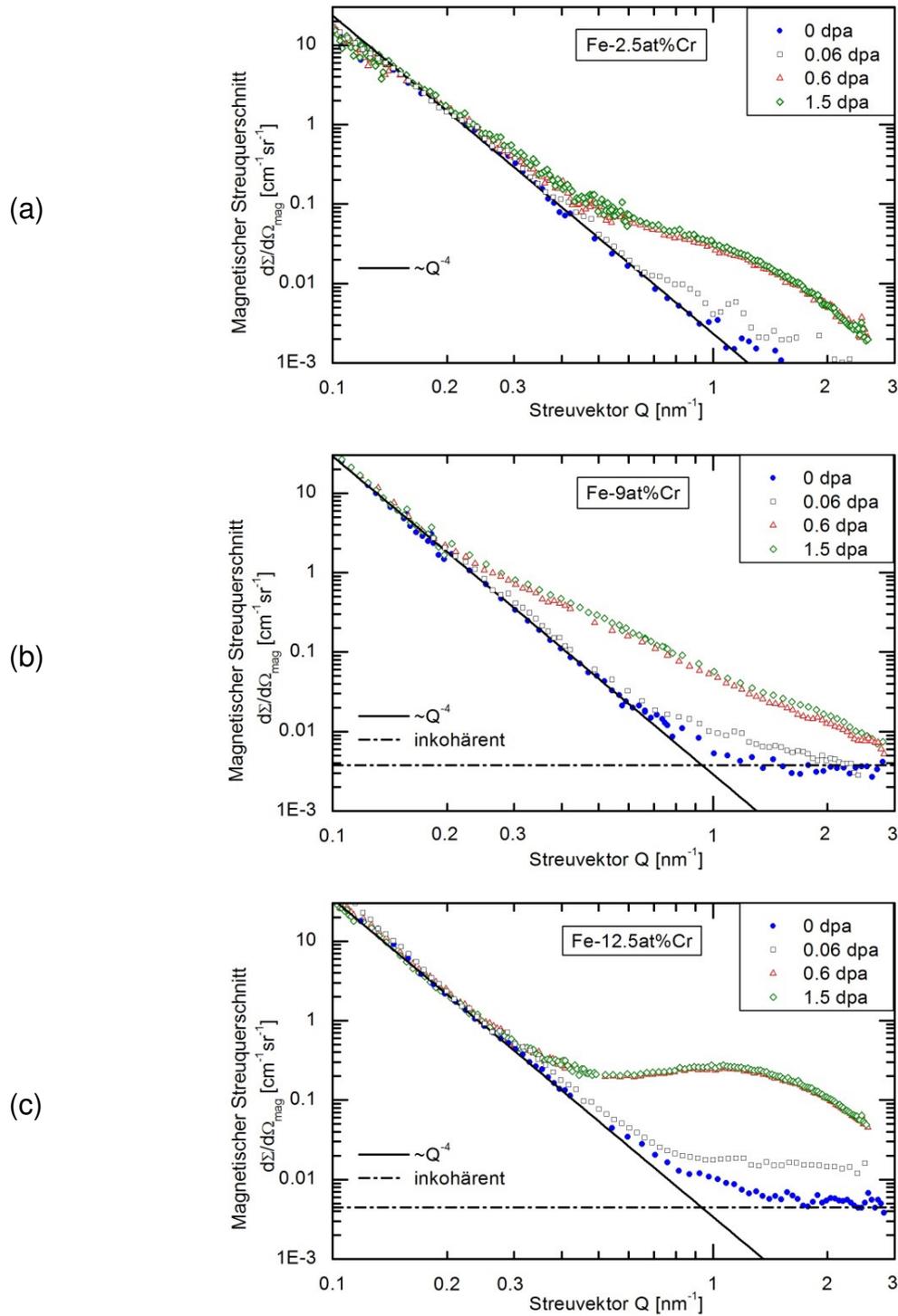


Abbildung 4-12: Magnetische Streuquerschnitte der unbestrahlten und neutronenbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen Fe-2.5at%Cr (a), Fe-9at%Cr (b) und Fe-12.5at%Cr (c), als Funktion des Streuvektors

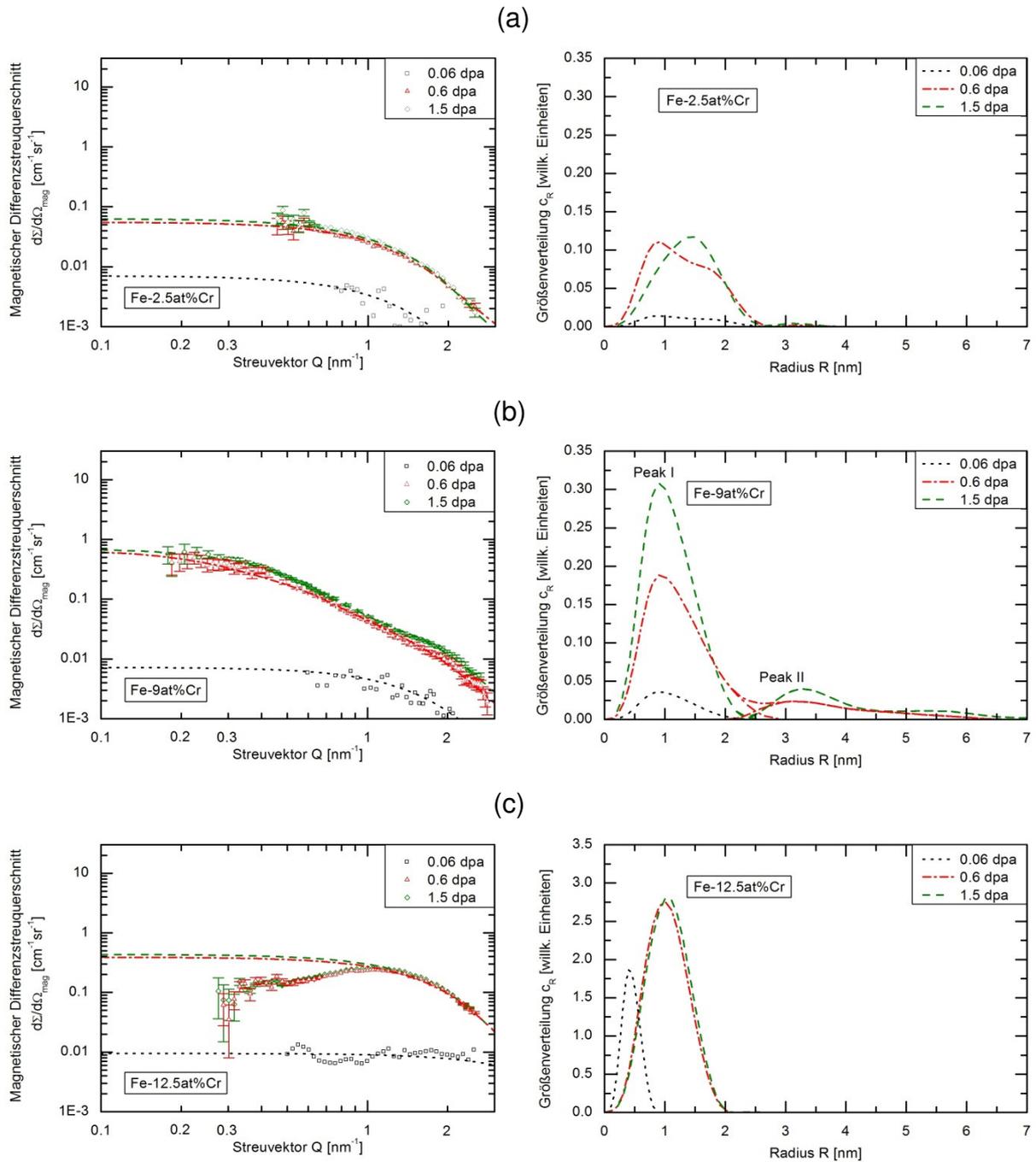


Abbildung 4-13: Magnetische Differenzstreuschnitte der neutronenbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen, Fe-2.5at%Cr (a), Fe-9at%Cr (b) und Fe-12.5at%Cr (c), mit dem jeweiligen unbestrahlten Zustand als Referenz (links) und daraus berechnete Volumenanteil-Größenverteilungen der Streukörper (rechts). Die Rücktransformationen der jeweiligen Größenverteilungen in Streuwirkungsquerschnitte sind in den linken Diagrammen jeweils als gestrichelte Linien dargestellt.

4 Ergebnisse

Tabelle 4-3: Gesamtvolumenanteil, Anzahldichte, Größe (arithmetischer Mittelwert) und mittleres A-Verhältnis der Streukörper in den neutronenbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen

Chromgehalt [at%]	Schädigung [dpa]	Radius [nm]	Volumenanteil [vol%]	Anzahldichte [$10^{22}m^{-3}$]	A-Verhältnis
2,5	0,06	0,87	0,019	4,6	-
	0,6	0,88	$0,15 \pm 0,02$	37	$3,5 \pm 0,3$
	1,5	0,98	$0,15 \pm 0,02$	26	$3,0 \pm 0,3$
9	0,06	0,83*	0,04	13	-
	0,6	0,91*	$0,31 \pm 0,04$	50	$2,85 \pm 0,1$
	1,5	0,91*	$0,43 \pm 0,05$	80	$2,65 \pm 0,1$
12,5	0,06	< 0,5	1,1	> 260	-
	0,6	0,83	$3,4 \pm 0,4$	990	$2,05 \pm 0,1$
	1,5	0,84	$3,4 \pm 0,4$	960	$2,05 \pm 0,1$

* Nur Streukörperpopulation I

4.2 Ferritisch/martensitische Cr-Stähle

4.2.1 Nanohärtemessungen nach Single-beam-Ionenbestrahlung

Auch bei der Auswertung der Nanohärtemessungen an verschiedenen Ionenbestrahlten Stählen mit $\approx 9\%$ Chrom wird wieder die Lastabhängigkeit der Eindringhärte im unbestrahlten Material als Referenz verwendet. Die Lastabhängigkeit der Eindringhärte im unbestrahlten Zustand ist in Abbildung 4-14 für die Stähle T91, P91 und Eurofer97 dargestellt. T91 und P91 unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Härte erwartungsgemäß nur wenig, wobei P91 eine etwas höhere Härte als T91 aufweist. Die Härte von Eurofer97 ist dagegen deutlich höher. Die bestrahlungsinduzierte Härteänderung nach Single-beam-Ionenbestrahlung bis zu Schädigungen von 1 dpa, 10 dpa und 50 dpa (nur Eurofer97) ist für diese Stähle in Abbildung 4-15 als Funktion der Prüfkraft dargestellt. Die Bestrahlungstemperatur betrug jeweils $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei allen Legierungen wird bereits bei 1 dpa eine Zunahme der Härte beobachtet. Diese steigt mit der Schädigung.

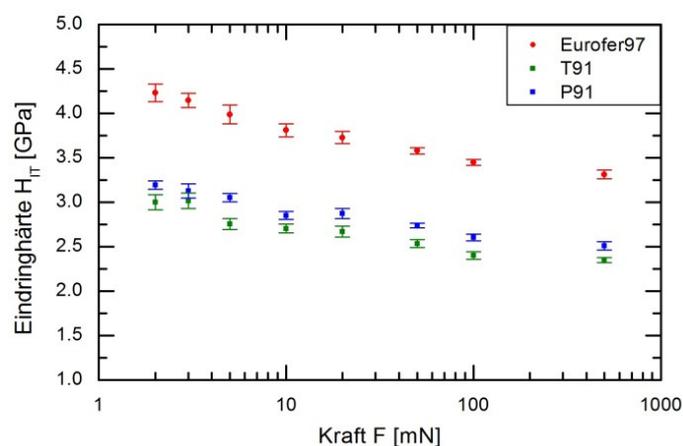


Abbildung 4-14: Lastabhängigkeit der Eindringhärte verschiedener unbestrahlter Cr-Stähle mit 9 % Cr

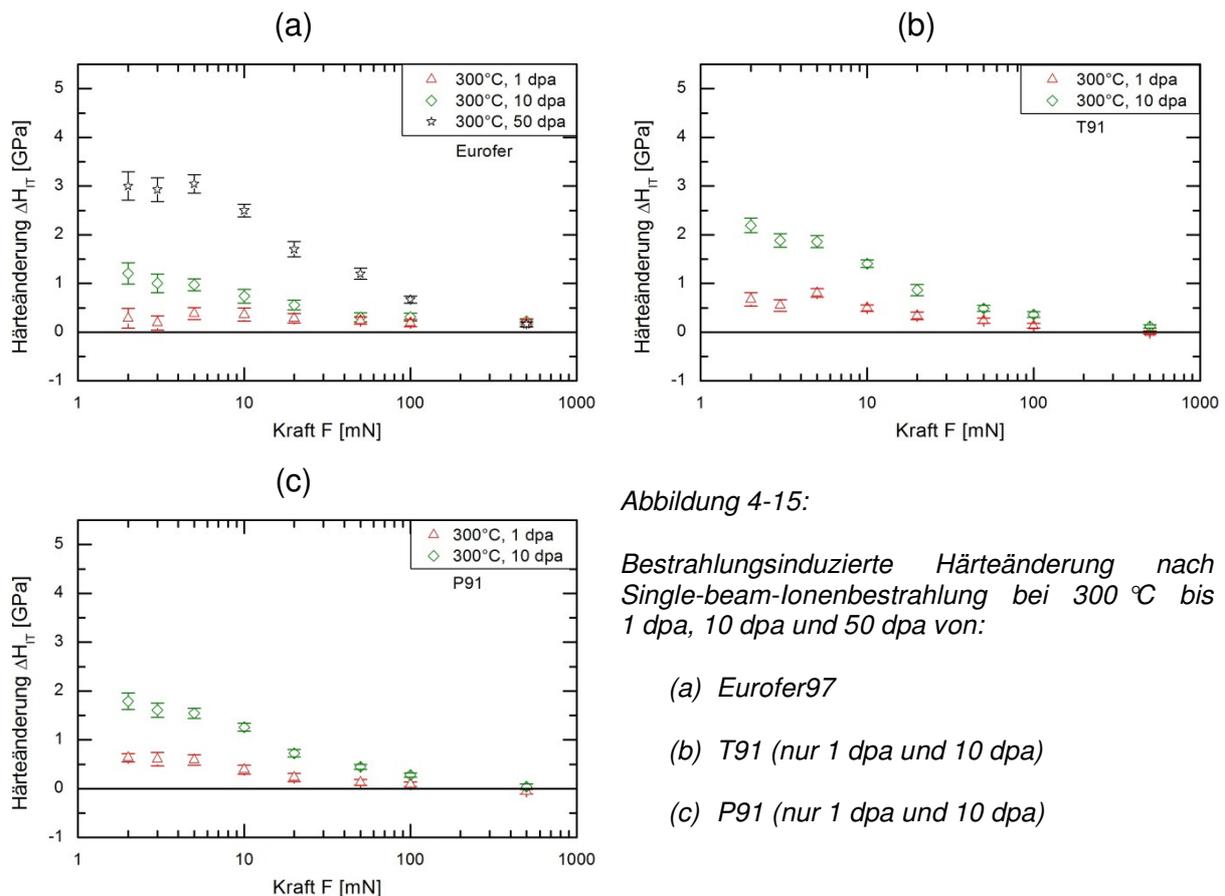


Abbildung 4-15:

Bestrahlungsinduzierte Härteänderung nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bis 1 dpa, 10 dpa und 50 dpa von:

- (a) Eurofer97
- (b) T91 (nur 1 dpa und 10 dpa)
- (c) P91 (nur 1 dpa und 10 dpa)

4.2.2 Nanohärtemessungen nach Dual-beam-Ionenbestrahlung

Die bestrahlungsinduzierte Änderung der Härte von Eurofer97 nach Dual-beam-Bestrahlung und nach sequentieller Bestrahlung mit Fe- und He-Ionen bis zu einer Schädigung von 10 dpa und einer Heliumkonzentration von 100 appm ist in Abbildung 4-16 als Funktion der Prüfkraft dargestellt. Die Bestrahlungstemperatur betrug 300 °C. Ferner sind die Härteänderungen nach Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen bis zur gleichen Schädigung und nach Single-beam-Bestrahlung mit He-Ionen bis zur gleichen Heliumkonzentration aufgetragen. Der beobachtete Bestrahlungseffekt auf die Härte ist wie bei Fe-9at%Cr abhängig vom verwendeten Bestrahlungsmodus.

Nach Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen wird eine signifikante bestrahlungsinduzierte Zunahme der Härte beobachtet. Diese stimmt gut mit der beobachteten Härteänderung nach der Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen bei gleicher Bestrahlungstemperatur und Schädigung (300 °C, 10 dpa), aber anderen Ionenenergien ($E_{\max} = 5$ MeV statt $E_{\max} = 3$ MeV) überein (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Single-beam-Bestrahlung mit He-Ionen führt zu keiner Härteänderung.

Die sequentielle Bestrahlung resultiert in einer signifikanten Härtezunahme, die deutlich geringer als die nach der Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen beobachtete Härtezunahme ist. Die Dual-beam-Bestrahlung ruft dagegen eine deutlich größere Härtezunahme hervor. Hier ist der beobachtete Härteanstieg größer als die Summe der durch die Single-beam-Bestrahlungen mit He- bzw. Fe-Ionen hervorgerufenen Härteanstiege. Dies entspricht der Beobachtung, die bereits bei

Fe-9at%Cr gemacht wurde, und deutet auf einen synergistischen Effekt bei simultaner Schädigung (Fe-Ionen) und Heliumimplantation hin.

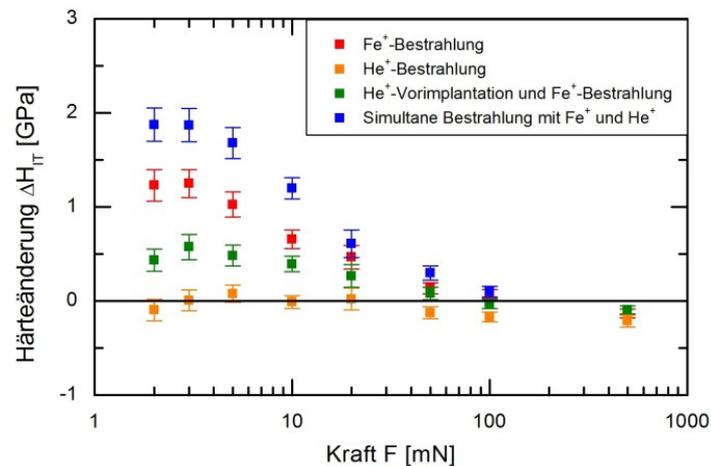


Abbildung 4-16: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung von Eurofer97 als Funktion der Prüfkraft nach Single-beam-Ionenbestrahlung mit Fe-Ionen (300 °C, 10 dpa) bzw. mit He-Ionen (300 °C, 100 appm He), nach Dual-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen und He-Ionen (300 °C, 10 dpa, 100 appm He) sowie nach sequentieller Bestrahlung (1: He, 20 °C, 100 appm He, 2: Fe, 300 °C, 10 dpa)

4.3 ODS-Legierungen

4.3.1 Charakterisierung im unbestrahlten Zustand mittels TEM

Die TEM-Untersuchungen zeigen, dass es auf dem in Abschnitt 3.1.5 beschriebenen pulvermetallurgischen Weg gelungen ist, Fe9Cr-Modelllegierungen mit feinverteilten nm-skalgigen Oxidpartikeln herzustellen. Typische Hellfeld-TEM-Aufnahmen der Modelllegierungen Fe9Cr-0Y₂O₃, Fe9Cr-0.3Y₂O₃ und Fe9Cr-0.6Y₂O₃, sind in Abbildung 4-17 zusammen mit der jeweiligen Anzahldichte-Größenverteilung der sichtbaren nm-skalgigen Partikel dargestellt. Die Größenverteilungen wurden mittels einer logarithmischen Normalverteilung angepasst. Es zeigt sich, dass auch das yttriumoxidfreie Referenzmaterial Fe9Cr-0Y₂O₃ eine Verteilung nm-skalgiger Partikel mit hoher Anzahldichte aufweist. Die Anzahldichte der Partikel sowie der Peak-Radius ihrer Anzahldichte-Größenverteilung sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst. Die in Tabelle 4-4 angegebenen Fehler der Anzahldichte sind insbesondere auf die örtlichen Variationen der Anzahldichte der Partikel zurückzuführen.

Tabelle 4-4: Mittels TEM bestimmte Charakteristika der Partikelverteilung für Fe9Cr-0Y₂O₃, Fe9Cr-0.3Y₂O₃ und Fe9Cr-0.6Y₂O₃ sowie Größe des analysierten Volumens

Material	Anzahldichte [10 ²¹ m ⁻³]	Peak-Radius [nm]	Analysiertes Volumen [10 ⁻²⁰ m ³]
Fe9Cr-0Y ₂ O ₃	10 ± 4	4.9	17
Fe9Cr-0.3Y ₂ O ₃	7 ± 2	4.6	36
Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃	16 ± 4	4.4	9

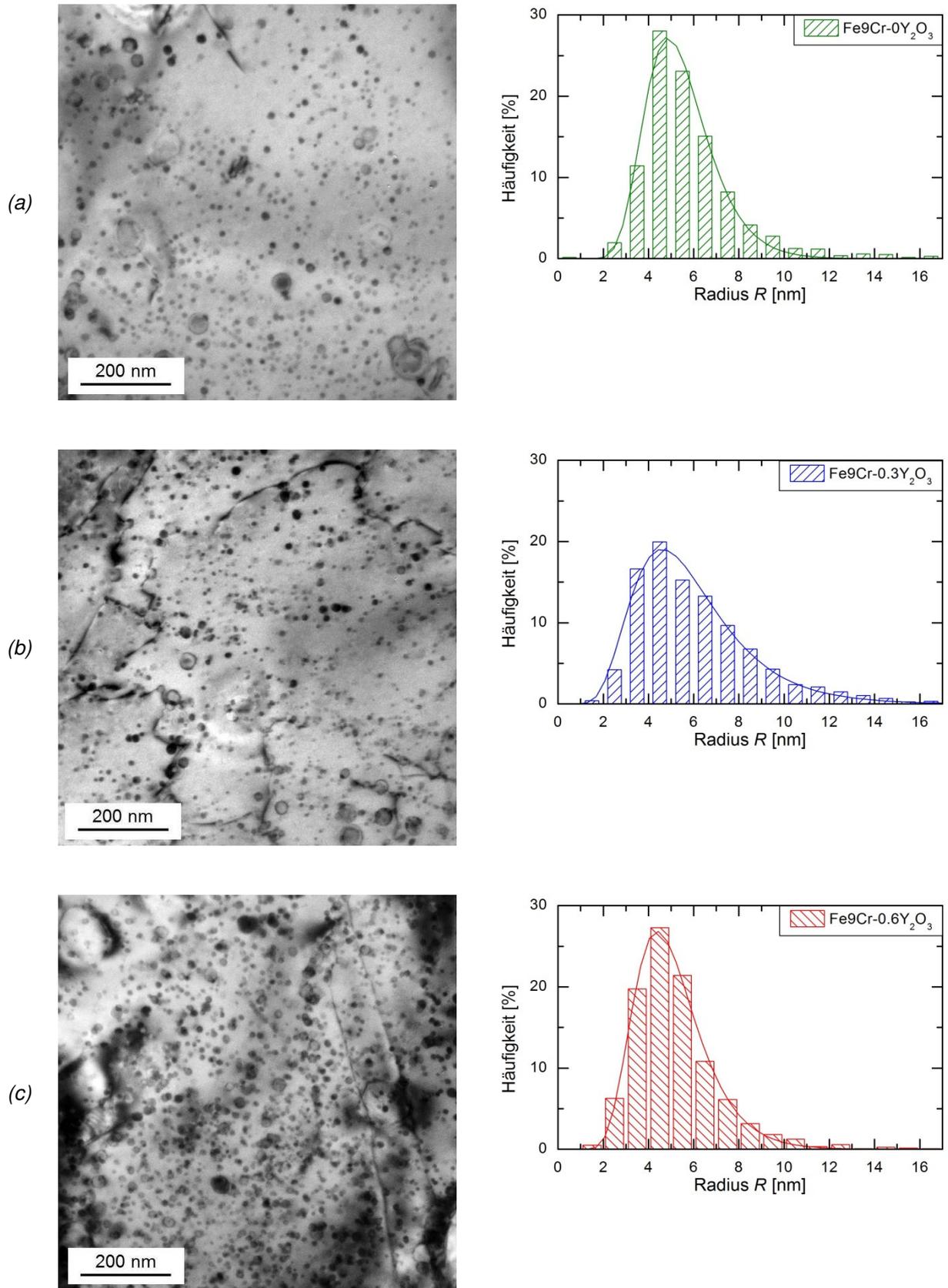


Abbildung 4-17: TEM-Aufnahmen (Hellfeld) und Anzahldichten-Größenverteilung der sichtbaren Partikel für Fe9Cr-0Y₂O₃ (a), Fe9Cr-0.3Y₂O₃ (b) und Fe9Cr-0.6Y₂O₃ (c) [Heintze 2012]

4 Ergebnisse

Die chemische Zusammensetzung ausgewählter Partikel wurde mit Hilfe von EDX analysiert. In Tabelle 4-5 sind beispielhaft die Zusammensetzungen einiger individueller Partikel dargestellt. Die Anzahl analysierter Partikel sowie der Anteil yttriumhaltiger Partikel sind in Tabelle 4-6 angegeben.

Es wurden zwei Arten von Partikeln beobachtet. Dies sind zunächst yttrium- und sauerstoffangereicherte Partikel. Diese treten nur in den ODS-Legierungen, d. h. den Y_2O_3 -haltigen Legierungen, auf und machen dort einen Anteil von etwa 70 - 90 % aus. Das Y-O-Verhältnis beträgt üblicherweise zwischen 1/3 und 2/3. Die Partikel sind oft mit Silizium und Titan, aber auch mit Magnesium, Aluminium und Chrom angereichert. Darüber hinaus wurden in allen drei Legierungen yttriumfreie Partikel beobachtet. Dabei handelt es sich vor allem um chrom- und sauerstoffreiche Partikel angereichert mit Silizium, Titan, Aluminium und Magnesium. Die beiden Partikelarten sind in den Hellfeldaufnahmen nicht anhand ihrer Erscheinungsform unterscheidbar.

Tabelle 4-5: Zusammensetzung ausgewählter Partikel gemäß EDX-Analyse, Angaben in at%

Material	Partikel	Y	O	Fe	Cr	Ti	Si	Al	Mg
Fe9Cr-0Y ₂ O ₃	(1)	-	21	15	18	1,3	30	11	4,4
	(2)	-	27	7	14	37	15	-	-
	(3)	-	25	7,1	5,3	2,8	43	16	-
	(4)	-	18	7,3	49	18	4,1	3,5	0,4
Fe9Cr-0.3Y ₂ O ₃	(5)	29	47	4,1	1,7	0,2	17,3	0,2	0,7
	(6)	19	67	2,8	-	-	11	-	-
	(7)	21	66	1,1	0,6	-	12	-	-
	(8)	19	65	2,6	1,4	-	12	-	-
	(9)	3,4	71	2,5	1,6	0,8	18	3	-
Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃	(10)	22	60	3,4	0,8	0,2	13	0,4	0,8
	(11)	17	67	4,1	2,1	3,5	6,3	-	-
	(12)	18	67	3,4	0,7	7,6	3,8	-	-
	(13)	15	73	2,5	0,4	4,2	3,1	-	-
	(14)	0,7	57	3,7	32	0,4	0,4	-	6

Tabelle 4-6: Anteil yttriumhaltiger Partikel sowie Gesamtzahl der mit EDX analysierten Partikel in Fe9Cr-0Y₂O₃, Fe9Cr-0.3Y₂O₃ und Fe9Cr-0.6Y₂O₃

Material	Anzahl yttriumhaltiger Partikel	Anzahl analysierter Partikel
Fe9Cr-0Y ₂ O ₃	0 (0 %)	42
Fe9Cr-0.3Y ₂ O ₃	16 (76 %)	21
Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃	24 (86 %)	28

4.3.2 Charakterisierung im unbestrahlten Zustand mittels SANS

Die gemessenen magnetischen makroskopischen differentiellen Streuwirkungsquerschnitte der pulvermetallurgisch (PM) hergestellten unbestrahlten Fe9Cr-Legierungen sind in Abbildung 4-18 als Funktion des Betrags des Streuvektors dargestellt (Streukurven). Zusätzlich ist die magnetische Streukurve der schmelzmetallurgisch (SM) hergestellten Fe-9at%Cr-Modelllegierung abgebildet. Es zeigt sich, dass bereits die yttriumoxidfreie Legierung Fe9Cr-0Y₂O₃ einen um eine Größenordnung höheren Streuquerschnitt aufweist. Das Zulegieren von Y₂O₃ führt zu einer weiteren Erhöhung des magnetischen Streuquerschnitts, die mit steigendem Y₂O₃-Anteil zunimmt.

Unter Verwendung der yttriumoxidfreien Legierung Fe9Cr-0Y₂O₃ als Referenz wurden die magnetischen Differenzstreukurven berechnet. Sie sind in Abbildung 4-20 dargestellt und wurden zur Bestimmung der Größenverteilungen der Streukörper verwendet. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Separation des Effektes des zulegierten Yttriumoxides. Die Volumenanteil-Größenverteilungen der Streukörper werden in Abbildung 4-22 gezeigt. Sie basieren auf der Annahme nichtmagnetischer Streukörper. Diese Annahme ist für Partikel vom Typ Y₂O₃ gerechtfertigt. Die Rücktransformationen der Größenverteilungen in Differenzstreuwirkungsquerschnitte sind in Abbildung 4-20 zusätzlich zu den Messdaten als gestrichelte Kurven dargestellt und weisen eine gute Übereinstimmung mit diesen auf. Die mittels SANS bestimmten Charakteristika der Partikelverteilungen sind in Tabelle 4-7 zusammengefasst.

Das A-Verhältnis wurde nur für Fe9Cr-0.6Y₂O₃ berechnet. Es beträgt $A = (3,4 \pm 0,5)$ und steht damit nicht im Widerspruch zu der Annahme, dass es sich bei den Streukörpern im Wesentlichen um Y₂O₃-Partikel handelt, deren theoretisches A-Verhältnis $A = 3,1$ [Mathon 2011] beträgt. Für Fe9Cr-0.3Y₂O₃ ist keine Angabe eines zuverlässigen Wertes für das A-Verhältnis möglich, da der Nenner in Gleichung 2-20 hier mit dem Fehler des Nenners vergleichbar ist.

Die gemessene magnetische Streukurve von ODS-Eurofer ist in Abbildung 4-19 dargestellt. Als Referenz wird der unverstärkte Stahl Eurofer97 verwendet. Auch hier führt das Zulegieren von Y₂O₃ zu einer Erhöhung des magnetischen Streuquerschnitts. Die Berechnung der Größenverteilung der Streukörper erfolgte analog zur Vorgehensweise bei den ODS-Fe-Cr-Legierungen. Die Differenzstreukurve ist zusammen mit der Rücktransformation aus der Größenverteilung der Streukörper in Abbildung 4-21 dargestellt. Die Rücktransformation zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Abbildung 4-23 gibt die Größenverteilungen der Streukörper wieder. Der mittels SANS bestimmte Volumenanteil sowie die Anzahldichte und der Peak-Radius der Streukörper sind in Tabelle 4-7 zusammengefasst. Das A-Verhältnis beträgt $A = (2,95 \pm 0,15)$ und stimmt gut mit dem theoretischen A-Verhältnis für Y₂O₃ überein.

