



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

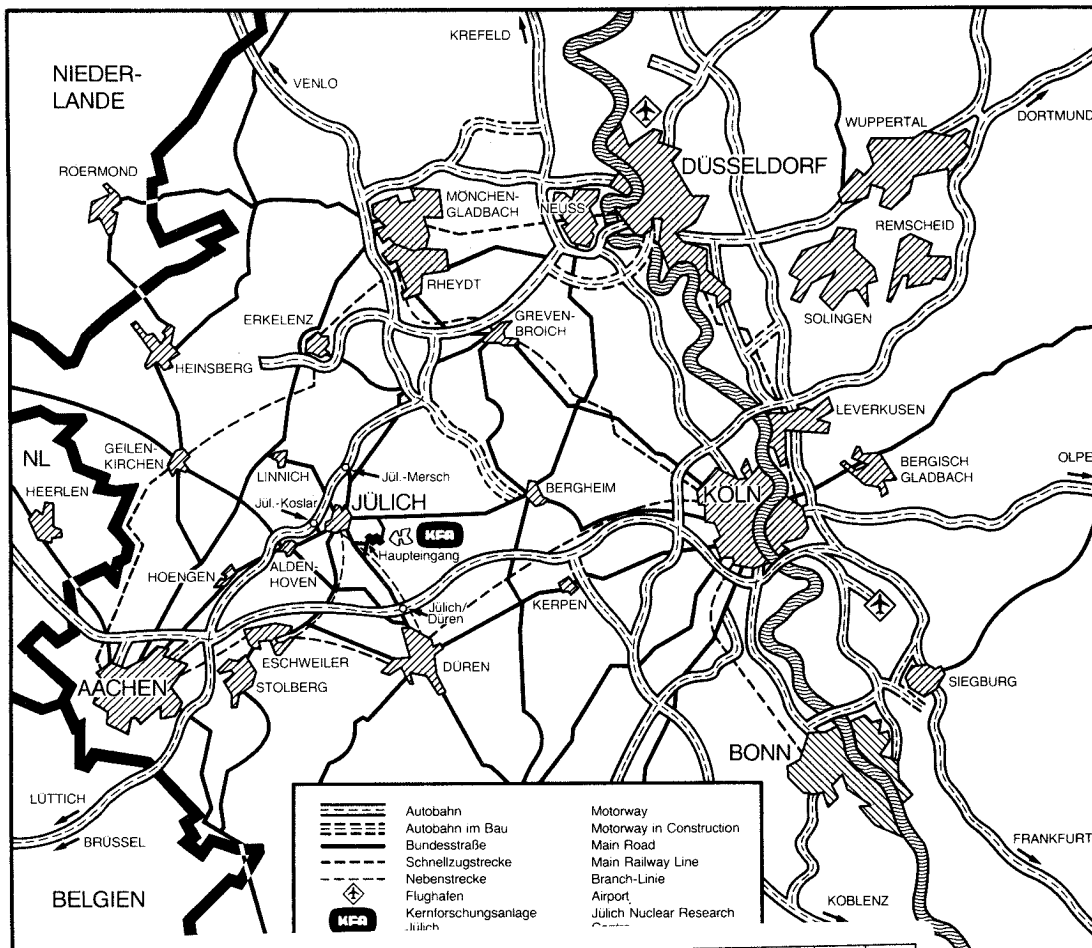
Institut für Festkörperforschung

**Der Einfluß von implantiertem Helium
auf die mechanischen Eigenschaften
des martensitischen Stahls DIN 1.4914
bei hohen Temperaturen**

von

Ulrich Stamm

Jül-2225
August 1988
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2225

Institut für Festkörperforschung Jül-2225

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Der Einfluß von implantiertem Helium
auf die mechanischen Eigenschaften
des martensitischen Stahls DIN 1.4914
bei hohen Temperaturen**

von

Ulrich Stamm

D 82 (Diss. T. H. Aachen)



Abstract

Experiments with low helium concentrations suggest that ferritic-martensitic steels are more resistant against helium embrittlement than austenitic steels.

In this work the effects of fusion-relevant high helium concentrations on the mechanical properties of the fully martensitic steel DIN 1.4914 (the reference material for NET) has been studied. Foil specimens of 90 μm thickness of two different heats were homogeneously implanted with helium by a cyclotron under various conditions. Tensile tests were performed at temperatures from 273 K to 973 K and creep tests at 873 K and 973 K with specimens preimplanted at test temperatures. "In-beam" tests (creep to rupture under simultaneous implantation) were carried out at 873 K and 973 K with helium concentrations up to 3000 and 2700 appm, respectively. The ruptured specimens were investigated for fracture mode (SEM) and helium bubble microstructure (TEM). The main results are:

Small variations in chemical composition lead to large differences in strength and ductility. The mechanical data obtained with nonimplanted foil specimens are in good agreement with literature data on bulk specimens. The rupture mode is always transcrystalline and ductile.

Helium concentrations of 100 appm have no influence on the mechanical data in all experiments. Creep tests after implantation with 300 to 1000 appm show increasing rupture times and decreasing rupture strains, compared with unimplanted controls. "In-beam" tests show small differences in rupture time but no loss in ductility compared with the controls. The fracture mode remains transcrystalline. Only at the highest concentration of 2700 appm at 973 K a transition to intercrystalline fracture occurs.

TEM observations shows faceted helium bubbles with $\{100\}$ facets. The bubble radii increase with the square root of the helium content, whereas their density remains constant. Bubble radii and densities do not differ strongly from the values of austenitic steels and give no hints for differences in bubble nucleation and growth in those steels. For this reason the theoretical models developed for austenitic steels cannot explain the high resistivity of the martensitic steel against helium embrittlement.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Experimentelles</u>	4
2.1 Probenmaterial	4
2.2 Probenherstellung	7
2.3 Zug- und Kriechversuche in konventionellen Apparaturen	8
2.4 Heliumimplantationen	10
2.4.1 Implantationen bei Raumtemperatur	12
2.4.2 Implantationen bei hohen Temperaturen ohne und mit angelegter Spannung	12
2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	16
2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	16
2.6.1 Allgemeines	16
2.6.2 Präparation der TEM-Proben	17
2.6.3 Bestimmung der Heliumblasen-Mikrostruktur	18
2.6.4 Bestimmung von Vorzugsrichtungen und -flächen	20
<u>3. Ergebnisse</u>	21
3.1 Zugversuche	21
3.2 Kriechversuche in der konventionellen Apparatur	26
3.2.1 Versuche mit nicht implantierten Referenzproben	26
3.2.2 Versuche mit vorimplantierten Proben	32
3.3 Kriechversuche während Heliumimplantation ("in-beam")	32
3.4 Bruchflächenuntersuchungen im Rasterelektronen- mikroskop	36
3.5 Mikrostrukturuntersuchungen im Transmissions- elektronenmikroskop	39
3.5.1 Mikrostruktur martensitischer Stähle	39
3.5.2 Orientierung von Heliumblasen	40

3.5.3 Blasengrößen und Blasendichten	40
<u>4. Diskussion</u>	50
4.1 Einfluß des Heliums auf die mechanischen Kenngößen	50
4.2 Vergleich mit austenitischen Edelstählen	53
<u>5. Zusammenfassung</u>	61
<u>6. Literatur</u>	63

1. Einleitung

Die Strukturmaterialien und insbesondere die erste Wand eines zukünftigen Fusionsreaktors werden hohen Belastungen durch die bei der Fusion von Deuterium und Tritium entstehenden 14 MeV Neutronen ausgesetzt sein. Im Material finden durch die Bestrahlung dabei zwei elementare Prozesse statt: a) die Verlagerung von Atomen führt zur Bildung von Leerstellen und Zwischengitteratomen (Frenkeldefekte) und b) durch Kernumwandlungen entstehen neue Elemente /1/. Die daraus entstehenden mikroskopischen Veränderungen wie Clusterung von Fehlstellen (z.B. Leerstellen in Poren, ZGA in Versetzungsringen, Gasatome in Gasblasen) und durch die Fehlstellen induzierte oder erhöhte Diffusion führen oft zu deutlichen makroskopischen Eigenschaftsänderungen, wie z.B. bestrahlungsinduziertes Kriechen, Schwellen, Härtung und Versprödung. Diese Effekte sind zum Teil sehr drastisch und deshalb von großer technologischer Bedeutung /2/.

Besonders das über (n,α) -Prozesse erzeugte und in Metallen fast unlösliche Helium kann sich bei hoher Temperatur in Form gasgefüllter Hohlräume (Bläschen) an Inhomogenitäten des Materials wie Versetzungen, Korngrenzen oder Ausscheidungen sammeln und so zum Verlust der Duktilität und vorzeitigen Bruch führen /3/. Zum besseren Verständnis dieser Hochtemperaturversprödung und zur Entwicklung dagegen unempfindlicher Materialien sind ausführlichere Grundlagendaten über Helium in Metallen nötig.

Das Studium dieser Effekte wird einerseits durch das Fehlen einer 14 MeV-Neutronenquelle erschwert. Andererseits können bei Neutronenbestrahlung, z.B. in einem Materialtestreaktor, verschiedene Effekte gleichzeitig auftreten und sich gegenseitig beeinflussen. Zur alleinigen Untersuchung der Heliumeffekte bieten sich daher Simulationsexperimente an, bei denen das durch (n,α) -Reaktionen erzeugte Helium durch das mit einem Zyklotron implantierte Helium ersetzt wird /4/. Dieses Verfahren hat mehrere Vorteile: man kann in kurzer Zeit große Mengen Helium (bis zu 10000 appm) implantieren, die über den im Fusionsreaktor erwarteten Konzentrationen (max. 4000 appm) liegen. Die in den

Proben induzierte Radioaktivität ist dabei relativ gering. Die Probendicken liegen in der Größenordnung von 100 μm und somit über den für mechanische Untersuchungen nötigen Mindestdicken. Verschiedene Versuchsführungen sind möglich: in-situ-Messungen (mechanische Tests während der Implantation) oder mechanische Versuche nach vorheriger Implantation sowie Versuche, bei denen Temperatur, Spannung oder Teilchenfluß gepulst werden. Ein weiterer Vorteil der Implantationsmethode ist die Tatsache, daß auch Heliumeffekte in solchen Materialien untersucht werden können, bei denen in Spaltreaktoren wegen des kleinen Wirkungsquerschnitts für (n,α) -Reaktionen kaum Helium erzeugt wird, z.B. auch in martensitischen Stählen.

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, daß austenitische Edelstähle (mit kubisch flächenzentrierter Struktur) schon bei geringen Heliumkonzentrationen verspröden können /5/. Dabei führen Heliumblasen zu einer "Perforation" der Korngrenzen und bewirken eine Verkürzung der Lebensdauer bei gleichzeitigem Verlust der Duktilität. Einige Untersuchungen haben gezeigt, daß ferritisch-martensitische Edelstähle (mit kubisch raumzentrierter Struktur) wesentlich resistenter gegen Strahlenschäden wie Schwellen /6,7/ und Heliumhochtemperaturversprödung sind /8,9/. Untersuchungen zur Heliumversprödung wurden jedoch bisher nur als Nachuntersuchung von reaktorbestrahlten Proben mit relativ geringen Heliumgehalten ($c_{\text{He}} \leq 100 \text{ appm}$) durchgeführt. Wegen dieser erhöhten Resistenz gegen Strahlenschäden wurde der martensitische Edelstahl DIN 1.4914 als mögliches Material für die erste Wand bei NET (Next European Torus) ausgewählt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob bei diesem Stahl Hochtemperaturversprödung durch implantiertes Helium auftritt. Dazu sollen mit hohen Heliumkonzentrationen implantierte Folienproben mechanischen Tests (Zug- und Kriechversuchen) im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 1000 K unterzogen werden. Die Nachuntersuchung der Proben im Transmissionselektronenmikroskop soll Hinweise auf Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur und den mechanischen Daten liefern. In Kapitel 2 werden Probenmaterial, benutzte Apparaturen und experimentelle Details vorgestellt, in Kapitel 3 werden die Ergebnisse beschrieben. In

Kapitel 4 werden die Ergebnisse diskutiert, und mit den Resultaten anderer Autoren verglichen. Weiter werden die bestehenden Modelle zur Heliumversprödung kurz vorgestellt und es wird versucht, Erklärungsmöglichkeiten für die Resistenz des Martensits gegen diesen Effekt zu geben.

2. Experimentelles

2.1 Probenmaterial

Bei dem vollständig martensitischen Edelstahl DIN 1.4914 handelt es sich um einen Nb-stabilisierten 12%Cr-Stahl mit abgesenktem Stickstoffgehalt. Dieser Stahl ist das europäische Referenzmaterial in der Klasse der ferritisch-martensitischen Stähle bei der Strukturmaterialforschung für NET. Die Martensitstruktur sowie die bei der Einsatztemperatur gewünschten mechanischen Eigenschaften wie Härte, Duktilität, Zug- und Kriechfestigkeit erhält der Stahl durch eine Wärmebehandlung. Diese sogenannte Vergütung besteht aus zwei Teilen. Im ersten Schritt, dem Härten, wird das Material bei hoher Temperatur austenitisiert, lösungsgeglüht und anschließend rasch auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die kubisch flächenzentrierte (fcc) γ -Phase wandelt sich dabei vollständig in die kubisch raumzentrierte (bcc) α -Phase um, wobei der Vorgang durch koordinierte Atombewegungen, d.h. ohne Diffusion, abläuft und nur vom Temperaturgradienten getrieben wird. Das fcc-Gitter "klappt um" in ein bcc-Gitter, was mit einer geringen Volumenzunahme verbunden ist. Der Kohlenstoff ist im neuen Gitter zwangs-gelöst und erzeugt hohe innere Spannungen, die für die große Martensithärte verantwortlich sind. Die Elementarzelle ist nicht exakt kubisch raumzentriert, sondern geringfügig tetragonal verzerrt. Im zweiten Schritt, dem Anlassen, wird der Stahl für eine gewisse Zeit bei einer Temperatur unterhalb der γ - α Umwandlungstemperatur (hier etwa 1050 K) getempert. Damit erzielt man die Bildung von Ausscheidungen (z.B. Zementit und Sonderkarbide mit den Legierungselementen) sowie eine Ausheilung von Defekten. Härte und Sprödigkeit werden reduziert und die α -Phase wird stabilisiert /10/.

Enthält der Stahl weniger als 0.2 % Kohlenstoff, wie es beim hier untersuchten DIN 1.4914 der Fall ist, so bildet sich der Martensit in Form länglicher Latten (auch Lanzettenmartensit, engl.: "lath" genannt), welche zu Schichten längs den ehemaligen (111)-Austenitebenen gebündelt und schichtweise zu Blöcken ("lath"-Paketen) in verschiedenen Richtungen innerhalb eines

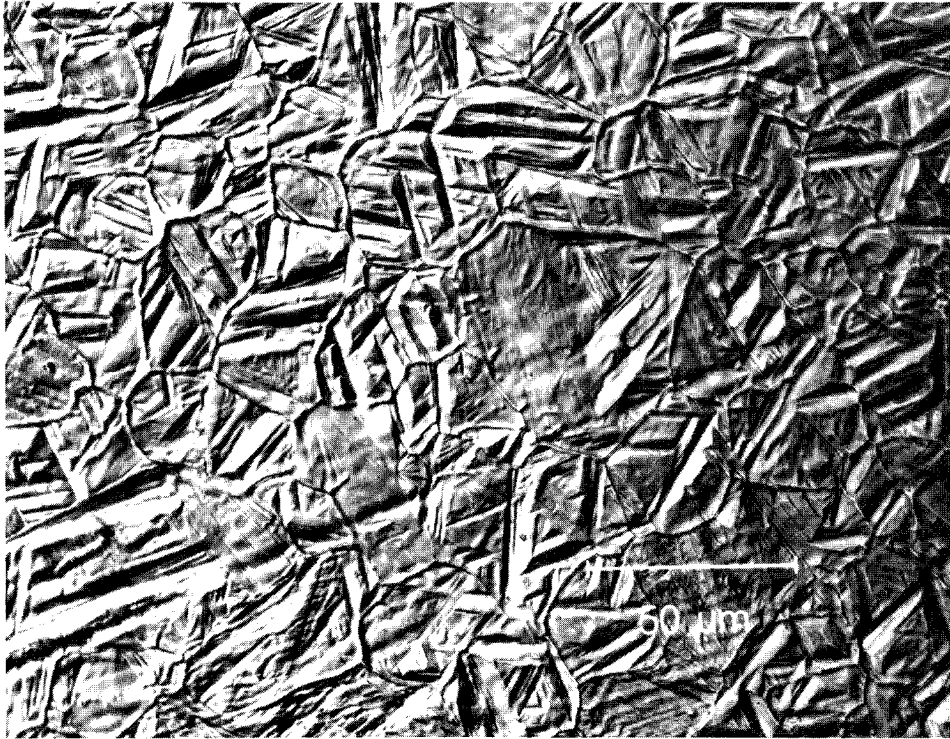


Abb. 1: Gefügebild des martensitischen Stahls DIN 1.4914 nach der Endwärmebehandlung

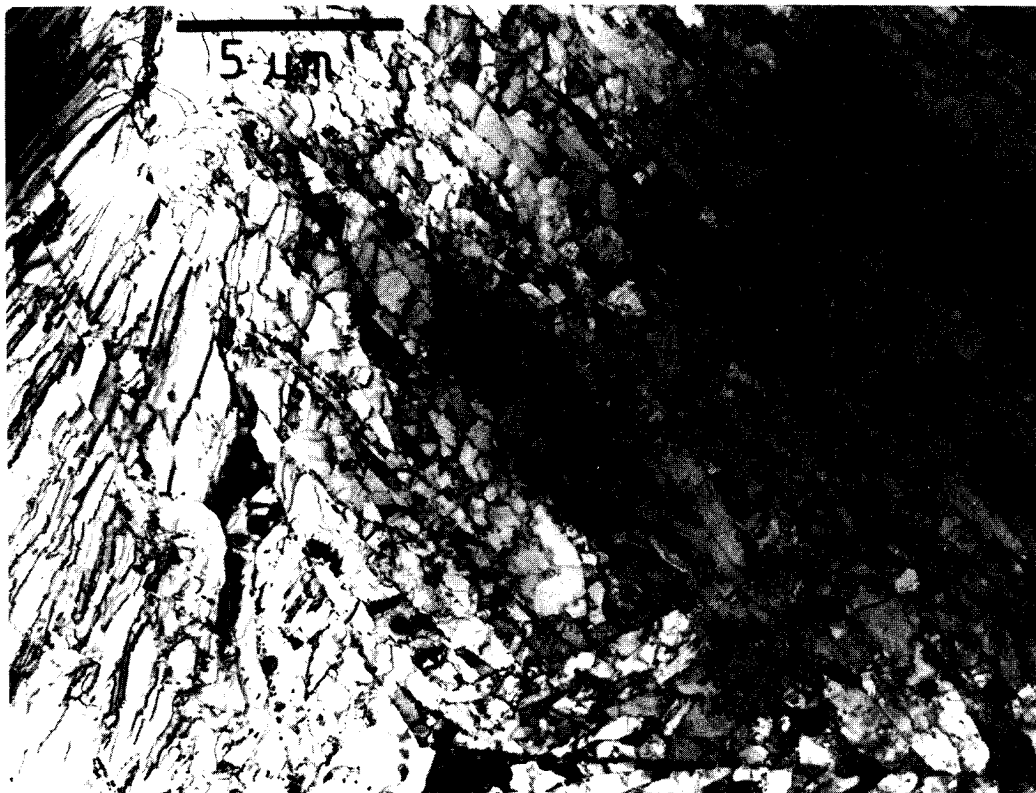


Abb. 2: Mikrostruktur des Stahls DIN 1.4914. Transmissionelektronenmikroskop-Aufnahme bei kleiner Vergrößerung, "PAG"- und "lath"-Grenzen sind sichtbar

alten Austenit-Korns (engl.: "PAG" = Prior Austenite Grain) angeordnet sind /11/. Die Abb. 1 zeigt die entstandene Struktur und läßt im hier benutzten Interferenzkontrast gut die reliefartige Oberfläche erkennen, die durch die Volumenzunahme entstanden ist. In der Abb. 2, einer mit dem Transmissionselektronenmikroskop bei kleiner Vergrößerung erhaltenen Aufnahme, sind "PAG"-Grenzen und "lath"-Untergrenzen sichtbar. Das Material zur Probenherstellung für die vorliegende Arbeit stammte aus zwei Großschmelzen (Hersteller: Arbed Saarstahl), welche im folgenden mit Vorcharge und NET-Charge bezeichnet werden. Das Material wurde zunächst vom Kernforschungszentrum Karlsruhe charakterisiert und optimiert /12,13,14/, bevor es an die beteiligten europäischen Labors verteilt wurde. Die NET-Charge wurde gegenüber der Vorcharge weiter verbessert und stellt ein Referenzmaterial für die Fusionsmaterialforschung in Europa dar. Die chemische Zusammensetzung beider Chargen ist leicht unterschiedlich und in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der untersuchten Chargen des martensitischen Stahles DIN 1.4914 in Gewichtsprozent. Rest Fe. Hinweis: Die gemessenen Nb-Konzentrationen sind kleiner als die Sollwerte des Lieferanten.