4 Ergebnisse

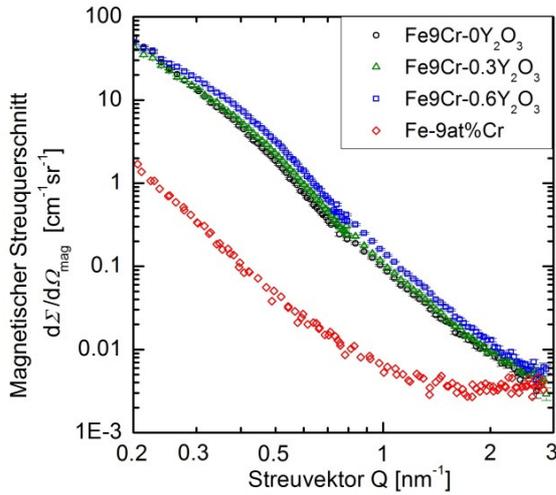


Abbildung 4-18: Magnetische Streukurven von $\text{Fe}_9\text{Cr}-0\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_9\text{Cr}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_9\text{Cr}-0,6\text{Y}_2\text{O}_3$ (PM) sowie $\text{Fe}-9\text{at}\%\text{Cr}$ (SM)

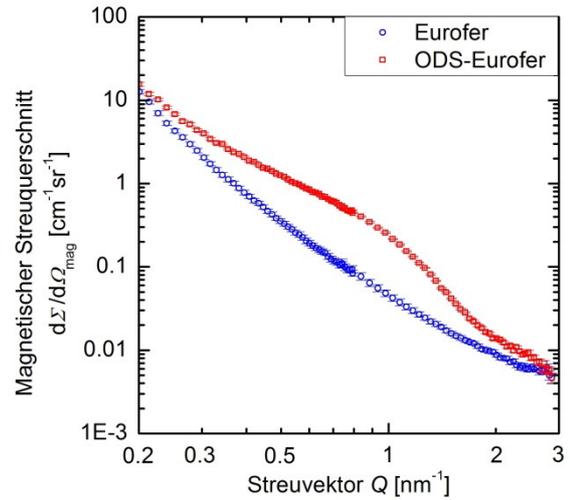


Abbildung 4-19: Magnetische Streukurven von ODS-Eurofer und Eurofer97

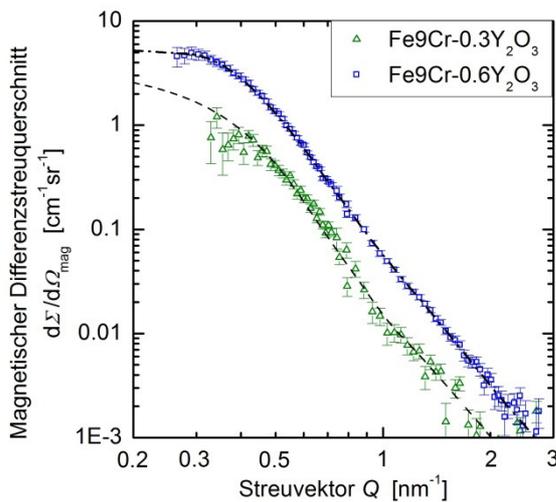


Abbildung 4-20: Magnetische Differenzstreu- kurven von $\text{Fe}_9\text{Cr}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_9\text{Cr}-0,6\text{Y}_2\text{O}_3$ mit $\text{Fe}_9\text{Cr}-0\text{Y}_2\text{O}_3$ als Referenz

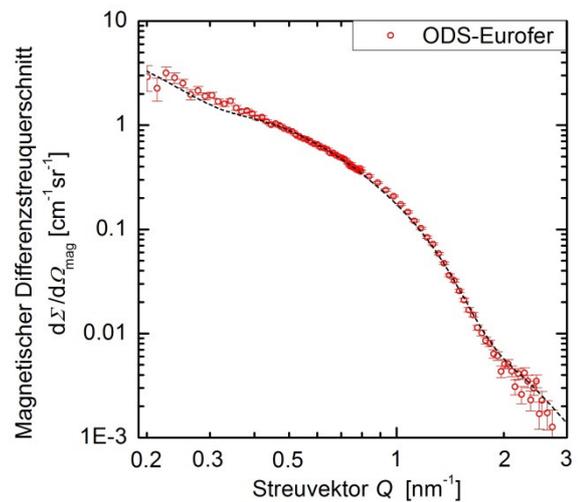


Abbildung 4-21: Magnetische Differenzstreu- kurve von ODS-Eurofer mit Eurofer97 als Referenz

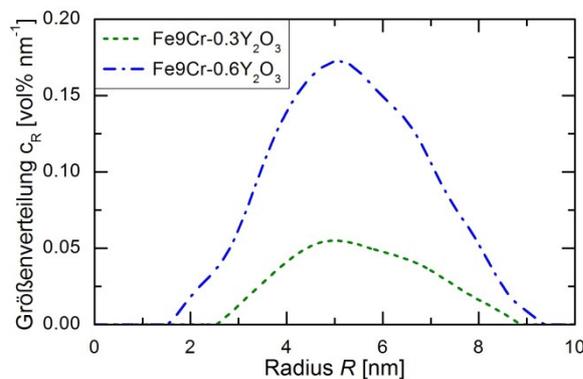


Abbildung 4-22: Volumenanteil-Größen- verteilung der Partikel in $\text{Fe}_9\text{Cr}-0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_9\text{Cr}-0,6\text{Y}_2\text{O}_3$

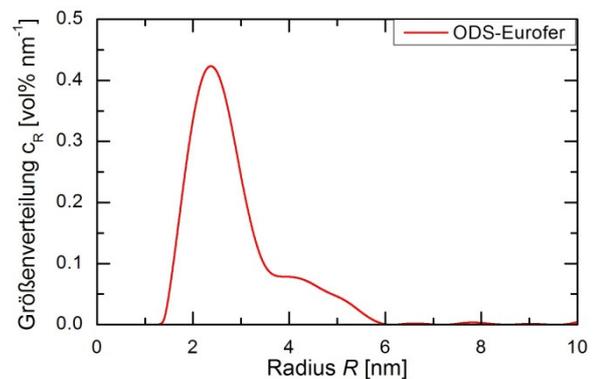


Abbildung 4-23: Volumenanteil-Größen- verteilung der Partikel in ODS-Eurofer

4 Ergebnisse

Tabelle 4-7: Mittels SANS bestimmte Charakteristika der Partikelverteilung in Fe9Cr-0.3Y₂O₃ und Fe9Cr-0.6Y₂O₃ und ODS-Eurofer

Material	Volumenanteil [vol%]	Anzahldichte [10 ²² m ⁻³]	Peak-Radius [nm] *	A-Verhältnis
Fe9Cr-0.3Y ₂ O ₃	0,21	0,69	3,8	-
Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃	0,59	1,97	3,8	3,4 ± 0,5
ODS-Eurofer	0,72	11,5	1,95	2,95 ± 0,15

* Angegeben ist der Peak-Radius der Anzahldichte-Größenverteilung, dieser weicht vom Peak-Radius der Volumenanteil-Größenverteilung ab.

4.3.3 Charakterisierung im unbestrahlten Zustand mittels Nanohärte

In Abbildung 4-24 sind die Lastabhängigkeiten der Eindringhärte der oxiddispersionsverfestigten Legierung ODS-Eurofer und der oxiddispersionsfreien Legierung Eurofer97 im unbestrahlten Zustand gegenübergestellt. Es wird ersichtlich, dass ODS-Eurofer eine höhere Härte als Eurofer97 besitzt.

Abbildung 4-25 zeigt die Lastabhängigkeit der Eindringhärte der unbestrahlten oxiddispersionsverfestigten Modelllegierung Fe9Cr-0.6Y₂O₃ im Vergleich zu den Lastabhängigkeiten der ebenfalls pulvermetallurgisch (PM) hergestellten Y₂O₃-freien Modelllegierung Fe9Cr-0Y₂O₃ und der schmelzmetallurgisch (SM) hergestellten Legierung Fe-9at%Cr. Es zeigt sich, dass bereits der Übergang von einem schmelzmetallurgischen zu einem pulvermetallurgischen Herstellungsprozess zu einer deutlichen Zunahme der Härte führt. Eine weitere Zunahme wird durch die Zugabe von 0,6 M.-% Y₂O₃ erreicht.

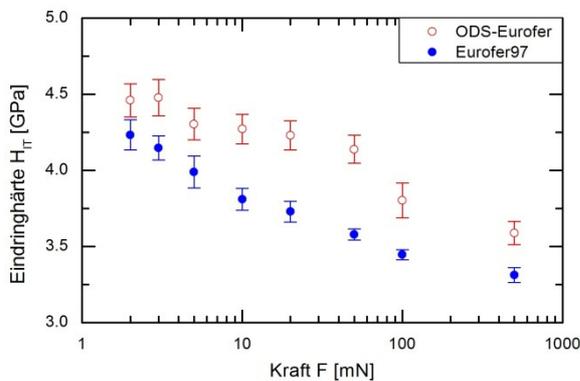


Abbildung 4-24: Lastabhängigkeit der Eindringhärte von ODS-Eurofer im unbestrahlten Zustand im Vergleich zu Eurofer97

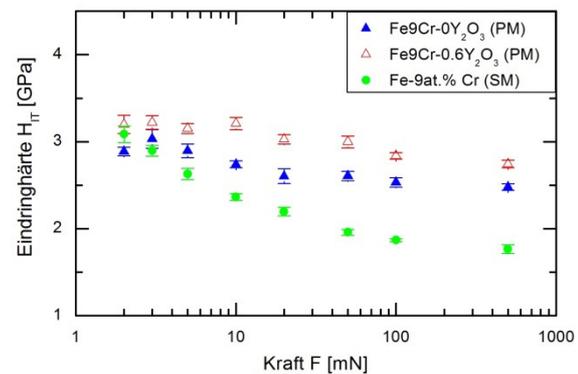


Abbildung 4-25: Lastabhängigkeit der Eindringhärte der unbestrahlten Fe9Cr-Modelllegierungen (PM) im Vergleich zu Fe-9at%Cr (SM)

4.3.4 Nanohärtemessungen nach Single-beam-Ionenbestrahlung

Die bestrahlungsinduzierte Härteänderung von ODS-Eurofer nach der Bestrahlung mit Fe-Ionen bis zu einer Schädigung von 1 dpa, 10 dpa und 50 dpa ist in Abbildung 4-26 als Funktion der Prüfkraft dargestellt. Die Bestrahlungstemperatur betrug 300 °C. Die Bestrahlung resultiert in einem signifikanten Anstieg der Härte, der mit fortschreitender Schädigung zunimmt.

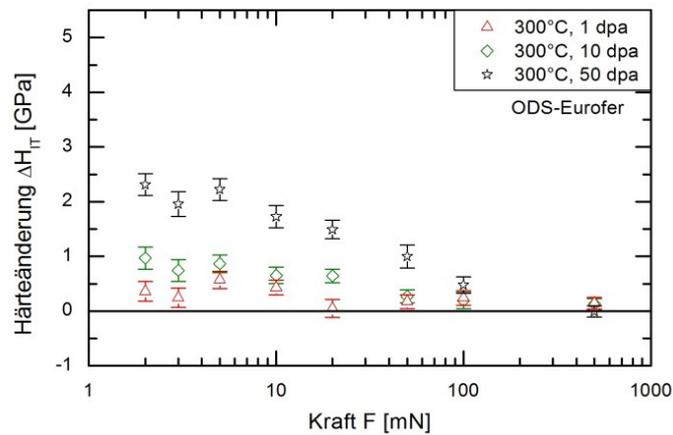


Abbildung 4-26: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung von ODS-Eurofer als Funktion der Prüfkraft nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bis 1 dpa, 10 dpa und 50 dpa

4.3.5 Nanohärtemessungen nach Dual-beam-Ionenbestrahlung

Abbildung 4-27 zeigt jeweils die Härteänderung von Fe₉Cr-0Y₂O₃ (a) und Fe₉Cr-0.6Y₂O₃ (b) nach der Dual-beam-Bestrahlung mit Fe- und He-Ionen bis zu einer Schädigung von 10 dpa und einer Heliumkonzentration von 100 appm bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C. Vergleichend ist die Härteänderung infolge einer Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen bis zur gleichen Schädigung dargestellt. Sowohl die Single-beam- als auch die Dual-beam-Bestrahlung führt zu einer signifikanten bestrahlungsinduzierten Härtezunahme. Deren Größe weist keine signifikante Abhängigkeit vom Y₂O₃-Gehalt oder der Heliumkonzentration auf.

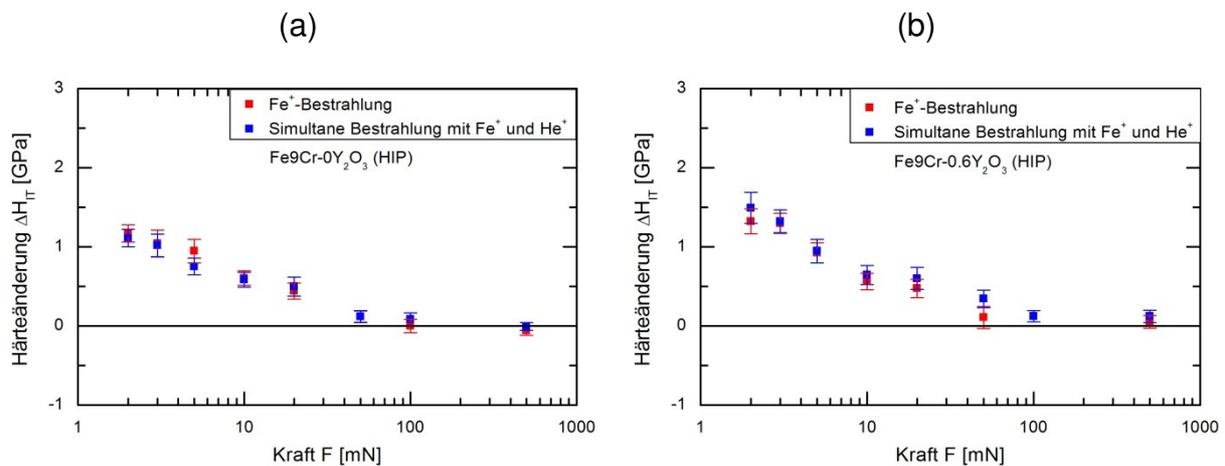


Abbildung 4-27: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung von Fe₉Cr-0Y₂O₃ (a) und Fe₉Cr-0.6Y₂O₃ (b) nach Single-beam- (300 °C, 10 dpa) und Dual-beam-Bestrahlung (300 °C, 10 dpa, 100 appm He)

Die Härteänderung von ODS-Eurofer nach Dual-beam- und Single-beam-Bestrahlung zeigt Abbildung 4-28. Bei beiden Bestrahlungsmodi wird eine Härtezunahme beobachtet, wobei die Dual-beam-Bestrahlung eine größere Härteänderung hervorruft.

4 Ergebnisse

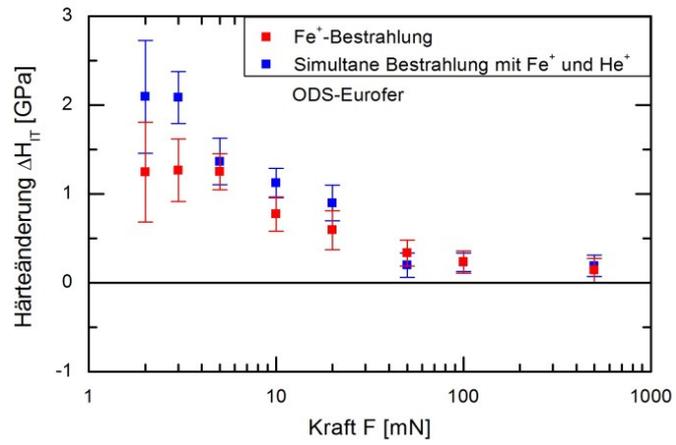


Abbildung 4-28: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung von ODS-Eurofer nach Single-beam- (300 °C, 10 dpa) und Dual-beam-Bestrahlung (300 °C, 10 dpa, 100 appm He)

5 Diskussion

5.1 Fe-Cr-Modelllegierungen

5.1.1 Einfluss des Chromgehaltes im unbestrahlten Zustand

Die Eigenschaften der Fe-Cr-Modelllegierungen weisen im unbestrahlten Zustand eine Abhängigkeit vom Chromgehalt auf. Im Folgenden sollen die experimentellen Befunde hinsichtlich des Einflusses des Chromgehaltes auf das Gefüge, die Festigkeit und die Intensität der Neutronenkleinwinkelstreuung erklärt werden.

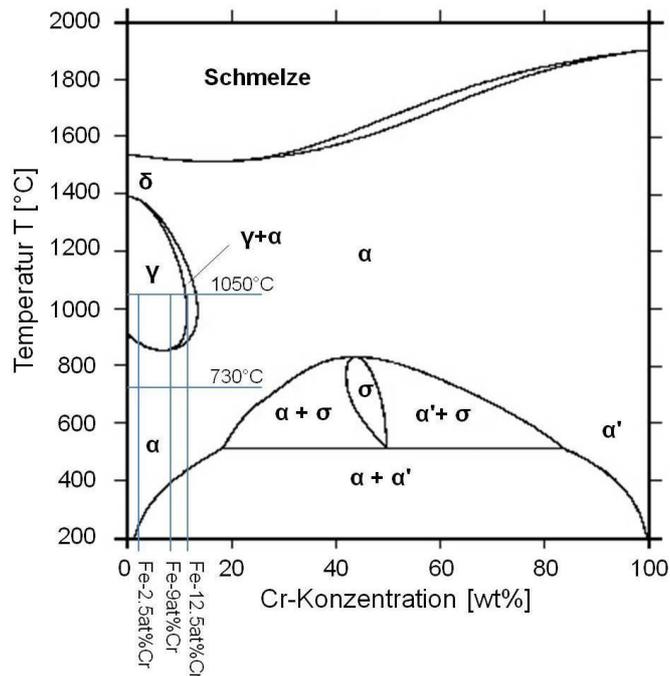


Abbildung 5-1: Gleichgewichtsphasendiagramm für binäres FeCr [Andersson 1987] mit Kennzeichnung der Austenitisierungs- und Anlasstemperatur für die in dieser Arbeit untersuchten Fe-Cr-Modelllegierungen

Das Gefüge der Fe-Cr-Modelllegierungen hängt vom Chromgehalt ab. Während im Fall von Fe-2.5at%Cr ein ferritisches Gefüge vorliegt, weisen Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr ein ferritisch/martensitisches Gefüge mit geringem Ferritgehalt auf (siehe Abschnitt 3.1.1). Zur Erklärung dieses Befundes wird auf die Wärmebehandlung und die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten im binären System Fe-Cr zurückgegriffen. Alle Fe-Cr-Modelllegierungen wurden der gleichen Wärmebehandlung unterzogen. Diese bestand aus einem Glühen bei 1050 °C, d. h. oberhalb der α - γ -Umwandlungstemperatur, mit anschließender Luftabkühlung und einer Anlassbehandlung bei 730 °C. Wie das Phasendiagramm in Abbildung 5-1 veranschaulicht, liegt bei 1050 °C bei allen drei Legierungen Austenit vor. Da dieser bei niedrigen Temperaturen nicht stabil ist, kommt es bei Abkühlung zu einer Phasenumwandlung. Der Mechanismus dieser Phasenumwandlung ist abhängig vom Verhältnis der tatsächlichen zur kritischen Abkühlgeschwindigkeit. Letztere sinkt mit steigendem Chromgehalt. Bei Fe-2.5at%Cr ist die erreichte Abkühlgeschwindigkeit geringer als die kritische Abkühlgeschwindigkeit und es kommt zur diffusiven Umwandlung von Austenit in Ferrit. Dagegen ist eine Abkühlung an Luft

bei 9 at% bzw. 12 at% Chrom ausreichend schnell für eine martensitische Umwandlung.

Mit zunehmendem Chromgehalt wird eine Zunahme der Vickershärte (Abbildung 4-5, Tabelle 5-1) und der Eindringhärte (Abbildung 4-1) sowie der Streckgrenze (Tabelle 5-1) [Matijasevic 2008a] beobachtet. Grundsätzlich tragen bei den Fe-Cr-Modelllegierungen mehrere Härtungsmechanismen zur Festigkeit bei. Dies sind hauptsächlich die Versetzungshärtung, die Korngrenzenhärtung, die Mischkristallhärtung und die Teilchenhärtung.

Tabelle 5-1: Versetzungsdichten (Fehler etwa $\pm 10\%$) und Streckgrenze [Matijasevic2008a] sowie Vickershärte der Fe-Cr-Legierungen im unbestrahlten Zustand

Legierung	Fe-2.5at%Cr	Fe-9at%Cr	Fe-12.5at%Cr
Vickershärtewert	85 ± 2	145 ± 4	162 ± 6
Streckgrenze [MPa]	144	289	352
Versetzungsdichte [10^{13}m^{-2}]	1,2	6,3	5,5

Der Beitrag der Versetzungshärtung basiert auf der Versetzungsdichte ρ_0 und ist proportional zu $\rho_0^{1/2}$. Die Versetzungsdichte der Fe-Cr-Legierungen [Matijasevic 2008a] ist in Tabelle 5-1 angegeben. Es wird deutlich, dass die Legierungen Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr eine höhere Versetzungsdichte aufweisen als Fe-2.5at%Cr, d. h., der Beitrag der Versetzungshärtung ist bei diesen Legierungen größer. In Abbildung 5-2 ist die gemessene Vickershärte über $\rho_0^{1/2}$ aufgetragen. Die Darstellung veranschaulicht, dass der bei den Fe-Cr-Legierungen beobachtete Härteunterschied zumindest teilweise durch die unterschiedlichen Versetzungsdichten erklärt werden kann. Entsprechendes gilt auch für die beobachteten Streckgrenzenunterschiede.

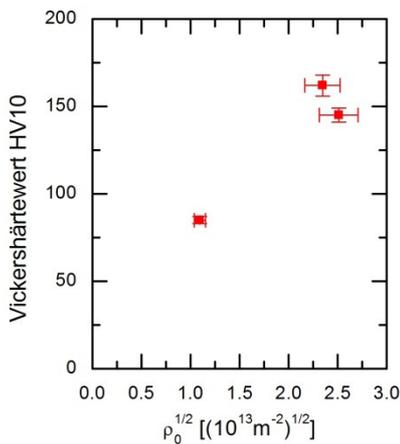


Abbildung 5-2: Vickershärte aufgetragen über der Wurzel der Versetzungsdichte

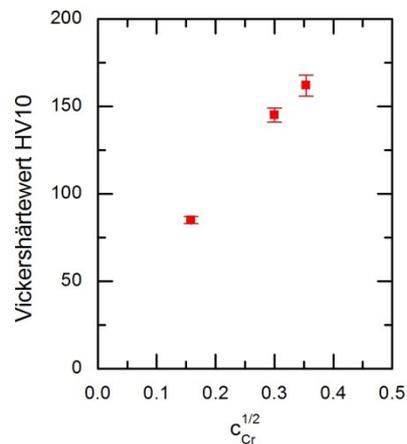


Abbildung 5-3: Vickershärte aufgetragen über der Wurzel der Konzentration der Chromatome

Darüber hinaus trägt der Übergang von ferritischem zu martensitischem Gefüge zur Zunahme der Festigkeit mit steigendem Chromgehalt bei. Die Festigkeit des Martensits basiert in binärem FeCr vor allem auf der entstehungsbedingt hohen Dichte an Gitterbaufehlern in Martensit [Schatt 1996] sowie dem feinen Gefüge aus Martensitlatten [Bernshteyn 1961]. Die infolge der Martensitumwandlung erhöhte

Versetzungsdichte wurde oben schon betrachtet. Der Härtungsbeitrag des feiner untergliederten Martensitgefüges kann tendenziell im Rahmen der Korngrenzenhärtung interpretiert werden. Außerdem liefern die feinen Ausscheidungen in der Matrix und auf den Korn- und Lattengrenzen (Abschnitt 3.1.1) über Teilchenhärtung einen Beitrag zur Festigkeit.

Einen weiteren Beitrag liefert das Chrom, welches im Eisengitter als Substitutionsatome gelöst ist. Diese Substitutionsatome wirken als Hindernisse für die Versetzungsbewegung und führen somit zu einer Zunahme der Festigkeit. Dieser Mechanismus wird als Mischkristallhärtung bezeichnet. Ihr Beitrag ist der Wurzel der Konzentration der Chromatome proportional. Die in Abbildung 5-3 beobachtete Korrelation dieser Größen legt nahe, dass die Mischkristallhärtung tatsächlich für die beobachteten Härte- und Streckgrenzenunterschiede mitverantwortlich ist.

Eine quantitative Trennung der Beiträge der einzelnen Härtungsmechanismen zur beobachteten Festigkeit ist nicht Gegenstand der Arbeit. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Versetzungs- und die Korngrenzenhärtung die dominanten Beiträge sind.

Zusätzlich zur Zunahme der Härte mit steigendem Chromgehalt wurde eine Änderung der Lastabhängigkeit der Eindringhärte in Abhängigkeit vom Chromgehalt beobachtet. Fe-2.5at%Cr weist eine stärkere Lastabhängigkeit auf als die Legierungen mit höherem Chromgehalt. Dies ist in Abbildung 5-4 anhand der Differenz der Härtewerte bei einer Prüfkraft von 3 mN und 500 mN veranschaulicht. Infolge der unterschiedlichen Lastabhängigkeiten ist es erforderlich, diese bei der Auswertung der Nanohärtemessungen durch geeignete materialspezifische Korrekturen in Rechnung zu stellen. Dies wird in der vorliegenden Arbeit mit der Eliminierung der Lastabhängigkeit durch Berechnung der bestrahlungsinduzierten Härteänderung unter Verwendung von Referenzmessungen am unbestrahlten Material (siehe Abschnitt 3.3.1) gewährleistet.

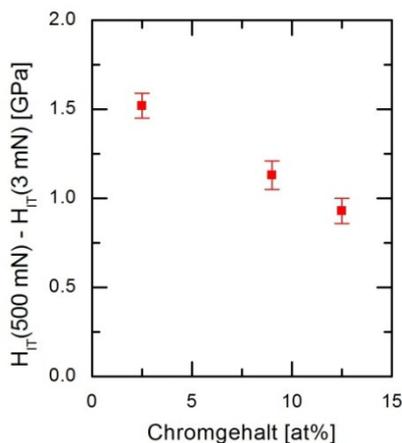


Abbildung 5-4: Lastabhängigkeit als Funktion des Chromgehalts

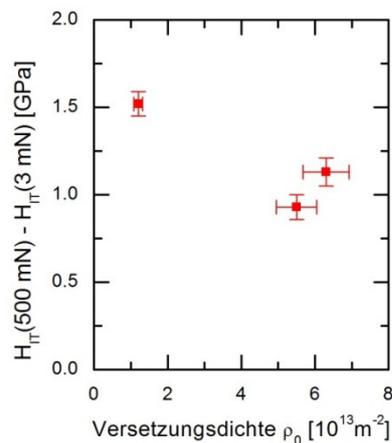


Abbildung 5-5: Lastabhängigkeit als Funktion der Versetzungsdichte ρ_0

Bei Ausschluss versuchsbedingter Effekte ist die beobachtete Lastabhängigkeit eine Folge der Bildung geometrisch notwendiger Versetzungen (Abschnitt 2.4). Sie kann mit einem von Nix und Gao [Nix 1998] für ideale konische Indenter entwickelten Modell gemäß Gleichung 5-1 beschrieben werden.

$$\left(\frac{H_{\text{T}}}{H_0}\right)^2 = 1 + \frac{h^*}{h} \quad (5-1)$$

H_0 ist die Härte die bei Eindringtiefen $h \gg h^*$ gemessen wird, bei denen der Einfluss der geometrisch notwendigen Versetzungen vernachlässigbar ist. h^* repräsentiert dabei eine bei gegebener Indentergeometrie für das Gefüge des Werkstoffs charakteristische Länge, die proportional zu $1/H_0^2$ und ein Maß für die Stärke der Lastabhängigkeit ist. Das Modell nach Nix und Gao erfasst in H_0 nur die Härtebeiträge der Versetzungen, d. h. der im Werkstoff von vorn herein vorhandenen und der durch die Kaltverformung bei der Härtemessung gebildeten Versetzungen. In den Fe-Cr-Legierungen tragen aber, wie bereits diskutiert, weitere Härtungsmechanismen zur gemessenen Härte bei. Diese Beiträge werden im durch Swadener et al. [Swadener 2002b, Swadener 2002c] modifizierten Modell nach Gleichung (5-2) berücksichtigt.

$$H_{\text{T}} = H_1 \left(1 + \frac{h^*}{h}\right)^{1/2} + H_2 \quad (5-2)$$

Hier repräsentiert $H_1 \sim \rho_0^{1/2}$ den Härtebeitrag der im unverformten Material vorliegenden Versetzungsdichte ρ_0 . H_2 fasst die Beiträge weiterer Härtungsmechanismen (z. B. Mischkristallhärtung, Teilchenhärtung) sowie der Kaltverfestigung infolge der plastischen Verformung während der Härtemessung zusammen. Das Modell sagt aus, dass die Lastabhängigkeit von der Versetzungsdichte im unbestrahlten Material abhängt und ihre Stärke mit zunehmender Versetzungsdichte abnimmt, da $h^* \sim 1/\rho_0$. Abbildung 5-5 zeigt die Lastabhängigkeit der Fe-Cr-Legierungen, ausgedrückt durch die Differenz der Härtewerte bei einer Prüfkraft von 3 mN und 500 mN, als Funktion der Versetzungsdichte. Die Abbildung bestätigt, dass die unterschiedlichen Lastabhängigkeiten der einzelnen Legierungen maßgeblich eine Folge der verschiedenen Versetzungsdichten ρ_0 der Legierungen sind.

Den Einfluss des Chromgehaltes auf den magnetischen Streubeitrag bei SANS zeigt Abbildung 5-6. Hier sind die magnetischen Streuquerschnitte der unbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen als Funktion des Betrags des Streuvektors Q dargestellt. Der Chromeinfluss wird insbesondere bei großen Werten von Q deutlich. Der gemessene Streuquerschnitt setzt sich gemäß Gleichung 5-3 aus zwei Beiträgen zusammen, dem streuwinkelunabhängigen inkohärenten Beitrag, der bei großen Q dominant ist, und dem streuwinkelabhängigen kohärenten Beitrag, der Informationen über chemische, strukturelle und magnetische Inhomogenitäten enthält. Der inkohärente Streubeitrag weist eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Chromgehalt auf und kann nach Gleichung 5-4 berechnet werden. Für den magnetischen inkohärenten Streubeitrag lässt sich daraus Gleichung 5-5 ableiten.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ink}} + \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q)\right)_{\text{k}} \quad (5-3)$$

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ink}} = \frac{1}{2} n \sum_i \sum_j (w_i w_j |b_i - b_j|^2) \quad (5-4)$$

- n ... Gesamtatomdichte
 w_i, w_j ... Konzentration der Isotope i und j
 b_i, b_j ... Streulängen der Isotope i und j

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{ink\ mag} = nc_{Cr}(1-c_{Cr})(b_{Cr\ mag} - b_{Fe\ mag})^2 \quad (5-5)$$

c_{Cr} ... Chromkonzentration

Der gemäß Gleichung 5-5 mit $b_{Cr\ mag} = 0$ und $b_{Fe\ mag} = 6$ fm berechnete theoretische inkohärente magnetische Streubeitrag ist in Abbildung 5-7 zusammen mit den im SANS-Experiment bestimmten inkohärenten Streubeiträgen als Funktion des Chromgehalts dargestellt. Allgemein kann festgestellt werden, dass die Messwerte die gleiche Größenordnung und den gleichen Trend mit dem Chromgehalt aufweisen, wie sie der theoretische Zusammenhang voraussagt. Dies bestätigt, dass die untersuchten Proben der Fe-Cr-Legierungen einer zufälligen Verteilung von Chromatomen in Eisen nahekommen, d. h. von guter Qualität sind. Für Fe-2.5at%Cr wird eine gute Übereinstimmung des Messwertes mit dem theoretischen Wert beobachtet. Dagegen weichen bei Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr die gemessenen inkohärenten Streubeiträge zu höheren Werten vom theoretischen inkohärenten Streubeitrag ab.

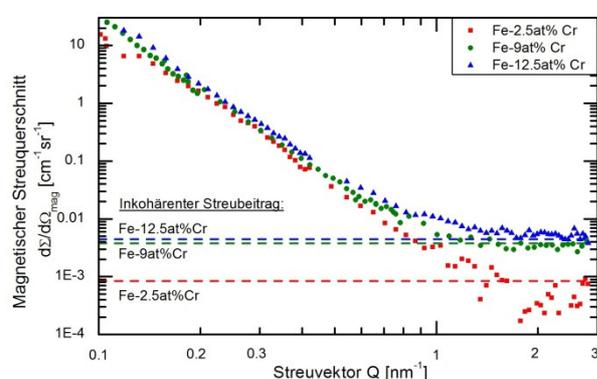


Abbildung 5-6: Magnetische Streuquerschnitte der unbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen

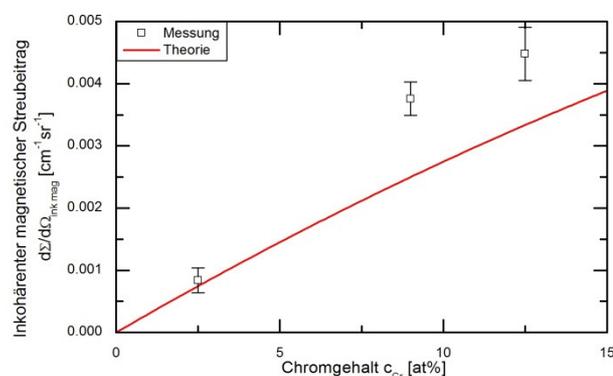


Abbildung 5-7: Inkohärenter magnetischer Streuteil als Funktion des Chromgehalts

Eine mögliche Ursache für die Abweichungen zwischen Messung und Theorie ist, dass für den hier dargestellten theoretischen Zusammenhang die magnetischen Streulängen für Chromatome in einer Chrommatrix bzw. Eisenatome in einer Eisenmatrix ($b_{Cr\ mag} = 0$, $b_{Fe\ mag} = 6$ fm) verwendet wurden. Tatsächlich sind die magnetischen Streulängen von Eisen- und Chromatomen in Fe-Cr-Legierungen jedoch von der Chromkonzentration und der lokalen Anordnung der Atome abhängig [Pepperhoff 2001].

Eine weitere Quelle der beobachteten Abweichungen ist der tendenziell mit steigendem Chromgehalt zunehmende Gehalt an Verunreinigungen (Tabelle 3-1). Diese Verunreinigungen wurden in der oben geführten Diskussion zu den in den Fe-Cr-Modelllegierungen wirkenden Härtungsmechanismen nicht berücksichtigt. Der durch sie hervorgerufene Festigkeitsbeitrag basiert auf dem Mechanismus der Mischkristallhärtung und ist indirekt in Abbildung 5-3 enthalten.

Insgesamt tragen die beobachteten Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen für die unbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen zu einem grundlegenden Verständnis des Einflusses des Chromgehaltes bei. Sie sind bei der Herausarbeitung der bestrahlungsinduzierten Eigenschaftsänderungen in Rechnung zu stellen.

5.1.2 Bestrahlungsverhalten bei Ionenbestrahlung

An dieser Stelle sollen der Einfluss der Single-beam-Ionenbestrahlung auf die mechanischen Eigenschaften der Fe-Cr-Modelllegierungen sowie die durch die Bestrahlung hervorgerufenen Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala anhand der mittels Nanohärtemessungen bestimmten bestrahlungsinduzierten Härteänderung sowie der Ergebnisse der TEM-Untersuchungen diskutiert werden. Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Einfluss von Bestrahlungstemperatur, Schädigung (in dpa) und Chromgehalt. Auf der Basis einer qualitativen Diskussion des Zusammenhanges zwischen den bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala und den beobachteten bestrahlungsinduzierten Härteänderungen werden anschließend die jeweils hauptsächlich zur beobachteten Härteänderung beitragenden Strahlendefekte identifiziert.

5.1.2.1 Einfluss von Bestrahlungstemperatur, Schädigung und Chromgehalt auf die Strahlenhärtung

Die im Folgenden dargestellten bestrahlungsinduzierten Härteänderungen entsprechen jeweils der Härte­differenz zwischen bestrahltem und unbestrahltem Zustand bei einer Referenzlast von 5 mN. Für diese Prüfkraft stimmt die Tiefe der plastischen Zone näherungsweise mit der Dicke der Ionenbestrahlten Schicht überein, so dass der Substrateinfluss vernachlässigt werden kann (siehe Abschnitt 3.3.1).

Die bestrahlungsinduzierte Härteänderung nach Single-beam-Ionenbestrahlung als Funktion der Bestrahlungstemperatur ist in Abbildung 5-8 im Vergleich für die drei Fe-Cr-Modelllegierungen gezeigt. Die Schädigung betrug jeweils 1 dpa. Abgesehen von zwei Ausnahmen, die später diskutiert werden, führt eine Bestrahlung bei ≤ 300 °C zu einer signifikanten Härtezunahme, während bei einer Bestrahlungstemperatur von 500 °C keine signifikante Änderung der Härte auftritt. Dieses Verhalten ist nicht unerwartet. Zahlreiche Untersuchungen an neutronenbestrahlten ferritisch/martensitischen Stählen [Kohno 1994, Klueh 2001, Gaganidze 2006, Matijasevic 2008b] und binären Fe-Cr-Legierungen [Suganuma 1982, Hamilton 1992, Hamilton 1993, Porollo 1998, Matijasevic 2008a] deuten darauf hin, dass bei Temperaturen < 400 °C eine starke bestrahlungsinduzierte Verfestigung auftritt, die nur schwach temperaturabhängig ist, während bei > 450 °C in der Regel keine bzw. nur eine schwache Verfestigung beobachtet wird. Die Lage des Übergangsbereichs hängt von mehreren Faktoren ab. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Ionen- [Ando 2002, Katoh 2003, Ando 2004] und protonenbestrahlten [Hosemann 2009] ferritisch/martensitischen Stählen gemacht.

Bei den hier untersuchten Fe-Cr-Modelllegierungen treten zwei Abweichungen vom allgemein beobachteten Trend auf:

- (1) Fe-12.5at%Cr zeigt nach Bestrahlung bei 500 °C etwa denselben Härteanstieg wie nach Bestrahlungen bei ≤ 300 °C. Ähnliches beobachteten Hamilton et al. an neutronenbestrahlten binären Fe-Cr-Legierungen. Nach Bestrahlung bei 574 °C bis ≈ 35 dpa wiesen dort Legierungen mit 15 % bzw. 18 % Chrom eine Härtezunahme auf, Legierungen mit ≤ 12 % Chrom dagegen nicht [Hamilton 1993].
- (2) Fe-2.5at%Cr zeigt nach Bestrahlung bei 300 °C eine signifikante bestrahlungsinduzierte Härteänderung, jedoch nicht bei Raumtemperatur.

Eine qualitativ ähnliche Beobachtung machten Lee et al. bei Ionenbestrahlungsexperimenten an einem ferritisch/martensitischen Stahl der Zusammensetzung 9Cr-2WVTa [Lee 1999]. Die von ihnen nach Bestrahlung bei 80 °C beobachtete Härtezunahme betrug bei gleicher Schädigung (50 dpa) lediglich $\approx 30\%$ der Härtezunahme bei 350 °C.

Auf mögliche Erklärungen dieser Befunde wird an späterer Stelle eingegangen.

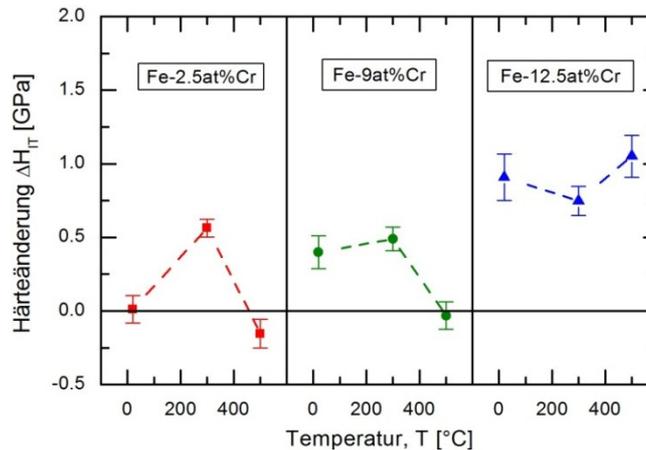


Abbildung 5-8: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung nach Single-beam-Ionenbestrahlung bis 1 dpa als Funktion der Bestrahlungstemperatur

Die bestrahlungsinduzierte Härteänderung der Fe-Cr-Modelllegierungen als Funktion der Schädigung ist in Abbildung 5-9 zunächst im Bereich ≤ 10 dpa dargestellt. Neben den in dieser Arbeit gemessenen Härteänderungen beinhaltet Abbildung 5-9 auch für ionenbestrahlte binäre Fe-Cr-Legierungen publizierte Daten [Halliday 2009]. Diese entstammen Bestrahlungsexperimenten und Nanohärtemessungen, deren Durchführung mit der Vorgehensweise in dieser Arbeit vergleichbar ist, d. h. mehrstufige Bestrahlung mit Fe-Ionen und Berücksichtigung des Eindruckgrößeneffekts durch Differenzbildung sowie des Substrateffektes durch ein geeignetes Verhältnis von Eindringtiefe und Dicke der bestrahlten Schicht. Die Bestrahlungstemperatur betrug in beiden Arbeiten 300 °C. Obwohl sich sowohl die Fe-Cr-Legierungen als auch die Bestrahlungen (zweistufige [Halliday 2009] vs. dreistufige Bestrahlung) und die eingesetzte Messmethode (CSM-Methode [Halliday 2009] vs. Aufnahme der Lastabhängigkeit) im Detail unterscheiden, weisen beide Datensätze einen einheitlichen Trend auf. Es wird deutlich, dass bei allen drei Chromgehalten mit zunehmender Schädigung eine Sättigung der bestrahlungsinduzierten Härtezunahme eintritt. Diese Sättigung tritt bei Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr eher (≈ 1 dpa) ein als bei Fe-2.5at%Cr (≈ 5 dpa). Die Legierung mit 9 at% Chrom weist das niedrigste Sättigungsniveau auf, das heißt, das Sättigungsniveau durchläuft mit steigendem Chromgehalt bei etwa 9 % ein Minimum, das an späterer Stelle diskutiert wird.

Ein vergleichbares Sättigungsverhalten wurde bei binären Fe-Cr-Legierungen mit 5 % und 9 % Chrom nach einstufiger Bestrahlung mit Fe-Ionen bei Raumtemperatur beobachtet [Jin 2007, Jin 2008a]. Auch hier trat eine Sättigung der bestrahlungsinduzierten Härteänderung bei ≈ 1 dpa ein. Legierungen mit 12 % und 15 % Chrom wiesen unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen eine Tendenz zur Sättigung auf, diese war aber bei der jeweils höchsten untersuchten Ionenfluenz, die etwa einem dpa-Wert von 12 dpa bzw. 5 dpa im Peak des Schädigungsprofils entsprach, noch nicht erreicht [Jin 2007]. Tendenzen zur Sättigung der bestrahlungsinduzierten

Härteänderung, jedoch bei höheren Schädigungsniveaus in der Größenordnung von 10 dpa, wurden auch nach Ionenbestrahlungsexperimenten mit Nickel- bzw. Eisenionen an den ferritisch/martensitischen Stählen 9Cr-2WVTa [Katoh 2003] und F82H [Ando 2004] beobachtet.

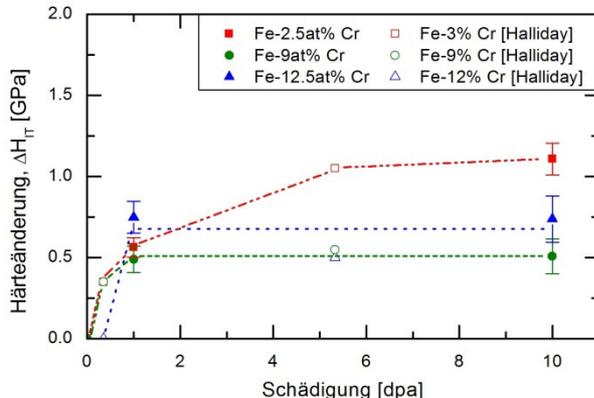


Abbildung 5-9: Härteänderung bei Referenzlast nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C als Funktion der Schädigung bis 10 dpa (volle Symbole: eigene Messwerte, leere Symbole: Literaturdaten [Halliday 2009])

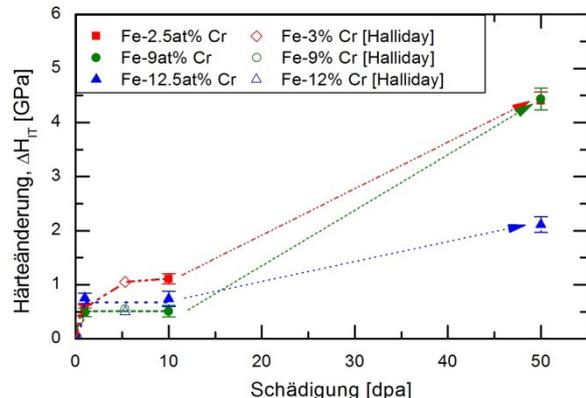


Abbildung 5-10: Härteänderung bei Referenzlast nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C als Funktion der Schädigung bis einschließlich 50 dpa

Bisher wurden nur die Bestrahlungen bis zu einer Schädigung von 10 dpa betrachtet. Um den untersuchten Schädigungsbereich deutlich zu erweitern, wurde später eine Ionenbestrahlung auf 50 dpa realisiert. In Abbildung 5-10 wird die 50dpa-Bestrahlung mit einbezogen. Diese führt zu einem um den Faktor 3 bis 9 größeren Härteanstieg im Vergleich zu den 10dpa-Bestrahlungen und zeigt, dass das bei einer Schädigung ≤ 10 dpa beobachtete Sättigungsverhalten nur ein intermediäres Stadium darstellt. Eine mögliche Erklärung ist die Wirkung eines zusätzlichen Härtungsmechanismus, dessen Beitrag bei niedrigen Schädigungen vernachlässigbar ist und bei hohen Schädigungen dominiert, so dass eine vorübergehende Sättigung auftritt. Möglicherweise setzt die Aktivierung dieses Härtungsmechanismus das Überschreiten eines Schwellenwertes der Schädigung voraus.

In Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12 ist jeweils die bestrahlungsinduzierte Härteänderung über dem Chromgehalt der Modelllegierungen aufgetragen. Abbildung 5-11 fasst die Ergebnisse zur Härteänderung bei einer Schädigung von 1 dpa für die verschiedenen Temperaturen grafisch zusammen. Abbildung 5-12 veranschaulicht den Chromeinfluss für verschiedene Schädigungsniveaus bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C.

Bei Raumtemperatur (Abbildung 5-11, linkes Teilbild) wird eine Zunahme der bestrahlungsinduzierten Härteänderung mit dem Chromgehalt beobachtet. Allerdings ist das Fehlen einer Härtezunahme bei Fe-2.5at%Cr unerwartet (siehe oben). Von einem vergleichbaren Trend wird durch Jin et al. für Chromgehalte von 9 M.-% bis 15 M.-% bei Schädigungen von 1 dpa bis 5 dpa berichtet [Jin 2007]. Tatsächlich zeigen ihre Ergebnisse für 9 und 12 % Chrom trotz unterschiedlicher experimenteller Details eine gute Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit beobachteten Härteänderungen.

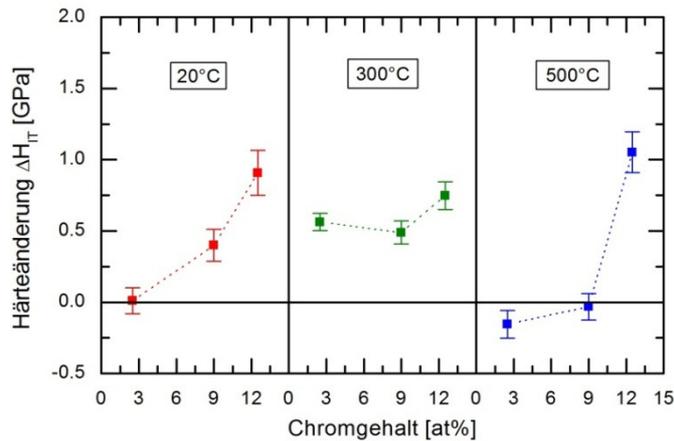


Abbildung 5-11: Einfluss des Chromgehaltes auf die bestrahlungsinduzierte Härteänderung durch Single-beam-Ionenbestrahlung bis 1 dpa bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen

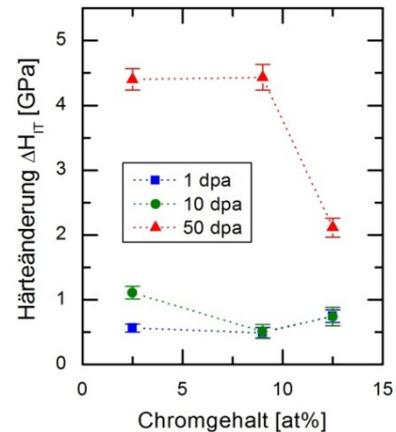


Abbildung 5-12: Einfluss des Chromgehaltes auf die bestrahlungsinduzierte Härteänderung durch Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bei verschiedenen Schädigungen

Bei 500 °C (Abbildung 5-11, rechtes Teilbild) ist wie oben erwähnt nur das Auftreten eines deutlichen Härteanstiegs für Fe-12,5at%Cr nach Bestrahlung auf 1 dpa überraschend.

Bei den 300°C-Bestrahlungen (Abbildung 5-11, mittleres Teilbild, und Abbildung 5-12) stellt sich der Chromeinfluss bei niedrigen Schädigungen ≤ 10 dpa anders dar, als bei 50 dpa. Dies steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem Auftreten eines weiteren Härtungsmechanismus bei hohen Schädigungsniveaus. Bei 1 dpa weisen Fe-2,5at%Cr und Fe-9at%Cr keinen signifikanten Unterschied bei der bestrahlungsinduzierten Härteänderung auf. Dagegen ist die Härteänderung in Fe-12,5at%Cr signifikant größer. Diese Situation ändert sich bei 10 dpa nur im Hinblick auf Fe-2,5at%Cr, dessen Härte weiter angestiegen ist, während Fe-9at%Cr und Fe-12,5at%Cr bereits bei ≈ 1 dpa die vorübergehende Sättigung erreicht hatten. Die Daten deuten auf ein Minimum der bestrahlungsinduzierten Härteänderung bei mittleren Chromgehalten hin, das in Verbindung mit dem Sättigungsniveau der bestrahlungsinduzierten Härteänderung steht, welches bei etwa 9 at% Chrom ein Minimum durchläuft. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung eines Minimums der Spröd-duktil-Übergangstemperatur von neutronenbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen bei ≈ 9 % Chrom [Kayano 1988] sowie eines Minimums der bestrahlungsinduzierten Verfestigung und der Verschiebung der Spröd-duktil-Übergangstemperatur von neutronenbestrahlten Stählen bei 7 - 9 % Chrom [Kohyama 1996, Klueh 1996].

Bei einem Schädigungsniveau von 50 dpa (Abbildung 5-12) ist die Härteänderung deutlich größer und zeigt eine völlig andere Abhängigkeit vom Chromgehalt. Die kleinste Härteänderung tritt hier bei 12,5 at% Chrom auf. Diese beträgt etwa 50 % der bei 2,5 at% und 9 at% beobachteten Härteänderung. Betrachtet man den zusätzlichen Härteanstieg bei 50 dpa über das bei 10 dpa erreichte scheinbare Sättigungsniveau hinaus, dann tritt ein Maximum bei 9 at% Chrom hervor. Es ist also festzustellen, dass bei ≤ 10 dpa ein bestrahlungsinduzierter Härtungsbeitrag wirksam

ist, der für 9 at% Chrom ein Minimum annimmt, während bei > 10 dpa ein zweiter Härtungsbeitrag hinzukommt, der für 9 at% Chrom maximal ist.

Weitere Beobachtungen, die die Sonderstellung eines Chromgehaltes von ungefähr 9 at% unterstreichen, sind das bei etwa 9 at% Chrom auftretende Minimum der bestrahlungsinduzierten Verschiebung der Spröd-duktil-Übergangstemperatur [Kayano 1988, Kohyama 1996, Klueh 1996] sowie die Ausscheidung von α' -Phase bei Chromgehalten ≥ 8 at% Chrom unter Neutronenbestrahlung [Mathon 2003]. Außerdem wird beim Schwellen von neutronenbestrahlten Fe-Cr-Legierungen in einigen Arbeiten insbesondere bei hohen Schädigungen ein Maximum bei etwa 9 % Chrom beobachtet [Gelles 1982, Katoh 1995, Gelles 1995]. Dagegen deuten andere Arbeiten darauf hin, dass ein Zulegen von Chrom zu einer Abnahme des Schwellens führt, welches für Chromgehalte im Bereich von 2 bis 10 % niedrig bleibt und für höhere Chromgehalte wieder ansteigt [Little 1979, Konobeev 2006, Malerba 2008].

5.1.2.2 Diskussion der TEM-Ergebnisse

Ausgangspunkt für die Identifizierung der für die beobachtete Strahlenhärtung verantwortlichen bestrahlungsinduzierten Defekte auf der nm-Skala sind die TEM-Untersuchungen. TEM-Ergebnisse liegen bisher ausschließlich für Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr vor. Dabei handelt es sich mit einer Ausnahme um die bei 300 °C auf 1 dpa und 10 dpa ionenbestrahlten Zustände. Die Ausnahme betrifft bei 500 °C auf 1 dpa ionenbestrahltes Fe-9at%Cr, auf sie wird in Abschnitt 5.1.2.3 Bezug genommen.

Generell wurden deutliche lokale Variationen der Verteilung der bestrahlungsinduzierten Defekte sogar an ein und derselben TEM-Folie beobachtet. Sie umfassen ungefähr einen Faktor von 2 hinsichtlich der Anzahldichte und einen Faktor von 1,5 hinsichtlich der Größe. Unter Berücksichtigung dieser lokalen Variationen weisen Anzahldichte und Größe der Versetzungsringe weder für Fe-9at%Cr noch für Fe-12.5at%Cr eine signifikante Abhängigkeit von der Schädigung auf. Auch die Anzahldichten für Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr unterscheiden sich bei gleicher Schädigung nicht signifikant. Lediglich die Größe der Versetzungsringe zeigt eine Tendenz zur Zunahme mit steigendem Chromgehalt. Komplette Burgersvektoranalysen liegen bisher nur für Fe-9at%Cr vor. Sie führen auf ungefähr 10 bis 40 % Versetzungsringe mit Burgersvektoren $\mathbf{b} = \frac{1}{2} a\langle 111 \rangle$ (Rest $\mathbf{b} = a\langle 100 \rangle$) ohne signifikante Abhängigkeit von der Schädigung.

5.1.2.3 Ursprung der Strahlenhärtung

Die beobachteten bestrahlungsinduzierten Härteänderungen haben ihren Ursprung in bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala der Legierungen. Dieser Zusammenhang soll im Folgenden qualitativ diskutiert werden. Dabei werden zunächst ausschließlich die Zustände betrachtet, welche dem allgemein erwarteten Trend (siehe oben) entsprechen. Die Diskussion erfolgt separat für Bestrahlungstemperaturen ≤ 300 °C und 500 °C. Die quantitative Betrachtung der Strahlenhärtung folgt an späterer Stelle unter Einbeziehung der neutronenbestrahlten Zustände.

Bestrahlungstemperatur ≤ 300 °C

Zur Identifikation der bestrahlungsinduzierten Defekte bei 300 °C wurden die Modelllegierungen Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr nach den Ionenbestrahlungen mittels TEM charakterisiert. Dabei konnten erwartungsgemäß Versetzungsringe nachgewiesen werden. Die Bildung von bestrahlungsinduzierten Versetzungsringen in reinem Eisen und Fe-Cr-Legierungen im Bereich von Raumtemperatur bis 300 °C unter Ionen- [Yao 2008, Xu 2009], Neutronen- [Matijasevic 2008a] und Elektronenbestrahlung [Yoshida 1988] ist ein bekanntes Phänomen. Ebenso ist die Tatsache bekannt, dass Versetzungsringe Hindernisse für das Gleiten von Versetzungen darstellen [Terentyev 2010]. Sie tragen somit zu der nach Ionenbestrahlungen bei Raumtemperatur und 300 °C beobachteten bestrahlungsinduzierten Härteänderung bei.

Die TEM-Untersuchungen an Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr haben gezeigt, dass sich bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C weder die Anzahldichte N_L noch die Größe der Versetzungsringe d_L bei einer Erhöhung der Schädigung von 1 dpa auf 10 dpa signifikant ändert. Dies deutet darauf hin, dass mit zunehmender Schädigung eine Sättigung von Anzahldichte und Größe der Versetzungsringe auftritt. Eine solche Sättigung in Bezug auf die Anzahldichte beobachten auch Yao et al. an Fe-Cr-Legierungen, die Ionenbestrahlungen bei Raumtemperatur und 300 °C bis zu Schädigungen in der Größenordnung von 1 dpa unterzogen worden waren [Yao 2008]. Da die durch die Versetzungsringe hervorgerufene Härtezunahme proportional zu $(N_L d_L)^{1/2}$ (siehe Abschnitt 2.1.3) ist, ist davon auszugehen, dass auch sie sich einem konstanten Wert annähert. Dies stimmt qualitativ mit der Beobachtung der vorübergehenden Sättigung der bestrahlungsinduzierten Härtezunahme sowohl bei Fe-9at%Cr als auch bei Fe-12.5at%Cr überein.

Ein signifikanter Effekt des Chromgehaltes auf die Anzahldichte und Größe der Versetzungsringe wurde nicht beobachtet. Auch Yao et al. berichten, dass die Anzahldichte von Versetzungsringen in bei Raumtemperatur ionenbestrahlten Fe-Cr-Legierungen mit Chromgehalten von 5 bis 11 % nur eine schwache Abhängigkeit vom Chromgehalt aufweist [Yao 2008]. Sofern die bestrahlungsinduzierte Härteänderung lediglich auf die Bildung von Versetzungsringen zurückzuführen ist und sich die Hindernisstärke in Abhängigkeit vom Chromgehalt nicht wesentlich ändert, sollten Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr bei Raumtemperatur und 300 °C die gleiche bestrahlungsinduzierte Härteänderung aufweisen. Tatsächlich wird für Fe-12.5at%Cr aber in beiden Fällen eine signifikant größere Härteänderung beobachtet.

Eine Erklärung dafür ist die Ausscheidung der chromreichen α' -Phase. Die α' -Ausscheidungen wirken ebenfalls als Hindernisse für das Versetzungsgleiten und tragen damit zur Härtezunahme bei.

Abbildung 5-13 zeigt einen Ausschnitt des Gleichgewichtsphasendiagramms für das System Fe-Cr. Die Gleichgewichtszustände für 2,5 at%, 9 at% und 12,5 at% Chrom bei einer Temperatur von 300 °C sind gekennzeichnet. Es ist ersichtlich, dass Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr im Zweiphasengebiet liegen. In Fe-Cr-Legierungen, die in diesem Temperaturbereich thermisch behandelt werden, ist die α - α' -Phasenseparation wegen zu langsam ablaufender Chromdiffusion nicht zu erwarten. Bei Bestrahlung verläuft die Diffusion infolge der erhöhten Leerstellenkonzentration jedoch deutlich beschleunigt und es kann zur Bildung von α' -Phase kommen.

TEM ist nur eingeschränkt zum Nachweis von α' -Ausscheidungen geeignet (siehe Abschnitt 2.5). Die Bildung von α' -Ausscheidungen in Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr unter Neutronenbestrahlung bei 300 °C wurde in der vorliegenden Arbeit mittels SANS nachgewiesen (siehe Abschnitt 5.1.3.2). Es wird davon ausgegangen, dass α' -Ausscheidungen in beiden Legierungen auch unter Ionenbestrahlung auftreten und zur beobachteten Härteänderung beitragen. Dieser zusätzliche Beitrag nimmt aufgrund der Zunahme des Volumenanteils mit steigendem Chromgehalt zu.

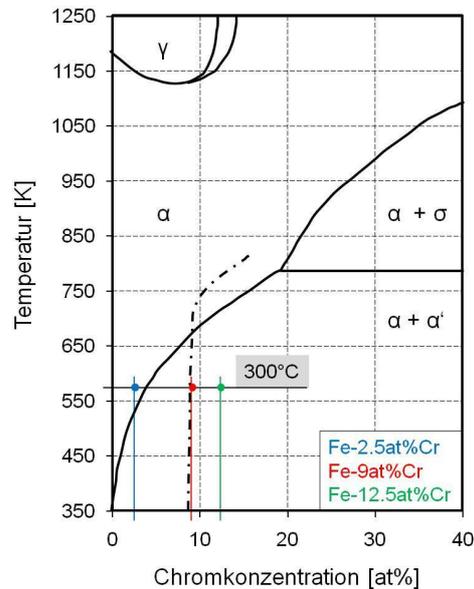


Abbildung 5-13: Ausschnitt aus dem Fe-Cr-Phasendiagramm nach Andersson und Sundman [Andersson 1987] einschließlich der durch Bonny et al. [Bonny 2008] angegebenen Phasengebietsgrenze (Strich-Punkt-Linie) mit Kennzeichnung der Gleichgewichtszustände bei 300 °C für Fe-2.5at%Cr, Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr

Bisher wurden nur die 300 °C-Bestrahlungen bis 10 dpa berücksichtigt. Im vorhergehenden Abschnitt wurde anhand der Ergebnisse zur Strahlenhärtung vermutet, dass bei 50 dpa ein zusätzlicher Härtungsmechanismus zur bestrahlungsinduzierten Härteänderung beiträgt. Sein Beitrag spielt erst ab einem bestimmten Schwellenwert der Schädigung eine Rolle und besitzt ein Maximum bei 9 at% Chrom. Für die Interpretation dieses Beitrages wird angenommen, dass das in Abbildung 5-9 beobachtete Sättigungsniveau über 10 dpa hinaus fortbesteht und dass der zusätzliche Beitrag additiv hinzukommt. Hierzu ist anzumerken, dass die Entwicklung von Versetzungsringen und α' -Ausscheidungen in der Tat eine Tendenz zur Sättigung zeigt. Eine mögliche Vergrößerung beider Hindernistypen könnte zu einer Abnahme der Härte führen, die aber erfahrungsgemäß schwach ausgeprägt ist.

Eine mögliche Erklärung für die zusätzliche Härtezunahme bei 50 dpa über die Härteänderung bei 10 dpa hinaus ist das Auftreten von bestrahlungsinduziertem Schwellen, das sich mikroskopisch durch die Bildung von Nanoporen und makroskopisch durch eine Zunahme des Volumens ausdrückt. Es tritt in der Regel bei homologen Temperaturen im Bereich von 0,3 bis 0,5 [Little 1979, Klueh 2001] auf und kann damit grundsätzlich bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C eine Rolle spielen. Nanoporen sind starke Hindernisse für das Gleiten von Versetzungen [Scattergood 1982, Was 2007] und können somit eine Härteänderung hervorrufen. Hinsichtlich der Abhängigkeit des Schwellens von der Schädigung werden zwei Stadien unterschieden. Unterhalb eines kritischen Wertes der Schädigung ist die

Volumenänderung durch das Schwellen vernachlässigbar (Inkubation). Oberhalb dieses kritischen Wertes setzt signifikantes Schwellen ein, wobei die Volumenänderung linear zunimmt. Der kritische Wert selbst ist unter anderem abhängig von der Zusammensetzung und der thermomechanischen Behandlung des Werkstoffs und kann Werte von bis zu einigen 10 dpa annehmen [Klueh 2001].

Die Volumenänderung ist proportional zu $N_V d_V^3$, wobei N_V und d_V die Anzahldichte bzw. der Durchmesser der Nanoporen sind. Auch wenn sich das Verhalten der Volumenänderung nicht direkt auf die Härteänderung ($\sim (N_V d_V)^{1/2}$) übertragen lässt, so steht die Tatsache des Auftretens eines kritischen Wertes der Schädigung grundsätzlich in guter Übereinstimmung mit der Schädigungsabhängigkeit des bei 50 dpa beobachteten zusätzlichen Härtungsmechanismus. Ein weiteres Indiz dafür, dass der zusätzliche Härtungsmechanismus mit der Entstehung von Nanoporen zusammenhängt, ist die Tatsache, dass einige Autoren ein Maximum des Schwellens bei einem Chromgehalt von etwa 9 % in bei ≈ 420 °C bis zu Schädigungen von 20 bis 200 dpa neutronenbestrahlten Fe-Cr-Legierungen beobachten [Gelles 1982, Katoh 1995, Gelles 1995].

Sonderfall Fe-2.5at%Cr / Raumtemperatur

Wie in Abschnitt 5.1.2.1 festgestellt wurde, führte die Bestrahlung von Fe-2.5at%Cr bei Raumtemperatur auf 1 dpa zu keiner messbaren Härteänderung. Für diesen nicht ins Gesamtbild passenden Befund konnte bisher keine Erklärung gefunden werden. Es ist jedoch anzumerken, dass in reinem Eisen und Fe-5at%Cr nach Ionenbestrahlung bei Raumtemperatur bei Schädigungen $\geq 0,3$ dpa mittels TEM Versetzungsringe nachgewiesen worden sind [Jenkins 2009]. Deshalb ist davon auszugehen, dass auch im vorliegenden Fall Versetzungsringe auftreten. Offensichtlich ist deren Härtungsbeitrag gering.

Bestrahlungstemperatur 500 °C

Die Tatsache, dass bei einer Bestrahlungstemperatur von 500 °C (bei Fe-2.5at%Cr und Fe-9at%Cr) keine bestrahlungsinduzierte Härteänderung mehr beobachtet wird, deutet auf eine Verteilung der bestrahlungsinduzierten Defekte hin, die sich wesentlich von jener bei Temperaturen ≤ 300 °C unterscheidet.

Im Rahmen laufender Untersuchungen wird die bei 500 °C bis 1 dpa ionenbestrahlte Legierung Fe-9at%Cr mittels TEM charakterisiert. Abbildung 5-14 zeigt die Verteilung der bestrahlungsinduzierten Defekte im Vergleich zur Situation nach Bestrahlung bei 300 °C bis zu gleicher Schädigung. Der Vergleich der beiden Aufnahmen zeigt deutlich, dass die Anzahldichte der Versetzungsringe bei 500 °C um wenigstens eine Größenordnung kleiner ist. Darüber hinaus sind die Versetzungsringe größer als nach der 300 °C-Bestrahlung. Ein Großteil von ihnen wird im TEM als ringförmige Objekte aufgelöst. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Bestrahlungsexperimenten an ferritisch/martensitischen Stählen [Klueh 2001]. Aufgrund der wesentlich geringeren Anzahldichte der Versetzungsringe ist davon auszugehen, dass ihr Härtebeitrag nach Bestrahlung bei 500 °C wesentlich geringer ist als bei 300 °C.

Ein weiterer Effekt, der zu einer Reduzierung des Härtebeitrages der Versetzungsringe nach Bestrahlung bei 500 °C führen könnte, steht im Zusammenhang mit dem

Burgersvektortyp der Versetzungsringe. In der Tat hängen sowohl die Anteile der Versetzungsringe mit Burgersvektoren vom Typ $a\langle 100 \rangle$ und $\frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$ als auch deren jeweilige Hindernisstärken von der Temperatur ab [Jenkins 2009, Yao 2010, Terentyev 2010]. Die betreffenden Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

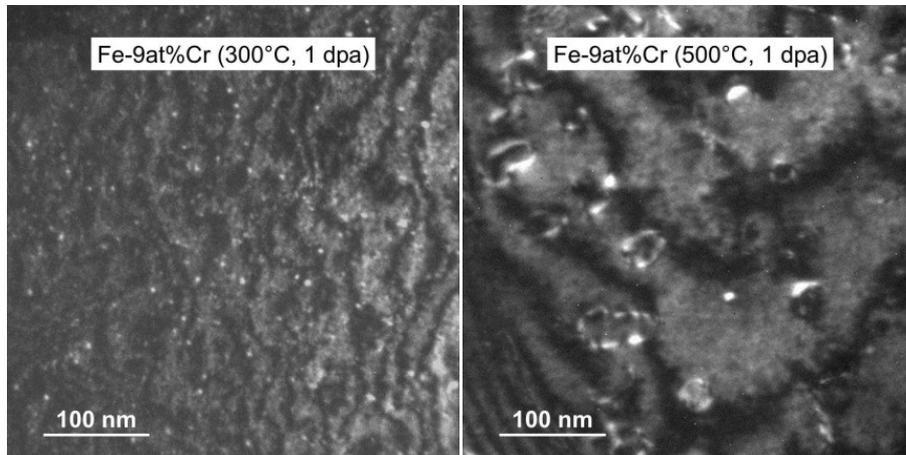


Abbildung 5-14: WBDF-Aufnahmen von Fe-9at%Cr nach Ionenbestrahlung bei 300 °C (links) und 500 °C (rechts) bis zu einer Schädigung von 1 dpa ($g = \langle 110 \rangle$)

Ausscheidung von α' -Phase wird gemäß Gleichgewichtsphasendiagramm nach Andersson und Sundman bei einer Bestrahlungstemperatur von 500 °C bei keinem der untersuchten Chromgehalte erwartet (siehe Abbildung 5-15). Berücksichtigt man die durch Bonny et al. [Bonny 2008] angegebene Phasengebietsgrenze, so ist die Ausscheidung von α' -Phase bei 12.5 at% Chrom theoretisch möglich. Der im Gleichgewicht zu erwartende Volumenanteil ist jedoch deutlich kleiner als bei 300 °C. Bei aktuellen APT-Experimenten an ionenbestrahlten Fe-Cr-Legierungen mit 9 und 12 at% Chrom wurden bei einer Bestrahlungstemperatur von 500 °C keinerlei Ausscheidungen beobachtet [Kuksenko 2010]. Die Schädigung betrug dabei 1,5 dpa.

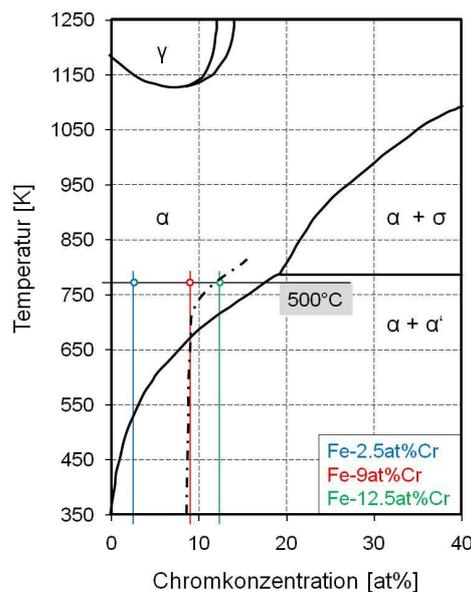


Abbildung 5-15: Ausschnitt aus dem Fe-Cr-Phasendiagramm nach Andersson und Sundman [Andersson 1987] einschließlich der durch Bonny et al. [Bonny 2008] angegebenen Phasengebietsgrenze (Strich-Punkt-Linie) mit Kennzeichnung der Gleichgewichtszustände bei 500 °C für Fe-2.5at%Cr, Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr

Die Beobachtung, dass nach Bestrahlung bei 500 °C kein Härteanstieg auftritt, ist also auf die Veränderung der Anzahldichte und der Größe der Versetzungsringe sowie die nicht stattfindende Ausscheidung von α' -Phase zurückzuführen.