Charge	C	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Si	Mn	S	P	N	Al	Cu	Co
51482 (Vorcharge)	0.163	10.6	0.82	0.52	0.26	0.012	0.32	0.53	0.005	<0.02	0.012	0.06	0.030	<0.01
53645 (NET-Charge)	0.132	10.7	0.85	0.75	0.22	0.090	0.40	0.79	0.004	<0.02	0.034	0.06	0.015	<0.01

2.2 Probenherstellung

Das massive Ausgangsmaterial von 3.35 mm Dicke wurde durch Kaltverformung auf eine Enddicke von ca. 90 μm gebracht. Dieser Wert ist durch die Eindringtiefe des Heliums bei der Implantation bedingt. Bei jedem Walzschrift betrug die Kaltverformung maximal 40% (bei den letzten drei Schritten max. 20%) und anschließend erfolgte jeweils eine Zwischenglühung im Vakuum ($p < 10^{-3}$ Pa) bei 973 K/2h. Aus den so erhaltenen Folien wurden die Proben für die Zug- und Kriechversuche mittels Funkenerosion ausgeschnitten. Die Geometrie der Proben geht aus Abb. 3 hervor. Steglänge und -breite betragen 8 bzw. 2 mm. Nach der Reinigung im Ultraschallbad wurden die Proben folgender genormten Endwärmebehandlung unterzogen: 1348 K/0.5h + Abschreckung (> 5 K/s bis 873 K, dann langsamer) und 973 K/2h + langsames Abkühlen. Diese Wärmebehandlung soll eine vollständige Umwandlung in Martensit und Freiheit von δ -Ferrit sicherstellen. Die alte Austenit-Korngröße betrug 25 μm für die Vor- und 20 μm für die NET-Charge.

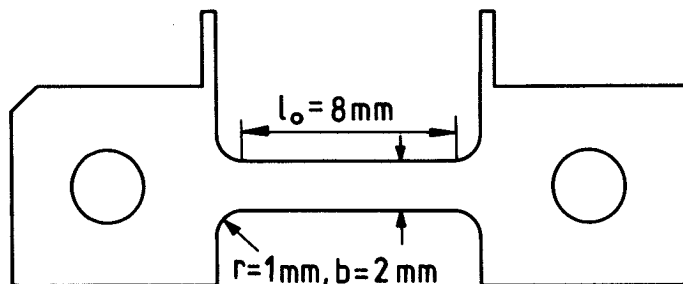


Abb. 3: Probengeometrie und -abmessungen

2.3 Zug- und Kriechversuche in konventionellen Apparaturen

An nicht implantierten Proben beider Chargen wurden Zug- und Kriechversuche in konventionellen Apparaturen durchgeführt, welche Vergleichsdaten für die Tests mit implantierten Proben liefern sollten und einen Vergleich ermöglichen sollten mit Ergebnissen, die von anderen Autoren an massiven Proben gewonnen wurden. Auch Versuche mit vorimplantierten Proben wurden in diesen Apparaturen durchgeführt.

Bei den Zugversuchen handelt es sich um dynamische Kurzzeitversuche, bei denen die Proben durch eine aufgebrachte Last mit konstanter Dehngsrate bis zum Bruch gedehnt werden. Die Last, bezogen auf den Anfangsquerschnitt, als Funktion der Dehnung liefert das Spannungs-Dehnungs-Diagramm, aus dem sich die Kenngrößen Fließspannung, Zugfestigkeit und Bruchdehnung ablesen lassen.

Bei den statischen Kriechversuchen (Zeitstandversuche) wird eine Spannung unterhalb der Fließspannung angelegt und die (durch thermische Versetzungsbewegungen induzierte) Verformung der Probe gemessen. Die Dehngsrate ist hier wesentlich geringer als bei den Zugversuchen. Die kontinuierliche Registrierung der Probenverlängerung bis zum Bruch als Funktion der Zeit liefert die Kriechkurve, aus der sich die minimale Kriechrate sowie Bruchzeit und Bruchdehnung ablesen lassen.

Beide Arten von Versuchen wurden unter Vakuum ($p < 10^{-3}$ Pa) durchgeführt. Die Probenheizung geschieht dabei über Wärmestrahlung durch geregelte Öfen, die die Temperatur auf ± 1 K konstant halten. Die Zugapparatur wurde in Anlehnung an die Kriechapparaturen gebaut, und ist mit diesen bis auf die Art der Lastaufbringung (s.u.) identisch. In Abb. 4 a) ist eine Kriechapparatur mit eingebauter Probe abgebildet. Die Temperatur wird mit zwei in Probennähe angebrachten NiCrNi Thermoelementen gemessen. Die Abb. 4 b) zeigt vergrößert Probe, Probenhalter und Thermoele-

mente.

Die Probendehnungen werden mit induktiven Wegaufnehmern registriert, von denen einer am unteren und zwei am oberen Probenhalter befestigt sind. Ein Verkippen der Probe kann somit erkannt werden. Die Wegaufnehmer messen Längenänderungen über die Bewegung eines Spulenkerns in einer Tauchspule, die Teil einer Wheatstone-Brücke ist. Die Verstimmung der Brücke ist der Änderung proportional und wird mit einem Meßverstärker als elektrische Spannung dargestellt. In der Zugapparatur wird die Last über eine Zugstange auf die Probe aufgebracht und mit einer oberhalb der Probe angebrachten induktiven Miniatur-Lastmeßzelle gemessen. Durch einen in der Drehzahl regelbaren Gleichstrommotor kann die Dehnungsrate in weiten Bereichen variiert werden, sie betrug hier stets $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

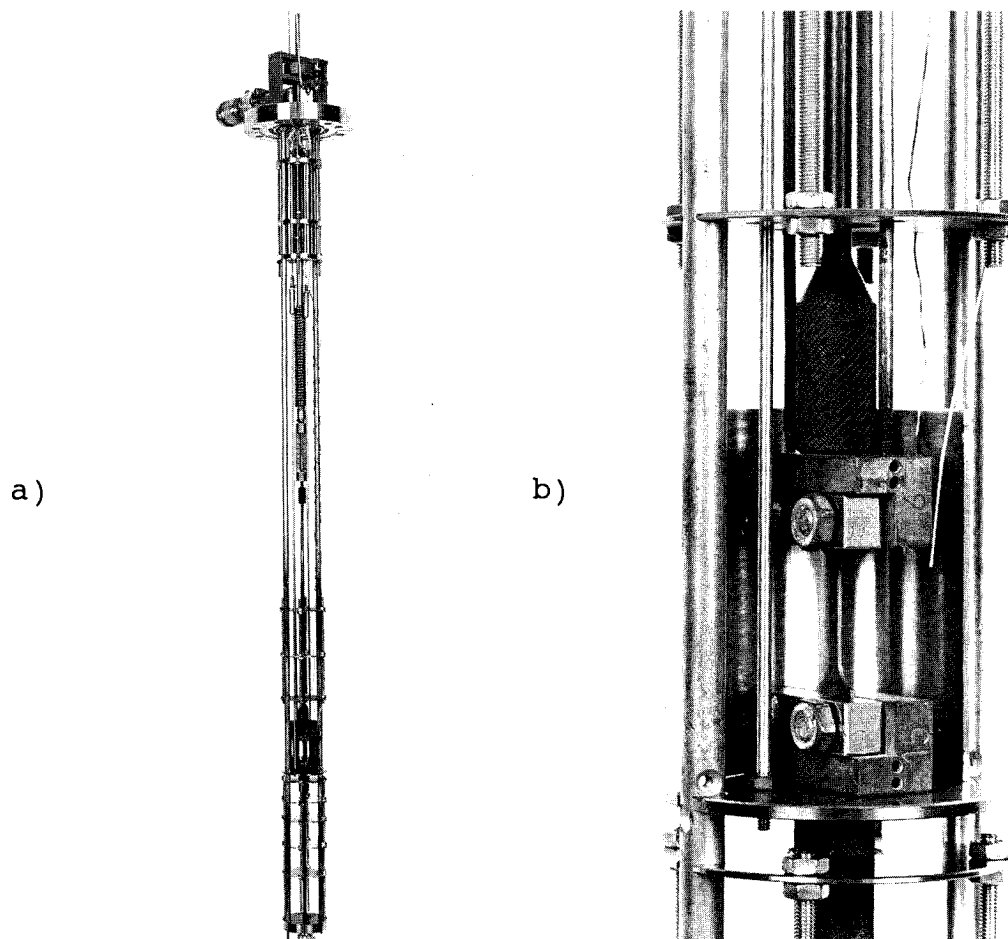


Abb. 4: Konventionelle Kriechapparatur. a) Gesamtansicht, b) Ausschnitt mit eingebauter Probe

In den Kriechapparaturen wird die Spannung mit einer Feder aufgebracht. Nach Bestimmung der Federkonstanten kann man die Verlängerung der Feder so einstellen, daß die gewünschte Spannung an der Probe anliegt. Während man bei technischen Kriechversuchen normalerweise die Last an der Probe konstant hält, wurden diese Versuche mit konstanter Spannung durchgeführt. Die Spannung wird in engen Grenzen dadurch konstant gehalten, daß sich die Feder zusammenzieht, wenn sich die Probe während des Versuchs verlängert. Das setzt Volumenkonstanz der Probe und geeignete Wahl der Federkonstanten voraus. Die Zugversuche wurden an beiden Chargen als Funktion der Temperatur im Bereich zwischen 293 und 973 K durchgeführt. Kriechversuche wurden bei 873 und 973 K im Spannungsbereich zwischen 290 und 35 MPa durchgeführt, was Bruchzeiten von 0.75 h bis ca. 7000 h entsprach. Die relativen Bruchdehnungen wurden bei diesen Versuchen stets auf eine Steglänge von 8 mm bezogen. Zur Bestimmung der Spannung wurde der mittlere Probenquerschnitt benutzt, gemittelt aus 5 Messungen entlang des Proben-Steges.

2.4 Heliumimplantationen

Die Heliumimplantationen wurden an unterschiedlichen Apparaturen einmal bei Raumtemperatur und einmal bei höheren Temperaturen durchgeführt. Gemeinsame experimentelle Details sollen anhand der Abb. 5 gezeigt werden: in beiden Fällen wurde der vom Zyklotron kommende α -Strahl mit einer Energie von 28 MeV zunächst durch zwei senkrecht zueinander orientierte Spulen "gewobbelt". Die Spulen wurden von Wechselströmen durchflossen, deren Amplituden so gewählt waren, daß die Probe gleichmäßig vom Strahl überstrichen wurde. Durch ein Al-Fenster traten die α -Teilchen aus dem Strahlrohr in die Implantationskammer und wurden dort mit einem Degraderrad abgebremst. Auf diesem rotierenden Rad sind am Umfang 24 Aluminiumfolien verschiedener Dicke angebracht. Die Abstufung der Energien ergibt im Probeninnern durch eine Überlagerung von Gaußprofilen eine räumliche Heliumverteilung, die zu einer homogenen Dichte entlang der Probendicke

führt /15/. Der Strahlstrom konnte mit einem in den Strahl fahrbaren "beam-stop" gemessen werden, der wie die Blende und der Faradaykäfig wassergekühlt war. Die erreichten Heliumkonzentrationen lagen zwischen 10 und max. 3000 appm bei einer konstanten Implantationsrate von 100 appm/h.

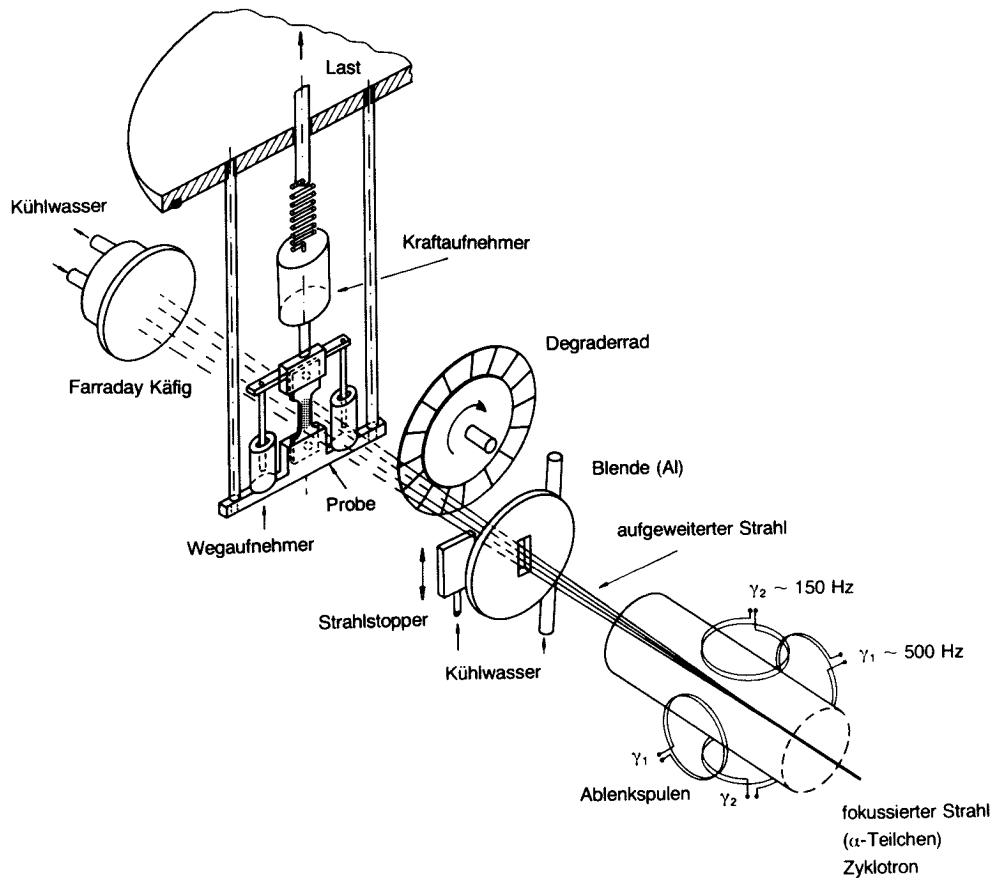


Abb. 5: Verlauf des α -Teilchenstrahls bei der Heliumimplantation, hier mit "in-beam" Apparatur

2.4.1 Implantationen bei Raumtemperatur

Proben der Vorcharge wurden am Zyklotron in Ispra/Italien bei Raumtemperatur homogen mit Helium implantiert um später für Zug- und Kriechversuche in den konventionellen Apparaturen benutzt zu werden. Jeweils zwei Proben wurden nebeneinander auf einen Kupferblock aufgelötet, der während der Bestrahlung wassergekühlt war. Beim Auf- und Ablöten der Proben wurden eine Temperatur von 473 K nicht überschritten. Zum Auflöten wurden ein spezielles Flußmittel und entweder Indium oder eine Sn-Ag-Legierung (95:5) als Lot verwendet.

2.4.2 Implantationen bei hohen Temperaturen ohne und mit Spannung

Die Heliumimplantationen bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur erfolgten am Jülicher Kompaktzyklotron. Die dabei verwendete "in-beam" Apparatur ermöglicht Implantation von Helium ohne Spannung sowie mit gleichzeitig angelegter Spannung, d.h. während eines Kriechversuchs (in-situ-Experiment). Die wichtigsten Unterschiede zwischen "in-beam" Apparatur und konventioneller Kriechapparatur betreffen die Probenheizung sowie Regelung und Messung der Probentemperatur.

Die "in-beam" Kriechapparatur ist in Abb. 6 gezeigt. Sie befindet sich während des Versuchs in einer Bestrahlungskammer, die durch ein Aluminiumfenster zum Strahlrohr hin abgeschlossen und während des Versuchs mit Heliumgas (≈ 1 bar Überdruck) gefüllt ist. Die Spannung wird mittels einer Feder auf die Probe aufgebracht und mit einer Kraftmeßzelle gemessen. Zwei induktive Wegaufnehmer am oberen Probenhalter registrieren die Verlängerung der Probe. Der untere Probenhalter ist fest.

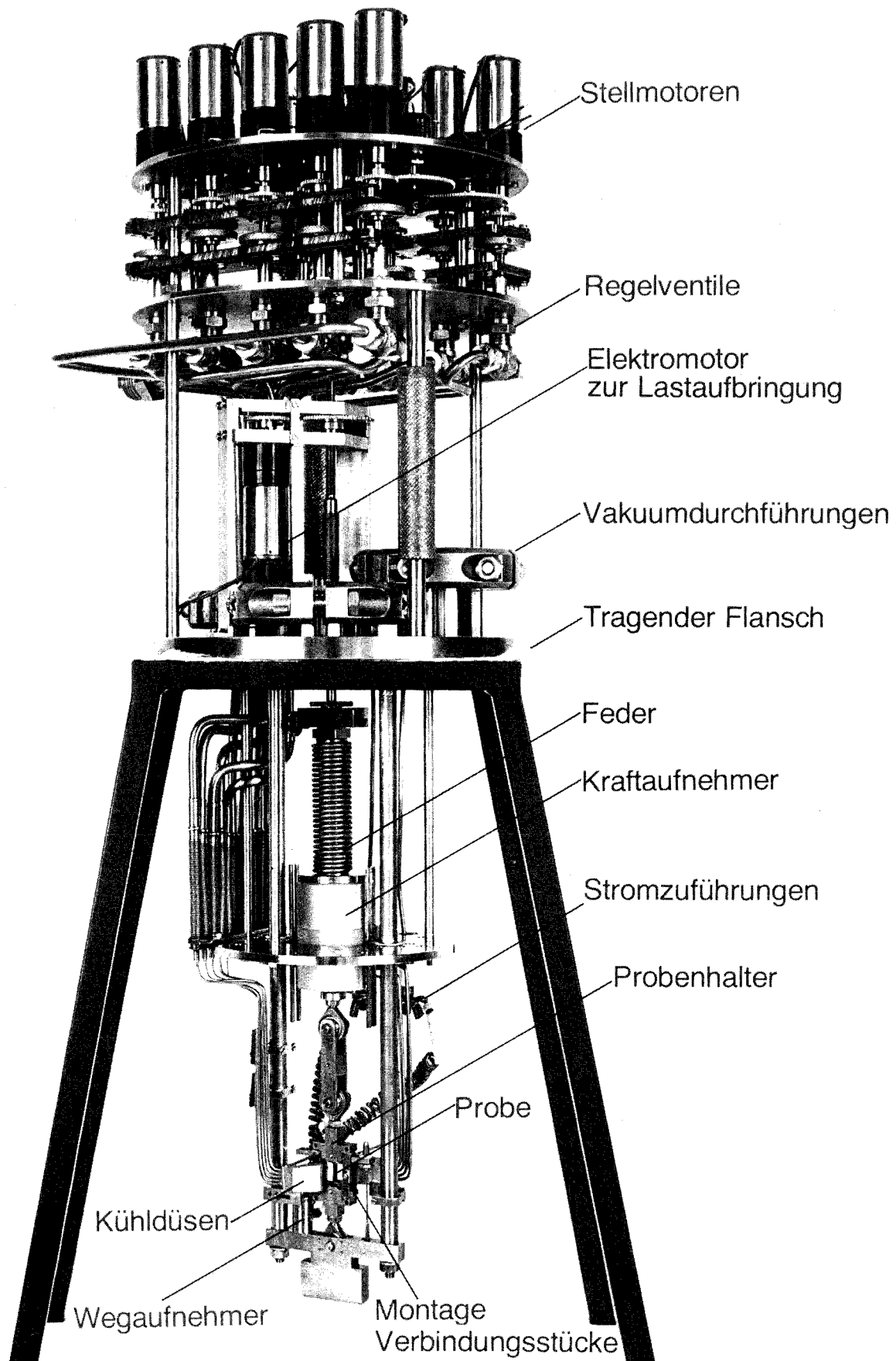


Abb. 6: "In-beam" Apparatur

Einstellung und Regelung der Proben temperatur über Widerstands-
heizung sind schematisch in Abb. 7 dargestellt.

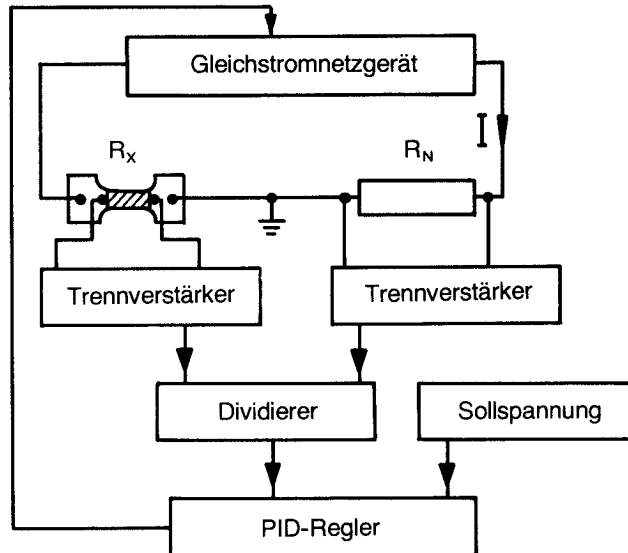


Abb. 7: Proben temperaturregeleinheit (schematisch)

Ein PID-Regler hält das Verhältnis von Probenwiderstand zu einem Normalwiderstand auf einem vorgegebenen Sollwert, indem es ein Gleichstromnetzgerät steuert. Die Temperaturmessung erfolgt berührungslos mit einem Infrarotpyrometer durch ein Fenster der Bestrahlungskammer. Das Pyrometer (Meßfleckdurchmesser 0.5 mm) ist nach oben und unten (in Längsrichtung der Probe) und seitlich dazu fahrbar, so daß die Temperaturverteilung auf dem Steg gemessen werden kann. Die Wärmeabfuhr von der Probe geschieht mit Heliumgas, das aus zwei mal 5 Düsen auf den Probensteg geblasen wird. Jede Düse ist über ein fernbedientes Ventil einzeln regelbar, so daß ein möglichst gleichmäßiges Temperaturprofil eingestellt werden kann. Die Ventile und Steuermotoren sind oberhalb des tragenden Flansches, außerhalb der Bestrahlungskammer, angebracht. Das Heliumgas muß hochrein sein, um eine Oxidation der Probe zu verhindern, welche ansonsten den Emissionsfaktor der Probe ändern und die Temperaturmessung mit dem Pyrometer verfälschen würde. Das Gas zirkuliert deshalb in einem geschlossenen Kreislauf und wird von einem Kompressor durch einen Reini-

ger aus synthetischem Zeolith geleitet, der sich auf Stickstofftemperatur befindet. Das gekühlte und gereinigte Gas tritt durch die Düsen in die Probenkammer ein (Abb. 8).

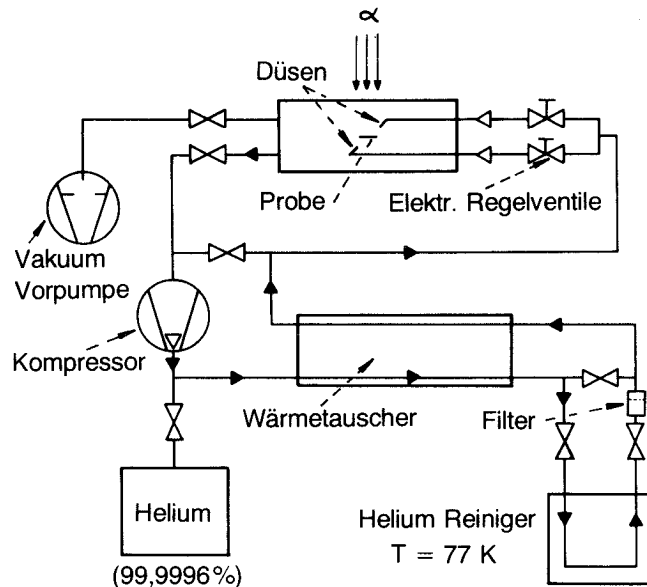


Abb. 8: Kühlkreislauf mit Reiniger für das Heliumgas

Durch Steuerung der Ventile läßt sich das Temperaturprofil einstellen, jedoch kann eine konstante Temperatur mit der hier benutzten Widerstandsheizung nur auf einer maximalen Länge von ca. 65 % der gesamten Steglänge von 8 mm erzielt werden, weil sich die Probenhalter an den Probenenden auf etwa Raumtemperatur befinden. Bei der Berechnung der Bruchdehnungen müssen bei diesen Versuchen daher stets effektive Probenlängen $l_{\text{eff}} < l_0 = 8 \text{ mm}$ zugrundegelegt werden, die je nach Versuchsbedingungen schwanken. Die "in-beam" Apparatur wurde von Schroeder und Batfalsky an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben /16,17/.

Durchgeführt wurden Implantationen ohne angelegte Spannung bei 873 und 973 K mit Konzentrationen zwischen 100 und 1000 appm Helium (für nachfolgende Kriechversuche) sowie mit 100 appm Helium bei Temperaturen zwischen 623 und 973 K (für nachfolgende Zugversuche). "In-beam" Tests (Implantationen während eines

gleichzeitigen Kriechversuchs bis zum Bruch) wurden bei 873 und 973 K durchgeführt. Die erreichten Heliumkonzentrationen sind bei diesen Versuchen der Bruchzeit proportional. Bei beiden Temperaturen wurden auch Referenzproben ohne Strahl mit der "in-beam" Apparatur getestet.

2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Bruchflächen der getesteten Proben wurden in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) auf den Bruchmodus hin untersucht. Verwendet wurde ein Gerät der Firma Philips bei 25 kV Beschleunigungsspannung. Die Proben konnten ohne weitere Präparation eingebaut und beobachtet werden. Es wurden Fotos der Bruchflächen aufgenommen.

2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

2.6.1 Allgemeines

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird eine Probe im Vakuum von mit hoher Spannung (100 kV bis 1 MV) beschleunigten Elektronen durchstrahlt. Die Probe muß dazu soweit abgedünnt sein, daß sie für Elektronen dieser Energien transparent wird, das bedeutet Dicken in der Größenordnung von 100 nm. Zur Durchführung der Untersuchungen stand ein Elektronenmikroskop EM 400 der Firma Philips zur Verfügung, das bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrieben wurde.

Bei der Untersuchung ferromagnetischer Substanzen - wie des martensitischen Stahls DIN 1.4914 - ergeben sich Schwierigkeiten durch die Wechselwirkung der Probe mit dem Magnetfeld der Objektivlinse, innerhalb dessen sich die Probe befindet (Immersionslinse). Die entstehende Feldverzerrung ist im allgemeinen unsymmetrisch, so daß der durchgehende Strahl von der optischen Achse abweicht. Die Abbildungsfehler nehmen dann stark zu und die Auflösung geht zurück /18/. Um den Strahl wieder auf die opti-

sche Achse zu bringen, muß er oberhalb der Probe gekippt werden. Zur bequemen und raschen Strahlkipfung wurde das Mikroskop daher mit einer Zusatzeinrichtung versehen, bei der zwei Potentiometer eine stufenlose Einstellung in zwei zueinander senkrechten Richtungen ermöglichen. Die Strahljustierung muß beim Verschieben oder Kippen der Probe regelmäßig wiederholt werden.

2.6.2 Präparation der TEM-Proben

Eine häufig verwendete Methode zur Herstellung von TEM-Proben besteht darin, Scheibchen von 3 mm Durchmesser auszustanzen und diese elektrolytisch beidseitig abzdünnen, bis ein Loch in der Mitte entsteht, von dem aus die Probendicke keilförmig bis zum Rande hin zunimmt. Mit den üblichen 3 mm-Proben ist die Arbeit im Mikroskop wegen der großen magnetischen Störung der Objektivlinse sehr aufwendig. Man muß daher versuchen, die Probenmasse so weit wie möglich zu reduzieren. Einige Autoren stellen Scheiben-Proben mit 1 mm statt mit 3 mm Durchmesser her /19/. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß der Winkel des abgedünnten Keils größer ist, so daß die Dicke vom Loch aus schnell zunimmt und weniger elektronentransparente Bereiche zur Beobachtung zur Verfügung stehen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine 3 mm-Scheibe normal abzdünnen und dann am (nicht abgedünnten) Rand Material zu entfernen. Man kann etwa mit einer Spezialstanze von 1 mm Durchmesser den inneren Teil um das Loch herum austanzen und in ein Cu-Netz legen /20/. Dieses Verfahren reduziert die Probenmasse drastisch und die Proben lassen sich ausgezeichnet kippen bei guter Korrektur des Astigmatismus. Die Anwendung dieser Methode setzt jedoch viel Erfahrung voraus, da es beim Ausstanzen leicht zur teilweisen oder völligen Zerstörung der Probe kommen kann. Durch die verringerte Wärmeabfuhr von der Probe driftet das Bild im Mikroskop außerdem stärker. In der vorliegenden Arbeit wurde für die meisten Proben ein Durchmesser von 2,3 mm gewählt, bei dem sich die Proben im Mikroskop noch relativ gut handhaben ließen.

Aus den bis zum Bruch getesteten Proben wurden Scheibchen in möglichst unmittelbarer Nähe der Bruchfläche ausgestanzt. Daraus

wurden die TEM-Proben mit einem Standard-Verfahren (Düsenstrahlmethode, "jet-thinning") hergestellt, wobei eine Standardlösung für Stähle mit folgenden Parametern in den meisten Fällen gute Ergebnisse lieferte:

10 % Perchlorsäure in Ethanol, $T=253\text{ K}$, Spannung: ca. 50 V.

Die Probenqualität hängt dabei empfindlich von weiteren Parametern ab, wie der Flußrate des Elektrolyten und der Empfindlichkeit der Fotozelle, die für Beendigung des Abdünnvorgangs sorgt, wenn ein Loch entstanden ist. Eine für unbestrahlte Vergleichsproben optimierte Parametereinstellung bewirkte jedoch bei den implantierten Proben gelegentlich unzureichende Ergebnisse. Besonders die nach Implantation bei hoher Temperatur und langer Zeit im Kriechversuch getesteten Proben ließen sich nur schlecht präparieren, was möglicherweise mit der durch den Test veränderten Oberflächenstruktur der Proben oder den gebildeten Ausscheidungen zusammenhängt.

2.6.3 Bestimmung der Heliumblasen-Mikrostruktur

Die mit Helium implantierten Proben wurden im TEM auf die Mikrostruktur der entstandenen Heliumblasen hin untersucht. Die Blasen werden im Dichtekontrast abgebildet und erscheinen als helle Strukturen mit einem dunklen Fresnelring als Begrenzung, wenn die Objektivlinse leicht unterfokussiert wird. Der helle innere Teil entspricht der wahren Blasengröße [21]. Bei leicht überfokussierter Linse erscheinen die Blasen dunkel, was in manchen Fällen zur besseren Identifizierung günstig sein kann. Zur quantitativen Analyse wurden verschiedene Bereiche der Probe bei hohen Vergrößerungen (je nach Probe bis 130000 X) fotografiert. An diesen Stellen wurden zur Bestimmung der Blasendichten die Probendicken gemessen. Das dazu verwendete EDAX-Verfahren (Energy Dispersive Analysis of X-Rays) beruht auf der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung der vom Elektronenstrahl angeregten Elemente in der Probe. Es wird üblicherweise zur chemischen Mikroanalyse benutzt, kann aber nach einer Eichung auch zur Dickenmessung verwendet werden, indem die Anzahl der erzeugten Gamma-Quanten in einem festen Energiefenster pro Zeiteinheit

gemessen wird. Bei konstant gehaltenen Parametern wie Elektronenstrahlstrom, Brennfleckgröße, Probenkippwinkel und Kondensorblenden-Durchmesser ist die Anzahl der von der Probe emittierten Quanten proportional der Probendicke /22/. Das Verfahren erfordert eine regelmäßige Kalibrierung mit einer Eichprobe, bei der man einmal die Dicken an den Meßstellen mit einer unabhängigen Methode bestimmen muß, z.B. der Messung von projizierten Korngrenzenbreiten oder des "convergent-beam"-Verfahrens. Anschließend sind rasche Messungen mit einer mittleren Genauigkeit ($\pm 10\%$) über einen großen Dickenbereich (bis ca. 200 nm) möglich.

Von den Negativen wurden Abzüge im Großformat hergestellt und mit einem Teilchengrößenanalysator (TGA10 der Firma Zeiss) ausgewertet. An einer Lichtbrücke wird dabei der Durchmesser einer kreisförmigen Blende solange verändert, bis die Größen von Lichtfleck und Blase übereinstimmen. Bei nicht-sphärischen Blasen (wie sie hier vielfach auftraten) wurde der Lichtfleckdurchmesser so gewählt, daß er mit der Blasenfläche übereinstimmte. Bei der Auswertung wurde unterschieden zwischen Blasen in der Matrix und solchen auf "PAG"- und "lath"-Grenzen. Befanden sich Blasen an Grenzflächenausscheidungen, so wurden sie zu den Grenzen gezählt und entsprechend wurden Blasen auf Matrixausscheidungen zur Matrix gerechnet. Die Blasen wurden an verschiedenen Stellen der Probe gezählt, um lokale Schwankungen auszugleichen. Für jeden Blasentyp einer Probe wurden mehrere hundert Blasen gezählt. Ein an den Teilchengrößenanalysator angeschlossener Rechner übernimmt und speichert die gemessenen Durchmesser. Es wurden Programme erstellt, die die statistische Auswertung und graphische Darstellung der Daten ermöglichen und die es gestatten, aus den gemessenen Blasendurchmessern den Heliumgehalt der Probe nach der idealen und nach einer realen Gasgleichung zu berechnen.

2.6.4 Bestimmung von Vorzugsrichtungen und -flächen

In vielen Fällen wurden facettierte Heliumblasen beobachtet, deren Form stark von der Kugelform abwich und die von deutlich sichtbaren Flächen begrenzt wurden. Zur Bestimmung der Flächenorientierungen relativ zum Gitter wurden Hellfeldaufnahmen mit den dazugehörenden Beugungsbildern zusammen auf einem Negativ aufgenommen. Nach Korrektur der magnetischen Rotation und Indizierung der Beugungsbilder konnten die Richtungen bestimmt werden.

3. Ergebnisse

3.1 Zugversuche

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in den Abbildungen 9 (Vorcharge) und 10 (NET-Charge) dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die Zugfestigkeit $\sigma_{\max}$ (a), die Fließspannung (0.2% Streckgrenze) $\sigma_{0.2}$ (b) und die Bruchdehnung ϵ_r (c) als Funktion der Temperatur. Die Spannungen nehmen von Raumtemperatur zuerst nur langsam und dann bei höheren Temperaturen steiler ab. Die Dehnungen durchlaufen ein Minimum bei etwa 650 K. Die Vorcharge weist gegenüber der NET-Charge geringere Festigkeiten bei höherer Duktilität (besonders bei hohen Temperaturen) auf. Bei beiden Chargin zeigen die Spannungs-Dehnungs-Diagramme Verfestigung (positive Steigung) unterhalb 673 K und Entfestigung (negative Steigung) für höhere Temperaturen. Bei 673 K sind die Kurven jeweils waagerecht. Im Bereich zwischen 573 und 673 K zeigen die Diagramme Zacken. In Abb. 11 sind typische Diagramme abgebildet. Die an der nicht implantierten Vorcharge ermittelten Spannungen (Abb. 9 a) und b)) stimmen sehr gut mit Daten überein, die von Schirra an massiven Proben (ϕ 3 x 39 mm und ϕ 5 x 25 mm) derselben Großcharge bestimmt wurden /13/. Die Werte sind gemeinsam in Abb. 12 a) und b) aufgetragen. Bei den Bruchdehnungen ist der Vergleich wegen der unterschiedlichen Probengeometrien nicht möglich.

Die Ergebnisse an mit 100 appm Helium vorimplantierten Proben sind gleichzeitig in den Abbildungen 9 und 10 eingetragen. Die drei Proben der Vorcharge wurden bei Raumtemperatur, die 7 Proben der NET-Charge bei den jeweiligen Testtemperaturen vorimplantiert. Der Effekt des Heliums ist bei diesen Konzentrationen offenbar vernachlässigbar, die Abweichungen der implantierten von den heliumfreien Proben liegen innerhalb des experimentellen Fehlers. Das Material scheint durch das Helium eher etwas gehärtet als entfestigt zu werden.

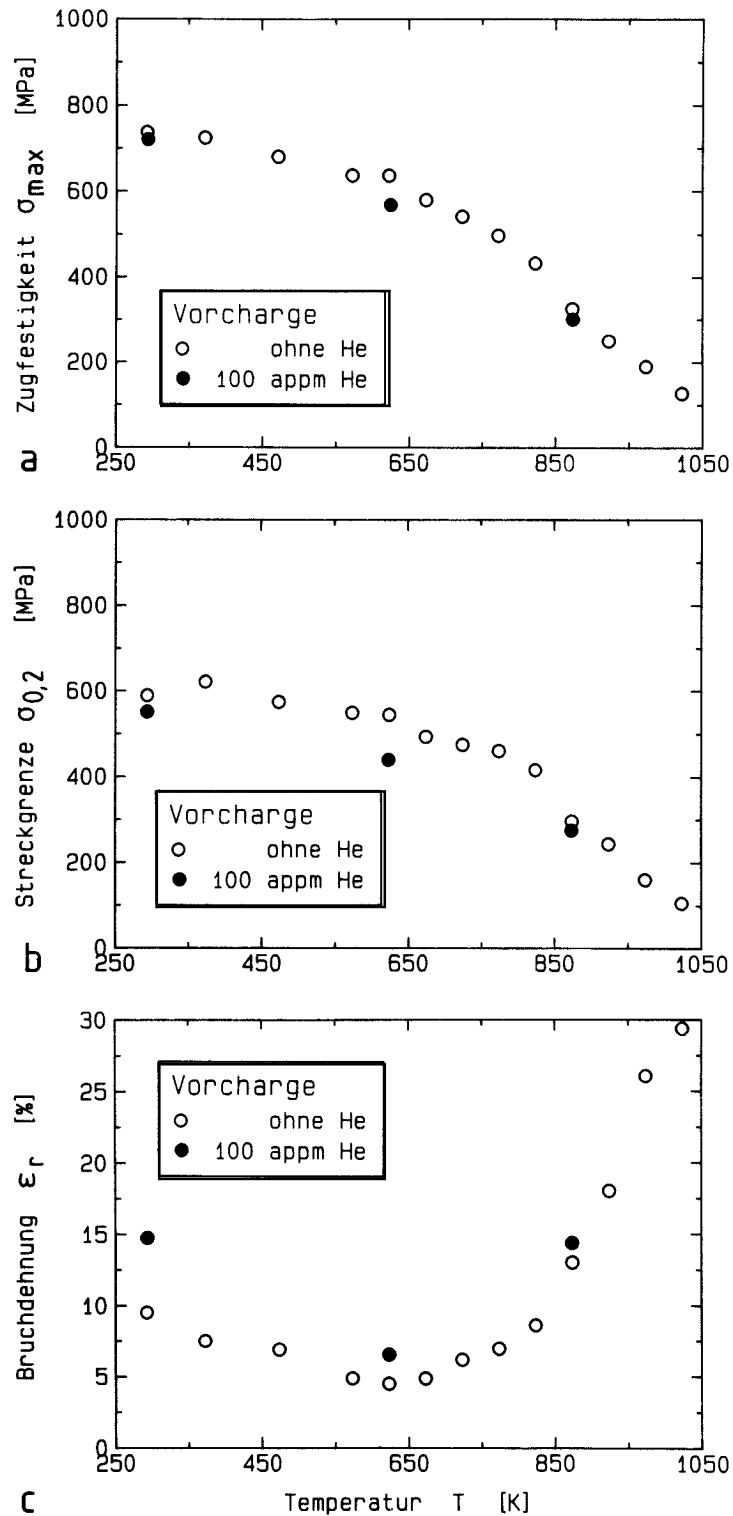


Abb. 9: Zugversuche an der Vorcharge in Abhängigkeit von der Temperatur an nicht implantierten und an mit 100 appm He bei Raumtemperatur vorimplantierten Proben.

a) Zugfestigkeit, b) Streckgrenze, c) Bruchdehnung

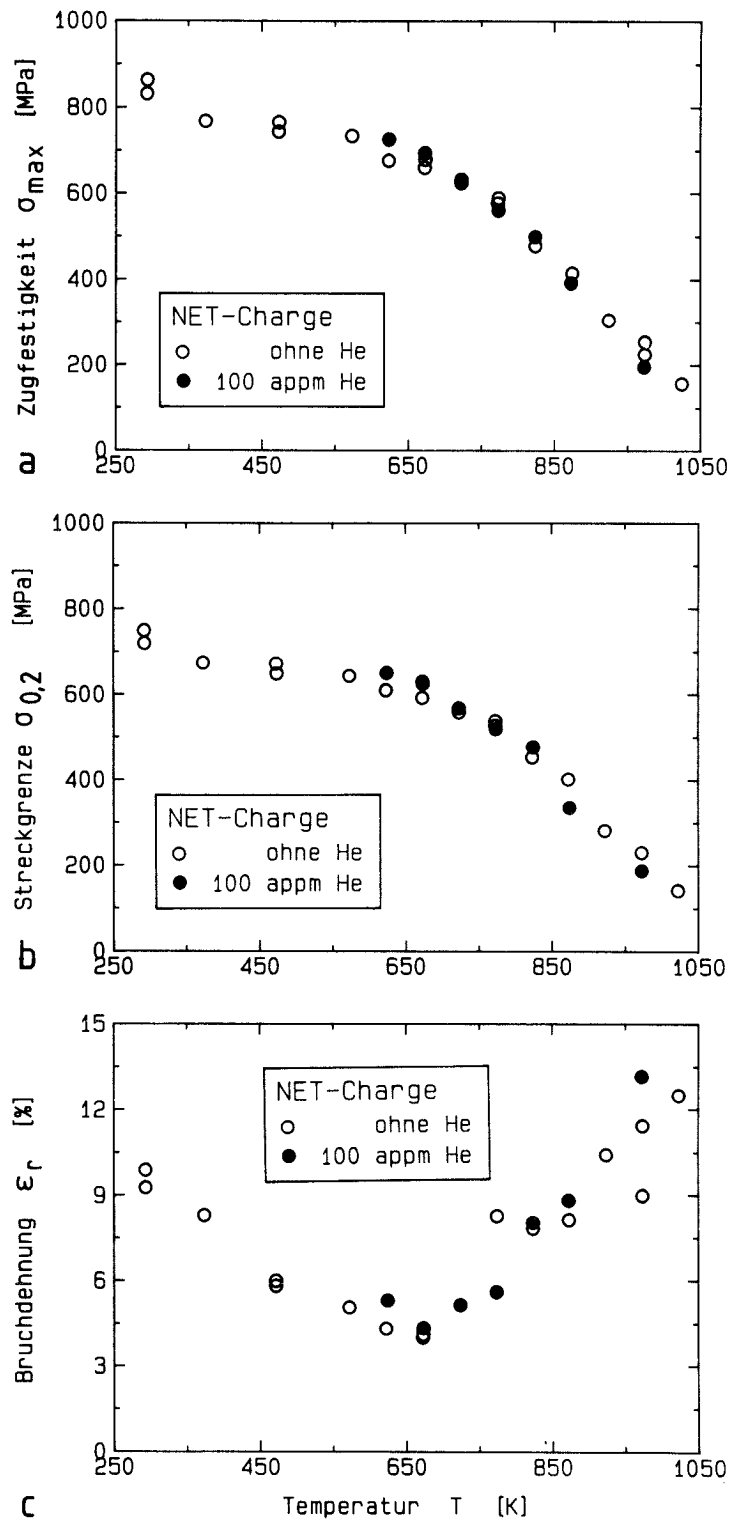


Abb. 10: Zugversuche an der NET-Charge in Abhängigkeit von der Temperatur an nicht implantierten und an mit 100 appm He bei der Testtemperatur vorimplantierten Proben.