Sonderfall Fe-12.5at%Cr / 500 °C

Wie kommt es aber, dass in Fe-12.5at%Cr nach Bestrahlung bei 500 °C ein deutlicher Härteanstieg beobachtet wird? Dies steht im Gegensatz zu den Befunden für Fe-9at%Cr und Fe-2.5at%Cr. In Bezug auf die Versetzungsringe liegen die Verhältnisse für Fe-12.5at%Cr ähnlich wie für Fe-9at%Cr (siehe oben). Des Weiteren treten bei 500 °C im Unterschied zu 300 °C keine α' -Ausscheidungen auf. Sollte die beobachtete Härtezunahme also nicht gegenüber 300 °C deutlich reduziert sein bzw. ganz verschwinden, wie in Fe-9at%Cr?

Eine mögliche Erklärung dafür, dass dies nicht der Fall ist, ist das Auftreten anderer Bestrahlungsdefekte. Die Bildung von Ausscheidungen der σ -Phase scheidet als Ursache aus, da sie bei 500 °C und 12.5 at% Chrom laut Phasendiagramm nicht zu erwarten ist. Darüber hinaus haben APT-Experimente gezeigt, dass nach Ionenbestrahlung von Fe-12at%Cr bei 500 °C bis 1.5 dpa keinerlei Ausscheidungen auftreten [Kuksenko 2010]. Denkbar ist aber die Entstehung von Nanoporen, wie sie bereits oben für die Bestrahlungen bei 300 °C bis 50 dpa diskutiert wurde. Ionenbestrahlungsexperimente an Fe-8at%Cr bei 500 °C bis 6.5 dpa haben gezeigt, dass unter diesen Bedingungen Nanoporen in Fe-Cr-Legierungen entstehen können [Jenkins 2009]. Grundsätzlich ist die Bildung von Nanoporen ein vielschichtiges Phänomen, das in komplexer Weise von zahlreichen Faktoren, u. a. der Bestrahlungstemperatur [Little 1979], der Schädigung [Garner 2004], dem Chromgehalt [Little 1979, Gelles 1982, Katoh 1995, Gelles 1995] und der thermomechanischen Behandlung [Dvorishin 2000, Klueh 2001], abhängt. Eine Klärung, ob Nanoporen tatsächlich für die unerwartet hohe Härtezunahme verantwortlich sind, erfordert die Charakterisierung des bestrahlten Materials mittels TEM und/oder PAS.

5.1.3 Bestrahlungsverhalten bei Neutronenbestrahlung

Im Folgenden sollen der Einfluss der Neutronenbestrahlung auf die mechanischen Eigenschaften der Fe-Cr-Modelllegierungen und die bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala erörtert werden. Im Unterschied zur Situation bei den Ionenbestrahlungen ist neutronenbestrahltes Material nur für eine Bestrahlungstemperatur von 300 °C und nur für Schädigungen bis 1,5 dpa verfügbar. Zunächst wird anhand der Vickershärtemessungen die Abhängigkeit der Strahlenhärtung der Fe-Cr-Modelllegierungen von Schädigung und Chromgehalt diskutiert. Im Anschluss folgt eine umfassende Diskussion der SANS-Ergebnisse. Diese dienen zusammen mit publizierten TEM-Ergebnissen der Identifizierung der hauptsächlich zur bestrahlungsinduzierten Härtezunahme beitragenden Strahlendefekte.

5.1.3.1 Einfluss von Schädigung und Chromgehalt auf die Strahlenhärtung

In Abschnitt 4.1.3 wurden die Ergebnisse der Vickershärtemessungen an den Fe-Cr-Modelllegierungen vor und nach Neutronenbestrahlung bei 300 °C bis zu einer Schädigung von 0,06 bis 1,5 dpa präsentiert. Es wurde gezeigt (Abbildung 4-6), dass die Neutronenbestrahlung bei den drei Legierungen bei allen untersuchten Schädigungen zu einer signifikanten bestrahlungsinduzierten Zunahme der Härte

führt. Die bestrahlungsinduzierte Härteänderung steigt mit zunehmender Schädigung und zeigt eine Tendenz zur Sättigung (Abbildung 4-6). In Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr führt eine Zunahme des dpa-Wertes von 0,6 dpa bis 1,5 dpa zu keiner weiteren signifikanten Härteänderung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass hier das Sättigungsniveau erreicht oder nahezu erreicht ist. Dagegen hat Fe-2.5at%Cr das Sättigungsniveau noch nicht erreicht. Eine vergleichbare Sättigung der bestrahlungsinduzierten Härteänderung wurde für dieselben Materialien nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C für Schädigungen ≤ 10 dpa beobachtet (Abschnitt 5.1.2). Darüber hinaus ist die beobachtete Sättigung in guter Übereinstimmung mit einer Sättigung der bestrahlungsinduzierten Änderung der Streckgrenze nach Neutronenbestrahlung in reinem Fe [Verheyen 2006, Matijasevic 2008a] und ferritisch/martensitischen Stählen [Rensman 2005, Maloy 2006, Hirose 2011].

Die bestrahlungsinduzierte Härteänderung der Fe-Cr-Modelllegierungen nach Neutronenbestrahlung bei 300 °C bis 0,06 dpa weist keine signifikante Abhängigkeit vom Chromgehalt auf (Abbildung 4-7). Mit steigendem dpa-Wert zeigt sich zunehmend ein Einfluss des Chromgehalts und es kommt zur Ausbildung eines Minimums. Die geringste Härteänderung wird bei gleicher Schädigung jeweils bei der Legierung mit 9 at% Chrom beobachtet. Das gleiche Verhalten wurde an denselben Legierungen auch nach Ionenbestrahlung bei 300 °C bei Schädigungen ≤ 10 dpa beobachtet. Matijasevic et al. finden für die Abhängigkeit der bestrahlungsinduzierten Streckgrenzenerhöhung vom Chromgehalt für die gleichen neutronenbestrahlten Fe-Cr-Legierungen wie in der vorliegenden Arbeit ebenfalls ein Minimum bei 9 at% Chrom [Matijasevic 2008a]. Andere Autoren beobachten kein solches Minimum [Suganuma 1982, Hamilton 1992], was an Unterschieden hinsichtlich des Materials (Gefüge, Zusammensetzung) und der Bestrahlungsbedingungen (Bestrahlungstemperatur, Neutronenfluenz, Neutronenfluss) liegen kann.

An späterer Stelle wird es sich als nützlich erweisen, zwischen Vickershärte und Streckgrenze umzuwerten. Es kann gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit gemessene Vickershärte mit der von Matijasevic et al. an den gleichen Fe-Cr-Modelllegierungen bzw. Bestrahlungszuständen gemessenen Streckgrenze [Matijasevic 2008a] korreliert ist. Die publizierten Streckgrenzen [Matijasevic 2008a] sind in Abbildung 5-16 über den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Vickershärtewerten aufgetragen. In Ermangelung einer Fehlerangabe – die Daten entstammen in den meisten Fällen einem einzelnen Zugversuch – wurde ein Fehler von $\pm 5\%$ für die Streckgrenze angenommen. Es zeigt sich, dass die Streckgrenze und der Vickershärtewert miteinander korreliert sind. Es wurde folgender linearer Zusammenhang zwischen Streckgrenze σ (in MPa) und Vickershärtewert HV gefunden:

$$\sigma = 2,62(HV) - 80,04 \text{ mit } R^2 = 0,9908 \quad (5-6)$$

Zusätzlich ist in Abbildung 5-16 der Zusammenhang zwischen der Streckgrenze (MPa) und dem dimensionslosen Vickershärtewert für ideal-plastisches Material nach Tabor [Tabor 1951] gemäß Gleichung 5-7 dargestellt.

$$\sigma = \frac{9,81(HV)}{3} = 3,27(HV) \quad (5-7)$$

Der Unterschied zum ideal-plastischen Material kommt dadurch zustande, dass die Streckgrenze und die Vickershärte unterschiedliche Dehnungszustände repräsen-

tieren [Tabor 1951, Johnson 1970] und die Fe-Cr-Modelllegierungen im Unterschied zum ideal-plastischen Material kaltverfestigen. Da die Kaltverfestigung in den Vickershärtewert eingeht, nicht jedoch in die Streckgrenze, ist die beobachtete Abweichung vom ideal-plastischen Verhalten zu höheren Vickershärtewerten plausibel.

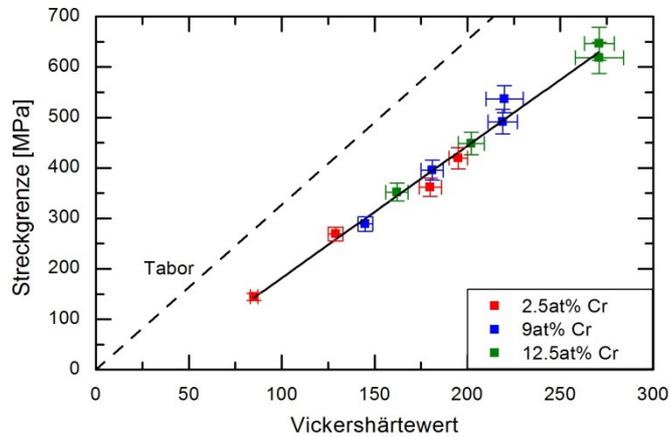


Abbildung 5-16: Korrelation zwischen Streckgrenze σ [Matijasevic 2008a] und Vickershärtewert HV10

5.1.3.2 Diskussion der SANS-Ergebnisse

Die SANS-Experimente an den Fe-Cr-Modelllegierungen haben gezeigt, dass die Neutronenbestrahlung zur Bildung von Streukörpern hoher Konzentration mit Größen im nm-Bereich führt. Das aus dem Verhältnis von magnetischem und nuklearem Streubeitrag bestimmte A-Verhältnis der Streukörper variiert mit dem Chromgehalt der Legierung. Dies deutet darauf hin, dass in den Legierungen abhängig vom Chromgehalt verschiedene Arten von Streukörpern entstanden sind.

Grundsätzlich sind im System Fe-Cr unterschiedliche Streukörper denkbar. Diese können aus Leerstellen, Chromatomen und Eisenatomen bestehen. Eine umfassende Analyse der möglichen A-Verhältnisse wurde durch Ulbricht et al. [Ulbricht 2010] durchgeführt. Gemäß dieser Analyse

- besitzen Leerstellencluster ein A-Verhältnis von 1,4;
- nimmt das A-Verhältnis für leerstellenfreie Streukörper unabhängig vom Chromgehalt den Wert 2,05 an und
- liegt das A-Verhältnis für allgemeine Leerstellen-Fe-Cr-Cluster im Bereich $1,4 < A < 2,05$, solange die Cluster im Vergleich zur Matrix mit Chrom angereichert sind.

Die genannten Werte gelten unter der Annahme linearer Superposition der magnetischen Momente. Werden magnetische Wechselwirkungen der Eisen- und Chromatome berücksichtigt, ergibt sich statt 2,05 ein leicht erhöhter Wert von 2,18 [Ulbricht 2010]. Für Streukörper, die gegenüber der Matrix chromverarmt sind, kann das A-Verhältnis beliebige Werte ≥ 1 annehmen, dieser Fall kann aber ausgeschlossen werden [Ulbricht 2010]. Es wird deutlich, dass das A-Verhältnis allein keine eindeutige Aussage bezüglich der Art der Streukörper zulässt.

Es ist bekannt, dass Neutronenbestrahlung in ferritisch/martensitischen Stählen zur Bildung von nm-großen Ausscheidungen verschiedener Phasen, unter anderem Karbiden vom Typ M_6C ($M = Cr, Fe, Si, Ni$), führen kann [Maziasz 1989]. Da die untersuchten Legierungen Kohlenstoffverunreinigungen von 0,008 bis 0,027 M.-% enthalten, erscheint es sinnvoll, Kohlenstoff als möglichen Bestandteil der Streukörper mit einzubeziehen. Das A-Verhältnis aller betrachteten Karbide ist deutlich größer als das von α' -Ausscheidungen. Einen Überblick über die theoretischen A-Verhältnisse von Streukörpern ausgewählter Zusammensetzung in den Systemen Fe-Cr bzw. Fe-Cr-C gibt Tabelle 5-2.

Tabelle 5-2: Theoretische A-Verhältnisse verschiedener Streukörper in den Systemen Fe-Cr und Fe-Cr-C

A-Verhältnis	Defekt
Fe-Cr-System [Ulbricht 2010]	
1,4	Leerstellencluster
2,05 bis 2,18	α' -Phase
Fe-Cr-C-System	
2,93	$Cr_{23}C_6$ [Ulbricht 2010]
3,5	$(Cr_{0,65}Fe_{0,35})_{23}C_6$ [Mathon 2003]
3,7	Cr_7C_3 [Ulbricht 2010]
≥ 3	Cr-reiche Karbide [Mathon 2003]

In Fe-2.5at%Cr werden Streukörper mit einer monomodalen Größenverteilung und einem mittleren A-Verhältnis von 3 bis 3,5 beobachtet. Dieses A-Verhältnis lässt sich weder mit Leerstellenclustern oder Ausscheidungen von α' -Phase noch mit gemischten Leerstellen-Fe-Cr-Clustern erklären. Kohlenstoffhaltige Cluster mit hohem Chromanteil kommen dagegen infrage.

Fe-12.5at%Cr weist nach Neutronenbestrahlung Streukörper mit einem A-Verhältnis von 2,05 und einer monomodalen Größenverteilung auf. Die ausgezeichnete Übereinstimmung des beobachteten A-Verhältnisses mit dem theoretischen A-Verhältnis der α' -Phase zeigt, dass es sich bei den Streukörpern im Wesentlichen um α' -Phase handelt.

Die Streukörper in Fe-9at%Cr besitzen bei $\geq 0,6$ dpa ein mittleres A-Verhältnis von 2,65 bis 2,85. Dieses A-Verhältnis ist einerseits zu groß, als dass es durch reine Leerstellencluster, Ausscheidungen der α' -Phase oder gemischte Leerstellen-Fe-Cr-Cluster erklärt werden könnte. Es entspricht andererseits aber auch nicht dem A-Verhältnis von chromreichen Karbiden. Vielmehr liegt es zwischen dem A-Verhältnis von α' -Phase und chromreichen Karbiden. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass sowohl chromreiche α' -Phase (wie bei Fe-12.5at%Cr) als auch chromreiche Karbide (wie bei 2.5 at% Cr) zum bestrahlungsinduzierten Anstieg des Streuquerschnitts beitragen. Ein weiteres Indiz für den Beitrag zweier Streukörperpopulationen ergibt sich aus der Größenverteilung der Streukörper, die ab 0,6 dpa eine bimodale Verteilung (Abbildung 4-13b) zeigt. Die Streukörperpopulation 1 besitzt einen Radius von 0,5 bis 2,5 nm und liegt damit im gleichen Größenbereich wie die in Fe-12.5at%Cr beobachteten α' -Ausscheidungen. Population 2 liegt mit einem Radius

von 2,5 bis 6 nm in der Größenordnung der Versetzungsringe, die mittels TEM [Matijasevic 2008a] im gleichen Material beobachtet wurden. Allerdings ist der Kontrast undekorierter Versetzungsringe zu gering [Seeger 1963, Henry 2003], um den beobachteten Streueffekt zu erklären. Eine mögliche Erklärung wären mit Kohlenstoff und Chrom dekorierte Versetzungsringe.

Die Existenz einer ähnlichen zweiten Streukörperpopulation in Fe-12.5at%Cr kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Diese kann unerkannt bleiben, da die Bestimmung der Größenverteilung aufgrund der auftretenden Zwischenteilcheninterferenz in einem eingeschränkten Q -Bereichs erfolgte. Abbildung 5-17 zeigt die Volumenanteile der Streukörper als Funktion der Schädigung in dpa. Die dargestellten Volumenanteile basieren auf der Annahme nichtmagnetischer Streukörper. Diese Annahme ist häufig näherungsweise gerechtfertigt und führt in jedem Falle auf eine untere Grenze für den tatsächlichen Volumenanteil. Die Volumenanteile der Streukörper in Fe-2.5at%Cr und Fe-12.5at%Cr zeigen eine Sättigung für Chromgehalte $\geq 0,6$ dpa. Dagegen nimmt der Volumenanteil in Fe-9at%Cr bei einer Erhöhung der Schädigung von 0,6 dpa auf 1,5 dpa weiter signifikant zu. Der aus dem magnetischen Streubeitrag abgeschätzte Sättigungswert des Volumenanteils der als α' -Phase interpretierten Streukörper in Fe-12.5at%Cr beträgt 3,4 vol%.

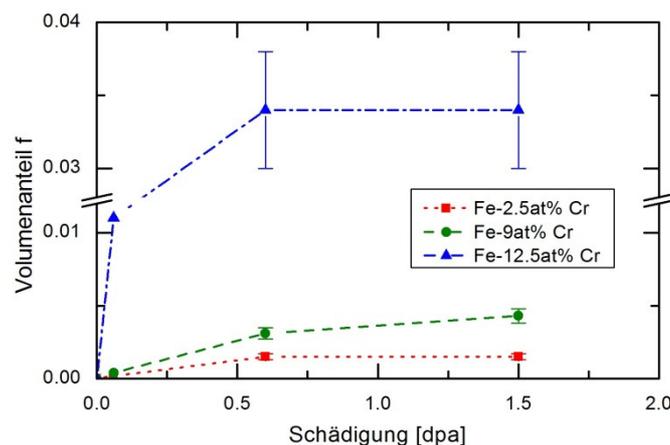


Abbildung 5-17: Volumenanteil der Streukörper als Funktion der Schädigung (unter der Annahme nichtmagnetischer Streukörper)

Das Vorliegen einer Sättigung des Volumenanteils für Fe-12.5at%Cr als Funktion der Schädigung lässt vermuten, dass für eine Bestrahlungstemperatur von 300 °C die Bildung der α' -Phase bei einer Schädigung von 0.6 dpa bereits abgeschlossen ist und dass dessen Volumenanteil dem Gleichgewichtsphasendiagramm (Abbildung 5-13) entspricht. Der laut Hebelgesetz und unter Verwendung der von Bonny et al. [Bonny 2008] angegebenen Löslichkeitsgrenze von Chrom in der α -Phase von $(8,9 \pm 0,2)$ at% zu erwartende Volumenanteil von α' -Ausscheidungen beträgt $(3,9 \pm 0,3)$ vol%.

Die von Bonny et al. [Bonny 2008] angegebene Löslichkeitsgrenze beruht auf einer Literaturrecherche zu Fe-Cr-Legierungszusammensetzungen, für die die α' -Phase auftritt oder nicht auftritt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergab sich die Möglichkeit der erstmaligen direkten experimentellen Bestimmung der Löslichkeitsgrenze bei einer Temperatur von 300 °C. Dazu wurde einerseits das im thermodynamischen Gleichgewicht allgemein gültige Hebelgesetz der Phasenanteile im α - α' -Zweiphasengebiet (Bedingung 1) angesetzt. Andererseits ergibt sich eine weitere

Bedingung aus der experimentell bestimmten Porod-Invariante [Porod 1982] des nuklearen Streubeitrags gemäß Gleichung 5-8 (Bedingung 2).

$$4\pi \int_0^{\infty} \frac{d\Sigma}{d\Omega} \cdot Q^2 dQ = (2\pi)^3 c(1-c)\Delta\eta^2 \quad (5-8)$$

c ...Volumenanteil der Streukörper
 $\Delta\eta^2$...nuklearer Streukontrast

Diese beiden Gleichungen stellen ein implizites Gleichungssystem für die unbekanntenen Größen der Löslichkeitsgrenze von Chrom in der α -Phase (Unbekannte 1) und des Volumenanteils von α' -Ausscheidungen in Fe-12.5at%Cr (Unbekannte 2) dar. Die Löslichkeitsgrenze von Fe in der α' -Phase wurde gemäß der (allgemein akzeptierten) chromreichen Seite des Phasendiagramms als 2,5 at% angesetzt. Die Lösung des resultierenden Gleichungssystems führt auf eine Löslichkeitsgrenze von Chrom in der α -Phase bei 300 °C von $(8,5 \pm 0,2)$ at% sowie einen Volumenanteil der α' -Phase von $(4,3 \pm 0,4)$ vol% [Bergner 2009].

Der Vergleich der oben zusammengestellten Ergebnisse für Fe-12.5at%Cr zeigt, dass die von Bonny et al. [Bonny 2008] abgeschätzte Löslichkeitsgrenze von Chrom in der α -Phase im Vergleich zum direkt gemessenen Wert etwas zu hoch ausfällt. Außerdem kann gefolgert werden, dass die α' -Ausscheidungen ein von 0 verschiedenes mittleres magnetisches Moment haben. In der Tat würde eine leichte Korrektur dieser beiden Größen zu perfekter Übereinstimmung der Volumenanteile führen.

Für Fe-9at%Cr wird angenommen, dass es sich bei der Streukörperpopulation 1 um α' -Ausscheidungen handelt, deren Zusammensetzung dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Der Vorgehensweise für Fe-12.5at%Cr entsprechend ergeben sich korrigierte Volumenanteile von 0,32 vol% und 0,44 vol% für Schädigungen von 0,6 dpa bzw. 1,5 dpa. Dies entspricht etwa 1/10 des in Fe-12.5at%Cr beobachteten Volumenanteils.

Nach Abschluss der SANS-Messungen wurden aus der bei 300 °C auf 0,6 dpa bestrahlten Probe von Fe-12.5at%Cr Nadeln für APT-Untersuchungen gefertigt und an die Universität Rouen geschickt. Die Ergebnisse bestätigen die Bildung von chromreichen Ausscheidungen [Kuksenko 2011]. Tabelle 5-3 fasst die wesentlichen Ergebnisse zur Zusammensetzung, Größe und Anzahldichte der mittels APT gefundenen bestrahlungsinduzierten Ausscheidungen zusammen. Kuksenko et al. unterscheiden dabei zwei Arten chromreicher Ausscheidungen. Es handelt sich erstens um α' -Ausscheidungen, die im Wesentlichen aus Chrom und Eisen bestehen, und zweitens um Cr-Ni-Si-P-reiche Ausscheidungen.

Bei der Gegenüberstellung der SANS-Ergebnisse mit den APT-Ergebnissen für Fe-12.5at%Cr ist zu berücksichtigen, dass die Cr-Ni-Si-P-reichen Ausscheidungen aufgrund ihrer geringen Anzahldichte und ihres schwachen Kontrastes zur Matrix im Rahmen der Messgenauigkeit von SANS unter den vorliegenden Bedingungen nicht nachweisbar sind. Deshalb beschränkt sich der Vergleich auf die α' -Ausscheidungen. Auf den ersten Blick stimmen die Daten zur Größe (0,83 nm vs. 1,1 nm) und Anzahldichte ($9,9 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ vs. $5 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$) verhältnismäßig gut mit den SANS-Ergebnissen überein, insbesondere, wenn man berücksichtigt, dass mittels APT nur sehr kleine Volumina analysiert werden können, während SANS für ein

makroskopisches Volumen repräsentative Ergebnisse liefert (Abschnitt 2.5.1). Dies deutet darauf hin, dass SANS und APT grundsätzlich dieselben Objekte detektieren. Auffällig ist allerdings der mittels APT bestimmte Eisengehalt der α' -Ausscheidungen von 41 %. Dies weicht deutlich von der Gleichgewichts-Eisenkonzentration der α' -Phase von 2,5 at% ab. Bekanntermaßen können bei APT Abbildungsartefakte auftreten, die zur Überschätzung des Eisengehalts der Ausscheidungen führen [Novy 2009, Kuksenko 2011]. Kuksenko et al. können solche Artefakte nicht vollständig ausschließen, gehen aber davon aus, dass die Eisenkonzentration im Zentrum der Ausscheidungen davon unbeeinflusst bleibt [Kuksenko 2011]. Ähnliche Unstimmigkeiten zwischen APT- und SANS-Ergebnissen sind von Untersuchungen an Fe-Cu-Modelllegierungen bekannt [Morley 2009, Meslin 2010]. Die Aufklärung dieser scheinbaren Diskrepanz ist eine vordringliche Aufgabe für Folgearbeiten.

Tabelle 5-3: APT-Ergebnisse an Fe-12.5at%Cr bestrahlt bei 300 °C bis 0,6 dpa [Kuksenko 2011]

	Zusammensetzung [at%], Rest Fe	Mittlerer Radius [nm]	Anzahldichte [10^{24}m^{-3}]
Cr-reiche Cluster	Cr: $58,5 \pm 1,1$ Si: $0,65 \pm 0,17$	$1,1 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,5$
Cr-Ni-Si-P- Cluster	Cr: $24,2 \pm 2,4$ Si: $7,9 \pm 1,5$ Ni: $1,2 \pm 0,6$ P: $3,3 \pm 1,0$	$1,6 \pm 0,2$	$0,11 \pm 0,07$
Matrix	Cr: $8,24 \pm 0,05$	-	-

5.1.3.3 Ursprung der Strahlenhärtung

Die Interpretation der Befunde zur bestrahlungsinduzierten Härteänderung erfordert auch hier wieder die Betrachtung der bestrahlungsinduzierten Defekte. Die neutronenbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen wurden durch Matijasevic et al. mittels TEM charakterisiert. Dabei wurden Versetzungsringe nachgewiesen [Matijasevic 2008a]. Darüber hinaus wurde mittels SANS (siehe oben) gezeigt, dass die Neutronenbestrahlung zur Bildung unterschiedlicher Ausscheidungen führt. In der folgenden Diskussion sollen neben den Versetzungsringen nur die dominanten und sicher nachgewiesenen Ausscheidungen der α' -Phase berücksichtigt werden.

Wie bereits für die Ionenbestrahlten Fe-Cr-Legierungen diskutiert wurde, tragen sowohl die Versetzungsringe als auch die α' -Ausscheidungen zur beobachteten Strahlenhärtung bei. Ihre jeweiligen Beiträge zur bestrahlungsinduzierten Härteänderung sind proportional zu $(N_L d_L)^{1/2}$ bzw. $f_P^{1/2}/d_P$, wobei N_L und d_L die Anzahldichte und der Durchmesser der Versetzungsringe sowie f_P und d_P der Volumenanteil und der Durchmesser der α' -Ausscheidungen sind. Abbildung 5-18 zeigt $(N_L d_L)^{1/2}$ [Matijasevic 2008a] und $f_P^{1/2}/d_P$ nach Neutronenbestrahlung bei 300 °C für die drei Fe-Cr-Legierungen als Funktion der Schädigung. Zusätzlich ist die Änderung ihrer Vickershärtewerte nach Neutronenbestrahlung dargestellt.

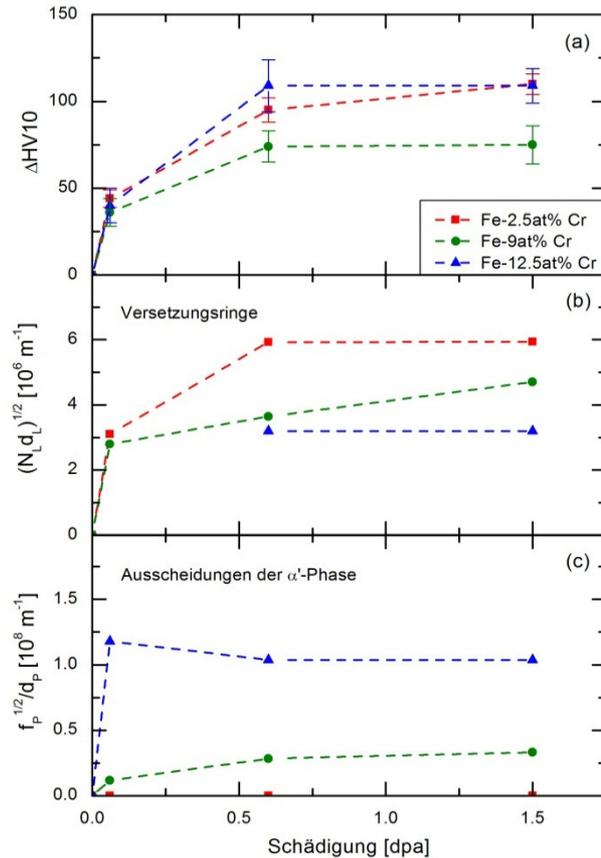


Abbildung 5-18: Änderung des Vickershärte nach Neutronenbestrahlung bei 300 °C (a) sowie $(N_L d_L)^{1/2}$ (b) und $f_P^{1/2}/d_P$ (c) als Funktion der Schädigung

Aus der Abbildung lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

- (1) Die beobachtete Tendenz zur Sättigung der bestrahlungsinduzierten Härtezunahme ist eine Folge der Sättigung der Beiträge der Versetzungsringe und der α' -Ausscheidungen.
- (2) Die höhere Härteänderung in Fe-2.5at%Cr im Vergleich zu Fe-9at%Cr ist auf die Versetzungsringe zurückzuführen. Anzahldichte und Durchmesser der Versetzungsringe sind in Fe-2.5at%Cr größer als bei Fe-9at%Cr [Matijasevic 2008a]. Der Härtebeitrag der in Fe-9at%Cr zusätzlich auftretenden α' -Ausscheidungen ist zu gering um den Effekt der unterschiedlichen Anzahldichten und Größen der Versetzungsringe zu kompensieren.
- (3) Die größere Strahlenhärtung von Fe-12.5at%Cr im Vergleich zu Fe-9at%Cr ist vor allem ein Ergebnis des um den Faktor 10 höheren Volumenanteils von α' -Ausscheidungen in Fe-12.5at%Cr.

Das in der vorliegenden Arbeit beobachtete Minimum der Strahlenhärtung bei 9 at% Chrom ist somit eine Folge des mit zunehmendem Chromgehalt abnehmenden Härtebeitrages der Versetzungsringe sowie des mit steigendem Chromgehalt zunehmenden Härtebeitrages der α' -Ausscheidungen, der ab ≈ 9 at% Chrom in Erscheinung tritt.

5.1.4 Härtungsmechanismen

5.1.4.1 Härtungsmechanismen nach Bestrahlung bei 300 °C bis 10 dpa

Der Zusammenhang zwischen den bestrahlungsinduzierten Veränderungen des Gefüges auf der nm-Skala und der beobachteten Strahlenhärtung wurde in den vorangehenden Abschnitten bereits qualitativ diskutiert. An dieser Stelle soll der Zusammenhang quantitativ anhand eines vereinfachten Modells analysiert werden. Das verwendete Modell geht auf Orowan zurück und stellt die bestrahlungsinduzierte Zunahme der Streckgrenze mit den bestrahlungsinduzierten Defekten, beschrieben durch ihre Anzahldichte, Größe und Hindernisstärke, in Beziehung (Gleichung 2-1). Ziel der Analyse ist die Charakterisierung der bestrahlungsinduzierten Defekte hinsichtlich ihrer Hinderniswirkung und die Beurteilung ihrer Beiträge zur beobachteten Strahlenhärtung.

Bei der Charakterisierung der bestrahlungsinduzierten Defekte mittels TEM und SANS wurden zwei Arten von Bestrahlungsdefekten beobachtet, das sind Versetzungsringe (L) und unterschiedliche Ausscheidungen (P). Diese liegen gleichzeitig vor. Aus Gleichung 2-1 folgt für die Beiträge der beiden Defekte zur Strahlenhärtung:

$$\Delta\sigma_{yL} = \alpha_L M \mu b \sqrt{N_L d_L} \quad (\text{Versetzungsringe}) \quad (5-9)$$

$$\Delta\sigma_{yP} = \alpha_P M \mu b \frac{1,38 \sqrt{f_P}}{d_P} \quad (\text{Ausscheidungen}) \quad (5-10)$$

Hinsichtlich der Ausscheidungen werden im Folgenden nur die α' -Ausscheidungen berücksichtigt. Die Beiträge der übrigen Ausscheidungen werden aufgrund der geringen Volumenanteile vernachlässigt. Hinter den Abhängigkeiten in Gleichungen 5-9 und 5-10 verbirgt sich die Abhängigkeit vom mittleren Hindernisabstand, der jedoch nicht direkt zugänglich ist.

Der Faktor α in Gleichungen 5-9 und 5-10 wird als Hindernisstärke bezeichnet. Er ist ein Maß dafür, wie stark die Defekte das Gleiten der Versetzungen behindern, und ermöglicht einen Vergleich verschiedener Defektarten hinsichtlich ihrer Hinderniswirkung. Die Hindernisstärke steht in Beziehung mit dem Ablösewinkel der Versetzung und kann Werte von $0 \leq \alpha \leq 1$ annehmen. Der Wert 1 entspricht einem nicht schneidbaren Hindernis, welches die Versetzungen mit Hilfe des Orowan-Mechanismus überwinden können. Für Ausscheidungen, die von den Versetzungen durch Schneiden überwunden werden, nimmt der Faktor α Werte < 1 an. Die Hindernisstärke wird im vorliegenden Fall als unabhängig von der Größe der Hindernisse betrachtet.

Die übrigen Faktoren sind der Taylorfaktor $M = 3,06$ [Stoller 2000], der Betrag des Burgersvektors $b = 0,248$ nm von Stufenversetzungen mit $\mathbf{b} = \frac{1}{2} a \langle 111 \rangle$ bei einem Gitterparameter $a = 0,2866$ nm [Swartzendruber 1993] für α -Fe und der Schubmodul μ von 84 GPa für Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr.

Für die Überlagerung der beiden Beiträge werden zwei Möglichkeiten berücksichtigt, lineare Superposition gemäß Gleichung 5-11 und quadratische Superposition nach Gleichung 5-12. Lineare Superposition entspricht dem Fall, dass wenige starke und

viele schwache Hindernisse gleichzeitig vorliegen. Quadratische Superposition gilt für Defektpopulationen ähnlicher Hindernisstärke [Was 2007].

$$\Delta\sigma_{y\ xCr} = \Delta\sigma_{y\ L\ xCr} + \Delta\sigma_{y\ P\ xCr} \quad (5-11)$$

$$\Delta\sigma_{y\ xCr}^2 = \Delta\sigma_{y\ L\ xCr}^2 + \Delta\sigma_{y\ P\ xCr}^2 \quad (5-12)$$

Für die Überlagerung der bestrahlungsinduzierten Streckgrenzenzunahme und der Streckgrenze im unbestrahlten Ausgangszustand wird lineare Superposition angenommen.