a) Zugfestigkeit, b) Streckgrenze, c) Bruchdehnung

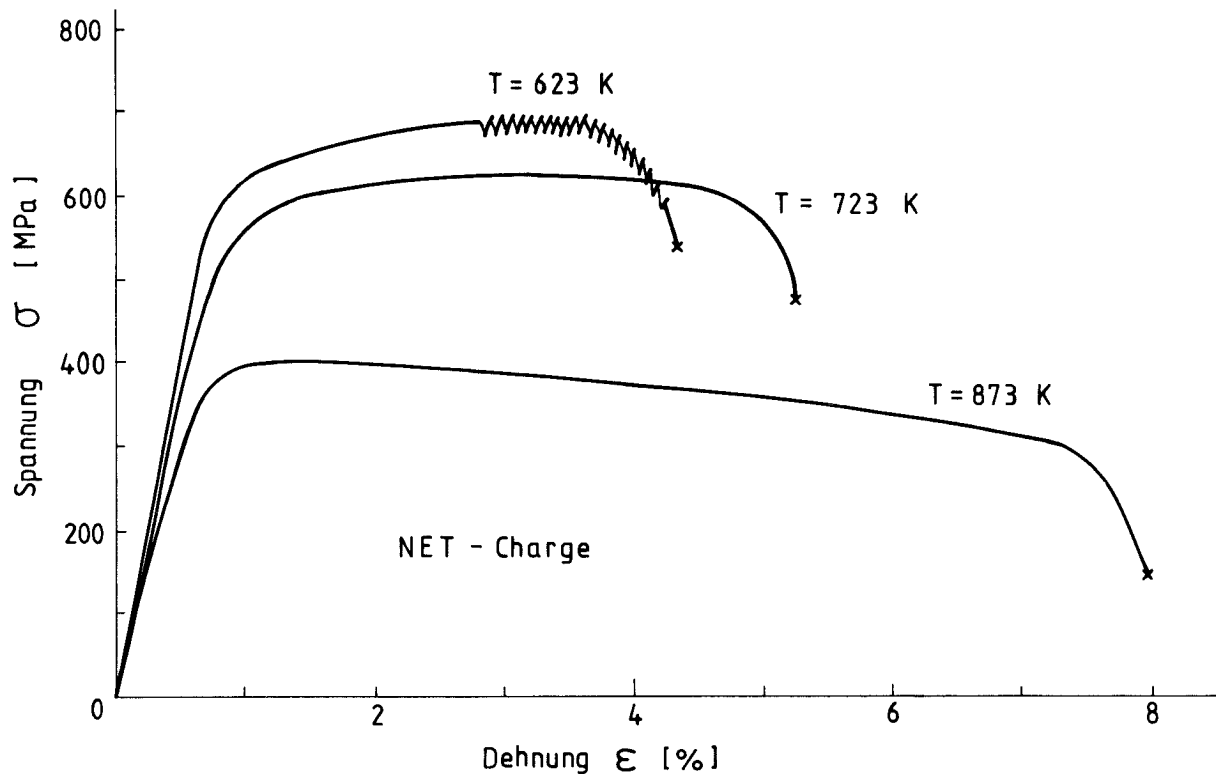


Abb. 11: Typische Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Stahls DIN 1.4914 (Referenzproben der NET-Charge)

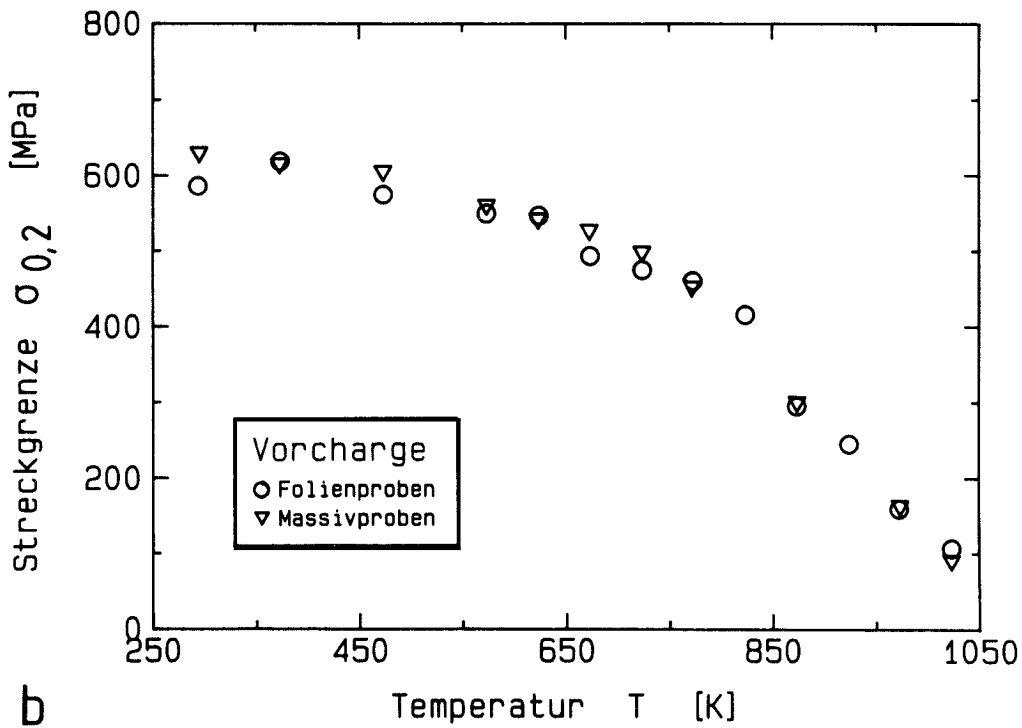
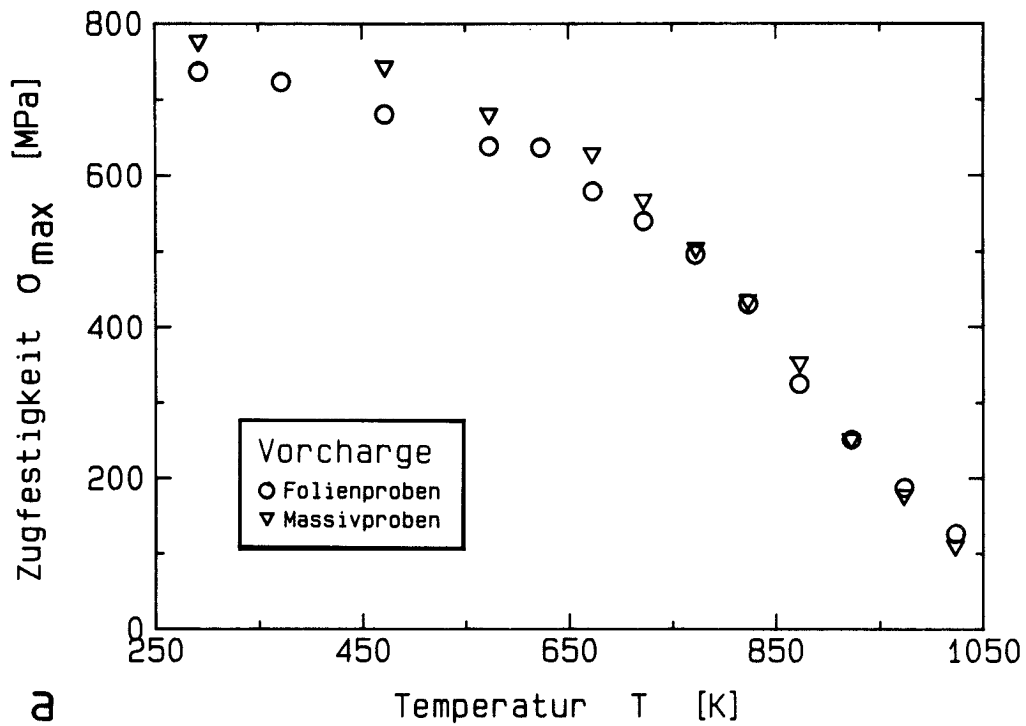


Abb. 12: Zugversuche an Referenzproben der Vorcharge (Vergleich der Folienproben mit massiven Proben /13/.

a) Zugfestigkeit, b) Streckgrenze

3.2 Kriechversuche in der konventionellen Apparatur

3.2.1 Versuche mit nicht implantierten Referenzproben

Bei allen in der konventionellen Apparatur durchgeführten Kriechversuchen ergab sich stets die gleiche Form der Kriechkurve mit ausgeprägten Bereichen I, II und III. Die Abb. 13 zeigt typische Beispiele. Im Bereich I nimmt die Kriechrate rasch ab, um nach Übergang in den Bereich II längere Zeit konstant zu bleiben (stationäres Kriechen). Die Kriechrate in diesem Bereich entspricht etwa der minimalen Kriechrate. Es schließt sich der ausgeprägte Bereich III an, wo im letzten Drittel der Lebensdauer etwa die Hälfte der Längenänderung auftritt. Das Material verhält sich sehr duktil und zäh.

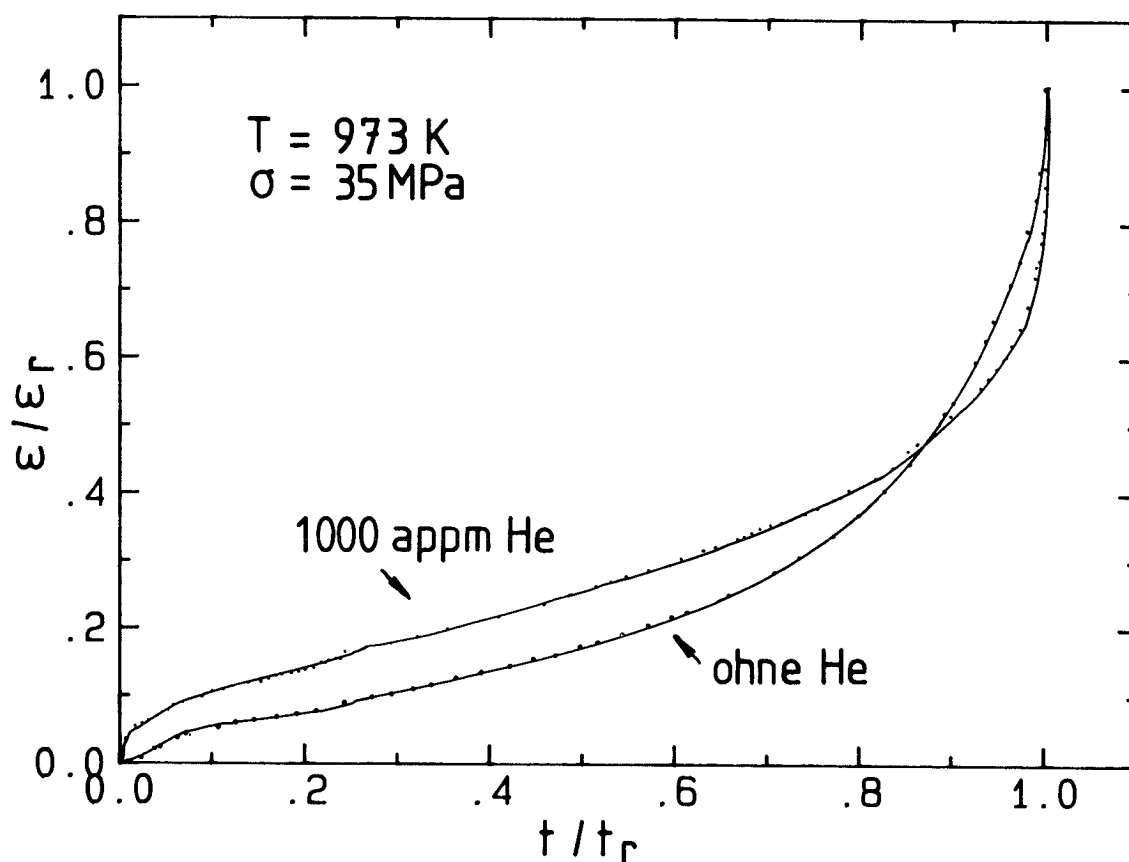


Abb. 13: Typische Kriechkurven des Stahls DIN 1.4914 (hier: $T=973\text{ K}$, 35 MPa - 0 He, mit 1000 appm He); normierte Darstellung

Die Ergebnisse der Kriechversuche an heliumfreien Proben in der konventionellen Kriechapparatur sind in den Abbildungen 14 (Vorcharge bei 873 K), 15 (NET-Charge bei 873 K) und 16 (NET-Charge bei 973 K) dargestellt. Aufgetragen sind jeweils a) die Bruchzeiten t_r , b) die Bruchdehnungen ϵ_r und c) die minimalen Kriechraten $\dot{\epsilon}_{\min}$ als Funktion der angelegten Spannung. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist gut und die Streuung relativ gering. Die Abhängigkeit der Bruchzeiten und der minimalen Kriechraten von der Spannung läßt sich gut durch ein Potenzgesetz beschreiben. Die Absolutwerte der Spannungsexponenten liegen hier in der Größenordnung 10 (bei 873 K) bzw. 3 (bei 973 K), während man bei reinen Metallen und Temperaturen von $T > (0.4 - 0.5) T_S$ (T_S = Schmelztemperatur) Werte von 3-5 findet /23,24/.

Ein Vergleich beider Chargen bei 873 K (siehe Abb. 14 und 15) zeigt, daß die NET-Charge eine höhere Kriechfestigkeit bei verringerter Duktilität gegenüber der Vorcharge besitzt, was mit den Ergebnissen der Zugversuche übereinstimmt. Bei gleicher Spannung ist die Bruchzeit der NET-Charge etwa eine Größenordnung höher als die der Vorcharge. Die Bruchdehnungen liegen zwischen 6 und 14 % (NET-) bzw. 12 und 24 % (Vorcharge) und zeigen keine systematische Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Die Kriechversuche bei 973 K (NET-Charge) zeigen geringere Zeitstandsfestigkeiten und höhere Dehnungen (zwischen 17 und 44%) als bei 873 K.

In Abb. 17 sind die Bruchzeiten beider Chargen bei 873 K noch einmal gemeinsam aufgetragen, zusammen mit Werten, die an z.T. den gleichen massiven Proben wie die Zugproben /13/ erhalten wurden. Zum einen ist der große Unterschied zwischen beiden Chargen sichtbar, der lediglich von der leicht unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung herrührt. Zum anderen wird die gute Übereinstimmung zwischen Folienproben und massiven Proben sichtbar. Die leichten Abweichungen können sehr gut mit einer empirischen Gleichung beschrieben werden, die aus dem Stickstoffge-

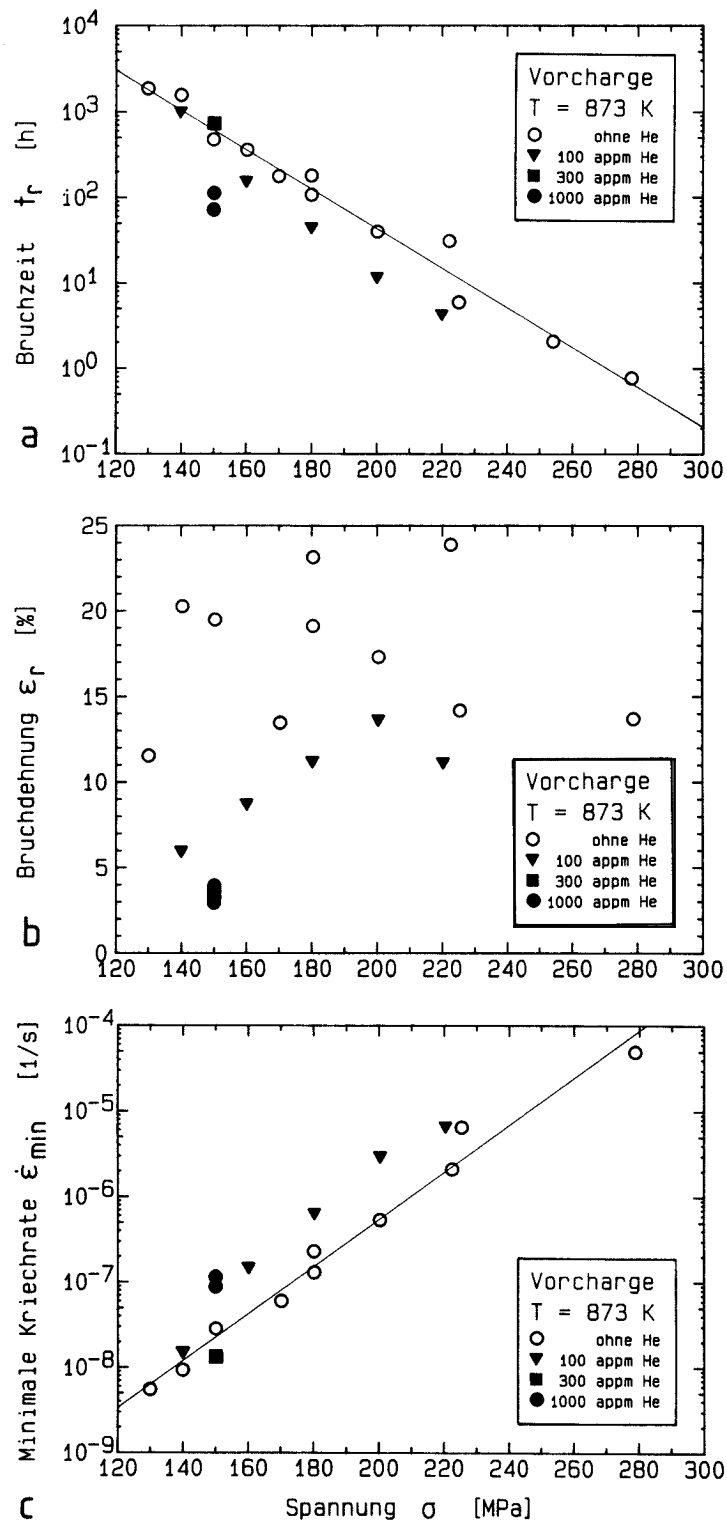


Abb. 14: Kriechversuche in der konventionellen Apparatur (Vorcharge) bei 873 K. Nicht implantierte Referenzproben und bei Raumtemperatur vorimplantierte Proben. a) Bruchzeit, b) Bruchdehnung, c) minimale Kriechrate - jeweils als Funktion der Spannung

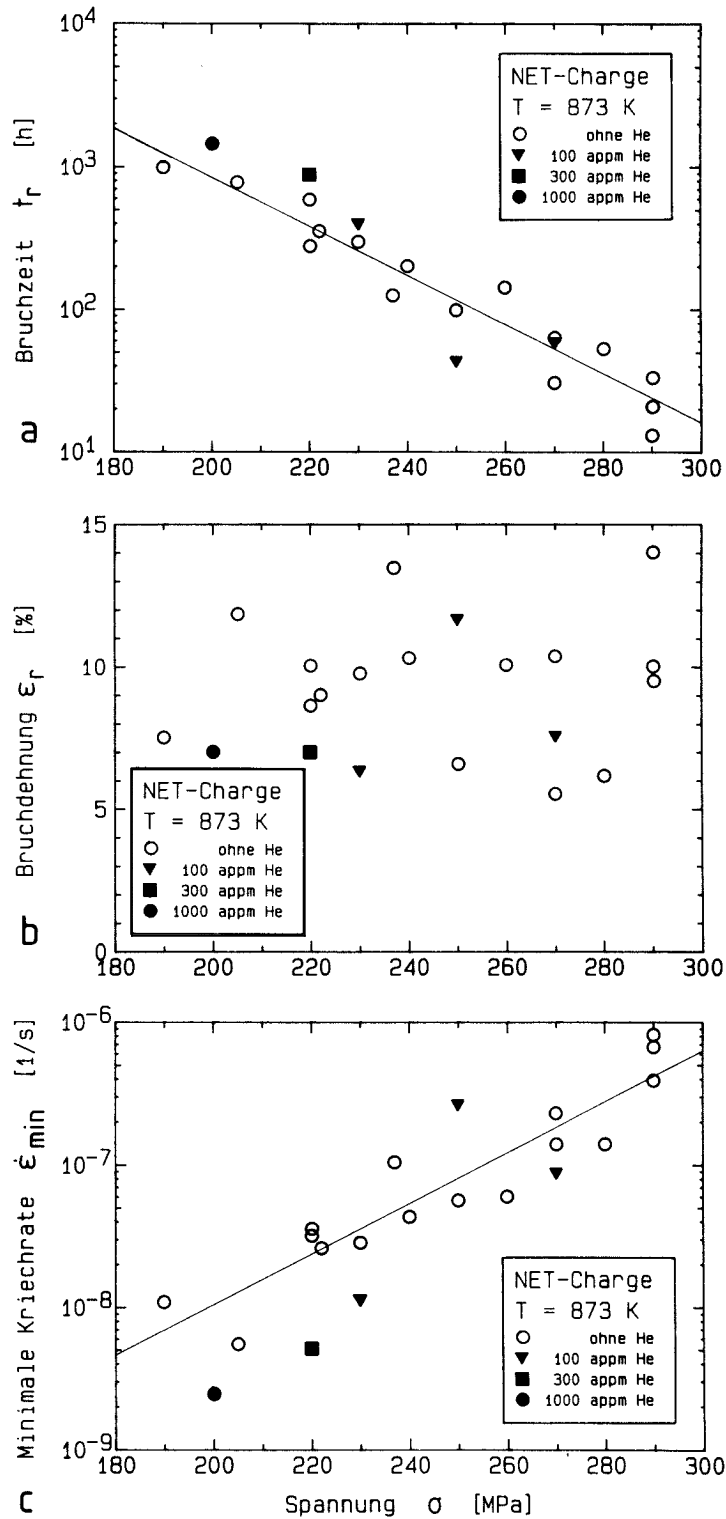


Abb. 15: Kriechversuche in der konventionellen Apparatur (NET-Charge) bei 873 K. Nicht implantierte Referenzproben und bei 873 K vorimplantierte Proben. a) Bruchzeit, b) Bruchdehnung, c) minimale Kriechrate - jeweils als Funktion der Spannung

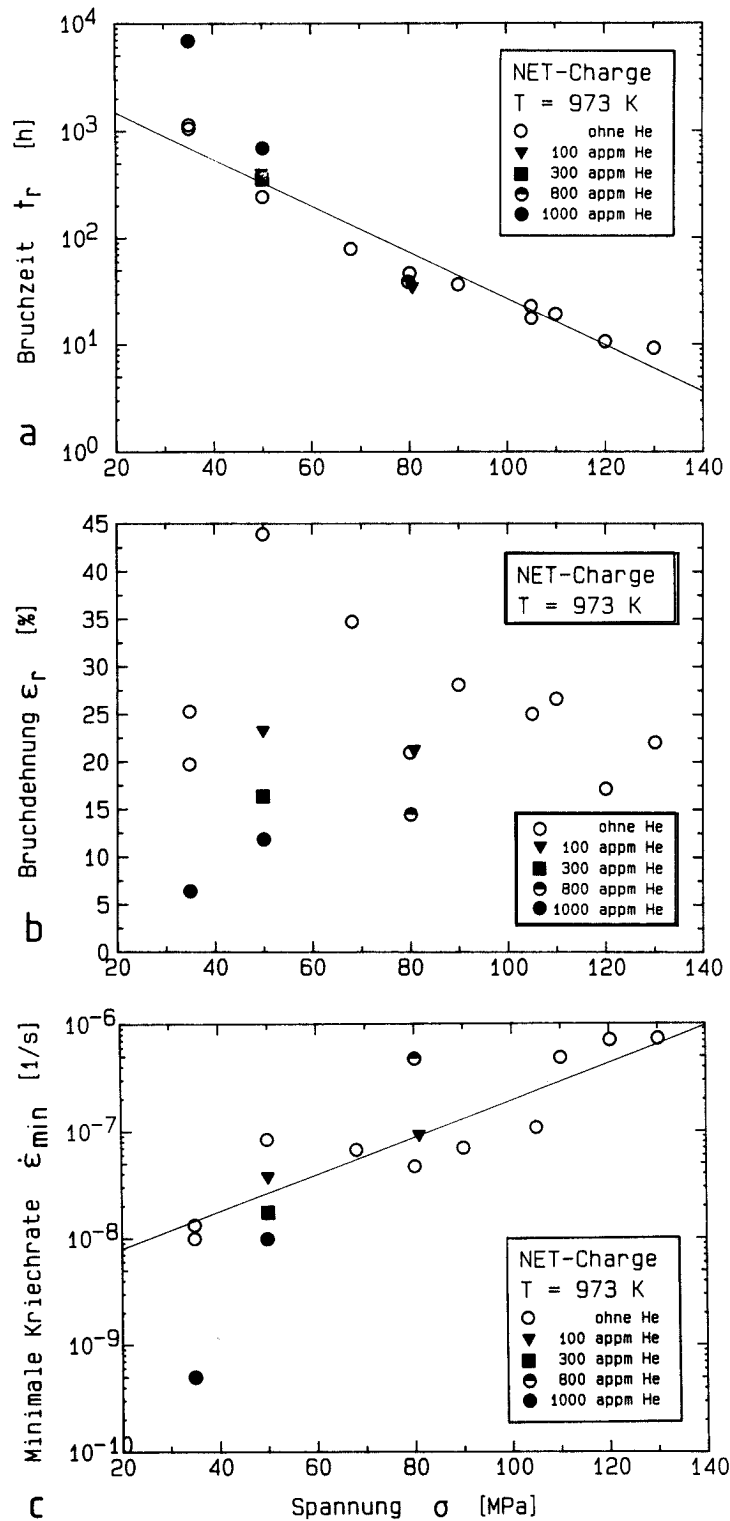


Abb. 16: Kriechversuche in der konventionellen Apparatur (NET-Charge) bei 973 K. Nicht implantierte Referenzproben und bei 973 K vorimplantierte Proben. a) Bruchzeit, b) Bruchdehnung, c) minimale Kriechrate - jeweils als Funktion der Spannung

halt der Proben die Spannung angibt, bei der die Probe eine Standzeit von 10000 h bei 873 K aufweist /12/:

$$\sigma_{10000 \text{ h}, 873 \text{ K}} = 73.9 \cdot \exp (0.00267 \cdot C_N)$$

mit σ in MPa und C_N in Gew. ppm.

Die Gleichung liefert eine Spannung von 80 MPa für die massiven Proben (30 Gew. ppm N) und 102 MPa für die Folienproben (120 Gew. ppm N) der Vorcharge sowie 183 MPa für die NET-Charge (340 Gew. ppm N). Die Gleichung gibt damit die gemessenen Kriechfestigkeiten qualitativ wieder.

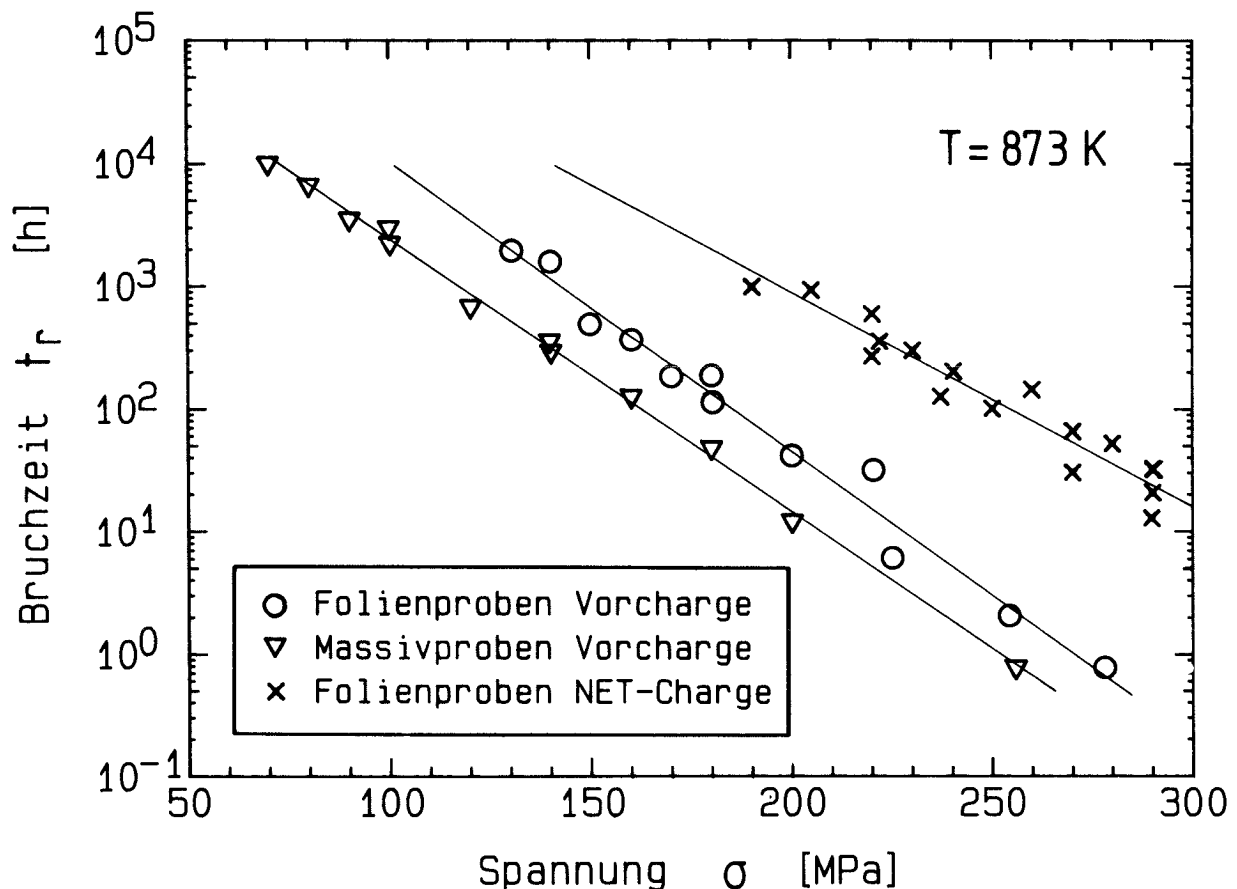


Abb. 17: Konventionelle Kriechversuche bei 873 K an Referenzproben. Vergleich von Vor- und NET-Charge sowie von Folienproben und massiven Proben der Vorcharge /13/. Darstellung der Bruchzeit als Funktion der angelegten Spannung

3.2.2 Versuche mit vorimplantierten Proben

Bei Raumtemperatur mit Helium implantierte Proben der Vorcharge wurden Kriechversuchen bei 873 K unterzogen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 14 eingetragen und zeigen Reduktionen von Bruchzeiten und Bruchdehnungen, besonders bei Konzentrationen von mehr als 300 appm Helium.

Bei 873 K und 973 K wurden Kriechversuche mit Proben der NET-Charge durchgeführt, die bei den jeweiligen Testtemperaturen mit Helium implantiert worden waren. Die Ergebnisse sind ebenfalls in den Abb. 15 und 16 eingetragen. Es ist ersichtlich, daß Heliumkonzentrationen von 100 appm vernachlässigbare Effekte auf Bruchzeiten und -dehnungen hervorrufen. Bei höheren Heliumkonzentrationen und niedrigen Spannungen zeigen sich jedoch merkliche Unterschiede zu den Referenzproben. Mit wachsendem Heliumgehalt steigen die Bruchzeiten an, während die Dehnungen zurückgehen. Das führt zu reduzierten Kriechraten und deutet darauf hin, daß das Material durch das Helium gehärtet wird.

3.3 Kriechversuche während Heliumimplantation ("in-beam")

Die Ergebnisse der Kriechversuche unter gleichzeitiger Heliumimplantation ("in-beam") an der NET-Charge sind in den Abbildungen 18 (873 K) und 19 (973 K) dargestellt. Gleichzeitig aufgetragen sind die Daten von Vergleichsproben, die ohne Strahl mit der "in-beam"-Apparatur getestet wurden, sowie der Referenzproben, welche in der konventionellen Kriechapparatur getestet wurden (Kapitel 3.2.1). In a) sind die Bruchzeiten t_r , in b) die Bruchdehnungen ϵ_r als Funktion der angelegten Spannung aufgetragen. Es fällt auf, daß die mit der "in-beam"-Apparatur ermittelten Bruchzeiten der Referenzproben generell etwa eine Größenordnung unter den in der konventionellen Apparatur erhalten liegen. Dieser Effekt ist apparaturbedingt und hat vermutlich zwei Gründe:

1. Die tatsächliche Probentemperatur könnte bei den "in-beam" Versuchen höher sein als vom Pyrometer angezeigt wird. Das wäre dann der Fall, wenn die Probe oxidiert oder wenn der Emissionsfaktor des Stahls falsch bestimmt ist. Beim hier verwendeten Material ist der Emissionsfaktor wegen der polierten Oberfläche schwierig zu ermitteln, er liegt nahe dem Wert 0.25. Schon eine Erhöhung der Probentemperatur um nur 10 K könnte die Bruchzeit bereits um den Faktor 2 verkürzen.
2. Im Kriechbereich III tritt Probeneinschnürung ein und führt dazu, daß das homogene Temperaturprofil zerstört wird. Die Einschnürung verringert weiter die effektive Probenlänge. Durch die Widerstandsheizung kommt es an dieser Stelle zu einer Temperaturerhöhung, die wegen der begrenzten Auflösung des Pyrometers schwierig zu entdecken ist. Das Pyrometer mißt die Temperatur innerhalb eines Kreises von 0.5 mm Durchmesser und mittelt über diese relativ große Fläche. Eine lokale Temperaturspitze kann somit nicht aufgelöst werden. Sie kann die Bruchzeit dadurch verkürzen, daß die Probe an dieser Stelle schneller kriecht. Die Längenänderung wird auch herabgesetzt, weil nur noch ein Teil der Probe dazu beiträgt. Die Einschnürung der Probe führt somit zur Reduktion der Bruchzeit. Bei dem hier untersuchten Stahl DIN 1.4914 mit hoher Duktilität (etwa 15 % Bruchdehnung) ist der Effekt besonders groß.

Vergleicht man die in der "in-beam" Apparatur mit und ohne Strahl getesteten Proben (Abb. 18 und 19 a), so sieht man, daß das Helium die Bruchzeiten nicht reduziert, sondern bei kleinen Spannungen eher vergrößert. Das ist auch an den Dehnungen (b) sichtbar, wo keine Reduktion beobachtet wird. Bei 973 K sind die Dehnungen kleiner als bei den konventionell getesteten Referenzproben, aber immer noch absolut groß. Die Trends sind jeweils ähnlich und zeigen, daß trotz hoher Heliumkonzentrationen (3000 appm bei 873 K und 2700 appm bei 973 K) keine Versprödung durch Helium auftritt.

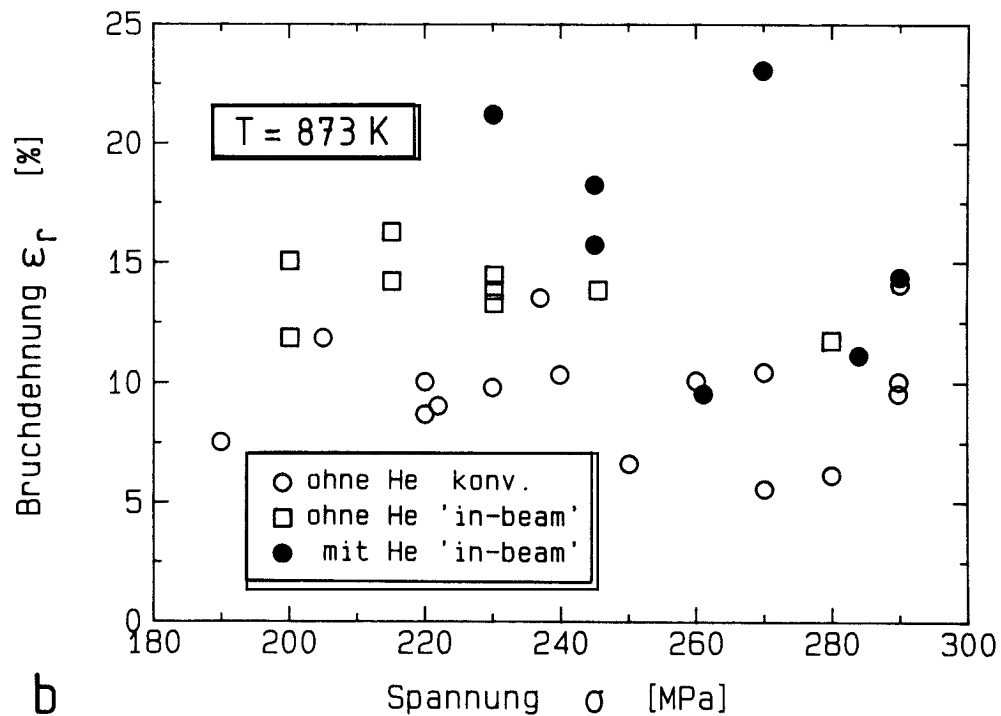
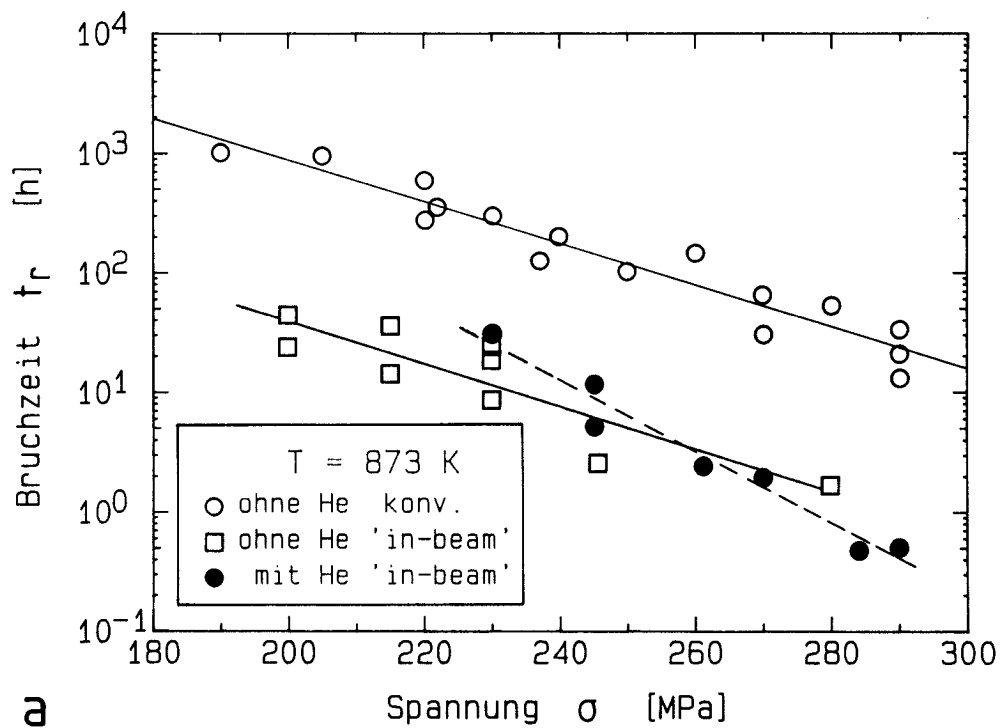


Abb. 18: Kriechversuche an Proben der NET-Charge bei 873 K. Nicht implantierte Proben, getestet in konventioneller und in "in-beam" Apparatur, sowie "in-beam" Versuche (Kriechversuche während Heliumimplantation).
a) Bruchzeit, b) Bruchdehnung als Funktion der Spannung

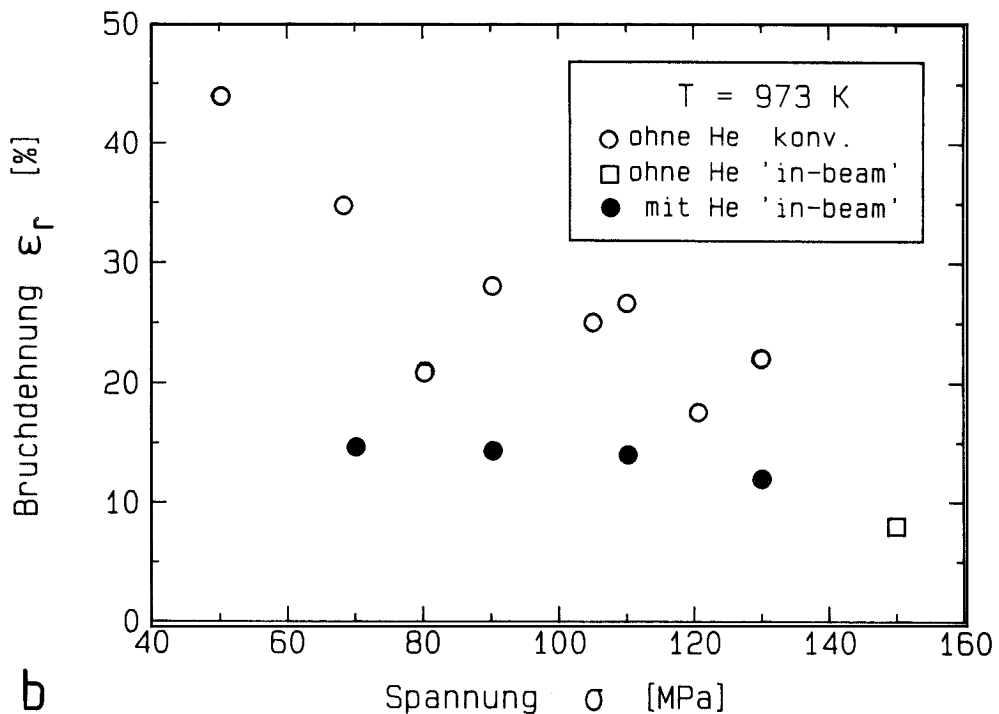
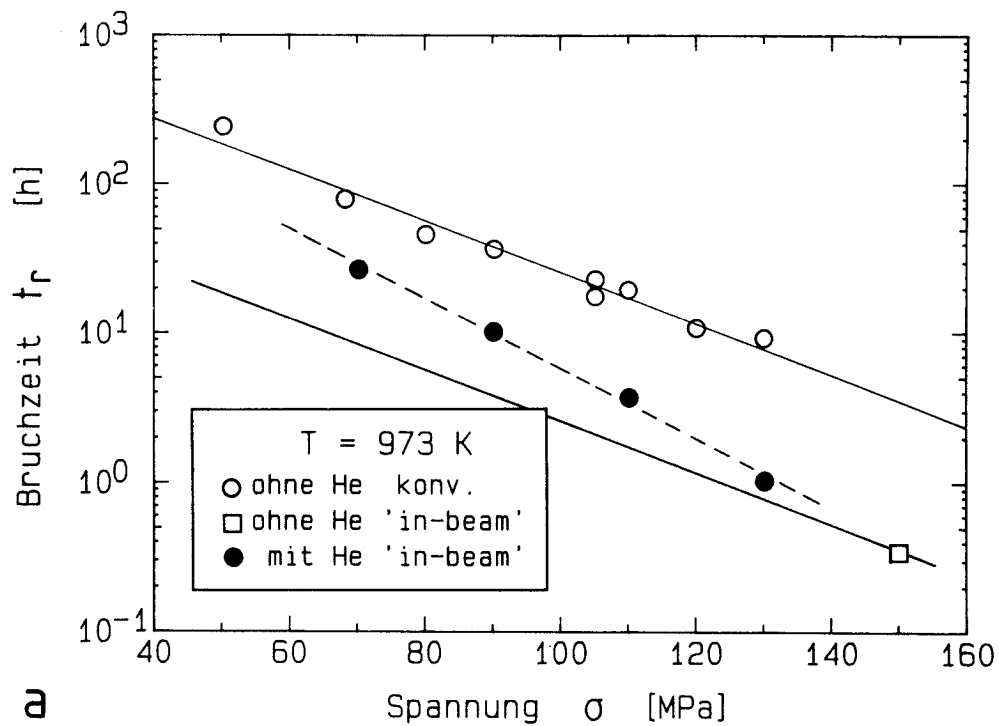


Abb. 19: Kriechversuche an Proben der NET-Charge bei 973 K. Nicht implantierte Proben, getestet in konventioneller und in "in-beam" Apparatur, sowie "in-beam" Versuche (Kriechversuche während Heliumimplantation).
a) Bruchzeit, b) Bruchdehnung als Funktion der Spannung

3.4 Bruchflächenuntersuchungen im Rasterelektronenmikroskop

Die Untersuchung der nicht implantierten Proben zeigte stets duktile transkristalline Bruchflächen mit starker Einschnürung. Abb. 20 a) zeigt ein typisches Beispiel mit einem spitz zulaufenden Grat. Am Ende eines "in-beam" Versuchs schmilzt die Bruchfläche vielfach auf und die entstandenen Schmelzperlen verdecken dann teilweise die Bruchfläche. Dennoch war in allen Fällen feststellbar, daß der Bruchmodus weiter transkristallin blieb. In Abb. 20 b) ist die Bruchfläche der bei 873 K mit der höchsten Konzentration von 3000 appm Helium gebrochenen Probe zu sehen, bei der eine Reduktion der Einschnürung sichtbar wird. Erst bei der höchsten Konzentration bei 973 K (2700 appm) deutet sich ein Mischbruch zwischen trans- und interkristallinem Modus in den "PAG"-Grenzen an (Abb. 20 c). Auch hier zeigt die Bruchfläche geringere Einschnürung. Ein Bruch entlang der "lath"-Grenzen ist im REM sehr schwer festzustellen.