Die Berechnung der Hindernisstärken erfolgt anhand der Ergebnisse für Fe-9at%Cr (9Cr) und Fe-12.5at%Cr (12Cr) ionenbestrahlt bei 300 °C bis zu einer Schädigung von 1 dpa. Man erhält damit folgende Gleichungssysteme mit zwei Gleichungen und zwei Unbekannten (α_L und α_P), jeweils für lineare bzw. quadratische Superposition (Gleichung 5-13a bzw. Gleichung 5-13b).

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{y\ 9Cr} &= A_{9Cr}\alpha_L + B_{9Cr}\alpha_P \\ \Delta\sigma_{y\ 12Cr} &= A_{12Cr}\alpha_L + B_{12Cr}\alpha_P \end{aligned} \quad (\text{lineare Superposition}) \quad (5-13a)$$

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{y\ 9Cr}^2 &= A_{9Cr}^2\alpha_L^2 + B_{9Cr}^2\alpha_P^2 \\ \Delta\sigma_{y\ 12Cr}^2 &= A_{12Cr}^2\alpha_L^2 + B_{12Cr}^2\alpha_P^2 \end{aligned} \quad (\text{quadratische Superposition}) \quad (5-13b)$$

Dabei sind die Parameter A_{xCr} und B_{xCr} gemäß Gleichungen 5-14 und 5-15 definiert.

$$A_{xCr} = M\mu b\sqrt{N_{L\ xCr}d_{L\ xCr}} \quad (5-14)$$

$$B_{xCr} = M\mu b\frac{1,38\sqrt{f_{xCr}}}{d_{P\ xCr}} \quad (5-15)$$

Für die linken Seiten der Gleichungen 5-13a und 5-13b ist die Umwertung der gemessenen Nanohärtewerte in entsprechende Streckgrenzen erforderlich. Die Umwertung basiert auf zwei Korrelationen. Korrelation 1 ist die in Abschnitt 5.1.3.1 für unbestrahlte und neutronenbestrahlte Fe-Cr-Modelllegierungen gefundene Korrelation zwischen Streckgrenze und Vickershärte (Gleichung 5-6). Korrelation 2 liefert den Zusammenhang zwischen dem Vickershärte und der um den ISE korrigierten Nanohärte in GPa (Gleichung 5-16). Diese Korrelation wurde anhand von Daten für unbestrahlte, ionen- und neutronenbestrahlte Fe-Cr-Modelllegierungen und Cr-Stähle bestimmt. Sie erfasst neben dem Übergang zwischen Nano- und Makrohärte implizit auch den Übergang zwischen Ionen- und Neutronenbestrahlung. Sie wird deshalb in Abschnitt 5.3.1 gesondert behandelt aber bereits hier ausgenutzt.

$$HV = 107,9H_{IT} - 35,6 \text{ mit } R^2 = 0,96 \quad (5-16)$$

Entsprechend kann die bestrahlungsinduzierte Härteänderung ΔH_{IT} gemäß Gleichung 5-17 in die Streckgrenzenänderung umgerechnet werden.

$$\Delta\sigma_y = 0,2827 \Delta H_{IT} \quad (5-17)$$

Hinsichtlich des zweiten Terms auf der rechten Seite der Gleichungen 5-13a und 5-13b wird auf SANS-Ergebnisse zurückgegriffen, die an den neutronenbestrahlten Modelllegierungen gewonnen wurden. Die erforderliche Berechnung der Größen für eine Schädigung von 1 dpa erfolgte durch lineare Interpolation der Messergebnisse für 0,6 und 1,5 dpa. Die Übertragung auf ionenbestrahltes Material beruht auf der Annahme, dass die Schädigung der dominante Bestrahlungsparameter ist.

Dagegen können die TEM-Ergebnisse unmittelbar in den ersten Term der Gleichungen 5-13a und 5-13b eingesetzt werden, nachdem die Gesamtanzahldichte $N_{L\text{ total}}$ der Versetzungsringe auf Grundlage des Sichtbarkeitskriteriums (Abschnitt 2.5.2) aus der gezählten Anzahldichte $N_{L\text{ gezählt}}$ bestimmt wurde. Aus den Sichtbarkeitsbedingungen bei einem Beugungsvektor $\mathbf{g} = \langle 110 \rangle$ (Tabelle 2-2) und dem Anteil der Versetzungsringe mit Burgersvektoren von $\mathbf{b} = a\langle 100 \rangle$ und $\mathbf{b} = \frac{1}{2} a\langle 111 \rangle$, der für Fe-9at%Cr mittels einer Burgersvektoranalyse bestimmt wurde, ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von 1,6. Unter der Annahme, dass die Bedingungen im Hinblick auf die Anteile der Burgersvektoren vergleichbar sind, wird der gleiche Umrechnungsfaktor auch für Fe-12.5at%Cr verwendet. Aus verschiedenen Gründen ist es sinnvoll, im Fall von Fe-9at%Cr jeweils die größten Mittelwerte der an mehreren Stellen bestimmten Anzahldichten und Größen der Versetzungsringe zu verwenden.

Der vollständige Satz von Eingangsgrößen für das Modell zur Strahlenhärtung ist in Tabelle 5-4 angegeben. Die Ergebnisse für die Hindernisstärken unter Berücksichtigung linearer bzw. quadratischer Superposition sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst. Bei beiden Arten der Superposition erhält man für die Versetzungsringe eine um mehr als eine Größenordnung größere Hindernisstärke als für die α' -Ausscheidungen. Die Versetzungsringe stellen damit stärkere Hindernisse für das Gleiten der Versetzungen dar. Die Verteilung der bestrahlungsinduzierten Defekte besteht somit aus einer Kombination vieler schwacher und weniger starker Hindernisse. Diese Situation wird durch das Strahlenhärtungsmodell auf der Basis linearer Superposition am besten beschrieben. Trotz der verhältnismäßig geringen Hindernisstärke der α' -Ausscheidungen ist ihr Beitrag zur beobachteten Strahlenhärtung aufgrund ihrer hohen Anzahldichte nicht vernachlässigbar. Er beträgt bei Fe-9at%Cr und Fe-12.5at%Cr etwa 19 % bzw. 46 %.

Tabelle 5-4: Eingangsgrößen für das Modell zur Strahlenhärtung

Parameter	Fe-9at%Cr	Fe-12.5at%Cr
$\Delta H_{IT}(150\text{ nm})$ [GPa]	0,607	0,823
$\Delta\sigma_y$ [GPa]	0,172	0,233
$N_{L\text{ gezählt}}$ [m^{-3}] (Tabelle 4-1)	$3,2 \cdot 10^{21}$	$2,7 \cdot 10^{21}$
$N_L = N_{L\text{ total}}$ [m^{-3}]	$5,12 \cdot 10^{21}$	$4,32 \cdot 10^{21}$
d_L [nm] (Tabelle 4-1)	3,7	3,5
f_P^*	0,0037	0,043
d_P [nm] **	2	2

* auf Grundlage der korrigierte Volumenanteile (siehe Abschnitt 5.1.3.2)

** Peak der Volumenanteil-Größenverteilung (Abbildung 4-13b und c)

Tabelle 5-5: Ergebnisse für die Hindernisstärken und die Beiträge der einzelnen Defektarten zur bestrahlungsinduzierten Änderung der Streckgrenze

	Fe-9at%Cr	Fe-12.5at%Cr
Lineare Superposition		
α_L	0,505	
α_P	0,012	
$\Delta\sigma_y$ [GPa]	0,172	0,233
$\Delta\sigma_{yL}$ [Gpa]	0,140 (81,6 %)	0,125 (53,8 %)
$\Delta\sigma_{yP}$ [Gpa]	0,032 (18,4 %)	0,107 (46,2 %)
Quadratische Superposition		
α_L	0,588	
α_P	0,020	
$\Delta\sigma_y^2$ [GPa ²]	0,03	0,054
$\Delta\sigma_{yL}^2$ [GPa ²]	0,027 (90,4 %)	0,021 (39,2 %)
$\Delta\sigma_{yP}^2$ [GPa ²]	0,003 (9,6 %)	0,033 (60,8 %)

In der Literatur werden sowohl Versetzungsringe als auch Ausscheidungen allgemein als starke Hindernisse angesehen [Was 2007]. Dieser Autor gibt Richtwerte für die Hindernisstärken von 0,25 bis 0,5 für Versetzungsringe und 0,3 bis 0,5 für schneidbare Ausscheidungen an. Porollo et al. erhalten auf der Grundlage von experimentellen Ergebnissen für neutronenbestrahlte Fe-Cr-Legierungen und einem vergleichbaren Modell für die Strahlenhärtung Hindernisstärken von 0,68 und 0,85 für Versetzungsringe bzw. α' -Ausscheidungen [Porollo 1998]. Dabei wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass die mittels Orowan-Modell berechnete Schubspannung in der Gleitebene noch über den Taylorfaktor in eine Streckgrenze für den einachsigen Zugversuch umgewertet werden muss. Wird dies berücksichtigt, so erhält man korrigierte Hindernisstärken von 0,22 bzw. 0,28 für Versetzungsringe bzw. α' -Ausscheidungen.

Die in der vorliegenden Arbeit für Versetzungsringe berechnete Hindernisstärke von 0,505 bestätigt, dass Versetzungsringe starke Hindernisse für Versetzungen darstellen. Sie liegt in der für Versetzungsringe erwarteten Größenordnung. Die für α' -Ausscheidungen erhaltene Hindernisstärke von 0,012 ist um eine Größenordnung kleiner, als die von Was allgemein für Ausscheidungen angegebenen Richtwerte und die von Porollo et al. experimentell bestimmte Hindernisstärke von 0,28. Unter Berücksichtigung dieser Hindernisstärke erhält man nach Gleichung 5-10 mit dem Volumenanteil und der Größe der α' -Ausscheidungen, wie sie mittels SANS bestimmt wurden, für Fe-12.5at%Cr eine Zunahme der Streckgrenze von 2553 MPa. Diese ist um eine Größenordnung größer als die tatsächlich beobachtete Streckgrenzenzunahme von 233 MPa, die sowohl durch Versetzungsringe als auch α' -Ausscheidungen verursacht wird. Die Hauptursache dieser Diskrepanz ist, dass die der Abschätzung der Hindernisstärke durch Porollo et al. zugrunde liegenden Anzahldichten und Größen der α' -Ausscheidungen mittels TEM bestimmt wurden [Porollo 1998]. Wie bereits erwähnt, ist TEM nur bedingt zur Untersuchung von α' -Ausscheidungen geeignet und es muss davon ausgegangen werden, dass in diesem

Fall die Anzahldichten unterschätzt worden sind. Infolgedessen wurde die Hindernisstärke der α' -Ausscheidungen überschätzt.

5.1.4.2 Erweiterung auf andere Bestrahlungsbedingungen

Auf der Grundlage der in Abschnitt 5.1.4.1 bestimmten Hindernisstärken für Versetzungsringe und α' -Ausscheidungen kann nun eine Vorhersage der bei verschiedenen Bestrahlungsbedingungen in den Fe-Cr-Modelllegierungen erwarteten bestrahlungsinduzierten Härteänderung bzw. Zunahme der Streckgrenze erfolgen. Dabei werden sowohl ionen- als auch neutronenbestrahlte Zustände einbezogen. Die vorhergesagten Änderungen werden jeweils tatsächlichen Messwerten gegenübergestellt.

Tabelle 5-6: Unter Verwendung der bestimmten Hindernisstärken der Versetzungsringe und α' -Ausscheidungen abgeschätzte Zunahme der Eindringhärte im Vergleich zu Messergebnissen für die bestrahlungsinduzierte Härtezunahme nach Ionenbestrahlung bei einer Referenzeindringtiefe von 150 nm

Fall	Material	Bestrahlung	ΔH_L [GPa]	ΔH_P [GPa]	ΔH_{ges} [GPa]	$\Delta H_T(150 \text{ nm})$ [GPa]
(1)	Fe-2.5at%Cr	300 °C, 1 dpa	-	0	-	0,79 ± 0,06
(2)	Fe-2.5at%Cr	500 °C, 1 dpa	(0) ←	0	-	0
(3)	Fe-9at%Cr *	300 °C, 1 dpa	0,50	0,11	0,61	0,61 ± 0,08
(4)	Fe-9at%Cr	300 °C, 10 dpa	0,49	0,13	0,62	0,48 ± 0,11
(5)	Fe-9at%Cr	300 °C, 50 dpa	-	0,13	-	4,3 ± 0,2
(6)	Fe-9at%Cr	500 °C, 1 dpa	(0) ←	0	-	0
(7)	Fe-12.5at%Cr *	300 °C, 1 dpa	0,44	0,38	0,82	0,82 ± 0,10
(8)	Fe-12.5at%Cr	300 °C, 10 dpa	0,28	0,38	0,66	0,70 ± 0,15
(9)	Fe-12.5at%Cr	300 °C, 50 dpa	-	0,38	-	2,02 ± 0,15
(10)	Fe-12.5at%Cr	500 °C, 1 dpa	-	0	-	0,98 ± 0,15

* Grundlage für die Abschätzung der Hindernisstärken

In Tabelle 5-6 sind die für ionenbestrahlte Fe-Cr-Modelllegierungen vorhergesagten und gemessenen Härteänderungen gegenübergestellt. Die Berechnung der Beiträge der Versetzungsringe ΔH_L und α' -Ausscheidungen ΔH_P sowie der gesamten Härteänderung ΔH_{ges} erfolgte gemäß Gleichungen 5-9 bis 5-11 und 5-17. Die verwendeten Anzahldichten und Größen der Versetzungsringe entstammen Tabelle 4-1. Die Gesamtanzahldichte der Versetzungsringe wurde wie in Abschnitt 5.1.4.1 durch Multiplikation der gezählten Anzahldichte mit einem Umrechnungsfaktor von 1,6 berechnet. Für eine Bestrahlungstemperatur von 300 °C wird hinsichtlich des Volumenanteils und der Größe der α' -Ausscheidungen auch hier wieder angenommen, dass die mittels SANS an neutronenbestrahltem Material gewonnenen Ergebnisse auf ionenbestrahltes Material übertragbar sind. Für den Volumenanteil bei einer Schädigung von 1 dpa werden aus den Ergebnissen für 0,6 und 1,5 dpa interpolierte Werte verwendet. Bei Schädigungen ≥ 10 dpa wird jeweils der im thermodynamischen Gleichgewicht erwartete Volumenanteil verwendet. Dieser ergibt sich aus dem Hebelgesetz der Phasenanteile im α - α' -Zweiphasengebiet. Dabei

wurde die auf Basis der SANS-Ergebnisse ermittelte Löslichkeitsgrenze für Chrom in der α -Phase (Abschnitt 5.1.3.2) genutzt. Es wird ein Durchmesser der Ausscheidungen von 2 nm angenommen. Bei einer Bestrahlungstemperatur von 500 °C liegt keine der betrachteten Legierungen im α - α' -Zweiphasengebiet, so dass der Beitrag der α' -Ausscheidungen Null ist. Die in Tabelle 5-6 angegebene bestrahlungsinduzierte Härteänderung ΔH_{IT} entspricht der Härteänderung bei einer Referenzeindringtiefe von 150 nm.

Die Ergebnisse des Vergleichs können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Fall (3) und (7): Diese Zustände waren der Ausgangspunkt für die Abschätzung der Hindernisstärken. Entsprechend liegt eine exakte Übereinstimmung der vorhergesagten und gemessenen Härteänderungen vor.
- Fall (4) und (8): Hier zeigt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung der Vorhersage mit den Messwerten.
- Fall (5) und (9): Der Härtebeitrag der α' -Ausscheidungen macht nur einen Bruchteil der gemessenen Härteänderung aus. Unter Bezugnahme auf die Fälle (3), (4), (7) und (8) wird von einem Härtebeitrag der Versetzungsringe in der Größenordnung von $\approx 0,5$ GPa bzw. $\approx 0,4$ GPa ausgegangen. Damit lässt sich die beobachtete starke Zunahme der Härte nicht allein durch die Wirkung von Versetzungsringen und α' -Ausscheidungen erklären. Als mögliche Quelle für den zusätzlichen Härtebeitrag wurden in Abschnitt 5.1.2.3 bestrahlungsinduzierte Nanoporen diskutiert.
- Fall (1): Angesichts des gemessenen Härteanstiegs und des fehlenden Härtebeitrages von α' -Ausscheidungen ist analog zu Fall (3) und (7) (gleiche Bestrahlungstemperatur und Schädigung) ein signifikanter Härtebeitrag durch Versetzungsringe zu erwarten. TEM-Ergebnisse sind für diesen Zustand bisher nicht verfügbar.
- Fall (2) und (6): Für diese Zustände wurde keine signifikante bestrahlungsinduzierte Härteänderung gemessen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Fehlen eines Härtebeitrages durch α' -Ausscheidungen. Weiter kann gefolgert werden, dass der Härtebeitrag durch Versetzungsringe vernachlässigbar ist. Statistisch belastbare TEM-Ergebnisse liegen für diese Zustände bisher nicht vor.
- Fall (10): Schließt man einen Härtebeitrag von Versetzungsringen in Analogie zu den Fällen (2) und (6) (gleiche Bestrahlungstemperatur und Schädigung) aus, so lässt sich der gemessene Härteanstieg nur durch einen weiteren Härtungsmechanismus (z. B. Nanoporen, Abschnitt 5.1.2.3) erklären, da auch α' -Ausscheidungen in diesem Fall keinen Härtebeitrag liefern.

Einen ähnlichen Vergleich, jedoch anhand von vorhergesagten ($\Delta\sigma_{y\text{ ges}}$) und gemessenen ($\Delta\sigma_y$) Streckgrenzenänderungen, zeigt Tabelle 5-7 für die neutronenbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen. Die Berechnung der Beiträge durch Versetzungsringe $\Delta\sigma_{yL}$ und α' -Ausscheidungen $\Delta\sigma_{yP}$ sowie der gesamten Zunahme der Streckgrenze $\Delta\sigma_{y\text{ ges}}$ erfolgte nach Gleichungen 5-9 bis 5-11. Als Anzahldichten und Größen der Versetzungsringe wurden die für identische Zustände publizierten TEM-Ergebnisse [Matijasevic 2008a] verwendet. Den bei diesen Experimenten vorliegenden Sichtbarkeitsbedingungen wurde mittels eines Umrechnungsfaktors von 1,6 von gezählten in totale Anzahldichten Rechnung getragen. Hinsichtlich des Volumenanteils und der Größe der α' -Ausscheidungen wird auf Abschnitt 5.1.3.2 Bezug genommen. Den vorhergesagten Streckgrenzenzunahmen werden die

publizierten Zugversuchsergebnisse [Matijasevic 2008a] gegenübergestellt. Wie Tabelle 5-7 zeigt, liegt für alle betrachteten neutronenbestrahlten Zustände eine gute Übereinstimmung der vorhergesagten und gemessenen Werte vor.

Tabelle 5-7: Unter Verwendung der bestimmten Hindernisstärken der Versetzungsringe und α' -Ausscheidungen abgeschätzte Zunahme der Streckgrenze im Vergleich zu Messergebnissen für die bestrahlungsinduzierte Zunahme der Streckgrenze nach Neutronenbestrahlung

Fall	Material	Bestrahlung	$\Delta\sigma_{yL}$ [GPa]	$\Delta\sigma_{yP}$ [GPa]	$\Delta\sigma_{y\text{ ges}}$ [GPa]	$\Delta\sigma_y^*$ [GPa]
(11)	Fe-2.5at%Cr	300 °C, 0,06 dpa	0,126	0	0,126	0,125 ± 0,02
(12)	Fe-2.5at%Cr	300 °C, 0,6 dpa	0,241	0	0,241	0,218 ± 0,02
(13)	Fe-2.5at%Cr	300 °C, 1,5 dpa	0,242	0	0,242	0,275 ± 0,025
(14)	Fe-9at%Cr	300 °C, 0,06 dpa	0,114	0,012	0,126	0,107 ± 0,025
(15)	Fe-9at%Cr	300 °C, 0,6 dpa	0,149	0,030	0,179	0,203 ± 0,03
(16)	Fe-9at%Cr	300 °C, 1,5 dpa	0,191	0,035	0,226	0,248 ± 0,035
(17)	Fe-12.5at%Cr	300 °C, 0,6 dpa	0,130	0,109	0,239	0,266 ± 0,04
(18)	Fe-12.5at%Cr	300 °C, 1,5 dpa	0,130	0,109	0,239	0,294 ± 0,04

* [Matijasevic 2008a], Annahme eines Fehlers von ± 5 % für die Streckgrenze, da die Daten jeweils einem einzelnen Zugversuch entstammen

Die gute Übereinstimmung der vorhergesagten Strahlenhärtung mit den tatsächlich gemessenen Werten sowohl für ionenbestrahlte als auch für neutronenbestrahlte Zustände zeigt, dass mit Hilfe des in Abschnitt 5.1.4.1 beschriebenen Modells zur Strahlenhärtung und unter Verwendung der bestimmten Hindernisstärken eine konsistente Beschreibung der experimentell beobachteten Strahlenhärtung möglich ist.

5.2 Werkstoffseitige Einflussfaktoren

5.2.1 Gefüge ferritisch/martensitischer Stähle

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung des Bestrahlungsverhaltens binärer Fe-Cr-Legierungen als vereinfachtes Modell für ferritisch/martensitische Chromstähle. Dieser Ansatz soll ein vertieftes Verständnis der Rolle des Legierungselements Chrom ermöglichen, lässt aber andere werkstoffseitige Aspekte zunächst offen. Um sich realen Einsatzbedingungen weiter anzunähern, wurden zusätzlich ausgewählte konventionelle Chromstähle (P91, T91) und ein niedrig-aktivierbarer Stahl (Eurofer97) Single-beam-Ionenbestrahlungen bei 300 °C bis zu einer Schädigung von 50 dpa unterzogen. Ihr Bestrahlungsverhalten und ihre Eigenschaften im unbestrahlten Zustand sollen im Folgenden den Ergebnissen für Fe-9at%Cr gegenübergestellt werden.

5.2.1.1 Unbestrahlter Zustand

In Abbildung 5-19 ist die Lastabhängigkeit der Eindringhärte der Chromstähle im unbestrahlten Zustand im Vergleich zu Fe-9at%Cr dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Stähle allgemein eine höhere Härte aufweisen als Fe-9at%Cr. Das ist einerseits

eine Folge des Kohlenstoffs, dessen Gehalt in den Stählen etwa 0,1 M.-% beträgt und somit wesentlich höher ist als die 0,02 M.-% Kohlenstoff als Verunreinigung in Fe-9at%Cr. Andererseits sind in den Stählen zahlreiche weitere Legierungselemente enthalten. Diese tragen zur Mischkristallhärtung bzw. durch die Beteiligung an Mischkarbiden zur Teilchenhärtung bei. T91 und P91, die die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen, aber in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen vorliegen, sind hinsichtlich ihrer Härte vergleichbar. Eurofer97 weist eine wesentlich höhere Härte auf. Für die quantitative Diskussion der beitragenden Härtungsmechanismen sind eine detaillierte Kenntnis aller Herstellungsschritte sowie systematische licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen von der nm-Skala bis zur μm -Skala erforderlich. Dies ist im vorliegenden Fall nicht gegeben. Vielmehr geht es um die zusätzliche Wirkung bestrahlungsinduzierter Defekte auf der nm-Skala.

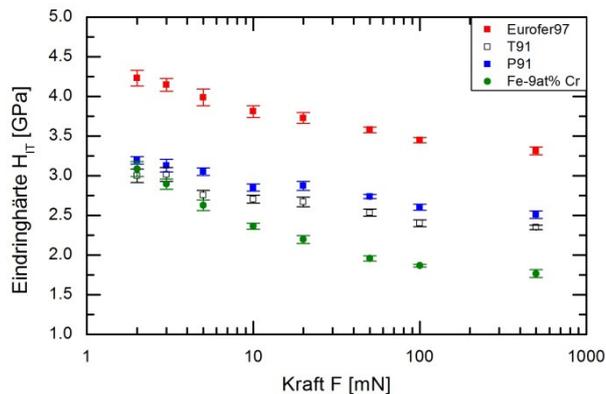


Abbildung 5-19: Lastabhängigkeit der Eindringhärte der Cr-Stähle ($\approx 9\%$ Cr) Eurofer97, P91 und T91 sowie von Fe-9at%Cr im unbestrahlten Zustand

Eine weitere Quelle für die höhere Härte der Stähle wird indirekt in Abbildung 5-19 deutlich. Es ist erkennbar, dass die Stähle eine schwächer ausgeprägte Lastabhängigkeit aufweisen als Fe-9at%Cr. Der Zusammenhang zwischen der Lastabhängigkeit der Eindringhärte und der Versetzungsdichte des Werkstoffs im Ausgangszustand wurde für die Fe-Cr-Modelllegierungen in Abschnitt 5.1.1 diskutiert. Die schwächere Lastabhängigkeit der Eindringhärte der Stähle deutet auf eine höhere Versetzungsdichte im Vergleich zu Fe-9at%Cr hin, die ebenfalls zur höheren Härte der Stähle beiträgt.

5.2.1.2 Bestrahlungsverhalten bei Ionenbestrahlung

Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21 zeigen einen Vergleich der bestrahlungsinduzierten Härteänderung nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ für die drei Stähle und Fe-9at%Cr für Schädigungen $\leq 10\text{ dpa}$ bzw. bis zu 50 dpa . Die aufgetragenen Härteänderungen entsprechen auch hier der Härtedifferenz zwischen bestrahltem und unbestrahltem Zustand bei einer Referenzlast von 5 mN .

Die Single-beam-Ionenbestrahlung bis 1 dpa führt wie bei Fe-9at%Cr in allen drei Stählen zu einem signifikanten bestrahlungsinduzierten Härteanstieg. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung einer bestrahlungsinduzierten Zunahme der Streckgrenze in T91 und Eurofer97 nach Neutronenbestrahlung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1,5\text{ dpa}$ [Matijasevic 2008b]. Der bestrahlungsinduzierte Härteanstieg nimmt in der Reihenfolge Eurofer97, Fe-9at%Cr, P91 und T91 zu.

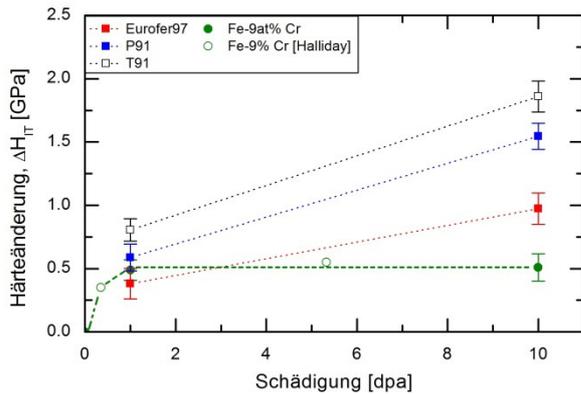


Abbildung 5-20: Härteänderung von 9%-Chromstählen und Fe-9at%Cr nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C als Funktion der Schädigung bis 10 dpa

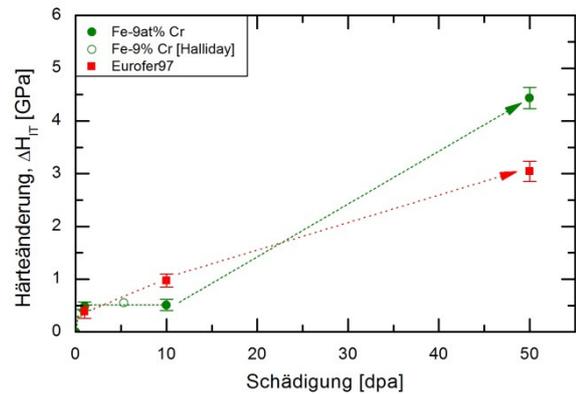


Abbildung 5-21: Härteänderung von Eurofer97 und Fe-9at%Cr nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C als Funktion der Schädigung bis einschließlich 50 dpa

Eine Erhöhung der Schädigung auf 10 dpa resultiert bei den Stählen in einem weiteren Härteanstieg, während die bestrahlungsinduzierte Härtezunahme in Fe-9at%Cr zwischen 1 und 10 dpa konstant bleibt. In der Folge ist die beobachtete Härteänderung bei allen untersuchten Stählen größer als bei Fe-9at%Cr. Eine zwischenzeitliche Sättigung der bestrahlungsinduzierten Härteänderung bei den Stählen in einem engeren Bereich kann anhand der vorhandenen Daten nicht ausgeschlossen werden. Eine solche Sättigung wurde in ferritisch/martensitischen Stählen sowohl nach Neutronen- [Rensman 2005, Maloy 2006, Hirose 2011] als auch nach Ionenbestrahlung [Katoh 2003, Ando 2004] beobachtet und wäre insofern hier nicht unerwartet.

Nach einer Bestrahlung von Eurofer97 bis 50 dpa ist der bestrahlungsinduzierte Härteanstieg geringer als für Fe-9at%Cr.

Wie in Abschnitt 5.1 ausführlich dargelegt wurde, resultiert die in Fe-9at%Cr beobachtete Härteänderung nach Neutronen- und Ionenbestrahlung bis zu Schädigungen ≤ 10 dpa aus der bestrahlungsinduzierten Bildung von Versetzungsringen und Ausscheidungen der α' -Phase. Die Ergebnisse von Neutronenbestrahlungsexperimenten bei vergleichbaren Temperaturen und Schädigungen an ferritisch/martensitischen Stählen im Allgemeinen [Klueh 2001] und T91 sowie Eurofer97 im Besonderen deuten darauf hin, dass gleiches auch für die hier bestrahlten Stähle gilt. So berichten Matijasevic et al. von der Bildung von Versetzungsringen in T91 und Eurofer97 nach Bestrahlung bei 300 °C bis zu 1,5 dpa [Matijasevic 2008b]. In bei 325 °C bis 0,7 dpa neutronenbestrahltem T91 wurde mittels SANS die Bildung von α' -Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 1,3 nm und einem Volumenanteil von 0,001 nachgewiesen [Mathon 2003]. SANS-Experimente an Eurofer97, der bei 300 °C bis auf 2,4 - 8,5 dpa neutronenbestrahlt wurde, offenbarten die Bildung bestrahlungsinduzierter Streukörper mit einem A-Verhältnis von etwa 2 [Coppola 2009]. Radius und Volumenanteil wurden mit 1 - 1,5 nm bzw. 0,005 - 0,011 angegeben, wobei der Volumenanteil auf der Annahme von nichtmagnetischen Streukörpern basiert. Coppola et al. interpretieren diese Streukörper vorbehaltlich als Nanoporen. Das A-Verhältnis von 2 lässt aber vielmehr

α' -Ausscheidungen als Quelle der beobachteten Änderungen des magnetischen Streuquerschnitts vermuten (siehe Abschnitt 5.1.3.2). Es sei an dieser Stelle auch auf die Ähnlichkeit der für T91 und Eurofer97 publizierten SANS-Ergebnisse mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu Größe und Volumenanteil der α' -Ausscheidungen in Fe-9at%Cr nach Neutronenbestrahlung bei 300 °C bis 0,06 - 1,5 dpa hingewiesen.

Bei einem Schädigungsniveau von 50 dpa wurde im Fall von Fe-9at%Cr von einem zusätzlichen Härtebeitrag durch Nanoporen ausgegangen (Abschnitt 5.1.2). Gleiches sollte für Eurofer97 gelten, der hinsichtlich der gemessenen Härteänderung ein ähnliches Verhalten zeigt.

Die Unterschiede des bestrahlungsinduzierten Härteanstiegs der Stähle im Vergleich zu Fe-9at%Cr sind zumindest teilweise auf die Wirkung der zusätzlichen Legierungselemente zurückzuführen. Von Abe et al. publizierte Daten zeigen, dass die bestrahlungsinduzierte Streckgrenzenänderung nach Ionenbestrahlung in 9Cr-WVTa-Legierungen vom Wolframgehalt abhängt [Abe 1992]. Ein weiteres Beispiel für einen Effekt zusätzlicher Legierungselemente ist die Beobachtung bestrahlungsinduzierter Karbide vom Typ M_6C oder intermetallischer Phasen in neutronenbestrahlten ferritisch/martensitischen Stählen abhängig von deren chemischer Zusammensetzung [Maziasz 1989, Klueh 2001]. Allerdings liefern die zu T91 und Eurofer97 publizierten SANS-Ergebnisse [Mathon 2003, Coppola 2009] keine Hinweise auf weitere bestrahlungsinduzierte Ausscheidungen.

Der Unterschied der bestrahlungsinduzierten Härteänderung der Stähle P91 und T91 ist möglicherweise eine Folge der unterschiedlichen Wärmebehandlung. Diese führt in T91 zu einer kleineren ehemaligen Austenitkorngröße und einem feineren martensitischen Gefüge. Dagegen liefern die unterschiedlichen Chromgehalte (8,32 M.-% für T91 bzw. 9,5 M.-% für P91) keine Erklärung für diesen Befund.

5.2.2 ODS

Oxiddispersionsverfestigte ferritisch/martensitische Stähle stellen eine Weiterentwicklung der ferritisch/martensitischen Stähle dar, mit dem Ziel der Erhöhung der maximalen Einsatztemperatur durch eine Verbesserung der Beständigkeit gegen thermisches und bestrahlungsinduziertes Kriechen. Die Qualifikation dieser Stähle für den Einsatz in Spalt- und Fusionsreaktoren erfordert die Untersuchung des Einflusses der feinverteilten Oxidpartikel auf das Bestrahlungsverhalten.

An dieser Stelle soll der Einfluss der Oxiddispersion auf die Strahlenhärtung anhand von Single-beam-Ionenbestrahlungsexperimenten an der ODS-Modelllegierung Fe9Cr-0.6Y₂O₃ sowie dem niedrig-aktivierbaren ferritisch/martensitischen ODS-Stahl ODS-Eurofer beurteilt werden. Die erste Legierung stellt in Bezug auf die Legierungselemente ein vereinfachtes Modell für einen ODS-Stahl dar. Sie besteht im Idealfall aus einer Fe-Cr-Matrix, in der feinverteilte Y₂O₃-Partikel eingelagert sind und ermöglicht damit zusammen mit der Y₂O₃-freien Referenzmodelllegierung Fe9Cr-0Y₂O₃ eine weitgehende Isolierung des ODS-Effektes auf das Bestrahlungsverhalten. Die zusätzliche Untersuchung von ODS-Eurofer stellt die Verbindung zum realen Werkstoff her.