Die Bruchflächen der bei 873 K und 973 K mit 1000 ppm Helium vorimplantierten Proben sehen ebenfalls flach aus. Der Bruchmodus ist aber auch hier weiter transkristallin, bezogen auf die "PAG"-Grenzen. Die Abb. 21 zeigt die bei 973 K mit 1000 appm Helium vorimplantierte und bei 35 MPa getestete Probe. Unterhalb der Bruchfläche sind Risse in der Oberfläche sichtbar, die aber bei hoher Vergrößerung keine interkristallinen Flächen zeigen.

Eine Besonderheit ergab die Untersuchung der bei Raumtemperatur implantierten Proben der Vorcharge, die anschließend in Zug- und Kriechversuchen getestet wurden. Hier finden sich Korngrenzen auf der Bruchfläche, aber stets nur auf der Probenseite, die während der Bestrahlung auf dem Kupferblock aufgelötet war (Abb. 22). Es handelt sich hier wahrscheinlich um einen Effekt des verwendeten Flußmittels.

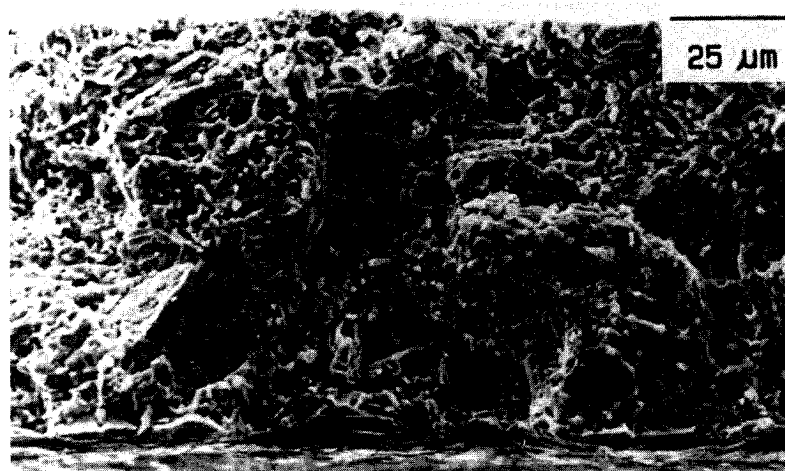
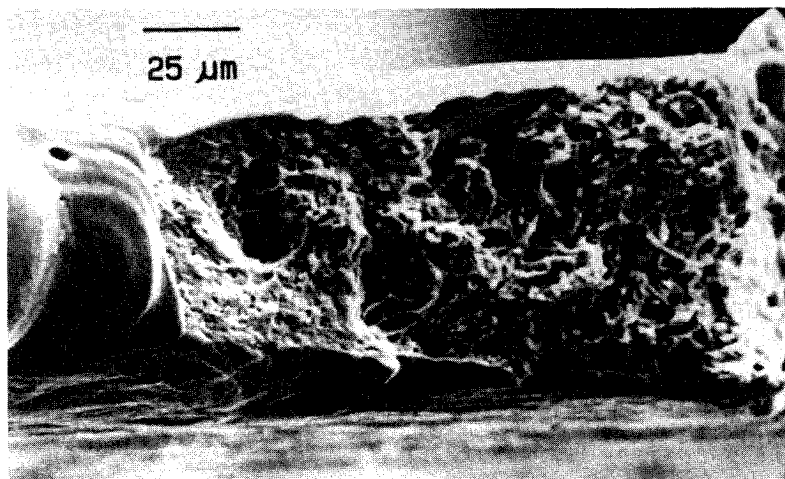
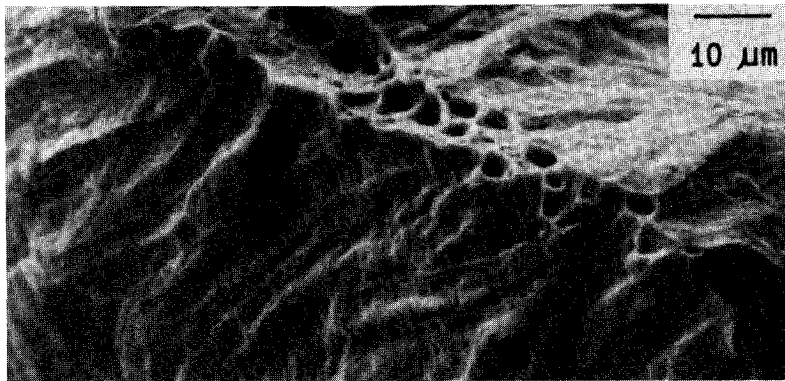


Abb. 20: Bruchflächen (REM-Aufnahmen) von in der "in-beam" Apparatur getesteten Kriechproben.

- a) Referenzprobe bei 873 K und 230 MPa. Duktiler transkristalliner Bruch mit starker Einschnürung
- b) "In-beam" Probe bei 873 K und 230 MPa mit 3000 appm Helium. Duktiler Bruch mit verringerter Einschnürung
- c) "In-beam" Probe bei 973 K und 70 MPa mit 2700 appm Helium. Übergang zum Mischbruch trans- /interkristallin entlang der "PAG"-Grenzen bei stark reduzierter Einschnürung.

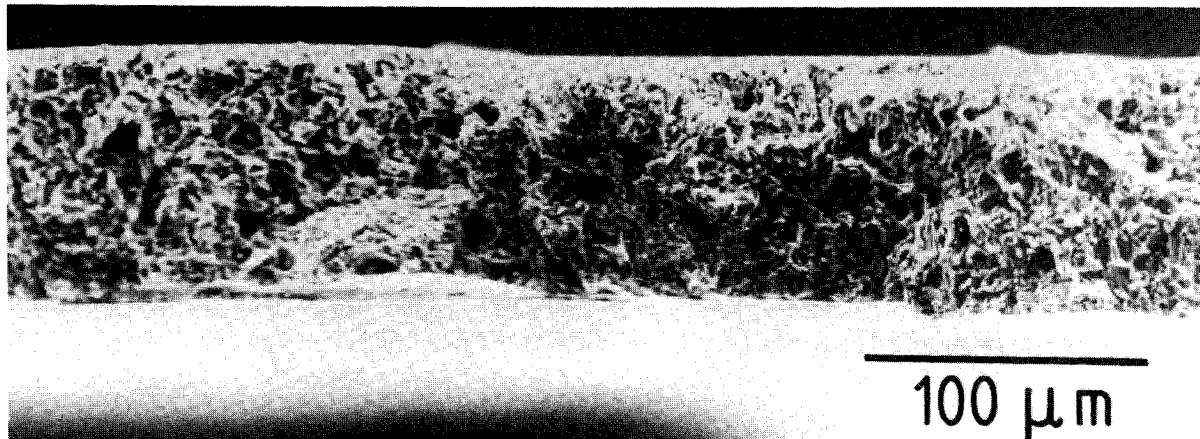


Abb. 21: Bruchfläche (REM-Aufnahme) einer bei 973 K mit 1000 appm Helium vorimplantierten und bei 973 K und 35 MPa konventionell getesteten Kriechprobe der NET-Charge. Geringe Einschnürung

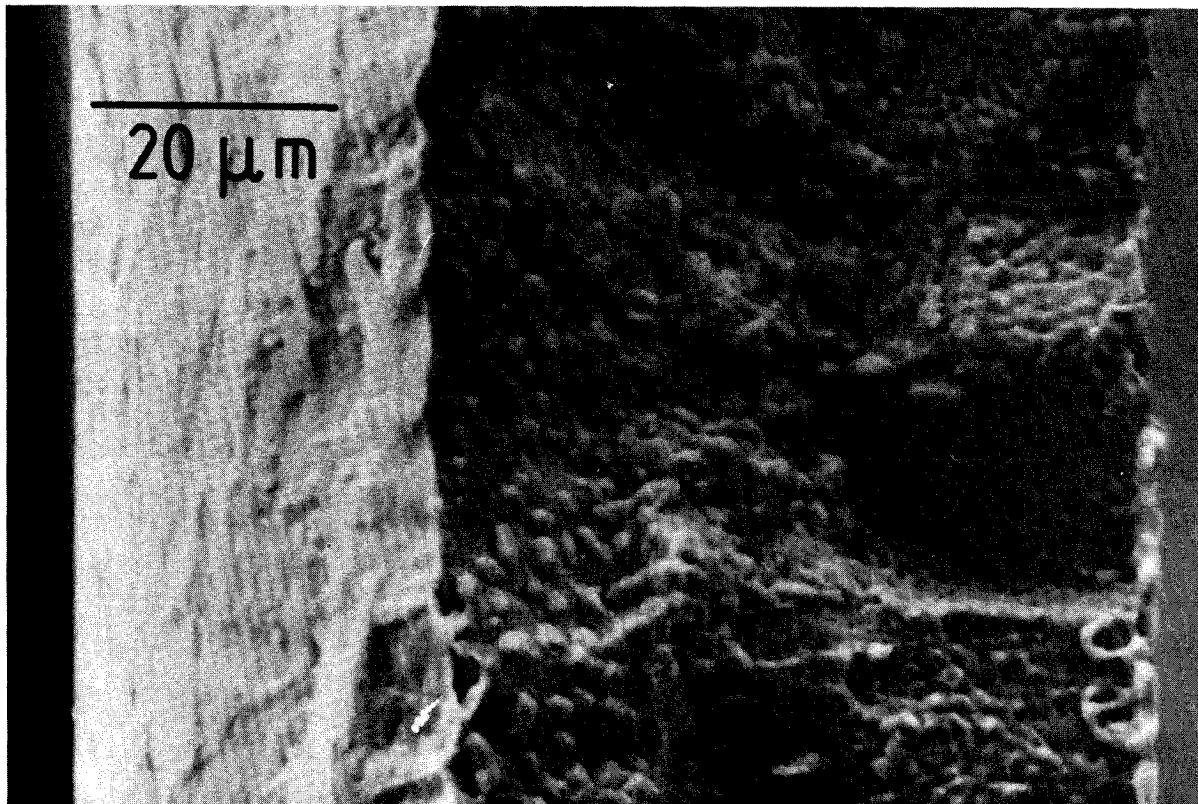


Abb. 22: Bruchfläche (REM-Aufnahme) einer bei Raumtemperatur mit 1000 appm Helium vorimplantierten und bei 873 K und 150 MPa konventionell getesteten Kriechprobe der Vorcharge. Auf einer Seite der Bruchfläche sind Korngrenzen sichtbar.

3.5 Mikrostrukturuntersuchungen im TEM

3.5.1 Mikrostruktur martensitischer Stähle

Die Mikrostruktur des untersuchten martensitischen Stahls ist vor allem wegen der zahlreichen Untergrenzen sehr komplex. Diese Grenzen führen zu einer kleinen effektiven Korngröße und stellen viele mögliche Keimbildungsstellen für Heliumbläschen dar. Im TEM kann man die alten Austenit-Korngrenzen ("PAG"-Grenzen) gut daran erkennen, daß sie sich über große Probenbereiche hinziehen und dabei vorwiegend geradlinig verlaufen. Sie sind von länglichen Ausscheidungen verschiedener Größe belegt, die in Längsrichtung auf den Grenzen aufgereiht sind. Auch auf den "lath"-Grenzen finden sich viele kleine Ausscheidungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verschiedenen Ausscheidungen nicht näher analysiert.

Dauben /25/ fand im Stahl DIN 1.4914 nach der Endwärmebehandlung Ausscheidungen vom Typ $M_{23}C_6$ (mit hohem Cr-Anteil) und stellte dabei einen Orientierungszusammenhang der Gitterstruktur mit der Matrix fest. Andere Ausscheidungen vom Typ MC enthielten vorwiegend Nb.

Die Mikrostruktur der Ausscheidungen, deren Typ, chemische Zusammensetzung, Größe und Verteilung wurde für einen Stahl ähnlicher Beschaffenheit (das amerikanische Referenzmaterial HT-9) ausführlich als Funktion der Wärmebehandlung untersucht /26/. Die Ausscheidungen wurden in 5 Klassen eingeteilt (nach Lage, Größe und Form) und vorwiegend als solche vom Typ $M_{23}C_6$ und M_6C identifiziert. Es wurde in konstantes Größenverhältnis zwischen alter Austenitkorngröße und Größe der "lath"-Pakete von ca. 3:1 gefunden. Ein Teil des Nb-Gehalts ist in großen Primärkarbiden von ca. 1 μm Durchmesser gebunden, die bei der Lösungsglühung nicht aufgelöst wurden und ein Teil bildet Sekundärkarbide bzw Nitride, die das Material härten und stabilisieren. Im TEM sind die Untergrenzen in den Proben je nach Kippwinkel und damit Beugungskontrast verschieden gut zu erkennen.

3.5.2 Orientierung von Heliumblasen

Bei den mit hoher Heliumkonzentration implantierten Proben können vielfach ausgeprägt längliche und stäbchenförmige Heliumblasen beobachtet werden. Es wurden Verhältnisse der Länge zur Breite von bis zu 25:1 gefunden. Auffallend ist dabei, daß es in einem "lath"-Bezirk Vorzugsrichtungen gibt. Diese Richtungen ändern sich mit dem Kippwinkel und sie können in einem benachbarten Bezirk ganz anders orientiert sein. Nahezu runde Blasen finden sich nur selten, fast alle Blasen sind stark facettiert. Die Blasenrichtungen zeigen dabei keinen Zusammenhang mit der beim Kriechversuch angelegten Spannung. Die Untersuchung der TEM-Beugungsbilder ergab, daß die Blasen von den {100}-Ebenen der Matrix begrenzt werden. Auf den Grenzflächen findet man vielfach statt Stäbchen unregelmäßig geformte Vielflächner. Hier sind die Begrenzungsflächen entsprechend den Vorzugsrichtungen der aneinander grenzenden Bezirke ausgerichtet.

3.5.3 Blasengrößen und -dichten

Die in Kap. 3.5.2 beschriebenen Blasenformen sind in Abb. 23 am Beispiel der bei 873 K "in-beam" getesteten Probe mit einer Heliumkonzentration von 3000 appm gezeigt. Die Abbildung 23 a) zeigt eine mit Ausscheidungen und Heliumblasen belegte "PAG"-Grenze sowie zahlreiche "lath"-Grenzen, auf denen vielfach Blasen aufgereiht sind. Es wird deutlich, daß die Größen und Dichten der Blasen innerhalb einer Probe lokal stark schwanken können, was es nötig macht, über größere und verschiedene Bereiche zu mitteln. Abb. 23 b) zeigt die unterschiedlichen Blasenformen in der Matrix und auf Grenzflächen und läßt kleine Blasen auf Ausscheidungen erkennen.

Die Abb. 24 zeigt zum Vergleich die "in-beam" Probe mit dem bei 973 K höchsten Heliumgehalt von 2700 appm bei mittlerer (a) und hoher Vergrößerung (b). Man erkennt qualitativ die Zunahme der Blasengrößen (bei vergleichbarem Heliumgehalt) bei Temperaturerhöhung von 873 K (Abb. 23) auf 973 K.

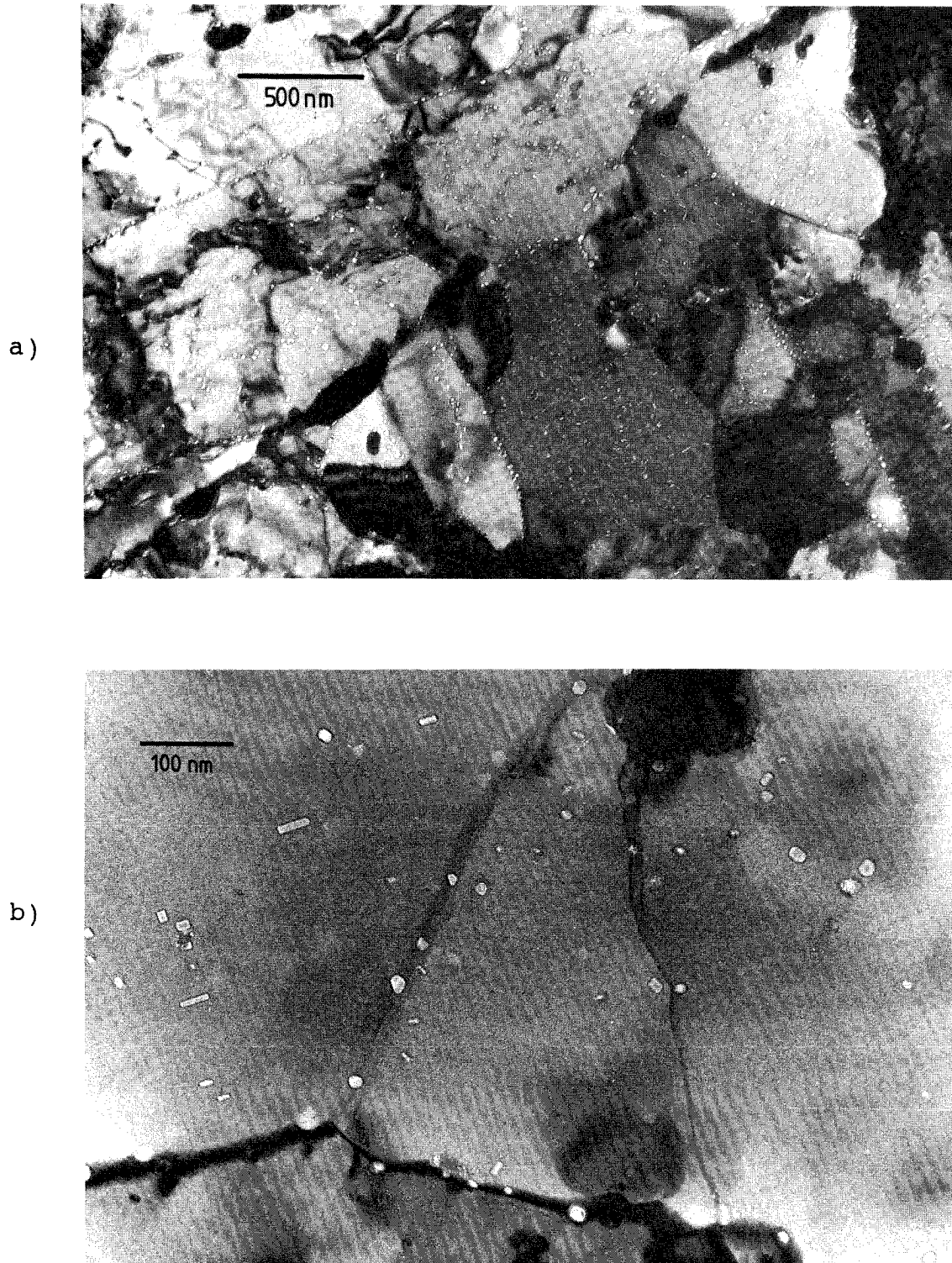
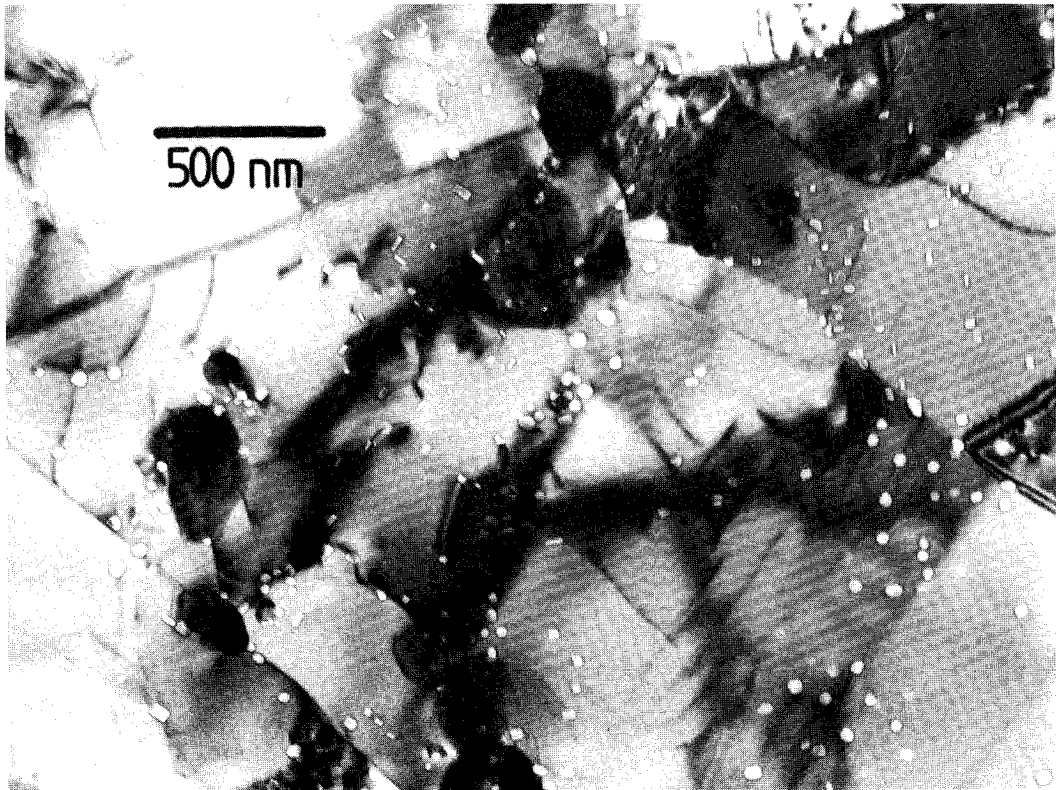


Abb. 23: Mikrostruktur (TEM-Aufnahmen) der bei 873 K und 230 MPa getesteten "in-beam" Probe mit 3000 appm Helium. a) "PAG"-Grenze mit großen Ausscheidungen und zahlreiche "lath"-Grenzen, jeweils mit Heliumblasen belegt. Starke Schwankungen von Blasengröße und -dichte in benachbarten Bezirken. b) verschiedene Blasenformen in der Matrix und auf Grenzflächen

a)



b)

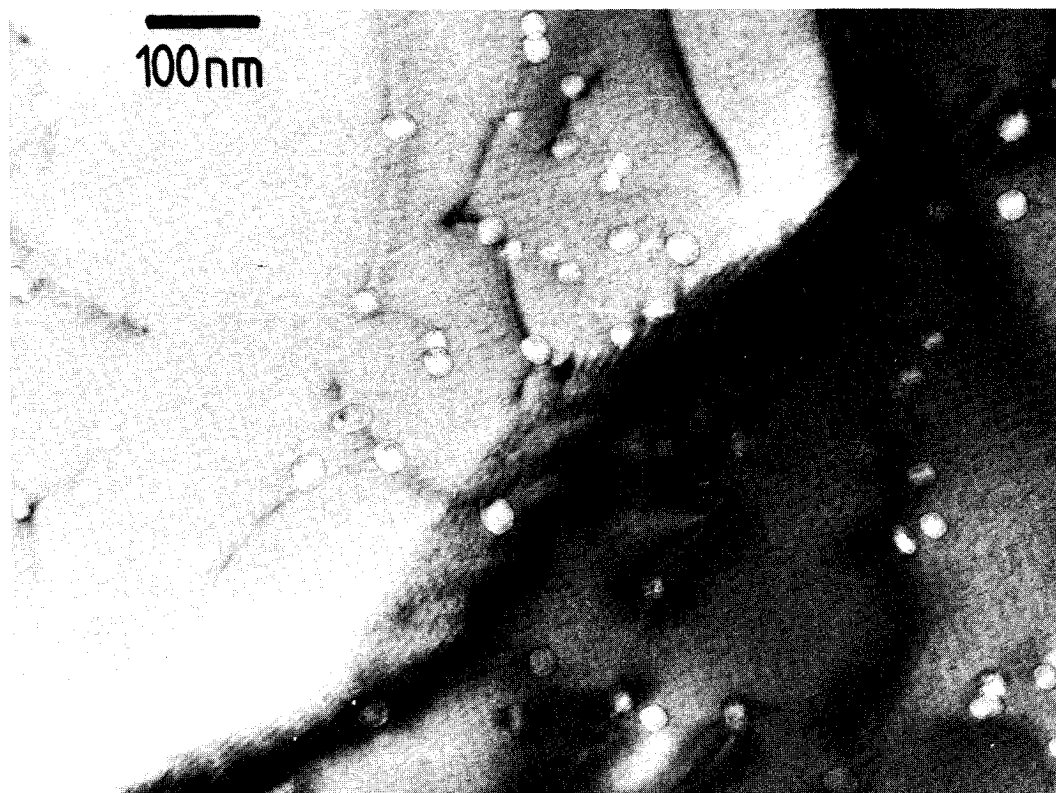


Abb. 24: Mikrostruktur (TEM-Aufnahmen) der bei 973 K und 70 MPa getesteten "in-beam" Probe mit 2700 appm Helium.
a) mittlere Vergrößerung, b) hohe Vergrößerung

In Abb. 25 sind typische Blasengrößenverteilungen in Form von Histogrammen zu sehen. Die quantitativen Ergebnisse sind in den Abb. 26 und 27 dargestellt. Aufgetragen sind die Radien und die Dichten der drei Blasentypen (auf "PAG"-Grenzen, auf "lath"-Grenzen und in der Matrix) in Abhängigkeit von der Heliumkonzentration. Die Mittelwerte der Blasenradien in den drei verschiedenen Regionen unterscheiden sich nicht deutlich voneinander. In der Abb. 28 sind die Mittelwerte aller Blasen in den einzelnen Proben gegen den Heliumgehalt aufgetragen. In dieser doppellogarithmischen Auftragung beträgt die (nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelte) Steigung 0.4 bis 0.5. Die Blasendichten zeigen keinen eindeutigen Gang mit der Heliumkonzentration und unterscheiden sich kaum für die beiden Arten von Grenzflächen. Bei vergleichbarem Heliumgehalt sind die Radien bei 973 K stets größer als bei 873 K, während die Dichten kleiner sind. Zum Vergleich der Blasendichten in der Matrix und auf den Grenzflächen wurde in Abb. 29 der Kehrwert aus der Quadratwurzel (Flächen) bzw. aus der 3. Wurzel (Matrix) gegen den Heliumgehalt aufgetragen. Dieser Wert (Einheit nm) ist ein Maß für den mittleren Blasenabstand. Während die Grenzflächenwerte dicht beieinander liegen, sind die Matrixwerte deutlich größer. Bei einigen Proben wurden die Verteilungen der Matrixblasen in 200 nm breiten Streifen neben einer PAG-Grenze gemessen (Abb. 30). Dabei zeigt sich jeweils eine Zunahme der Dichte mit wachsendem Abstand von der Grenze bis auf einen konstanten Wert oberhalb 800 nm Abstand, während die Radien von der Grenze aus leicht abnehmen.

Die ausgeprägt stäbchenförmigen Blasen werden auch in solchen Proben beobachtet, die ohne Spannung bei 873 und 973 K implantiert wurden und werden offenbar nicht durch äußere Spannungen gebildet. Mit zunehmender Anlaßzeit und Temperatur werden die stäbchenförmigen Blasen rundlicher und kompakter. Eine Temperung von (bei 873 K mit 300 bzw. 800 appm) vorimplantierten Proben für 100 h bei ca. 1023 K ließ weiter längliche Blasen in der Probe. In einer bei 973 K mit 300 appm vorimplantierten und dann

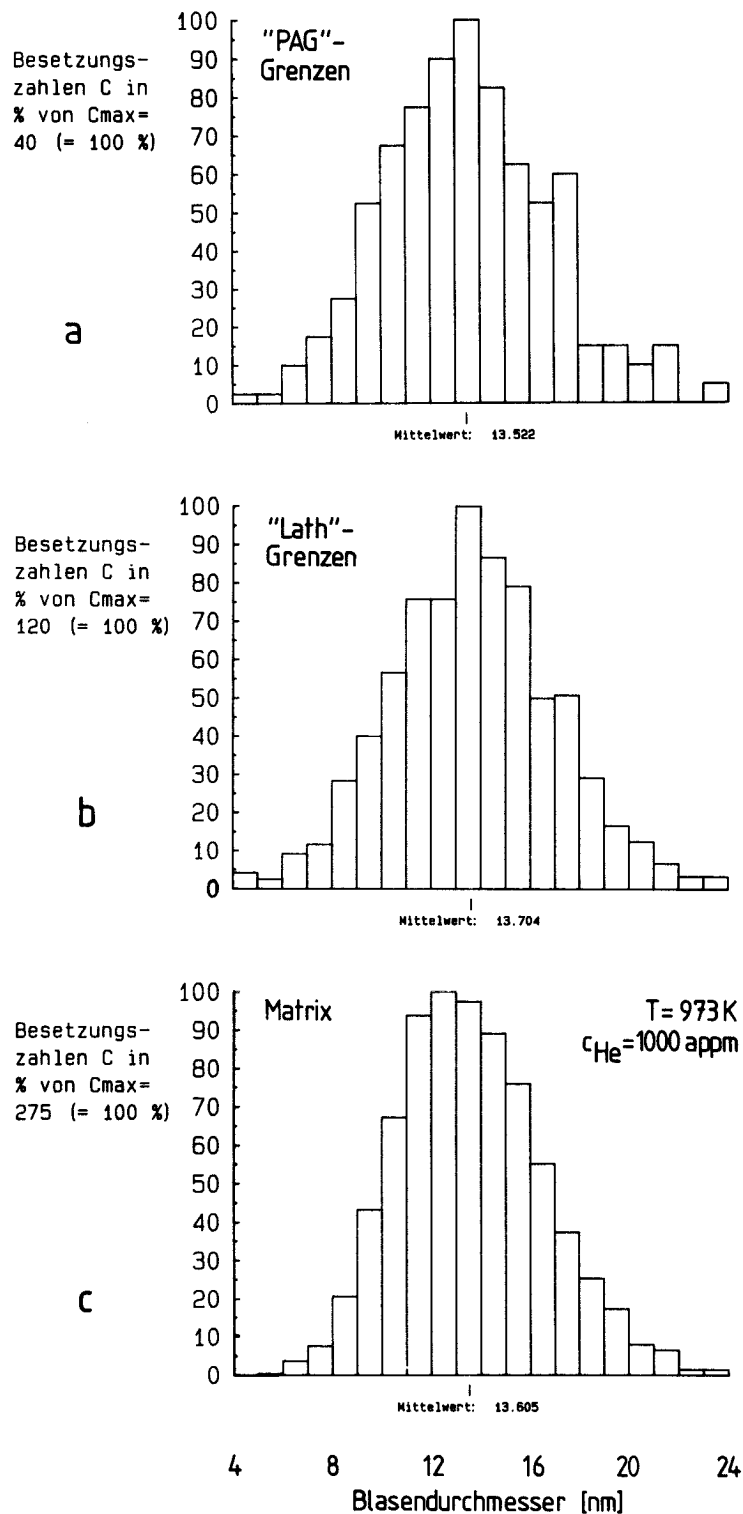


Abb. 25: Typische Histogramme der Heliumblasen-Größenverteilung. Darstellung der Blasen einer bei 973 K "in-beam" getesteten Probe mit 1000 appm Helium a) auf "PAG"-Grenzen, b) auf "lath"-Grenzen und c) in der Matrix.

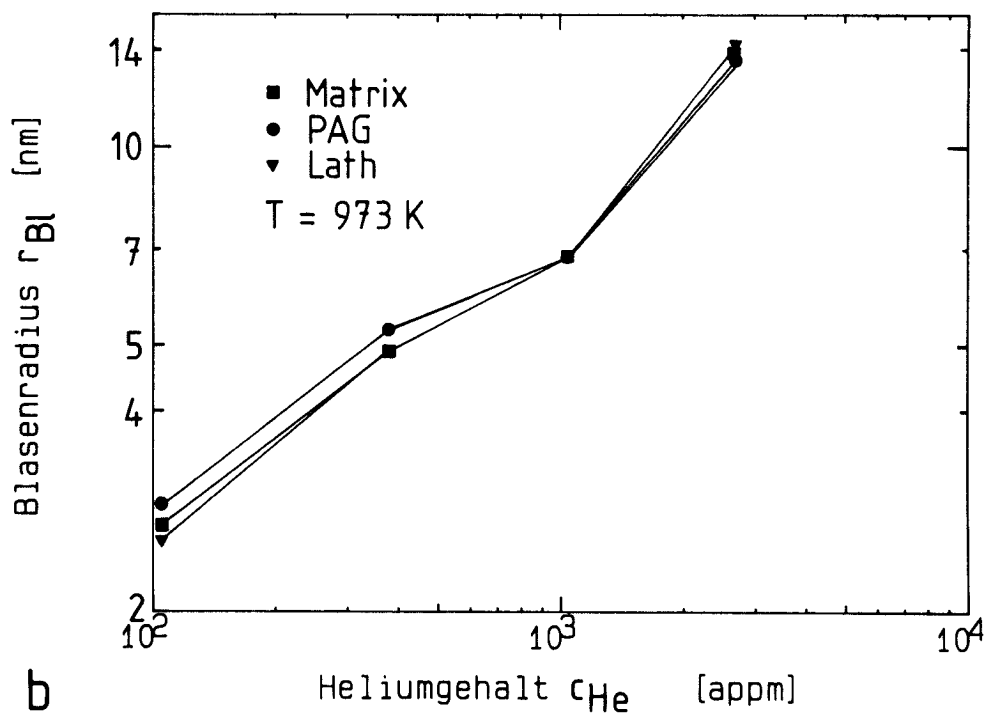
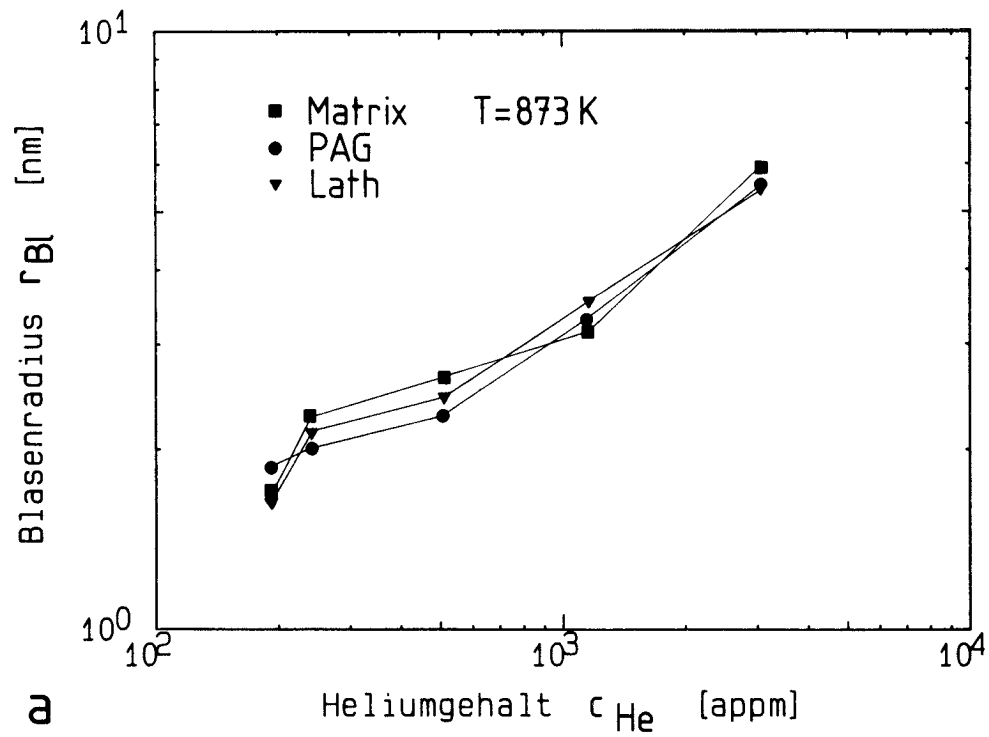


Abb. 26: Abhängigkeit der mittleren Blasenradien von der Heliumkonzentration für "in-beam" getestete Proben.

a) $T=873\text{ K}$, b) $T=973\text{ K}$

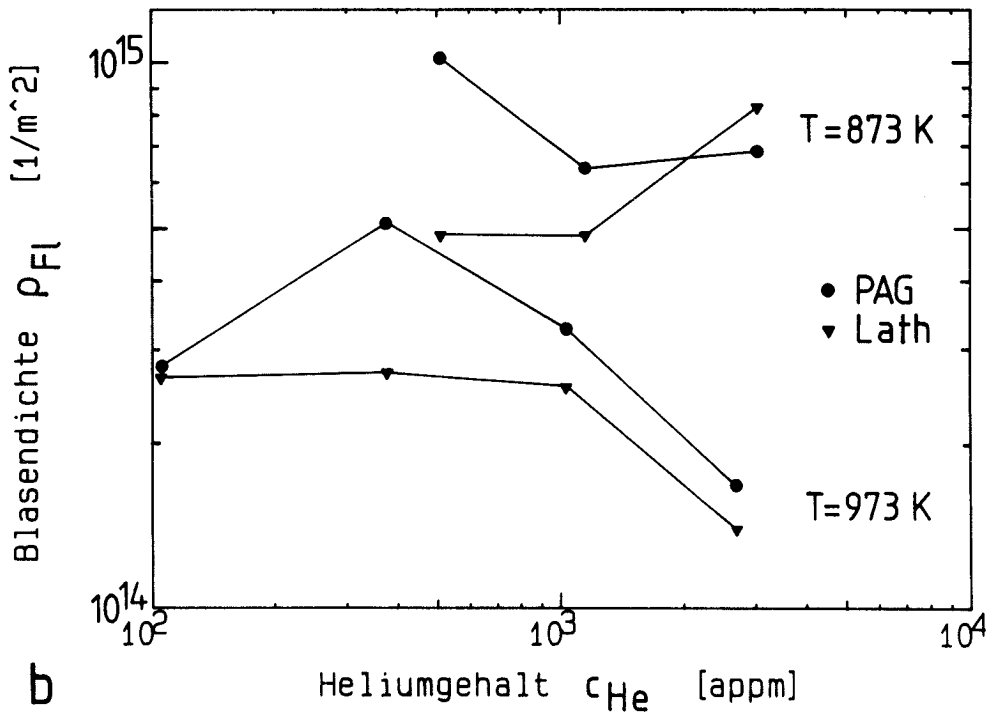
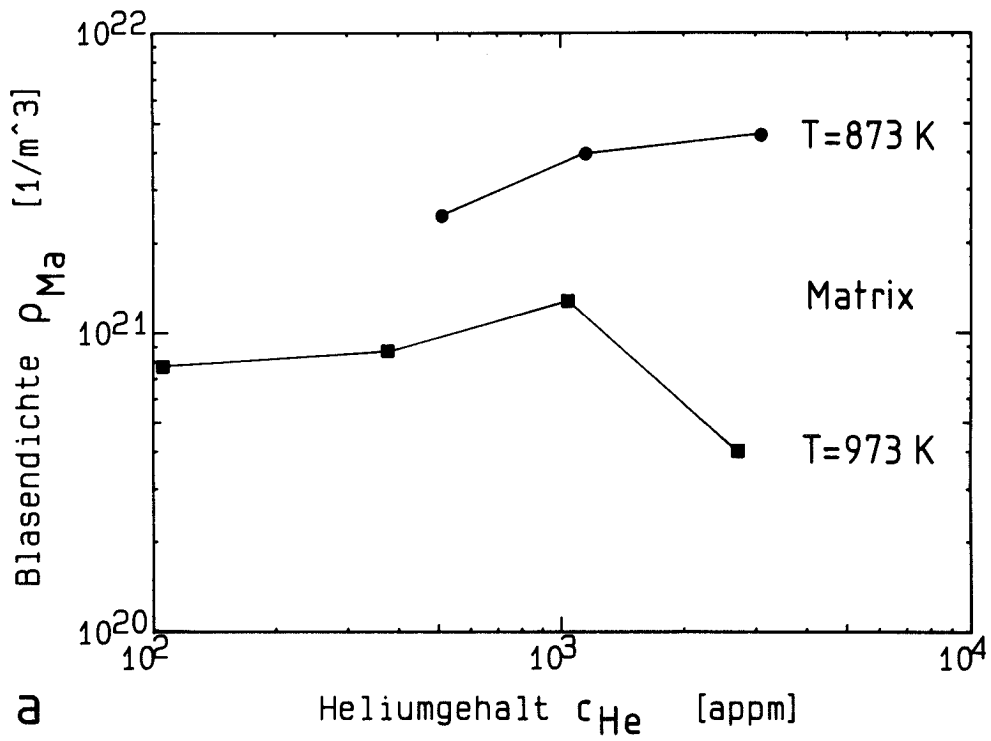


Abb. 27: Abhängigkeit der Blasendichten von der Heliumkonzentration für bei 873 und 973 K "in-beam" getestete Proben.
a) Matrix, b) Grenzflächen