Zum Zweck der Charakterisierung der Oxidpartikelverteilung sowie der Überprüfung, inwieweit die ODS- und die Referenzmodelllegierung dem oben beschriebenen Idealfall genügen, wurden Untersuchungen mittels TEM und SANS durchgeführt. Die

Ergebnisse beider Methoden werden im Folgenden gegenübergestellt. Dabei werden Ergebnisse für die ODS-Modelllegierung Fe9Cr-0.3Y₂O₃ mit einbezogen. Die anschließend diskutierten Ionenbestrahlungen blieben jedoch auf die Legierung Fe9Cr-0.6Y₂O₃ und die Referenzlegierung Fe9Cr-0Y₂O₃ beschränkt.

5.2.2.1 Eigenschaften im unbestrahlten Zustand

Die Ergebnisse der TEM- und SANS-Experimente belegen, dass die nach der Konsolidierung und dem zusätzlichen heißisostatischen Pressen in den ODS-Modelllegierungen sowie der Y₂O₃-freien Referenzlegierung vorliegende Restporosität (Abschnitt 3.1.5) weitgehend auf die µm-Skala begrenzt ist. Dies kann aus der Tatsache geschlossen werden, dass das zusätzliche heißisostatische Pressen in den ODS-Modelllegierungen zu einer Abnahme der Porosität, jedoch nicht zu einer signifikanten Änderung des magnetischen Streuquerschnittes geführt hat [Heintze 2012]. Darüber hinaus wurden mittels TEM keine nm-großen Poren beobachtet. Poren auf der µm-Skala wurden lichtmikroskopisch nachgewiesen (Abschnitt 3.1.5).

Sowohl SANS als auch TEM bestätigen die Existenz nm-großer Partikel in den ODS-Modelllegierungen Fe9Cr-0.3Y₂O₃ und Fe9Cr-0.6Y₂O₃. Die bestimmten Anzahldichten der Partikel und ihre Größen, ausgedrückt durch den Peak-Radius der Anzahldichte-Größenverteilung, sind in Tabelle 5-8 für die beiden Legierungen gegenübergestellt.

Wie in den ODS-Legierungen wurden auch in der Y₂O₃-freien Referenzlegierung nm-große Partikel mittels TEM nachgewiesen. Ihre Anzahldichte und Größe sind ebenfalls in Tabelle 5-8 angegeben. Die Existenz dieser Partikel erklärt die hohe Streuintensität der Y₂O₃-freien Referenzlegierung im Vergleich zur schmelzmetallurgisch hergestellten Legierung Fe-9at%Cr (siehe Abbildung 4-18). Sie muss bei der Beurteilung der mechanischen Eigenschaften im unbestrahlten Zustand sowie des Bestrahlungsverhaltens in Abschnitt 5.2.2.2 in Rechnung gestellt werden. Dies erfolgt durch Einbeziehung der Ergebnisse für die schmelzmetallurgisch hergestellte, hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung ähnliche binäre Fe-Cr-Modelllegierung Fe-9at%Cr.

Tabelle 5-8: Gegenüberstellung der mittels SANS und TEM bestimmten Anzahldichten und Größen der ODS-Partikel

Material	SANS		TEM	
	Anzahldichte [10 ²¹ m ⁻³]	Radius [nm]	Anzahldichte [10 ²¹ m ⁻³]	Radius [nm]
Fe9Cr-0Y ₂ O ₃	-	-	10 ± 4	4,9
Fe9Cr-0.3Y ₂ O ₃	6,9	3,8	7 ± 2	4,6
Fe9Cr-0.6Y ₂ O ₃	19,7	3,8	16 ± 4	4,4
ODS-Eurofer	115	1,95	-	-

Anhand der mittels TEM bestimmten Größenverteilungen der Partikel in Abbildung 5-22 ist ersichtlich, dass sich diese sowohl in den ODS-Modelllegierungen als auch in der Referenzlegierung hinsichtlich ihrer Größe kaum unterscheiden. Lediglich Fe9Cr-0.3Y₂O₃ weist gegenüber den übrigen Legierungen eine Tendenz zu einem höheren Anteil größerer Teilchen auf. Dies wird grundsätzlich durch die SANS-

Ergebnisse bestätigt. Abbildung 5-23 stellt die (Volumenanteil-)Größenverteilungen der Partikel von $\text{Fe}_9\text{Cr}-0.3\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_9\text{Cr}-0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ und ODS-Eurofer gegenüber. ODS-Eurofer weist im Vergleich zu den ODS-Modelllegierungen deutlich kleinere Oxidpartikel auf. Ihre Größenverteilung deutet auf die Existenz zweier Partikelpopulationen hin, dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von TEM-Untersuchungen am gleichen Material [Lindau 2002]. Die Unterschiede hinsichtlich der Größe der Oxidausscheidungen im Vergleich zu den Modelllegierungen sind auf die verschiedenen Prozessparameter bei der Herstellung, insbesondere auf den Zeit-Temperatur-Verlauf bei der Konsolidierung [Sakasegawa 2008, Alinger 2009], und die Legierungszusammensetzung [Kasada 2007, Alinger 2009] zurückzuführen.

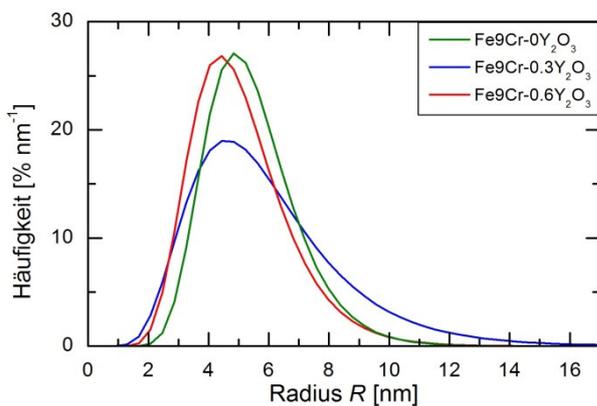


Abbildung 5-22: Mittels TEM bestimmte Größenverteilungen der Oxidpartikel angepasst mit einer logarithmischen Normalverteilung im Vergleich für die ODS-Modelllegierungen und die Y_2O_3 -freie Referenz

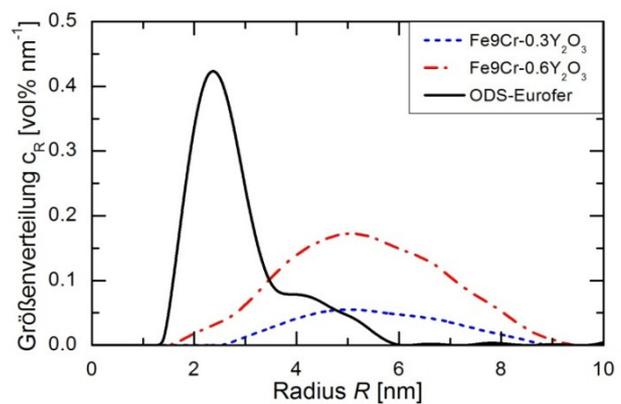


Abbildung 5-23: Vergleich der mittels SANS bestimmten Volumenanteil-Größenverteilungen der Oxidpartikel in ODS-Eurofer, $\text{Fe}_9\text{Cr}-0.3\text{Y}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_9\text{Cr}-0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ [Heintze 2011]

Abbildung 5-24 zeigt einen Vergleich der mittels SANS und TEM für die ODS-Modelllegierungen bestimmten Anzahldichte-Größenverteilungen. Die Ähnlichkeit der Größenverteilungen bestätigt zusammen mit der Tatsache, dass auch die bestimmten Anzahldichten in der gleichen Größenordnung liegen, dass beide Methoden dieselben Objekte detektieren. Die mittels SANS bestimmten Größenverteilungen erscheinen allerdings jeweils zu kleineren Partikelgrößen verschoben. Diese kleine Differenz lässt sich durch die unterschiedliche Größe der analysierten Volumina und verfahrensbedingte Details in der Nähe der Auflösungsgrenze beider Verfahren hinreichend erklären.

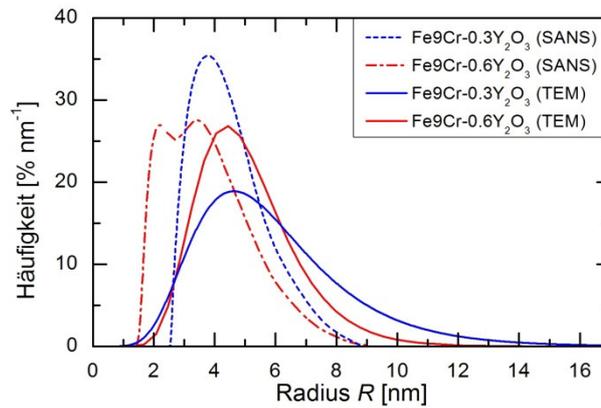


Abbildung 5-24: Mittels SANS und TEM für $\text{Fe}_9\text{Cr}-0.3\text{Y}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_9\text{Cr}-0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ bestimmte Anzahldichte-Größenverteilungen

Analysen der Partikel mittels EDX haben gezeigt, dass mindestens zwei verschiedene Arten von Oxidpartikeln in den ODS-Modelllegierungen vorliegen. Dabei handelt es sich um Y-haltige und Y-freie Oxidpartikel (Tabelle 4-5 und Tabelle 4-6). Erstere treten erwartungsgemäß ausschließlich in den ODS-Modelllegierungen auf, denen Y_2O_3 zulegiert wurde, und stellen dort die Mehrheit ($\approx 76 - 86\%$) der beobachteten Partikel dar. Es handelt sich in der Regel nicht um reine Y_2O_3 -Partikel. Vielmehr sind die Partikel in den meisten Fällen vor allem mit Si und Ti, aber auch in geringerem Maße mit Cr, Al oder Mg angereichert. Cr und Y wurden den Modelllegierungen gezielt zulegiert, dagegen handelt es sich bei den übrigen Elementen um Verunreinigungen, die vorwiegend über den Mahlprozess eingetragen wurden. Die Anwesenheit von Ti und Al in den Oxidpartikeln ist nicht verwunderlich, da Untersuchungen an ferritischen ODS-Stählen, denen neben Y_2O_3 auch Ti und Al zulegiert wurde, gezeigt haben, dass sich in diesen Fällen komplexe Oxide vom Typ Y-Ti-O bzw. Y-Al-O bilden [Okuda 1995, Kasada 2007, Hsiung 2010]. Ähnliche Vorgänge sind auch in Bezug auf Si denkbar. Darüber hinaus wurden mittels APT, EDX und EELS (Elektronenenergieverlustspektroskopie) in verschiedenen ODS-Stählen Y-reiche Oxidpartikel beobachtet, die Cr, Al, Mn und/oder Si enthalten oder mit Ti, Cr und/oder V angereicherte Säume besitzen [Marquis 2008, Klimenkov 2009].

Die Y-freien Oxidpartikel werden sowohl in den ODS-Modelllegierungen als auch im Y_2O_3 -freien Referenzmaterial $\text{Fe}_9\text{Cr}-0\text{Y}_2\text{O}_3$ beobachtet. Sie weisen vielfältige Zusammensetzungen auf und sind, vom fehlenden Y abgesehen, grundsätzlich mit den gleichen Elementen angereichert wie die Y-haltigen Oxidpartikel. Die Bildung Y-freier Oxidpartikel (Titanoxide) wurde auch in wärmebehandelten Pulvern eines ferritischen ODS-Stahls mit 13 % Cr beobachtet [Okuda 1995]. Sie kann im Sinne einer inneren Oxidation verstanden werden, dabei bilden die relativ zur Eisenmatrix unedleren Elemente Cr, Si, Ti, Al und Mg Oxide. Der dazu erforderliche Sauerstoff wird mutmaßlich beim Mahlprozess über die Atmosphäre oder das Einmahlen möglicher Oxidschichten auf den Pulverteilchen eingetragen. Der Befund zeigt, wie wichtig die Kontrolle des Sauerstoffeintrags während des Herstellungsprozesses ist.

Die Tatsache, dass die Y-haltigen Oxidpartikel nicht aus reinem Y_2O_3 bestehen, sowie die Existenz der Y-freien Oxidpartikel unterstützen die allgemeine These [Okuda 1995, Alinger 2009, Hsiung 2010], dass die Bildung der Oxidpartikel nicht auf eine bloße Zerkleinerung und Verteilung der Y_2O_3 -Pulverteilchen, sondern auf eine Auflösung des Y_2O_3 während des Mahlprozesses und eine Ausscheidung der Oxidpartikel während der Konsolidierung zurückzuführen ist.

Der Einfluss der Oxidpartikeldispersionen auf die mechanischen Eigenschaften im unbestrahlten Zustand wird in Abbildung 5-25 anhand der Eindringhärte demonstriert. Dargestellt ist jeweils die Eindringhärte bei einer Prüfkraft von 500 mN für die ODS-Modelllegierung Fe9Cr-0.6Y₂O₃ und ODS-Eurofer sowie für ausgewählte Vergleichslegierungen. Sowohl Fe9Cr-0.6Y₂O₃ als auch das Y-freie Referenzmaterial Fe9Cr-0Y₂O₃ besitzen im Vergleich zu der chemisch ähnlichen, aber schmelzmetallurgisch hergestellten Legierung Fe-9at%Cr eine höhere Härte (linkes Teilbild). Die gleiche Beobachtung wird für ODS-Eurofer und den schmelzmetallurgisch hergestellten Eurofer97 gemacht (rechtes Teilbild). Die höhere Härte der ODS-Legierungen ist auf die Wirkung der in den pulvermetallurgisch hergestellten Legierungen vorliegenden Oxiddispersionen als Hindernisse für die Versetzungsbewegung zurückzuführen. Tatsächlich sind in Abbildung 4-17 (b) an Oxidpartikeln gepinnte Versetzungen zu erkennen. Die höhere Anzahldichte der Oxidpartikel (Tabelle 5-8) führt zu der höheren Härte von Fe9Cr-0.6Y₂O₃ gegenüber Fe9Cr-0Y₂O₃.

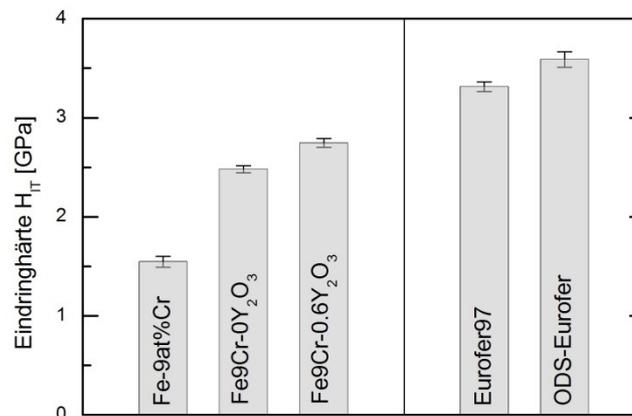


Abbildung 5-25: Eindringhärte bei einer Prüfkraft von 500 mN im Vergleich für ODS- und Nicht-ODS-Legierungen

5.2.2.2 Bestrahlungsverhalten bei Ionenbestrahlung

Abbildung 5-27 zeigt die bestrahlungsinduzierte Härteänderung nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bis zu einem Schädigungsniveau von 10 dpa für verschiedene ODS-Legierungen und ausgewählte Y₂O₃-freie Referenzmaterialien. Bei den im linken Teilbild dargestellten Ergebnissen für die ODS-Modelllegierung Fe9Cr-0.6Y₂O₃ und die zugehörigen Referenzmaterialien Fe9Cr-0Y₂O₃ und Fe-9at%Cr handelt es sich abweichend vom bisher Dargestellten um Ergebnisse von Single-beam-Ionenbestrahlungen mit einer maximalen Energie der Fe-Ionen von 3 MeV (siehe Abschnitt 3.2.3), die gleichzeitig als Referenzzustand für die an späterer Stelle behandelten Dual-beam-Bestrahlungen dienen. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die bestrahlungsinduzierten Härteanstiege in Fe9Cr-0.6Y₂O₃ und Fe9Cr-0Y₂O₃ vergleichbar und größer als derjenige in Fe-9at%Cr sind. Eine andere Situation zeigt sich im rechten Teilbild, hier weist die schmelzmetallurgische Legierung Eurofer97 eine größere Härtezunahme auf als die entsprechende ODS-Legierung ODS-Eurofer. Der Unterschied in der Härtezunahme beider Legierungen ist jedoch nicht signifikant. Nimmt man die Befunde für beide, die Modelllegierungen und die Stähle, zusammen, so kann geschlossen werden, dass:

- die höhere Anzahldichte der Oxidpartikel in Fe9Cr-0.6Y₂O₃ keinen signifikanten Einfluss auf dessen Strahlenthärtung im Vergleich zu Fe9Cr-0Y₂O₃ hat.
- die Existenz der Oxidpartikel in ODS-Eurofer gegenüber Eurofer97 keinen signifikanten Einfluss auf die bestrahlungsinduzierte Härteänderung hat. Dies steht in Übereinstimmung mit Experimenten an neutronenbestrahltem Eurofer97 und ODS-Eurofer bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C und Schädigungen ≤ 3 dpa [Luzginova 2011].
- die geringere bestrahlungsinduzierte Härtezunahme in Fe-9at%Cr im Vergleich zu den pulvermetallurgischen Legierungen Fe9Cr-0.6Y₂O₃ und Fe9Cr-0Y₂O₃ nicht mit den Oxidpartikeln, sondern vielmehr mit dem unterschiedlichen Gefüge (martensitisch vs. ferritisch) und mit dem höheren Chromgehalt (8,4 M.-% vs. 9,75 - 9,99 M.-%) in Verbindung steht.

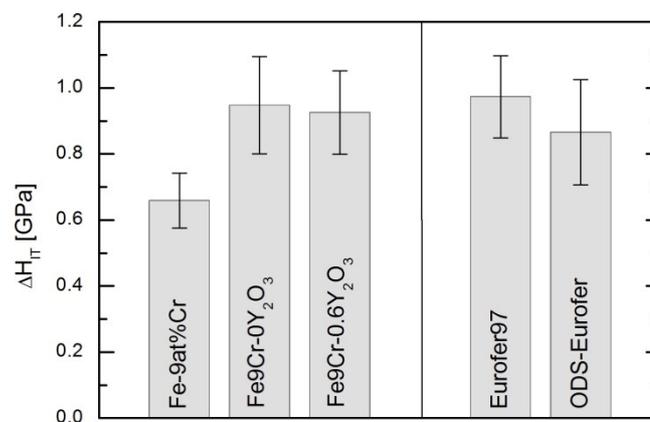


Abbildung 5-26: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung bei einer Referenzlast von 5 mN nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C bis 10 dpa von a) Modelllegierungen mit ≈ 9 % Chrom mit und ohne Oxidpartikel und b) ODS-Eurofer und Eurofer97

Ein eindeutiger Unterschied zwischen oxiddispersionsverfestigtem und ODS-freiem Material hinsichtlich der Strahlenthärtung ist dagegen in Abbildung 5-27 erkennbar. Sie zeigt die bestrahlungsinduzierte Härteänderung nach Ionenbestrahlung bei 300 °C für ODS-Eurofer und Eurofer97 als Funktion der Schädigung in dpa. Während die bestrahlungsinduzierte Härteänderung der beiden Stähle bei Schädigungen ≤ 10 dpa keinen signifikanten Unterschied aufweist, wird bei 50 dpa in ODS-Eurofer eine erheblich geringere Härteänderung beobachtet. Dieser Befund kann dem Einfluss der Oxidpartikel und/oder dem Einfluss des infolge des Herstellungsprozesses sehr feinen Gefüges auf die Strahlenthärtung zugeschrieben werden. Die Tatsache, dass dieser Effekt erst bei hohen Schädigungen (> 10 dpa) auftritt, steht mutmaßlich im Zusammenhang mit dem Auftreten eines weiteren Härtungsmechanismus auf der Basis von Nanoporen bei diesem Schädigungsniveau, wie es in Abschnitt 5.1.2.3 und 5.2.1.2 für die Fe-Cr-Modelllegierungen bzw. Eurofer97 diskutiert wurde. Dieses Ergebnis stützt die These, dass ODS-Partikel einen positiven Einfluss auf die Bestrahlungsresistenz von Chromstählen haben können, indem die Oxid-Matrix-Grenzfläche als Senke für bestrahlungsinduzierte Defekte wirksam wird [Schäublin 2006]. Es schränkt gleichzeitig den möglichen Gültigkeitsbereich dieser These ein, im vorliegenden Fall auf dpa-Niveaus größer 10 dpa.

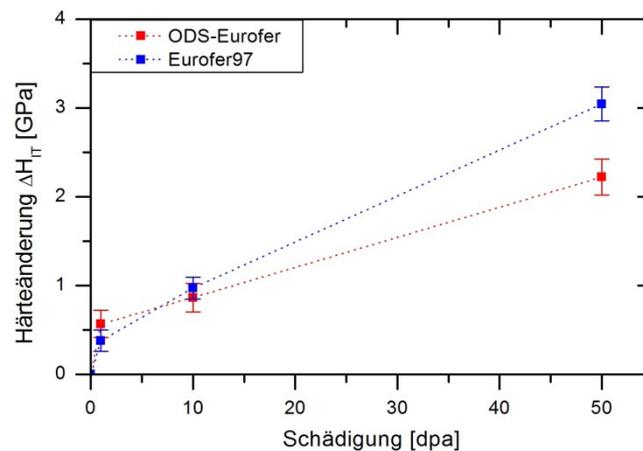


Abbildung 5-27: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung von Eurofer97 und ODS-Eurofer nach Single-beam-Ionenbestrahlung bei 300 °C als Funktion der Schädigung

5.3 Bestrahlungsseitige Einflussfaktoren

5.3.1 Einfluss der Teilchenart

In der bisherigen Diskussion wurde deutlich, dass Ionenbestrahlung grundsätzlich zur Untersuchung grundlegender Bestrahlungseffekte sowie zu einer effektiven Selektion von Werkstoffen genutzt werden kann. Die Frage ob bzw. wie eine quantitative Übertragung der Ergebnisse von Ionenbestrahlungen auf Neutronenbestrahlungen möglich ist, wird nach wie vor kontrovers diskutiert. Grundlegende Einblicke dazu können vergleichende Untersuchungen an Ionen- und Neutronenbestrahlten Zuständen identischer Legierungen liefern. Diese Möglichkeit ist in der vorliegenden Arbeit anhand der Fe-Cr-Modelllegierung gegeben, die sowohl in Ionen- (300 °C, 1 dpa) als auch Neutronenbestrahltem Zustand (300 °C, 0,6 und 1,5 dpa) vorliegen. Darüber sind im Fall von T91 und ODS-Eurofer publizierte Daten für Neutronenbestrahlte Zustände (300 °C, 0,6 - 1,5 dpa bzw. 300 °C, 1 dpa) [Matijasevic 2008b, Luzginova 2011] der gleichen Materialien zugänglich, die in dieser Arbeit Ionenbestrahlungen (300 °C, 1 dpa) unterzogen worden sind.

In der Literatur wurde eine Reihe von Einflüssen identifiziert [Mazey 1990, Abromeit 1994, ASTM E 521, Was 2007], die abhängig vom betrachteten Bestrahlungsphänomen und den konkreten Bestrahlungsbedingungen bei der Übertragung in Rechnung gestellt werden müssen, dazu gehören beispielsweise:

- ein Einfluss der Schädigungsrate (dpa/s), der sogenannte Flusseffekt,
- der Einfluss der Nähe zur freien Oberfläche, die als Defektsenke wirkt,
- der Einfluss der implantierten Ionen und
- Unterschiede der Energiespektren der PKA.

Es wird davon ausgegangen, dass im vorliegenden Fall hauptsächlich die Schädigungsrate von Bedeutung sein könnte, die im Fall der Ionenbestrahlungen ($\approx 10^{-4}$ dpa/s) um den Faktor 1000 größer war als bei den Neutronenbestrahlungen ($\approx 10^{-7}$ dpa/s).

Es existieren verschiedene Konzepte zur Übertragung von Ionen- auf Neutronenbestrahlung, z. B. [Was 2007, ASTM E 521]. Eines dieser Konzepte, das in

dieser Arbeit bereits bei dem Modell zur Strahlenthärtung in Abschnitt 5.1.4 angewendet wurde, geht von einer Übertragbarkeit der Bestrahlungseffekte auf der Grundlage gleicher dpa-Werte bei gleicher Bestrahlungstemperatur [ASTM E 521] aus. Abbildung 5-28 dient dem Vergleich der Strahlenthärtung nach Neutronenbestrahlung und Ionenbestrahlung bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C bei gleichem dpa-Wert. Zu diesem Zweck sind Vickershärtewerte HV10 über der ISE-freien (um den Eindruckgrößeneffekt korrigierten) Eindringhärte gemäß Gleichung 3-6 aufgetragen. Dabei werden drei Arten von Datenpaaren einbezogen, das sind:

- Vickershärte und ISE-freie Eindringhärte der unbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen sowie von Cr-Stählen und ODS-Legierungen (rote Symbole),
- Vickershärte und ISE-freie Eindringhärte für zwei neutronenbestrahlte Cr-Stähle (blaue, volle Symbole) sowie
- Vickershärte neutronenbestrahlter Proben und ISE-freie Eindringhärte, gemessen an entsprechenden ionenbestrahlten Zuständen identischen Materials (blaue, offene Symbole). Im Fall der Fe-Cr-Modelllegierungen und T91 wurden Härtewerte für eine Schädigung von 1 dpa durch lineare Interpolation aus Messwerten für 0,6 dpa und 1,5 dpa gewonnen. Für T91 und ODS-Eurofer wurden publizierte Streckgrenzen herangezogen [Matijasevic 2008b, Luzginova 2011] und in Vickershärtewerte umgewertet.

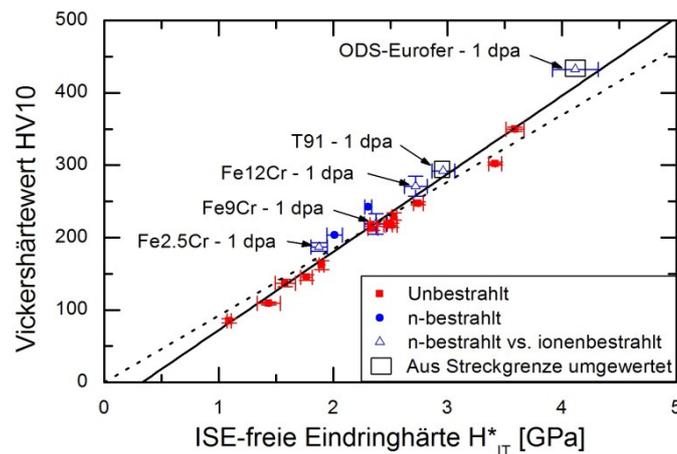


Abbildung 5-28: Vickerhärtewert HV10 aufgetragen über der ISE-freien Eindringhärte für unbestrahlte und neutronen- bzw. ionenbestrahlte Zustände unter Einbeziehung von Fe-Cr-Modelllegierungen und Cr-Stählen (durchgezogene Linie: linearer Fit, gestrichelte Linie: theoretische Beziehung).

Alle Datenpaare folgen unabhängig vom Bestrahlungszustand dem gleichen linearen Trend gemäß Gleichung 5-16 (durchgezogene Linie). Das ist für die ersten beiden Gruppen von Datenpaaren in der obigen Aufzählung nicht überraschend. Für die dritte Gruppe handelt es sich um eine Beobachtung von großer Relevanz. Der einheitliche Trend wurde bereits in Abschnitt 5.1.4 im Zusammenhang mit dem Modell zur Strahlenthärtung ausgenutzt. Es ist festzuhalten, dass in die Korrelation eine Reihe von Faktoren eingehen. Dazu gehören Unterschiede hinsichtlich:

- der Härtemessung (z. B. Methode, Indentergeometrie, analysiertes Volumen),
- des Probenaufbaus (Bulkmaterial oder dünne Oberflächenschicht) und
- der Bestrahlungsparameter (z. B. Teilchenart, Schädigungsrate, Energiespektrum der PKA).

Interessanterweise ist der gefundene Zusammenhang der theoretischen Beziehung gemäß Gleichung 2-6 (gestrichelte Linie) sehr ähnlich, welche die unterschiedlichen Definitionen für Vickers- und Eindringhärte ineinander überführt und auf den Annahmen eines idealen Indenters, homogenen Materials und der Eindruckgrößen-unabhängigkeit der Härte beruht. Dies verdeutlicht zunächst, dass in der vorliegenden Arbeit dem ISE und dem Substrateffekt erfolgreich Rechnung getragen worden ist.

Insgesamt kann geschlossen werden, dass für die hier betrachteten Werkstoffe bei Bestrahlungstemperaturen von 300 °C und Schädigungen in der Größenordnung von 1 dpa eine Übertragung von Ergebnissen zur Strahlungshärtung ionenbestrahlter Proben auf neutronenbestrahltes Material möglich ist, sofern:

- (1) dies auf der Grundlage gleicher dpa-Werte und Bestrahlungstemperaturen geschieht,
- (2) der ISE korrigiert und
- (3) der Substrateffekt auf geeignete Weise berücksichtigt wird.

5.3.2 Dual-beam-Bestrahlung

Mit dem Ziel der Untersuchung des Einflusses von Helium auf die Strahlenhärtung wurden Ionenbestrahlungen mit He- und Fe-Ionen durchgeführt. Dabei wurde die Möglichkeit zur Separation der einzelnen Bestrahlungseffekte durch die Nutzung verschiedener Bestrahlungsmodi ausgenutzt. Die durchgeführten Bestrahlungen umfassen:

- (1) Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen (300 °C, 10 dpa, 0 appm He)
- (2) Single-beam-Bestrahlung mit He-Ionen (300 °C, ≈ 0 dpa, 100 appm He)
- (3) Dual-beam-Bestrahlung, d.h. simultane Bestrahlung, mit He- und Fe-Ionen (300 °C, 10 dpa, 100 appm He) und
- (4) Sequentielle Bestrahlung bestehend aus einer Vor-Implantation mit He-Ionen (20 °C, ≈ 0 dpa, 100 appm He) gefolgt durch eine Bestrahlung mit Fe-Ionen (300 °C, 10 dpa, 0 appm He)

und werden mit den Indices Fe, He, dual bzw. sequ gekennzeichnet.

Abbildung 5-29 zeigt eine Gegenüberstellung der jeweils resultierenden bestrahlungsinduzierten Härteänderung für die Legierungen Fe-9at%Cr und Eurofer97. Mit Ausnahme der Single-beam-Bestrahlung mit He-Ionen wird für alle angewendeten Bestrahlungsmodi eine signifikante Härtezunahme beobachtet. Diese nimmt für beide Legierungen in der Reihenfolge $\Delta H_{IT\ sequ} < \Delta H_{IT\ Fe} < \Delta H_{IT\ dual}$ zu. Die Unterschiede in der Strahlenhärtung in Abhängigkeit vom Bestrahlungsmodus und ihr Ursprung sollen im Folgenden betrachtet werden.

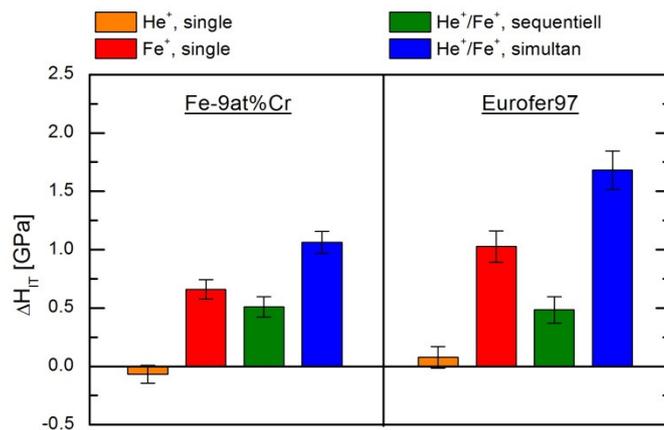


Abbildung 5-29: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung bei einer Referenzlast von 5 mN nach Ionenbestrahlung mit verschiedenen Bestrahlungsmodi für Fe-9at%Cr und Eurofer97

Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen

Die Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen führt in Fe-9at%Cr und Eurofer97 zu einer Härtezunahme. Der Ursprung der Strahlenhärtung in Fe-9at%Cr und Eurofer97 nach Single-beam-Ionenbestrahlung mit Fe-Ionen wurde ausführlich in Abschnitt 5.1.2.3 bzw. 5.2.1.2 diskutiert. Für eine Bestrahlungstemperatur von 300 °C und Schädigungen ≤ 10 dpa wurden dabei Versetzungsringe und α' -Ausscheidungen als Hauptquellen der bestrahlungsinduzierten Härtezunahme identifiziert.

Single-beam-Bestrahlung mit He-Ionen

Nach Single-beam-Bestrahlung mit He-Ionen bei 300 °C wird weder in Fe-9at%Cr noch in Eurofer97 eine signifikante Härtezunahme beobachtet. Im Vergleich zu Fe-Ionen führt die Bestrahlung mit He-Ionen nur zu einer vergleichsweise geringen Schädigung von $< 0,1$ dpa. Ihr wesentlicher Effekt besteht in der Implantation von Helium bis zu einer Konzentration von 100 appm. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeitsgrenze von He in Metallen führt die Implantation von Helium zu einer Übersättigung, die eine Triebkraft für die Ausscheidung von Helium darstellt [Ehrhart 1991, Trinkaus 2003]. Es laufen zwei konkurrierende Prozesse ab, das sind zum einen der Einfang von Helium an Gitterdefekten z. B. Ausscheidungen, Versetzungen oder Korngrenzen und zum anderen die Bildung von Heliumclustern bzw. -blasen in der Matrix [Trinkaus 2003]. In der Literatur finden sich Belege für die Bildung von Heliumblasen in binären Fe-Cr-Legierungen und Cr-Stählen mit 9 % Chrom nach Heliumimplantation bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 400 °C [Lee 1999, Ono 2002, Coppola 2004b]. Darüber hinaus wird von Versetzungsringen berichtet [Lee 1999, Ono 2002]. Deren Entstehung steht maßgeblich im Zusammenhang mit der bei hohen Heliumkonzentrationen nicht vernachlässigbaren Erzeugung von Leerstellen und Zwischengitteratomen. Da sowohl Heliumblasen [Schäublin 2007] als auch Versetzungsringe Hindernisse für die Versetzungsbewegung darstellen, kann die Implantation von Helium grundsätzlich zu einer bestrahlungsinduzierten Härtezunahme führen. Dies wurde beispielsweise durch Lee et al. für 9Cr-2WVTa nach Heliumimplantation bei 80-350 °C und bei einer Heliumkonzentration von 10^4 appm beobachtet. Die durch die Heliumionen hervorgerufene Schädigung betrug in diesem Fall etwa 0,9 dpa [Lee 1999]. Im Gegensatz dazu führte die alleinige Bestrahlung mit Heliumionen in der vorliegenden Arbeit zu keiner signifikanten Zunahme der Härte.

Dies ist auf die um Größenordnungen geringere Heliumkonzentration und den wesentlich geringeren dpa-Wert ($< 0,1$ dpa) zurückzuführen.

Simultane Bestrahlung mit He- und Fe-Ionen

Im Unterschied zu den Single-beam-Bestrahlungen liegen bei der simultanen Bestrahlung mit He- und Fe-Ionen sowohl signifikante Heliumimplantationsraten (appm/s) als auch signifikante Schädigungsraten (dpa/s) vor. Dies resultiert in einer im Vergleich zu den Single-beam-Bestrahlungen größeren Strahlenhärtung ($\Delta H_{IT\ Fe} < \Delta H_{IT\ dual}$ und $\Delta H_{IT\ He} < \Delta H_{IT\ dual}$). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen an neutronenbestrahltem B-gedopten Eurofer97 [Materna-Morris 2009] und simultan mit He- und Fe-Ionen bestrahltem 9Cr-2WVTa [Lee 1999]. Darüber hinaus ist die beobachtete Härtezunahme jedoch auch größer als die Summe der bestrahlungsinduzierten Härteänderungen nach Single-beam-Bestrahlung mit He- bzw. Fe-Ionen, d.h. $\Delta H_{IT\ He} + \Delta H_{IT\ Fe} < \Delta H_{IT\ dual}$. Dies deutet auf einen Synergismus auf Grundlage einer Wechselwirkung zwischen dem implantierten Helium und den durch die Fe-Ionen erzeugten Defekten hin. Es ist bekannt, dass Helium Leerstellencluster stabilisieren kann [Farrell 1980]. Dies kann einerseits zu verstärkter Bildung und Wachstum von stabilen Nanoporen bzw. Heliumblasen [Farrell 1980, Was 2007] führen. Andererseits können dadurch infolge verminderter Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen zusätzlich Bildung und Wachstum von Versetzungsringen im Vergleich zur Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen gefördert werden [Farrell 1980, Klueh 2001]. Die beiden genannten Effekte stellen jeder für sich oder in Kombination eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zur Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen höhere Härte dar. Die quantitative Aufklärung der Anteile beider Härtungsbeiträge bedarf umfangreicher TEM-Untersuchungen. Proben dafür stehen zur Verfügung. Die dargestellten Ergebnisse der Nanohärtemessungen und die geführte Diskussion ermöglichen dabei eine zielgerichtete Vorgehensweise.

Sequentielle Bestrahlung

Die sequentielle Bestrahlung mit He- und Fe-Ionen ist hinsichtlich des Schädigungsniveaus und der Heliumkonzentration mit der simultanen Bestrahlung identisch, der Eintrag von Helium und die Erzeugung der Schädigung in dpa erfolgen jedoch zeitlich getrennt. Der resultierende bestrahlungsinduzierte Härteanstieg fällt im Vergleich zur simultanen Bestrahlung geringer aus ($\Delta H_{IT\ sequ} < \Delta H_{IT\ dual}$). Interessanterweise ist er auch geringer als nach Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen ohne Vorimplantation mit Helium ($\Delta H_{IT\ sequ} < \Delta H_{IT\ Fe}$).

Der Unterschied zur simultanen Bestrahlung kann dahingehend verstanden werden, dass das vorimplantierte Helium bereits durch vorhandene Gitterdefekte gebunden ist und somit weder selbst eine härtende Wirkung entfaltet (siehe Single-beam-Bestrahlung mit He), noch zur Stabilisierung von während der Bestrahlung mit Fe-Ionen induzierten Leerstellenclustern zur Verfügung steht, noch zur verstärkten Bildung von Versetzungsringen Anlass gibt. Dies erklärt jedoch nicht den gegenüber der Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen reduzierten bestrahlungsinduzierten Härteanstieg. Eine mögliche Erklärung ist ein Effekt des nach der Heliumimplantation und zu Beginn der Fe-Bestrahlung vorliegenden Gefüges, das sich vom unbestrahlten Zustand auch dann unterscheiden kann, wenn sich das nicht in einer erhöhten Härte widerspiegelt.

Die Experimente mit verschiedenen Bestrahlungsmodi haben gezeigt, dass Helium bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C einen wesentlichen Einfluss auf die Strahlenhärtung hat und diese verstärkt, wenn der Heliumeintrag simultan zur Defekterzeugung erfolgt. Darüber hinaus wurde deutlich, dass die Bestrahlungsreihenfolge (Vorimplantation vs. simultane Implantation) einen wesentlichen Effekt auf das Bestrahlungsergebnis hat. Die Qualifikation von Werkstoffen für Bestrahlungsbedingungen mit signifikanten Heliumproduktionsraten auf der Basis von Bestrahlungsexperimenten, die eine Vorimplantation von Helium beinhalten, ist als kritisch anzusehen, da die resultierende Strahlenhärtung unterschätzt werden kann. Die Klärung des Einflusses von Helium auf die bestrahlungsinduzierten Änderungen des Gefüges auf der nm-Skala sowie die Identifikation der wesentlichen Härtungsmechanismen nach simultaner und sequentieller Bestrahlung sind Gegenstand weiterführender Arbeiten unter Nutzung von TEM und PAS.

Von Oxidpartikeln in oxiddispersionsverfestigten Legierungen wird allgemein eine Verbesserung des Bestrahlungsverhaltens unter Bestrahlungsbedingungen mit hohen Heliumproduktionsraten erwartet, da davon ausgegangen wird, dass die Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix eine Falle für Helium darstellt. Mit ODS-Eurofer und der Modelllegierung Fe9Cr-0.6Y₂O₃ bestand im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit zur Untersuchung des Heliumeffektes in ODS-Legierungen. Die bestrahlungsinduzierte Härteänderung nach Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen und nach Dual-beam-Bestrahlung mit He- und Fe-Ionen sind in Abbildung 5-30 bzw. Abbildung 5-31 gegenübergestellt. Dabei werden die Bestrahlungsergebnisse der schmelzmetallurgischen Legierungen Eurofer97 und Fe-9at%Cr sowie der Y₂O₃-freien pulvermetallurgischen Legierung Fe9Cr-0Y₂O₃ als Referenz einbezogen.

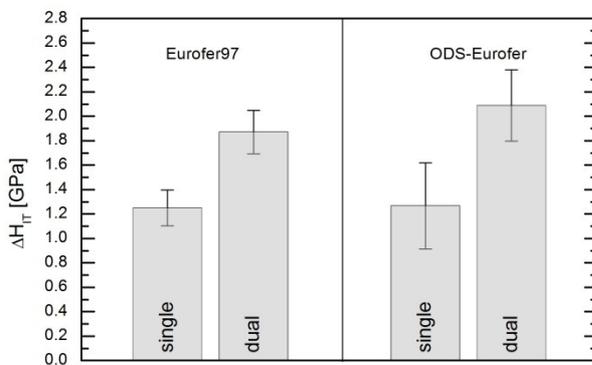


Abbildung 5-30: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung bei einer Referenzlast von 3 mN nach Single-beam- (0 appmHe/dpa) und Dual-beam-Ionenbestrahlung (10 appmHe/dpa) bei 300 °C bis 10 dpa in Eurofer97 und ODS-Eurofer

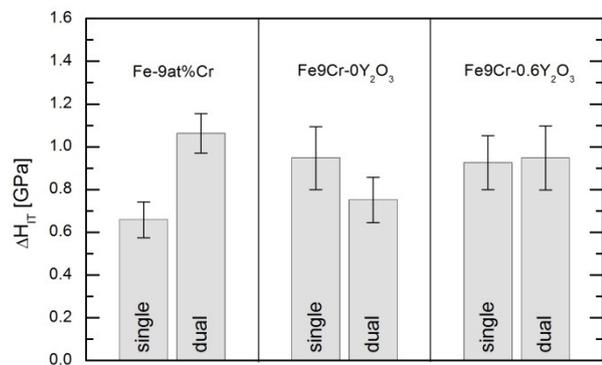


Abbildung 5-31: Bestrahlungsinduzierte Härteänderung bei einer Referenzlast von 5 mN nach Single-beam- (0 appmHe/dpa) und Dual-beam-Ionenbestrahlung (10 appmHe/dpa) bei 300 °C bis 10 dpa in Modelllegierungen mit ≈ 9 % Chrom mit und ohne Oxidpartikel

Wie schon bei Eurofer97 führt die Dual-beam-Bestrahlung auch bei ODS-Eurofer zu einer höheren Strahlenhärtung als die Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen. Die beobachtete Härteänderung ist tendenziell größer als bei Eurofer97, der Unterschied ist angesichts der Fehlerbalken jedoch nicht signifikant. Ein Effekt der Oxidpartikel auf die Strahlenhärtung kann in diesem Fall wie schon bei der Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen nicht nachgewiesen werden.

Die Modelllegierungen $\text{Fe}_9\text{Cr}-0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_9\text{Cr}-0\text{Y}_2\text{O}_3$ weisen ein von den bisher betrachteten Werkstoffen abweichendes Verhalten auf. Hier führt der gleichzeitige Eintrag von Helium während der Dual-beam-Bestrahlung zu keiner zusätzlichen Härtezunahme gegenüber der Single-beam-Bestrahlung mit Fe-Ionen. Gleichzeitig sind die Härteanstiege beider pulvermetallurgisch (PM) hergestellter Legierungen nach Dual-beam-Bestrahlung kleiner als die der schmelzmetallurgisch hergestellten Legierung $\text{Fe}-9\text{at}\%\text{Cr}$. Da beide PM-Legierungen Oxidpartikel in signifikanter Anzahl dichte aufweisen, besteht grundsätzlich die Möglichkeit, dass dieses Verhalten auf die Wirkung der Oxidpartikelgrenzfläche als Falle für Heliumatome zurückzuführen ist. Eine andere Möglichkeit besteht in der Wirkung der Restporosität nach dem Sinterprozess (Abschnitt 3.1.5) als He-Falle. In beiden Fällen steht nur ein Bruchteil des implantierten Heliums zur Wechselwirkung mit der durch die Fe-Ionen hervorgerufenen Schädigung zur Verfügung. Da beide Legierungen sowohl Oxidpartikel als auch Poren enthalten, ist eine eindeutige Identifikation der dominanten Art von Heliumfallen nicht möglich. Die Tatsache, dass die Poren im vorliegenden Fall Abstände im μm -Bereich haben, während die Abstände zwischen Oxidpartikeln im nm-Bereich liegen (Bild 4-17) und somit zuerst als Fallen für diffundierende Heliumatome wirksam werden sollten, spricht für die Oxidpartikel.

6 Schlussfolgerungen

Im Ergebnis der Arbeit zeigt sich, dass Ionenbestrahlungen in Kombination mit Nanohärtemessungen zu einem vertiefenden Verständnis der Strahlenhärtung in Werkstoffen auf Fe-Cr-Basis sowie zu einer effektiven Materialvorauswahl beitragen können. Voraussetzung ist, dass der Eindruckgrößeneffekt und der Substrateffekt auf geeignete Weise in Rechnung gestellt werden. In der vorliegenden Arbeit hat sich folgende Vorgehensweise als geeignet erwiesen:

- Erzeugung eines näherungsweise rechteckigen Schädigungsprofils unter Verwendung mehrstufiger Ionenbestrahlungen mit Eigenionen verschiedener Energien
- Messung der Eindringhärte über einen breiten Lastbereich, so dass Eindringtiefen von $< 1/10$ der Schichtdicke mit abgedeckt werden
- Berücksichtigung des Eindruckgrößeneffekts durch Verwendung des unbestrahlten Zustands als Referenz
- Berücksichtigung des Substrateffekts durch Berechnung der Härteänderung für eine Referenzeindringtiefe von $1/10$ der Schichtdicke.

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse zur Strahlenhärtung von ionenbestrahltem Material auf neutronenbestrahlte Zustände wurde untersucht. Für eine Bestrahlungstemperatur von 300 °C und ein Schädigungsniveau von 1 dpa wurde für die betrachteten Werkstoffe eine gute Übertragbarkeit nachgewiesen.

Für binäre Fe-Cr-Modelllegierungen mit Chromgehalten von 2,5 bis 12,5 at% Chrom wird bei einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C bereits bei 1 dpa eine signifikante bestrahlungsinduzierte Zunahme der Härte beobachtet. Die bestrahlungsinduzierte Härteänderung weist im Bereich von 1 bis 10 dpa eine intermediäre Sättigung auf und nimmt dann zwischen 10 und 50 dpa stark zu. Das Niveau der intermediären Sättigung weist für 9 at% Chrom ein Minimum auf. Für höhere Schädigungen (50 dpa) wird dagegen bei einem Chromgehalt von 12,5 at% die geringste Härteänderung beobachtet.

Als der bei Schädigungen ≤ 10 dpa und einer Bestrahlungstemperatur von 300 °C dominierende Mechanismus der Strahlenhärtung wurde die bestrahlungsinduzierte Bildung von Versetzungsringen identifiziert. Bei Chromgehalten ≥ 9 at% tragen darüber hinaus nm-große Ausscheidungen der α' -Phase wesentlich zur beobachteten Härtezunahme bei. Anhand eines auf Orowan zurückgehenden Modells wurden die Hindernisstärken beider Gitterbaufehler für das Gleiten von Versetzungen abgeschätzt. Demnach stellen Versetzungsringe im Vergleich stärkere Hindernisse mit einer um eine Größenordnung größeren Hindernisstärke dar. Der dennoch nicht zu vernachlässigende Härtebeitrag der α' -Ausscheidungen ist eine Folge ihrer hohen Anzahldichte. Die Härtezunahme über das Niveau der intermediären Sättigung hinaus (50 dpa) wird einem zusätzlichen Härtungsmechanismus zugeschrieben. Vorläufig wird von der Bildung von Nanoporen ausgegangen. Die Aufklärung dieses Mechanismus ist Gegenstand weiterführender Arbeiten auf der Grundlage von TEM.

Angesichts der aus der Strahlenhärtung resultierenden Verschiebung der Sprödduktil-Übergangstemperatur zu höheren Temperaturen ist grundsätzlich der Einsatz von Werkstoffen anzustreben, die eine geringe Strahlenhärtung aufweisen. Mit seinem starken Einfluss auf die Strahlenhärtung stellt der Chromgehalt einen

möglichen Optimierungsparameter dar. Die Ergebnisse der Nanohärtemessungen an den ionenbestrahlten Fe-Cr-Modelllegierungen sowie begleitender Experimente verdeutlichen, dass abhängig von Bestrahlungstemperatur und Schädigungsniveau verschiedene Mechanismen (z. B. Bildung von Versetzungsringen, α' -Ausscheidungen oder Nanoporen) zur Strahlenhärtung beitragen. Da ihre Beiträge eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Chromgehalt besitzen, kann die Auswahl eines optimalen Chromgehalts nicht pauschal, sondern nur unter Einbeziehung der konkreten Bestrahlungssituation erfolgen.

Die Ergebnisse vergleichender Single-beam-Bestrahlungen von Chromstählen mit $\approx 9\%$ Chrom können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Die Stähle weisen hinsichtlich der Strahlenhärtung kein grundlegend anderes Bestrahlungsverhalten im Vergleich zur binären Legierung Fe-9at%Cr auf.
- Eine vergleichbare intermediäre Sättigung wie bei den Fe-Cr-Modelllegierungen konnte nicht nachgewiesen werden.
- Die beobachtete Strahlenhärtung ist für die untersuchten Stähle bei Schädigungsniveaus ≤ 10 dpa in der Regel größer, bei 50 dpa jedoch geringer als bei Fe-9at%Cr.

Die im Rahmen der Arbeit ionenbestrahlten pulvermetallurgischen Fe9Cr-Modelllegierungen ohne und mit 0,3 bis 0,6 M.-% Y_2O_3 wurden zunächst mittels SANS, TEM und EDX im unbestrahlten Zustand charakterisiert. Es wurden Oxidpartikel von zwei Arten, Y-freie und Y-O-reiche Partikel, mit Radien im Bereich von 2 bis 15 nm und hoher Anzahldichte nachgewiesen. Die Ergebnisse von TEM und SANS zu Größe und Anzahldichte der Oxidpartikel stehen in angemessener Übereinstimmung. Das Vorliegen von Oxidpartikeln im Y-freien Referenzmaterial veranschaulicht die Bedeutung der Sauerstoffkontrolle während des Herstellungsprozesses.

Für die ODS-Modelllegierungen konnte weder nach Single-beam- (300 °C, 10 dpa) noch nach Dual-beam-Bestrahlung (300 °C, 10 dpa, 10 appmHe/dpa) ein Effekt der Oxidpartikel auf die Strahlenhärtung sicher nachgewiesen werden. Ein möglicher Effekt der Oxidpartikel oder des infolge der pulvermetallurgischen Herstellung sehr feinen Gefüges wurde nur im Fall der Stähle ODS-Eurofer und Eurofer97 beobachtet. Hier weist die oxiddispersionsverfestigte Eurofer-Variante nach Single-beam-Bestrahlung bei 300 °C bis 50 dpa eine geringere bestrahlungsinduzierte Härtezunahme auf als Eurofer97. Bei einem Schädigungsniveau von 10 dpa wird dagegen kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Härteänderung beobachtet.

Unter Ausnutzung der Möglichkeit zur Simulation der unter fusionsrelevanten Bestrahlungsbedingungen auftretenden hohen Helium-dpa-Verhältnisse durch Heliumimplantation wurde der Effekt von Helium auf die Strahlenhärtung untersucht. Dabei wurden simultane und sequentielle Bestrahlungen mit Helium- und Eigenionen (300 °C, 10 dpa, 10 appmHe/dpa) sowie Single-beam-Bestrahlungen mit einbezogen. Es konnte gezeigt werden, dass:

- die simultane Bestrahlung mit Helium- und Eigenionen zu einer signifikant höheren Härtezunahme im Vergleich zu einer Single-beam-Bestrahlung mit Eigenionen führt,
- es bei simultaner Bestrahlung einen synergistischen Effekt von Helium und der durch die Eigenionen hervorgerufenen Schädigung gibt und

- die Reihenfolge der Bestrahlung (simultan vs. sequentiell) die resultierende Härteänderung wesentlich beeinflusst.

Zukünftige Arbeiten werden sich mit der Identifikation des Ursprungs des Heliumeffekts anhand von Analysen der bestrahlungsinduzierten Defektverteilung mittels PAS und TEM befassen.

Abkürzungen

appm	Parts per million atoms
APT	Atomsondentomografie (atom probe tomography)
at%	Atom-Prozent
BF	Hellfeld (bright field)
CBED	Elektronenbeugung mit konvergentem Strahl (convergent beam electron diffraction)
CSM	Nanohärtemessverfahren mit kontinuierlicher Messung der Kontaktsteifigkeit (continuous stiffness measurement)
DEMO	Demonstrationsfusionsreaktor
DF	Dunkelfeld (dark field)
DIC	Dual implantation chamber
dpa	Displacements per atom
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy)
FeCr	Binäre Fe-Cr-Legierungen
Gen-II	Generation II
Gen-IV	Generation IV
GFR	Gasgekühlter schneller Reaktor (gas-cooled fast reactor)
HIP	Heißisostatisches Pressen
ISE	Eindruckgrößeneffekt (indentation size effect)
LFR	Bleigekühlter schneller Reaktor (Lead-cooled fast reactor)
MSR	Salzschmelzengekühlter Reaktor (Molten-salt reactor)
M.-%	Masseprozent
ODS	Oxiddispersionsverfestigung (oxide dispersion strengthening)
PAS	Positronenannihilationsspektroskopie
PKA	Primary knock-on atom
PM	pulvermetallurgisch
RT	Raumtemperatur
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung (small-angle neutron scattering)
SCWR	Leichtwasserreaktor mit überkritischen Dampfzuständen (supercritical- water-cooled reactor)
SFR	Natriumgekühlter schneller Reaktor (Sodium-cooled fast reactor)
SM	schmelzmetallurgisch

Abkürzungen

SPS	Spark-Plasma-Sintern
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TRIM/SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter (Monte-Carlo-Code)
UNAT	Universal Nanomechanical Tester (Nanohärteprüfgerät)
VHTR	Hochtemperaturreaktor (Very-high-temperature reactor)
WBDF	Weak-beam-Dunkelfeld (weak-beam dark field)

Formelzeichen und Indizes

Formelzeichen

a	Gitterkonstante
A	Eindruckfläche
A	A-Verhältnis
A_c	Kontaktfläche unter Last
AK	Austauschkollisionen pro Ion und Längeneinheit
B	Magnetische Flussdichte
b	Streulänge
b, b	Burgersvektor, Betrag des Burgersvektors
B_i	Kubische Splines
C	Koeffizient
c	Konzentration
c_R	Größenverteilung
d	Durchmesser
D	Aus Gitterposition geschlagene Atome pro Ion und Längeneinheit
d_{hkl}	Gitterebenenabstand
$d\Sigma/d\Omega$	Makroskopischer differentieller Streuwirkungsquerschnitt
E	Elastizitätsmodul
E	Ionenenergie
E_D	Grenzenergie für die Verschiebung eines Gitteratoms
f	Volumenanteil
F	Prüfkraft
g	Beugungsvektor
h	Eindringtiefe, Tiefe
H	Härte
h^*	Charakteristische Länge
H_0	Grundhärte
H_{IT}	Eindringhärte
H_{IT}^*	ISE-freie (um den Eindruckgrößeneffekt korrigierte) Eindringhärte
h_s	Elastische Verformung oberhalb der Kontaktfläche
HV	Vickershärtewert
I	Streuintensität
k	Wellenvektor der Elektronen/Neutronen

L	Erzeugte Leerstellen pro Ion und Längeneinheit
M	Taylorfaktor
N	Anzahldichte
n	Beugungsordnung
n	Atomdichte
N	Anzahl pro Ion und Längeneinheit implantierter Ionen
P^2	Formfaktor
p_m	Mittlerer Druck unter dem Indenter
Q, Q	Streuvektor, Betrag des Streuvektors
R	Radius
S	Kontaktsteifigkeit
S	Mittlere Sehnenlänge
S	Schädigungsprofil
S	Strukturfaktor
t	Schichtdicke
T	Proben Transmission
T	Temperatur
U	Untergrund
V	Volumen
v_i	Koeffizient
V_s	Durchstrahltes Probenvolumen
w	Isotopenkonzentration
α	Hindernisstärke
α	Winkel zwischen Streuvektor und magnetischer Flussdichte
ε	Korrekturfaktor abhängig von der Indentergeometrie
$\varepsilon(\lambda)$	Detektoreffektivität
η	Neutronenstreulängendichte
$(\Delta\eta)^2$	Streukontrast
2θ	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge
μ	Schubmodul
ρ	Versetzungsdichte
σ	Standardabweichung
σ_y	Streckgrenze
Φ	Neutronen- bzw. Ionenfluss

Indizes

0	Ausgangszustand
12Cr	Fe-12.5at%Cr
9Cr	Fe-9at%Cr
B	Bestrahlungsinduziert
c	Kontakt
C	Streukörper
Cr	Chrom
dual	Simultan
f	Verbleibend
Fe	Eisen
G	Geometrisch notwendig
ges	Gesamt
He	Helium
hkl	Ebenenschar der Indizes hkl
i	Einfallend
ink	Inkohärent
ISE	Eindruckgrößeneffekt
k	Kohärent
L	Versetzungsringe
M	Matrix
mag	Magnetisch
max	Maximal
nuc	Nuklear
P	Ausscheidungen
R	Referenz
res	Resultierend
s	Gestreut
sequ	Sequentiell
U	Unbestrahlt
V	Nanoporen

Literaturverzeichnis

Abe, F., Noda, T. und Okada, M. 1992. Optimum alloy compositions in reduced-activation martensitic 9Cr steels for fusion reactor. *J. Nucl. Mater.* 1992, 195, S. 51-67.

Abromeit, C. 1994. Aspects of simulation of neutron damage by ion irradiation. *J. Nucl. Mater.* 1994, 216, S. 78-96.

Alinger, M.J., Odette, G.R. und Hoelzer, D.T. 2009. On the role of alloy composition and processing parameters in nanoclusters formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys. *Acta Mater.* 2009, 57, S. 392-406.

Alinger, M.J., Odette, G.R. und Hoelzer, D.T.. 2004. The development and stability of Y–Ti–O nanoclusters in mechanically alloyed Fe–Cr based ferritic alloys. *J. Nucl. Mater.* 2004, 329-333, S. 382-386.

Anderko, K. 1980. Zur Eignung warmfester Vergütungsstähle mit 9 bis 12 % Chrom für Komponenten im Kern schneller Reaktoren - Ein Überblick. *J. Nucl. Mater.* 1980, 95, S. 31-43.

Andersson, J.-O. und Sundman, B. 1987. *Calphad.* 1987, Bd. 11, S. 89-92.

Ando, M., et al. 2002. Evaluation of hardening behaviour of ion irradiated reduced activation ferritic/martensitic steels by an ultra-micro-indentation technique. *J. Nucl. Mater.* 2002, 307-311, S. 260-265.

Ando, M., et al. 2004. Synergistic effect of displacement damage and helium atoms on radiation hardening in F82H at TIARA facility. *J. Nucl. Mater.* 2004, 329-333, S. 1137-1141.

Ando, M., et al. 2000. The contribution of various defects to irradiation-induced hardening in an austenitic model alloy. *J. Nucl. Mater.* 2000, 283-287, S. 423-427.

Arakawa, K., et al. 2004. Effects of chromium on the one-dimensional motion of interstitial-type dislocation loops in iron. *J. Nucl. Mater.* 2004, 329-333, S. 1194-1198.

Ashby, M.F. 1970. The deformation of plastically non-homogeneous materials. *Phil. Mag.* 1970, 21, S. 399-424.

ASTM E 521. 1996. ASTM Standard E 521-96 (Reapproved 2003), Standard practice for neutron radiation damage simulation by charged-particle irradiation. [Norm]. s.l. : ASTM, 1996.

Baluc, N. 2006. Materials for fusion power reactors. *Plasma Phys. Control. Fusion.* 2006, 48, S. B165-B177.

Bergner, F. 1988. *Untersuchung der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Ultraschallausbreitung in Reaktordruckbehälterstählen im Temperaturbereich des Duktile-spröd-Übergangs.* Rossendorf : s.n., 1988. Dissertation.

- Bergner, F., et al. 2008.** Small-angle neutron scattering study of neutron-irradiated iron and iron-nickel alloy. *J. Nucl. Mater.* 2008, 374, S. 334-337.
- Bergner, F., Ulbricht, A. und Heintze, C. 2009.** Estimation of the solubility limit of Cr in Fe at 300 °C from small-angle neutron scattering in neutron-irradiated Fe-Cr alloys. *Scripta Mater.* 2009, 61, S. 1060-1063.
- Bernshteyn, M.L. und Rakhshadt, A.G. 1961.** The martensitic transformation. [Buchverf.] M.L., Rakhshadt, A.G. Bernshteyn. *Physical metallurgy and heat treatment of steel.* Moskau: s.n., 1961, 35, S. 49-58. Nicht überarbeitete Übersetzung durch die Foreign Technology Division, Ohio, 1963.
- Biemann, P., Haese-Seiller, M. und Staron, P. 2000.** User-friendly software for SANS data reduction. *Physica B.* 2000, 276-287, S. 156-157.
- Biersack, J.P. und Haggmark, L.G. 1980.** A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instr. Meth.* 1980, 174, S. 257-269.
- Bley, F. 1992.** Neutron small-angle scattering study of unmixing in Fe-Cr alloys. *Acta metall. mater.* 1992, 40 Nr.7, S. 1505-1517.
- Bloom, E.E. 1998.** The challenge of developing structural materials for fusion power systems. *J. Nucl. Mater.* 1998, 258-263, S. 7-17.
- Bloom, E.E., Zinkle, S.J. und Wiffen, F.W. 2004.** Materials to deliver the promise of fusion power - progress and challenges. *J. Nucl. Mater.* 2004, 329-333, S. 12-19.
- Bonny, G., Terentyev, D. und Malerba, L. 2008.** On the α - α' miscibility gap of Fe-Cr alloys. 2008, 59, S. 1193-1196.
- Brauer, G. 1995.** Positronenannihilationsspektroskopie (PAS). [Hrsg.] H.-J. Hunger. *Werkstoffanalytische Verfahren - Eine Auswahl.* Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1995.
- Bückle, H. 1965.** *Mikrohärteprüfung und ihre Anwendung.* Stuttgart: Berliner Union, 1965.
- Bull, S.J. 2003.** On the origins and mechanisms of the indentation size effect. *Z. Metallkd.* 2003, 94, 7, S. 787-792.
- Cahoon, J.R., Broughton, W.H. und Kutzak, A.R. 1971.** The determination of yield strength from hardness measurements. *Metall. Trans.* 1971, 2, S. 1979-1983.
- Chudoba, T. 1996.** *Modifizierung mechanischer und korrosiver Oberflächeneigenschaften von Magnesium durch Ionenimplantation.* Dresden: s.n., 1996. Dissertation, Technische Universität Dresden. auch publiziert als FZR-Bericht FZR-143.
- Chudoba, T. und Griepentrog, M. 2005.** Comparison between conventional Vickers hardness and indentation hardness obtained with different instruments. *Z. Metallkd.* 2005, 96, 11, S. 1242-1246.

- Chudoba, T. und Richter, R. 2001.** Investigation of creep behaviour under load during indentation experiments and its influence on hardness and modulus results. *Surf. Coat. Tech.* 2001, 148, S. 191-198.
- Cockayne, D.J.H. 1981.** Weak-beam electron microscopy. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1981, 11, S. 75-95.
- Cook, I. 2006.** Materials research for fusion energy. *Nat. Mater.* 2006, 5, S. 77-80.
- Coppola, R., et al. 2004b.** Helium bubble evolution in F82H-mod - correlation between SANS and TEM. *J. Nucl. Mater.* 2004b, 329-333, S. 1057-1061.
- Coppola, R., et al. 2009.** Investigation of microstructural evolution under neutron irradiation in Eurofer97 steel by means of small-angle neutron scattering. *J. Nucl. Mater.* 2009, 386-388, S. 195-198.
- Coppola, R., et al. 2004a.** SANS and TEM study of Y₂O₃ particle distributions in oxide-dispersion strengthened EUROFER martensitic steel for fusion reactors. *Phys. B.* 2004a, 350, S. e545-e548.
- de Castro, V., et al. 2007.** Mechanical and microstructural behaviour of Y₂O₃ ODS EUROFER 97. *J. Nucl. Mater.* 2007, 367-370, S. 196-201.
- de Castro, V., et al. 2009.** Microstructural characterization of Y₂O₃ ODS–Fe–Cr model alloys. *J. Nucl. Mater.* 2009, 386-388, S. 449-452.
- DIN EN 10302:2008-06. 2008.** *Warmfeste Stähle, Nickel- und Cobaltlegierungen.* [Norm]. s.l. : Beuth-Verlag, 2008. Deutsche Fassung.
- DIN EN ISO 14577-1:2002. 2003.** *Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter - Teil 1: Prüfverfahren.* [Norm]. s.l. : Beuth-Verlag, 2003. Deutsche Fassung.
- DIN EN ISO 6507-1:2005. 2006.** *Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren (ISO 6507-1:2005).* [Norm]. s.l. : Beuth-Verlag, 2006. Deutsche Fassung EN ISO 6507-1:2005.
- Doerner, M.F. und Nix, W.D. 1986.** A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.* 1986, 1, 4, S. 601-609.
- Dolan, T.J. 1982.** *Fusion research - Principles, experiments and technology.* s.l. : Pergamon Press, 1982.
- Dubuisson, P., Gilbon, D. und Séran, J.L. 1993.** Microstructural evolution of ferritic-martensitic steels irradiated in the fast breeder reactor Phénix. *J. Nucl. Mater.* 1993, 205, S. 178-189.
- Dvoriashin, A.M., et al. 2000.** Influence of cold work to increase swelling of pure iron irradiated in the BR-10 reactor to ~6 and ~25 dpa at ~400 °C. *J. Nucl. Mater.* 2000, 283-287, S. 157-160.
- Ehrhart, P., et al. 1991.** Atomic Defects in Metals. [Hrsg.] H. Ullmaier. *Numerical data and functional relationships in science and technology/Landolt-Börnstein, New*

Series, Group III: Crystal and solid state physics. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1991, Bd. 25, S. 380-435.

Ehrlich, K. 2001. Materials research towards a fusion reactor. *Fus. Eng. Des.* 2001, 56-57, S. 71-82.

Ehrlich, K. 1999. The development of structural materials for fusion reactors. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1999, 357, S. 595-623.

Farrell, K. 1980. Experimental effects of helium on cavity formation during irradiation - a review. *Radiation Effects.* 1980, 53, S. 175-194.

Fazio, C., et al. 2009. European cross-cutting research on structural materials for Generation IV and transmutation systems. *J. Nucl. Mater.* 2009, 392, S. 316-333.

Fernández, P., et al. 2005. Creep strength of reduced activation ferritic/martensitic steel Eurofer'97. *Fus. Eng. Des.* 2005, 75-79, S. 1003-1008.

Fernández, P., et al. 2004b. Grain boundary microchemistry and metallurgical characterization of Eurofer'97 after simulated service conditions. *J. Nucl. Mater.* 2004b, 329-333, S. 273-277.

Fernández, P., et al. 2001. Metallurgical characterization of the reduced activation ferritic/martensitic steel Eurofer'97 on as-received condition. *Fus. Eng. Des.* 2001, 58-59, S. 787-792.

Fernández, P., et al. 2002. Metallurgical properties of reduced activation martensitic steel Eurofer'97 in the as-received condition and after thermal aging. *J. Nucl. Mater.* 2002, 307-311, S. 495-499.

Fernández, P., et al. 2004a. *Reduced activation ferritic/martensitic steel Eurofer'97 as possible structural material for fusion devices, metallurgical characterization on as-received condition and after simulated service conditions.* Ciemat. 2004a. Informes Técnicos Ciemat. 1048.

Fischer-Cripps, A.C. 2004. *Nanoindentation, Mechanical Engineering Series. 2.* Auflage. New York : Springer Verlag, 2004.

Forty, C.B.A. 1997. Activation response of martensitic steels. *J. Fusion Energ.* 1997, 16, 3, S. 277-283.

Franke, P. 2009. *Herstellung und Charakterisierung von dispersionsverfestigten Fe-Cr-Modelllegierungen für kerntechnische Werkstoffentwicklungen.* Dresden : s.n., 2009. Diplomarbeit.

Gaganidze, E. und Aktaa, J. 2008. The effects of helium on the embrittlement and hardening of boron doped EUROFER97 steels. *Fus. Eng. Des.* 2008, 83, S. 1498-1502.

Gaganidze, E., et al. 2006. High-dose neutron irradiation embrittlement of RAFM steels. *J. Nucl. Mater.* 2006, 355, S. 83-88.

- Garner, F.A., et al. 2004.** Synergistic influence of displacement rate and helium/dpa ratio on swelling of Fe-(9, 12)Cr binary alloys in FFTF at ~ 400 °C. *J. Nucl. Mater.* 2004, 329-333, S. 1008-1012.
- Gelles, D. S. 1982.** Microstructural examination of neutron-irradiated simple ferritic alloys. *J. Nucl. Mater.* 1982, 108 & 109, S. 515-526.
- Gelles, D. S. 1995.** Void swelling in binary Fe-Cr alloys at 200 dpa. *J. Nucl. Mater.* 1995, 225, S. 163-174.
- GIFT. 2002.** GIFT. *Generalized Indirect Fourier Transformation, Routine der lizenzierten PCG Software, Version 1.01.02, Institut für Chemie der Universität Graz, Österreich.* 2002.
- Gilbert, M.R., et al. 2008.** Structure and metastability of mesoscopic vacancy and interstitial loop defects in iron and tungsten. *J. Phys.: Cond. Matter.* 2008, 20, S. 345214.
- Glatter, O. 1980.** Determination of particle-size distributions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method. *J. Appl. Cryst.* 1980, 13, S. 7-11.
- Halliday, F.M., et al. 2009.** Nanoindentation and mechanical testing of iron-chromium alloys implanted with iron ions. *Adv. Mater. Res.* 2009, 59, S. 304-307.
- Hamilton, M. L. und Gelles, D. S. 1992.** Postirradiation strength and deformation of ferritic Fe-Cr binary alloys. [Hrsg.] R.E., Kumar, A. S., Gelles, D.S. Stoller. *Effects of radiation on materials: 15th International Symposium.* s.l. : ASTM, 1992, S. 1234-1242.
- Hamilton, M.L., Gelles, D.S. und Gardner, P.L. 1993.** Postirradiation deformation behaviour in ferritic Fe-Cr alloys. [Hrsg.] A.S., Gelles, D.S., Nanstad, R., Little, E.A. Kumar. *Effects of Radiation Materials: 16th International Symposium.* Philadelphia : American Society for Testing and Materials, 1993.
- Heermant, C. und Dengel, D. 1996.** Klassische Werkstoffkennwerte abschätzen. *Materialprüfung.* 1996, 38, 9, S. 374-378.
- Heintze, C., et al. 2011.** Microstructure of ODS-Eurofer and ODS-Fe9Cr model alloys investigated by means of small-angle neutron scattering and transmission electron microscopy. 2011, 416, S. 35-39.
- Heintze, C., et al. 2012.** Nanoscale characterization of ODS Fe-9%Cr model alloys compacted by spark plasma sintering. *J. Nucl. Mater.* 2012, 428, S. 139-146.
- Henry, J., Mathon, M.-H. und Jung, P. 2003.** Microstructural analysis of 9 % Cr martensitic steels containing 0.5 at% helium. *J. Nucl. Mater.* 2003, 318, S. 249-259.
- Hernández-Mayoral, M., et al. 2008.** Heavy-ion irradiations of Fe and Fe-Cr model alloys Part 2: Damage evolution in thin foils at higher doses. *Phil. Mag.* 2008, 88, 21, S. 2881-2897.

- Hirose, T., et al. 2011.** Irradiation hardening in F82H irradiated at 573 K in HFIR. *J. Nucl. Mater.* 2011, 417, S. 108-111.
- Hishinuma, A., et al. 1998.** Current status and future R&D for reduced-activation ferritic/martensitic steels. *J. Nucl. Mater.* 1998, 258-263, S. 193-204.
- Hosemann, P., et al. 2009.** Nanoindentation on ion irradiated steels. *J. Nucl. Mater.* 2009, 389, S. 239-247.
- Hsiung, L.L. 2010.** HRTEM study of oxide nanoparticles in Fe-16Cr ODS ferritic steel developed for fusion energy. [Hrsg.] A., Días, J. Méndez-Vilas. *Microscopy: Science, Technology, Application and Education, Microscopy Book Series.* 2010, Bde. 4-3, S. 1811-1819.
- Hull, D. und Bacon, D.J. 2001.** *Introduction to dislocations.* 4. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2001.
- Itkin, V.P. 1993.** Cr-Fe (Chromium - Iron). [Hrsg.] H. Okamoto. *Phase diagrams of binary iron alloys, Monograph series on alloy phase diagrams 9.* s.l.: ASM International, 1993, S. 102-129.
- Jenkins, M.L. und Kirk, M.A. 2001.** *Characterization of radiation damage by transmission electron microscopy.* Bristol : Institute of Physics, 2001.
- Jenkins, M.L., et al. 2009.** Dynamic observations of heavy-ion damage in Fe and Fe-Cr alloys. *J. Nucl. Mater.* 2009, 389, S. 197-202.
- Jiao, Z., Ham, H. und Was, G.S. 2007.** Microstructure of helium-implanted and proton-irradiated T91 ferritic/martensitic steel. *J. Nucl. Mater.* 2007, 367-370, S. 440-445.
- Jin, H.-H., et al. 2007.** Effect of chromium content on mechanical properties and microstructural evolution of ion-irradiated Fe-Cr-model alloys. [Eingereichtes Manuskript, 13th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-13), 10.-14. Dezember 2007, Nizza, Frankreich]. 2007.
- Jin, H.-H., et al. 2008a.** Irradiation induced dislocation loop and its influence on the hardening behaviour of Fe-Cr alloys by an Fe ion irradiation. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B.* 2008a, 266, S. 4845-4848.
- Jin, H.-H., Shin, C. und Kim, W.W. 2008b.** Microstructure and nano-indentation properties of ion-irradiated Fe-9wt%Cr Alloy. *Solid State Phenom.* 2008b, 135, S. 119-122.
- Johnson, K.L. 1970.** The correlation of indentation experiments. *J. Mech. Phys. Solids.* 1970, 18, S. 115-126.
- Jung, P., et al. 1996.** Recommendation of miniaturized techniques for mechanical testing of fusion materials in an intense neutron source. *J. Nucl. Mater.* 1996, 232, S. 186-205.
- Kasada, R., et al. 2007.** Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *J. Nucl. Mater.* 2007, 367-370, S. 222-228.

- Kaschny, J.R., et al. 2005.** Facility for simultaneous dual-beam ion implantation. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 2005, 551, S. 200-207.
- Katoh, Y., Ando, M. und Kohyama, A. 2003.** Radiation and helium effects on microstructures, nano-indentation properties and deformation behavior in ferrous alloys. *J. Nucl. Mater.* 2003, 323, S. 251-262.
- Katoh, Y., et al. 1999.** The influence of helium co-implantation on ion-induced hardening of low activation ferritic steel evaluated by micro-indentation technique. *J. Nucl. Mater.* 1999, 271 & 272, S. 115-119.
- Katoh, Y., Kohyama, A. und Gelles, D. 1995.** Swelling and dislocation evolution in simple ferritic alloys irradiated to high fluence in FFTF/MOTA. *J. Nucl. Mater.* 1995, 225, S. 154-162.
- Kayano, H., et al. 1988.** Irradiation embrittlement of neutron-irradiated low activation ferritic steels. *J. Nucl. Mater.* 1988, 155-157, S. 978-981.
- Keiderling, U. 2002.** The new "BerSANS-PC" Software for Reduction and Treatment of Small Angle Neutron Scattering Data. *Appl. Phys. A.* 2002, 74, S. 1455-1457.
- Kick, F. 1885.** *Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendung.* Leipzig : Felix Verlag, 1885.
- Klimenkov, M., Lindau, R. und Möslang, A. 2009.** New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy. *J. Nucl. Mater.* 2009, 386-388, S. 553-556.
- Klueh, R.L. und Alexander, D.J. 1996.** Impact behaviour of reduced-activation steels irradiated to 24 dpa. *J. Nucl. Mater.* 1996, 233-237, S. 336-341.
- Klueh, R.L. und Harries, D.R. 2001.** *High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications.* s.l. : ASTM, 2001.
- Klueh, R.L., et al. 2002.** Ferritic/martensitic steels – overview of recent results. *J. Nucl. Mater.* 2002, 307-311, S. 455-465.
- Klueh, R.L., et al. 2005.** Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys. *J. Nucl. Mater.* 2005, 341, S. 103-114.
- Kohlar, S. 2009.** Gefüge und Eigenschaften des warmfesten Chromstahls P91. *Großer Beleg, Technische Universität Dresden.* Dresden : s.n., 2009.
- Kohno, Y., et al. 1994.** Effects of neutron irradiation on microstructural evolution in candidate low activation ferritic steels. *J. Nucl. Mater.* 1994, 212-215, S. 707-713.
- Kohyama, A., et al. 1996.** Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application. *J. Nucl. Mater.* 1996, 233-237, S. 138-147.
- Konobeev, Y.V., et al. 2006.** Swelling and microstructure of pure Fe and Fe–Cr alloys after neutron irradiation to 26 dpa at 400 °C. *J. Nucl. Mater.* 2006, 355, S. 124-130.

- Kuksenko, V., et al. 2010.** Behaviour of Fe-Cr model alloys under ion and neutron irradiations: current results of experiments. [Vortrag, Fe-Cr-Meeting, Stockholm, Schweden, 2010]. 2010.
- Kuksenko, V., et al. 2011.** Effect of neutron-irradiation on the microstructure of a Fe-12at.%Cr alloy. *J. Nucl. Mater.* 2011. im Druck.
- Lambrecht, M., Malerba, L. und Almazouzi, A. 2008.** Influence of different chemical elements on irradiation-induced hardening embrittlement of RPV steels. *J. Nucl. Mater.* 2008, 378, S. 282-290.
- Laursen, T.A. und Simo, J.C. 1992.** A study of the mechanics of microindentation using finite elements. *J. Mater. Res.* 1992, Bd. 7, 3, S. 618-626 .
- Lee, E.H., et al. 1999.** Triple ion beam studies of radiation damage in 9Cr-2WVTa ferritic/martensitic steel for a high power spallation neutron source. *J. Nucl. Mater.* 1999, 271 & 272, S. 385-390.
- Li, X. und Bhushan, B. 2002.** A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater. Charact.* 2002, 48, 1, S. 11-36.
- Lindau, R., et al. 2002.** Mechanical and microstructural properties of a hipped RAFM ODS-steel. *J. Nucl. Mater.* 2002, 307-311, S. 769-772.
- Lindau, R., et al. 2005.** Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts. *Fus. Eng. Des.* 2005, 75-79, S. 989-996.
- Lindner, P. 2002.** Scattering experiments: Experimental aspects, initial data reduction and absolute calibration. [Hrsg.] P., Zemb, T. Lindner. *Neutrons, X-ray and light*. s.l. : Elsevier, 2002.
- Little, E.A. und Stow, D.A. 1980.** Effects of chromium additions on irradiation-induced void swelling in alpha-iron. *Metal Science.* 1980, 14, 3, S. 89-94.
- Little, E.A. und Stow, D.A. 1979.** Void-swelling in iron and ferritic steels. *J. Nucl. Mater.* 1979, 87, S. 25-39.
- Loretto, M.H. 1984.** *Electron beam analysis of materials*. London : Chapman and Hall Ltd., 1984.
- Lucon, E. 2003.** *Characterization of the mechanical properties of EUROFER in the unirradiated and irradiated condition*. Mol : s.n., 2003. Scientific Report. SCK-CEN-BLG-945.
- Lucon, E., et al. 2006.** The European effort towards the development of a demo structural material: Irradiation behaviour of the European reference RAFM steel EUROFER. *Fus. Eng. Des.* 2006, 81, S. 917-923.
- Lucon, E., Leenaers, A. und Vandermeulen, W. 2007.** Mechanical response of oxide dispersion strengthened (ODS) EUROFER97 after neutron irradiation at 300 °C. *Fus. Eng. Des.* 2007, 82, S. 2438-2443.

- Luzginova, N.V., et al. 2011.** Irradiation response of ODS Eurofer97 steel. *J. Nucl. Mater.* 2011. Im Druck.
- Malerba, L., Caro, A. und Wallenius, J. 2008.** Multiscale modelling of radiation damage and phase transformations: The challenge of FeCr alloys. *J. Nucl. Mater.* 2008, 382, S. 112-125.
- Maloy, S.A., et al. 2006.** The effects of fast reactor irradiation conditions on the tensile properties of two ferritic/martensitic steels. *J. Nucl. Mater.* 2006, 356, S. 62-69.
- Marquis, E.A. 2008.** Core/shell structures of oxygen-rich nanofeatures in oxide-dispersion strengthened Fe-Cr alloys. *Appl.Phys. Lett.* 2008, 93, S. 181904-1 - 191904-3.
- Martens, A. 1898.** *Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau.* Berlin : Springer, 1898.
- Materna-Morris, E., et al. 2009.** Effect of helium on tensile properties and microstructures in 9%Cr-WVTa-steel after neutron irradiation up to 15 dpa between 250 and 450 °C. *J. Nucl. Mater.* 2009, 386-388, S. 422-425.
- Mathon, M.H., et al. 2003.** A SANS investigation of the irradiation-enhanced α - α' phases separation in 7-12 Cr martensitic steels. *J. Nucl. Mater.* 2003, 312, S. 236-248.
- Mathon, M.-H., et al. 2001.** Microstructural evolution of reduced activation and conventional martensitic steels after thermal aging and neutron irradiation. [Hrsg.] S.T., Grossbeck, M.L., Allen, T.R., Kumar, A.S. Rosinski. *Effects of radiation on materials, 20th International Symposium.* s.l. : ASTM, 2001, S. 674-693.
- Mathon, M.-H., et al. 2011.** Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS steels. [Poster, DIANA I workshop, Aussois, Frankreich, 04.-08. April 2011]. 2011.
- Matijasevic, M. und Almazouzi, A. 2008a.** Effect of Cr on the mechanical properties and microstructure of Fe-Cr model alloys after n-irradiation. *J. Nucl. Mater.* 2008a, 377, S. 147-154.
- Matijasevic, M., Lucon, E. und Almazouzi, A. 2008b.** Behaviour of ferritic/martensitic steels after n-irradiation at 200 and 300 °C. *J.Nucl. Mater.* 2008b, 377, S. 101-108.
- Mazey, D.J. 1990.** Fundamental aspects of high-energy ion-beam simulation techniques and their relevance to fusion materials studies. *J. Nucl. Mater.* 1990, 174, S. 196-209.
- Maziasz, P.J. 1989.** Formation and stability of radiation-induced phases in neutron-irradiated austenitic and ferritic steels. *J. Nucl. Mater.* 1989, 169, S. 95-115.
- Meslin, E., et al. 2010.** Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses. *J. Nucl. Mater.* 2010, 406, S. 73-83.

- Morley, A., et al. 2009.** Determining the composition of small features in atom probe: bcc Cu-rich precipitates in an Fe-rich matrix. *Ultramicroscopy*. 2009, 109, S. 535-540.
- Nix, W.D. und Gao, H. 1998.** Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids*. 1998, 46, 3, S. 411-425.
- Novy, S., Pareige, P. und Pareige, C. 2009.** Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe-20at%Cr alloy. *J. Nucl. Mater.* 2009, 384, S. 96-102.
- Ogiwara, H., et al. 2007.** Helium effects on mechanical properties and microstructure of high fluence ion-irradiated RAFM steel. *J. Nucl. Mater.* 2007, 367-370, S. 428-433.
- Ogiwara, H., et al. 2006.** Irradiation-induced hardening mechanism of ion irradiated JLF-1 to high fluences. *Fus. Eng. Des.* 2006, 81, S. 1091-1097.
- Okuda, T. und Fujiwara, M. 1995.** Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steels. *J. Mater. Sci. Lett.* 1995, 14, S. 1600-1603.
- Oliver, W. C. und Pharr, G. M. 2004.** Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinement to methodology. *J. Mater. Res.* 2004, 19, S. 3-20.
- Oliver, W. C. und Pharr, G. M. 1992.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992, 7-6, S. 1564-1583.
- Ono, K., Arakawa, K. und Hojou, K. 2002.** Formation and migration of helium bubbles in Fe and Fe-9Cr ferritic alloy. *J. Nucl. Mater.* 2002, 307-311, S. 1507-1512.
- Pepperhoff, W. und Acet, M. 2001.** *Constitution and Magnetism of iron and its alloys*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2001.
- Porod, G. 1982.** General theory. [Hrsg.] O., Kratky, O. Glatter. *Small Angle X-ray Scattering*. London : Academic Press, 1982, 2, S. 17-51.
- Porollo, S.I., et al. 1998.** The microstructure and tensile properties of Fe-Cr alloys after neutron irradiation at 400 °C to 5.5-7.1 dpa. *J. Nucl. Mater.* 1998, 256, S. 247-253.
- Pouchon, M.A., et al. 2006.** Oxide dispersion strengthened steel irradiation with helium ions. *J. Nucl. Mater.* 2006, 352, S. 57-61.
- Qu, S. und Huang, Y. 2004.** Indenter tip radius effect on the Nix-Gao relation in micro- and nanoindentation hardness experiments. *J. Mater. Res.* 2004, 19, 11, S. 3423-3433.
- Recknagel, C. 2008.** *Registrierende Nanohärtemessung und begleitende Atomkraftmikroskopie an unbestrahlten und ionenbestrahlten Stählen*. Dresden : s.n., 2008. Diplomarbeit.
- Rensman, J. 2005.** *NRG irradiation testing: Report on 300 °C and 60 °C irradiated RAFM Steels - 2.5 and 10 dpa neutron irradiated Eurofer97 Plate, HIPed Powder,*

HIP diffusion welds, TIG welds, EB welds, F82H and NRG 9Cr lab heats. NRG. Petten : s.n., 2005. NRG Final Report P68497C.

Rieth, M., et al. 2003. *Eurofer97 - Tensile, charpy, creep and structural tests.* Karlsruhe : FZK, 2003. Wissenschaftliche Berichte. FZKA 6911.

Sakasegawa, H., et al. 2008. Precipitation behaviour of oxide particles in mechanically alloyed powder of oxide-dispersion-strengthened steel. *J. Alloy Compd.* 2008, 452, S. 2-6.

Scattergood, R.O. und Bacon, D.J. 1982. The strengthening effect of voids. *Acta Metall.* 1982, 30, S. 1665-1677.

Schatt, W. und Worch, H., [Hrsg.]. 1996. *Werkstoffwissenschaft.* 8., neu bearbeitete Auflage. Stuttgart : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1996.

Schäublin, R. und Chiu, Y.L. 2007. Effect of helium on irradiation-induced hardening of iron: A simulation point of view. *J. Nucl. Mater.* 2007, 362, S. 152-160.

Schäublin, R., et al. 2006. Microstructural development under irradiation in European ODS ferritic/martensitic steels. *J. Nucl. Mater.* 2006, 351, S. 247-260.

Schilling, W. und Ullmaier, H. 1994. Physics of radiation damage in metals. *Materials Science and Technology - A comprehensive treatment.* Weinheim : VCH, 1994, Bde. 10B, Nuclear Materials Part II, 9.

Seeger, A. 1958. On the theory of radiation damage and radiation hardening. *Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy.* [Proceedings, 2nd United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958]. New York : UN, 1958. Bd. 6, S. 250.

Seeger, A. und Rühle, M. 1963. Zur Theorie der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen und Neutronen durch Versetzungsringe. *Annalen der Physik.* 1963, Flg.7, Bd.11, S. 216-229.

Smith, D.L., Mattas, R.F. und Billone, M.C. 1994. Fusion reactor materials. [Hrsg.] R.W., Haasen, P., Kramer, E.J. Cahn. *Materials science and technology - A comprehensive treatment, Nuclear materials part II.* Weinheim : VCH, 1994, Bd. 10B, 10, S. 243-336.

Soneda, N. und Diaz de la Rubia, T. 1998. Defect production, annealing kinetics and damage evolution in α -Fe: An atomic-scale computer simulation. *Phil. Mag. A.* 1998, 78, S. 995-1019.

Staron, P. 1997. *Frühstadien der Entmischung in einer Ni-13at%Al-Legierung - polarisierte Neutronen-Kleinwinkelstreuung und clusterdynamische Modellierung.* Physik, Universität Hamburg. 1997. Dissertation. GKSS 97/E/53.

Stoller, R.E. und Zinkle, S.J. 2000. On the relationship between uniaxial yield strength and resolved shear stress in polycrystalline materials. *J. Nucl. Mater.* 2000, 283-287, S. 349-352.

- Suganuma, K. und Kayano, H. 1983.** Irradiation hardening of Fe-Cr alloys. *J. Nucl. Mater.* 1983, 118, S. 234-241.
- Suganuma, K., Kayano, H. und Yajima, S. 1982.** Mechanical properties changes of Fe-Cr alloys by fast neutron irradiation. *J. Nucl. Mater.* 1982, 105, S. 23-35.
- Sun, Y., Bell, T. und Zheng, S. 1995.** Finite element analysis of the critical ratio of coating thickness to indentation depth for coating property measurements by nanoindentation. *Thin Solid Films.* 1995, Bd. 258, S. 198-204.
- Swadener, J.G., et al. 2002a.** A mechanistic description of combined hardening and size effects. *Scripta Mater.* 2002a, 47, S. 343-348.
- Swadener, J.G., George, E.P. und Pharr, G.M. 2002b.** The correlation of indentation size effect experiments with pyramidal and spherical indenters. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002b, 695, S. 451-456.
- Swadener, J.G., George, E.P. und Pharr, G.M. 2002c.** The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes. *J. Mech. Phys. Solids.* 2002c, 50, S. 681-694.
- Swartzendruber, L.J. 1993.** Properties of iron. [Hrsg.] H. Okamoto. *Phase diagrams of binary iron alloys, Monograph series on alloy phase diagrams 9.* s.l. : ASM International, 1993, S. 1-6.
- Tabor, D. 1951.** The hardness and strength of metals. *J. Inst. Met.* 1951, Bd. 1, 79, S. 1-18.
- Tavassoli, A.A.F. 1998.** Material design data for fusion reactors. *J. Nucl. Mater.* 1998, 258-263, S. 85-96.
- Tavassoli, F. 2002.** *DEMO Interim Structural Design Criteria.* Saclay : s.n., 2002. Interim TTMS 5.2 & 5.5 reports CEA/ DEN/SAC/DMN D0 – 155 – 21/06/02, Revision 0.
- Terentyev, D., et al. 2008.** Simulation of the interaction between an edge dislocation and a <100> interstitial dislocation loops in alpha-iron. *Acta Mater.* 2008, 56, S. 5034-5046.
- Terentyev, D., Osetsky, Yu.N. und Bacon, D.J. 2010.** Competing processes in reactions between an edge dislocation and dislocation loops in a body-centred cubic metal. *Scripta Mater.* 2010, 62, S. 697-700.
- Trinka, H. und Singh, B.N. 2003.** Helium accumulation in metals during irradiation – where do we stand? *J. Nucl. Mater.* 2003, 323, S. 229-242.
- Ukai, S., et al. 1993.** Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials. *J. Nucl. Mater.* 1993, 204, S. 65-73.
- Ulbricht, A. 2006.** *Untersuchungen an neutronenbestrahlten Reaktordruckbehälterstählen mit Neutronen-Kleinwinkelstreuung.* Freiberg : s.n., 2006. Dissertation.

- Ulbricht, A., et al. 2010.** SANS investigation of a neutron-irradiated Fe-9at%Cr alloy. *J. Nucl. Mater.* 2010, 407, S. 29-33.
- Verheyen, K., Jardin, M. und Almazouzi, A. 2006.** Coincidence Doppler broadening spectroscopy in Fe, Fe-C, and Fe-Cu after neutron irradiation. *J. Nucl. Mater.* 2006, 351, S. 209-215.
- Verhiest, K., et al. 2009.** Development of oxide dispersion strengthened steels for high temperature nuclear reactor applications. *J. Nucl. Mater.* 2009, 385, S. 308-311.
- Was, G.S. 2007.** *Fundamentals of radiation materials science - Metals and alloys.* Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2007.
- Was, G.S., et al. 2002.** Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle. *J. Nucl. Mater.* 2002, 300, S. 198-216.
- Xiong, W., et al. 2010.** Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe-Cr system. *Crit. Rev. Solid State.* 2010, 35, S. 125-152.
- Xu, S., Yao, Z. und Jenkins, M.L. 2009.** TEM characterization of heavy-ion irradiation damage in FeCr alloys. *J. Nucl. Mater.* 2009, 386-388, S. 161-164.
- Yao, Z., et al. 2008.** Heavy-ion irradiations of Fe and Fe-Cr model alloys Part 1: Damage evolution in thin foils at lower doses. *Phil. Mag.* 2008, 88, 21, S. 2851-2880.
- Yao, Z., et al. 2010.** The temperature dependence of heavy-ion damage in iron: A microstructural transition at elevated temperatures. *Phil. Mag.* 2010, 90, 35-36, S. 4623-4631.
- Yoshida, N., et al. 1988.** Characteristics of point defects and their clustering in pure ferritic steels. *J. Nucl. Mater.* 1988, 155-157, S. 1232-1236.
- Yu, G., et al. 2004.** Helium effects on EUROFER97 martensitic steel irradiated by dual-beam from 1 to 50 dpa at 250 and 300 °C with 10 He appm/dpa. *J. Nucl. Mater.* 2004, 329-333, S. 1003-1007.
- Ziegler, J.F. 1977-1985.** *The stopping and range of ions in matter.* s.l. : Pergamon Press, 1977-1985. Bde. 2-6.
- Zinkle, S.J. 2008a.** Microstructures and mechanical properties of irradiated metals and alloys. [Hrsg.] V., Gorse, D., Mazière, D., Pontikis, V. Ghetta. *Materials issues for Generation IV systems - Status, open questions and challenges, NATO science for peace and security series - B: Physics and biophysics.* Dordrecht : Springer, 2008a, S. 227-244.
- Zinkle, S.J. 2008b.** Synergies between fusion and innovative fission systems for structural materials R&D. *Structural materials for innovative nuclear systems (SMINS).* [Workshop Proceedings, Structural Materials for innovative nuclear systems (SMINS), Karlsruhe, 04.-06. Juni 2007]. s.l. : OECD, 2008b.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Weiß, Herrn Dr. Altstadt und Herrn Dr. Bergner für die Gelegenheit zur Durchführung dieser Arbeit und das damit in mich gesetzte Vertrauen. Herrn Prof. Weiß und Herrn Prof. Eckert danke ich für die Übernahme des Gutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Bergner für die gute und engagierte Betreuung und wichtige Hinweise zur Konzeption dieser Arbeit.

Besonders möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Ulbricht und Frau Dr. Hernández Mayoral für die Unterstützung bei den Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten und der Transmissionselektronenmikroskopie sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionen bedanken. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Kögler, Herrn Dr. Akhmadaliev und Herrn Reichel für die Unterstützung bei den Ionenbestrahlungen und Frau Rossner für die tatkräftige Hilfe bei der Probenpräparation.

Meinen Kollegen möchte ich für das ausgezeichnete Arbeitsklima danken. Mein besonderer Dank gilt hier Frau Dr. Talati für den unersetzlichen seelischen und moralischen Beistand und wertvolle Diskussionen. Mein Dank geht auch an die aktuelle und ehemalige Abteilungsjugend, Mina, Polina, Isabell, Arne, Marlen, Wolfgang, Kanwer, Conrad, Jan, Ahmed, Miao, Carmen, Stefanie und Peter, für ihre Unterstützung, anregende Diskussionen und Ablenkungen aller Art. An dieser Stelle möchte ich auch von Herzen meinen Eltern für den immerwährenden und unersetzbaren Rückhalt danken, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Vielen herzlichen Dank!

Cornelia Heintze

Publikationsliste

Publikationen in referierten und anderen Zeitschriften

Heintze, C., Hernández-Mayoral, M., Ulbricht, A., Bergner, F., Shariq, A., Weissgärber, T. und Frielinghaus, H.. Nanoscale characterization of ODS Fe-9%Cr model alloys compacted by spark plasma sintering. J. Nucl. Mater. 2011, 428, S. 139-146.

Heintze, C., Bergner, F. und Hernández-Mayoral, M.. Ion-irradiation induced damage in FeCr alloys characterized by nanoindentation. J. Nucl. Mater. 2011, 417, S. 980-983.

Heintze, C., Bergner, F., Ulbricht, A., Hernandez-Mayoral, M., Keiderling, U., Lindau, R. und Weißgärber, T.. Microstructure of oxide dispersion strengthened Eurofer and iron-chromium alloys investigated by means of small-angle neutron scattering and transmission electron microscopy. J. Nucl. Mater. 2011, 416, S. 35-39.

Heintze, C., Bergner, F., Ulbricht, A. und Eckerlebe, H.. The microstructure of neutron-irradiated Fe-Cr alloys: A small-angle neutron scattering study. J. Nucl. Mater. 2011, 409, S. 106-111.

Heintze, C. Nanoindentation and transmission electron microscopy of ion-irradiated iron-chromium alloys. atw - International Journal for Nuclear Power 2010, 7, S. 479-481.

Heintze, C., Ulbricht, A., Bergner, F. und Eckerlebe, H.. SANS investigation of neutron-irradiated Fe-Cr alloys, Journal of Physics: Conference Series 2010, 247, 012035.

Franke, P., **Heintze, C.**, Bergner, F. und Weissgärber, T.. Mechanical properties of spark plasma sintered Fe-Cr compacts strengthened by nanodispersed yttria particles. MP Materials Testing 2010, 52, S. 133-138.

Ulbricht, A., **Heintze, C.**, Bergner, F. und Eckerlebe, H.. SANS investigation of a neutron-irradiated Fe-9at%Cr alloy. J. Nucl. Mater. 2010, 407, S. 29-33.

Heintze, C., Recknagel, C., Bergner, F., Hernández-Mayoral, M. und Kolitsch, A.. Ion-irradiation-induced damage of steels characterized by means of nanoindentation. Nucl. Instrum. Meth. B 2009, 267, S. 1505-1508.

Bergner, F., Ulbricht, A. und **Heintze, C.** Estimation of the solubility limit of Cr in Fe at 300°C from small angle neutron scattering in neutron-irradiated Fe-Cr alloys. Scripta Mater. 2009, 61, S. 1060-1063.

Beiträge zu Proceedings

Heintze, C., Altstadt, E., Bergner, F., Hernández Mayoral, M., Xie, M. und Birkenheuer, U.. Hardening and microstructure of neutron- and ion-irradiated Fe-Cr alloys. Proceedings, OECD Nuclear Energy Agency International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS-2), 31.08.-03.09.2010, Daejeon, Republic of Korea, S. 265-272.

Heintze, C., Bergner, F., Kogler, R. und Lindau, R.. The influence of helium and ODS on the irradiation-induced hardening of Eurofer97 at 300°C. Proceedings, CIMTEC 2010, 5th Forum on New Materials, 13.-18.06.2010, Montecatini Terme, Italia, 5th Forum on Materials Part B: Trans Tech Publications Ltd, S. 124-129.

Vorträge

Heintze, C.. Nanoindentation of ion-irradiated FeCr alloys. eingeladener Vortrag, Ion Irradiation Workshop, 26.-28.09.2011, Oxford, United Kingdom.

Heintze, C.. Nanoindentation of Fe-Cr alloys ion-irradiated up to 50 dpa. Vortrag, 18th Workshop on Multiscale Modelling and Basic Experiments of Iron-Chromium Alloys for Nuclear Applications, 04.-05.05.2011, Dresden, Deutschland.

Heintze, C., Hernández-Mayoral, M., Ulbricht, A., Bergner, F., Shariq, A., Weissgärber, T. und Frielinghaus, H.. Nanoscale characterization of ODS Fe-9%Cr model alloys compacted by spark plasma sintering. Vortrag, DIANA I: 1st International workshop on dispersion strengthened steels for advanced nuclear applications, 04.-08.04.2011, Aussois, France.

Heintze, C., Altstadt, E., Bergner, F., Hernández Mayoral, M., Xie, M. und Birkenheuer, U.. Hardening and microstructure of neutron- and ion-irradiated Fe-Cr alloys. Vortrag, OECD Nuclear Energy Agency International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS-2), 31.08.-03.09.2010, Daejeon, Republic of Korea.

Heintze, C.. Nanoindentation and transmission electron microscopy of ion-irradiated iron-chromium alloys. Vortrag, Jahrestagung Kerntechnik 2010, 04.-06.05.2010, Berlin, Deutschland.

Poster

Heintze, C., Bergner, F., Kogler, R. und Lindau, R.. The influence of helium and ODS on the irradiation-induced hardening of Eurofer97 at 300°C. Poster, CIMTEC 2010, 5th Forum on New Materials, 13.-18.06.2010, Montecatini Terme, Italia.

Heintze, C., Bergner, F. und Hernández-Mayoral, M.. Ion-irradiation induced damage in FeCr alloys characterized by nanoindentation. Poster, ICFRM-14, International Conference on Fusion Reactor Materials, 2009, Sapporo, Japan.

Heintze, C., Recknagel, C., Bergner, F., Hernández-Mayoral, M. und Kolitsch, A.. Ion-irradiation-induced damage of steels characterized by means of nanoindentation. Poster, IBMM 08 - 16th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 31.08.-05.09.2008, Dresden, Deutschland.