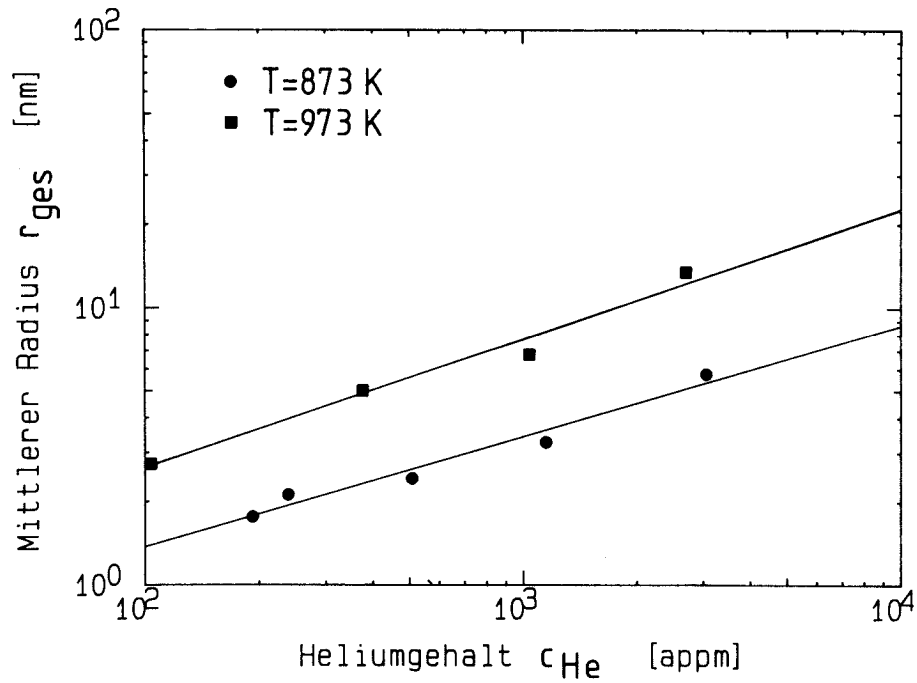


Abb. 28: Abhängigkeit der mittleren Blasenradien von der Heliumkonzentration für die bei 873 und 973 K "in-beam" getesteten Proben

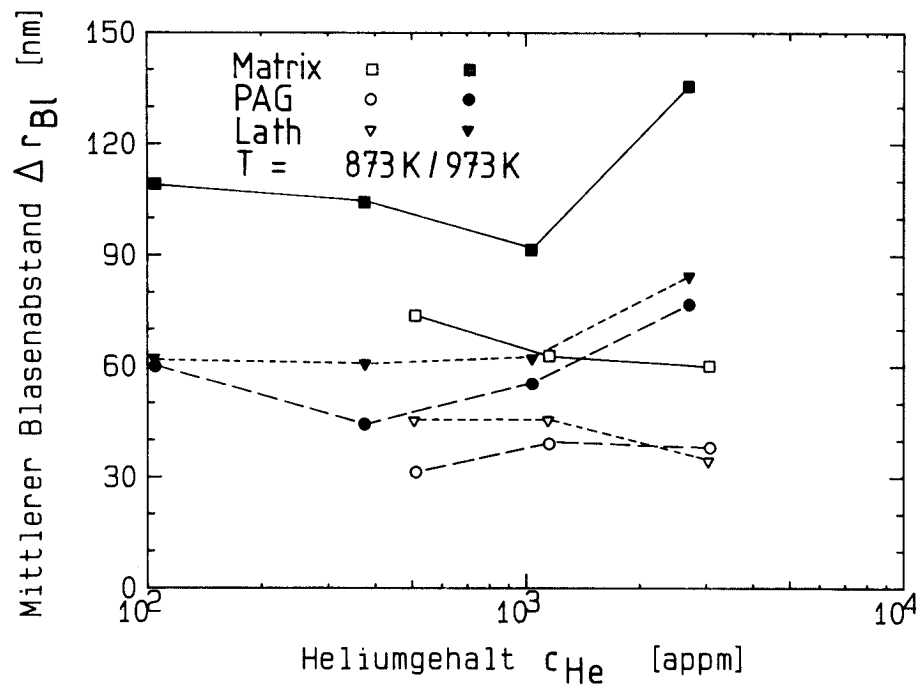


Abb. 29: Mittlerer Blasenabstand als Funktion der Heliumkonzentration für bei 873 K und 973 K getestete "in-beam" Proben

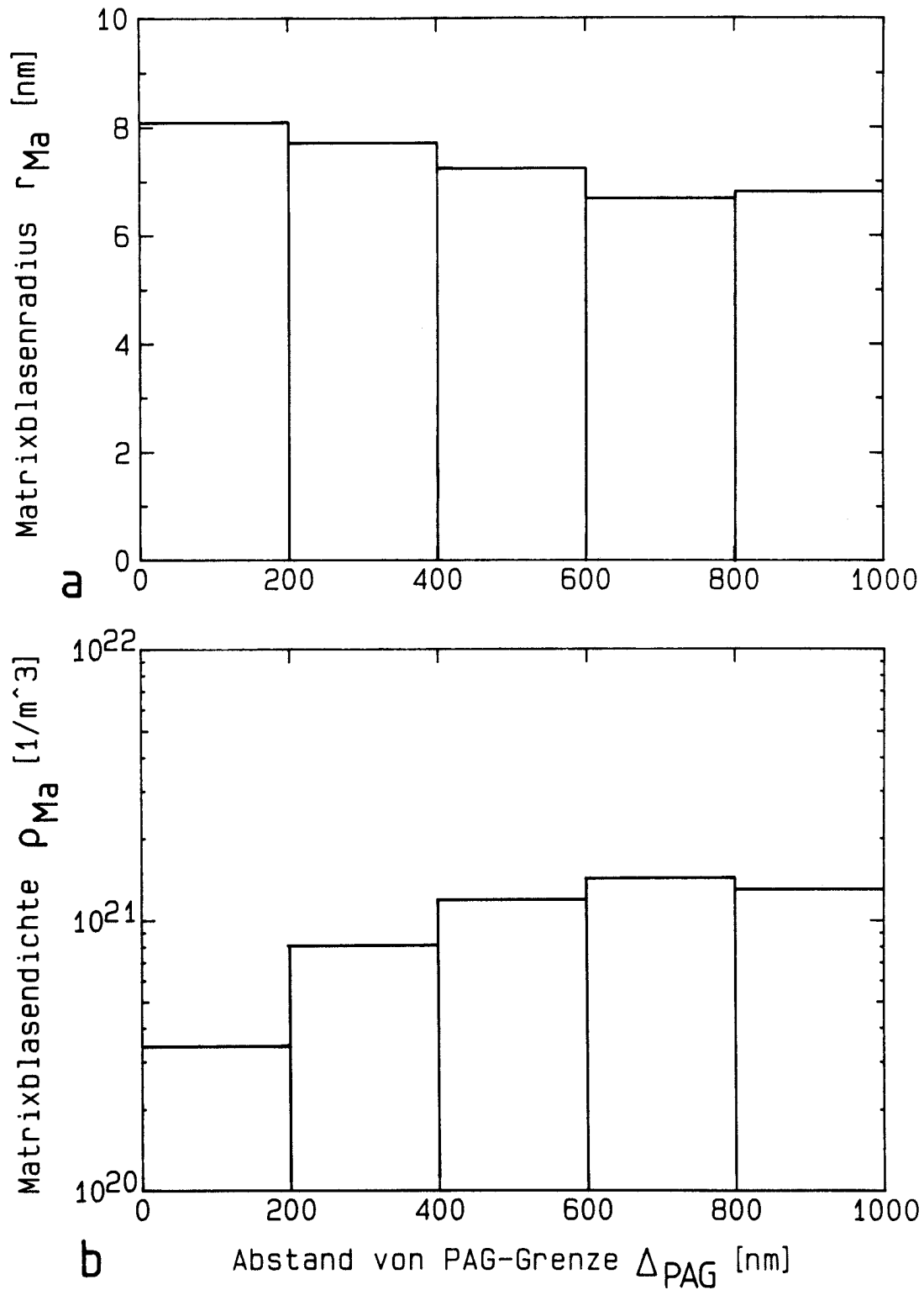


Abb. 30: Abhängigkeit der Radien (a) und Dichten (b) von Matrixblasen als Funktion des Abstands von einer PAG-Grenze (bei 973 K getestete "in-beam" Probe mit 1000 appm Helium).

für 900 h bei 973 K getemperten Probe konnten hingegen nur noch rundliche (wenngleich auch facettierte) Blasen entdeckt werden. In einer mit 1000 appm bei 873 K vorimplantierten Probe, die anschließend (im Kriechversuch) für ca. 1460 h bei 873 K unter Spannung getempert wurde, waren danach aber noch längliche Blasen sichtbar. Es wurde versucht, zu überprüfen, wie gut die aus dem Strahlstrom bei der Implantation berechneten Heliumkonzentrationen mit dem tatsächlichen Heliuminventar übereinstimmen. Dazu wurde eine Probe entgast und festgestellt, daß die so gemessene Konzentration um ca. 25 % über dem berechneten Wert lag. Findet sich das gesamte implantierte Helium in sichtbaren Blasen wieder? Zur Beantwortung dieser Frage wurden aus den gemessenen Blasenradien (Radien flächengleicher Kreise) die Anzahl der Heliumatome in den Blasen und damit die Konzentration in der Probe berechnet. Vorausgesetzt wurde stets, daß sich die Blasen im Gleichgewicht befinden, daß also gilt: $p = 2 \gamma / r$. Dabei ist p der Gasdruck in der Blase, r ihr Radius und γ die Oberflächenenergie. Zur Berechnung wurde einmal das ideale Gasgesetz und einmal ein reales Gasgesetz /26/ benutzt, wobei als Wert für γ 2 N/m eingesetzt wurde. Es zeigte sich, daß die mit dem idealen Gasgesetz berechneten Konzentrationen innerhalb der großen Fehlergrenzen von mindestens $\pm 20\%$ mit den Sollwerten übereinstimmten. Die nach dem realen Gesetz berechneten Werte lagen stets darunter (etwa 50 % der idealen Werte). Die berechneten Heliumkonzentrationen sind zusammen mit den anderen Mikrostrukturdaten in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Mikrostrukturdaten von „in-beam“ Proben bei 873 K und 973 K

T [K]	C_{He} [appm]	Mittlere Blasenradien $\bar{r}$ [nm]				Dichten $\rho_{Fi} \cdot [10^{14} m^{-2}]$		Dichte $\rho_M \cdot [10^{20} m^{-3}]$ Matrix	Ideales Gas C_{He} [appm]
		PAG	Lath	Matrix	Alle	PAG	Lath		
873	193	1,86	1,63	1,68	1,76				
873	240	2,00	2,13	2,25	2,13				
873	510	2,28	2,44	2,64	2,45	10,20	4,84	24,70	494
873	1150	3,31	3,54	3,15	3,30	6,40	4,82	40,00	870
873	3050	5,54	5,44	5,95	5,82	6,90	8,30	46,40	2923
973	105	2,88	2,56	2,68	2,75	2,77	2,63	7,66	85
973	377	5,30	4,90	4,90	5,01	5,10	2,70	8,70	333
973	1040	6,85	6,80	6,81	6,81	3,24	2,55	12,90	1174
973	2700	13,60	14,27	13,31	13,53	1,68	1,40	4,00	1561

4. Diskussion

4.1 Einfluß des Heliums auf die mechanischen Kenngrößen

Die Zug- und Kriechversuche an den Referenzproben zeigen deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Modifikationen des Stahls DIN 1.4914: die NET-Charge weist höhere Festigkeiten und geringere Duktilität als die Vorcharge auf (vgl. Abb. 9, 10, 17). Die Unterschiede in der Bruchzeit betragen bei den Kriechversuchen bei 873 K etwa eine Größenordnung. Da die Wärmebehandlung (über die sich die mechanischen Kenngrößen variieren lassen) jeweils identisch war, rühren diese Unterschiede allein von der verschiedenen chemischen Zusammensetzung her. Hier spielt der Stickstoffgehalt eine große Rolle, weil mit steigendem Gehalt auch die Festigkeit zunimmt. Anderko und Mitarbeiter /12/ zeigten, daß sich die Zugfestigkeiten von Proben mit 30 bzw. 320 Gew. ppm Stickstoff im Bereich zwischen 770 und 970 K etwa um den gleichen Betrag, unabhängig von der Temperatur, unterscheiden. Sie deuteten das mit Ausscheidungshärtung, da sich mit höherem Stickstoffgehalt mehr Ausscheidungen, z.B. NbN, bilden. Die in dieser Arbeit ermittelten Festigkeitswerte stimmen gut mit denen massiver Proben überein (s. Abb. 12 und 17) und daher kann angenommen werden, daß auch die Ergebnisse an implantierten Folienproben repräsentative Kennwerte für massives Material darstellen.

Bei den mit 100 appm Helium implantierten und dann im Zugversuch getesteten Proben zeigen sich bei allen Temperaturen nur unwesentliche Abweichungen von den Referenzproben. Diese Ergebnisse werden durch eine Arbeit von Mößlang und Preininger /28/ bestätigt. Sie führten bei Temperaturen zwischen 573 und 993 K Zugversuche an 200 µm dicken Folienproben durch, welche vorher mit Konzentrationen von bis zu 340 appm Helium implantiert worden waren. Bei Proben mit Konzentrationen bis 100 appm waren die Abweichungen von den heliumfreien Kontrollproben vernachlässigbar, während sich bei höheren Heliumgehalten leichte Reduktionen der Festigkeit zeigten. In allen Fällen wurden wie in dieser Arbeit ebenfalls nur transkristalline Bruchflächen gefunden.

Bei den Kriechversuchen in der konventionellen Apparatur zeigten die vor dem Test bei Raumtemperatur implantierten Proben der Vorcharge Unterschiede zu den Referenzproben. Die Reduktionen von Bruchzeit und -dehnung sind vermutlich auf den Einfluß des verwendeten Flußmittels zurückzuführen (s. Kap. 2.4.1 und 3.2.2) und deshalb kein Effekt des Heliums. Die bei den Testtemperaturen von 873 und 973 K mit Helium vorimplantierten Proben der NET-Charge weisen bei kleinen Spannungen erhöhte Standzeiten und reduzierte Dehnungen auf, was zu einer verringerten minimalen Kriechrate führt (Abb. 15 und 16). Die Dehnungen reduzieren sich bis auf 5 %, und die sonst beobachtete Einschnürung, die zu einer keilförmigen Bruchfläche führt, wird stark verringert. Trotz der fehlenden Einschnürung zeigen die Kriechkurven aber weiterhin die typische Form mit ausgeprägtem Bereich III (vgl. Abb. 13). Es muß sich hier somit um eine Entfestigung des Materials handeln, die die Kriechgeschwindigkeit im tertiären Bereich infolge hoher Temperatur und langer Versuchszeit erhöht /24/. Denkbar wäre eine Veränderung, z.B. eine Vergröberung, der Ausscheidungsstruktur oder Vernichtung und Erholung von Versetzungen. Die Zugversuche zeigen, daß bei Temperaturen oberhalb 673 K auch bei heliumfreien Proben Entfestigung auftritt (s. Abb. 11). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß der ausgedehnte tertiäre Kriechbereich bei 873 und 973 K bei allen Proben nicht allein von Probeneinschnürung herrührt. Abgekürzte tertiäre Kriechbereiche finden sich nur bei den "in-beam" Proben, was aber apparaturbedingt sein kann. Auch hier zeigt sich eine Erhöhung der Bruchzeiten bei kleinen Spannungen und eine leichte Reduktion bei hohen Spannungen, bezogen auf die in der gleichen Apparatur getesteten Referenzproben (vgl. Abb. 18 und 19).

Wassilew und Mitarbeiter /29,30/ führten Versuche mit massiven Proben des Stahls DIN 1.4914 nach Neutronenbestrahlung durch. Die Bestrahlungen bei 873 K führten über (n,α) -Reaktionen zu Heliumkonzentrationen bis 90 appm. In den nachfolgenden Zeitstandsversuchen bei Temperaturen zwischen 873 und 1173 K zeigten sich nur geringe Abweichungen der Bruchzeit gegenüber solchen unbestrahlten Vergleichsproben, die vor dem Versuch thermisch

gealtert worden waren, um den Einfluß der Temperatur bei den Bestrahlungen zu simulieren: die Bruchzeiten der bestrahlten Proben waren bei hohen Spannungen erniedrigt und bei kleinen Spannungen erhöht. Dieser Effekt einer Verbesserung der Kriech-eigenschaften bei niedrigen Spannungen wurde durch eine Reduktion der Kriechraten und Ausdehnung des Kriechbereichs II hervorgerufen, wobei die mikroskopische Ursache ungeklärt blieb. Diese Ergebnisse stimmen mit den beschriebenen eigenen Versuchen an vorher implantierten Proben und an den "in-beam" Proben überein. Die Dehnungen der neutronenbestrahlten Proben waren bis zu 50 % reduziert, blieben aber auch bei den längsten Versuchszeiten über 5%. Eine mögliche Erklärung dieses Effekts bietet eine Arbeit von Little und Stoter über Legierungsstabilität unter Bestrahlung /31/, in der beim Stahl FV 448 (wie der DIN 1.4914 ein hochlegierter 12Cr martensitischer Stahl mit sehr ähnlicher chemischer Zusammensetzung) bestrahlungsinduzierte Entfestigung durch Neutronenbestrahlung bei 873 K gefunden wurde. Die Bestrahlung bewirkte dabei eine Erholung der ursprünglich hohen Versetzungsdichte in der Matrix. Bei kleinen Spannungen überwiegt Härtung, z.B. durch das Helium oder Bestrahlungseffekte wie Versetzungsloops, die Entfestigung.

Das Auftreten von stark facettierten Heliumblasen mit nur wenigen Begrenzungsflächen ist charakteristisch für die bcc-Struktur. Generell bildet sich die Blasenform so aus, daß die Oberflächenenergie minimal wird. Theoretische Modelle lassen für die Energieabfolge bei sehr sauberen Oberflächen die Reihenfolge $\gamma\{110\} < \gamma\{100\} < \gamma\{111\}$ erwarten und das wird auch in Molybdän gefunden /32/. Die resultierende Blasenform ist ein abgeschnittener Dodekaeder mit $\{110\}$ -Flächen und $\{100\}$ -Schnittebenen. Tatsächlich fanden Horton und Bentley /33/ jedoch die umgekehrte Energieabfolge in einer binären Fe10%Cr Legierung und sie weisen darauf hin, daß die Beobachtung von kubischen Blasen mit $\{100\}$ -Flächen nicht ungewöhnlich ist. Goodhew /34/ zeigte, daß die Blasen in fcc-Materialien mindestens 14 Flächen als Begrenzung haben, während für die bcc-Ferrite nur die 6 $\{100\}$ -Flächen erwartet werden. Die Ursache dafür liegt in den geringeren Unterschieden der Oberflächenenergien bei fcc- gegenüber bcc-Materia-

lien. In bcc-Materialien liegt die $\{100\}$ -Oberflächenenergie vielfach deutlich unter den Energien anderer Orientierungen, was in Niob und dessen Legierungen beobachtet wurde /35,36/. Im hier untersuchten Stahl DIN 1.4914 fanden Dauben und Mitarbeiter /25,37/ sowie Mößlang und Preininger /28/ ebenfalls kubische Heliumblasen mit $\{100\}$ -Begrenzungsflächen. Diese Ergebnisse bestätigen die eigenen Untersuchungen und machen deutlich, daß es sehr vom Material abhängt, welche Oberflächenenergie minimal ist.

4.2 Vergleich mit austenitischen Edelstählen

Bisher gibt es keine theoretischen Modelle zur Beschreibung der Resistenz gegenüber Heliumversprödung in ferritisch-martensitischen Stählen bei hohen Temperaturen. Eine Diskussion der in dieser Arbeit dargestellten mechanischen und mikrostrukturellen Daten kann also nur in Anlehnung an die für die austenitischen Stähle entwickelten Modelle zur Heliumversprödung /27, 41/ versucht werden. Außerdem wird der geringe Einfluß des Heliums auf die mechanischen Eigenschaften des martensitischen Stahls DIN 1.4914 besonders deutlich, wenn man sie den Daten austenitischer Stähle gegenüberstellt. Ein ausführlich untersuchtes Referenzmaterial in dieser Klasse ist der Stahl AISI 316, an dem ähnliche Versuche wie hier beschrieben, (u.a. von Yamamoto und Schroeder bei 873 K /38/) durchgeführt wurden. In allen "in-beam" getesteten Proben nahmen Bruchzeit und -dehnung im Vergleich zu den Referenzproben ab und gleichzeitig wechselte der Bruchmodus von transkristallin und duktil zu interkristallin und spröde. Demgegenüber zeigt der Titan-stabilisierte austenitische Stahl DIN 1.4970 bei 873 K eine höhere Resistenz gegen Versprödung bei "in-beam" Versuchen. Besonders in der Modifikation sc (nach Kaltverformung für 24h bei 1073 K angelassen) sind die Duktilitätswerte gar nicht und die Bruchzeiten nur sehr wenig reduziert bis zu einer Heliumkonzentration von 8000 appm. Bei Erhöhung der Temperatur auf 1073 K tritt hier allerdings auch Versprödung auf /39/. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der besonderen durch die Vorbehandlung entstandenen Ausscheidungsstruktur. Dem-

gegenüber zeigt die Version cw (nur kaltverformt) eine etwas höhere Versprödung, da sich die besondere Ausscheidungsstruktur (TiC-Dispersion) erst während des Kriechversuchs nach der Keimbildungsphase der Heliumblasen ausbildet, was zu einer gröberen und damit ungünstigeren Blasenstruktur führt. Die Versprödung ist jedoch noch deutlich schwächer als beim AISI 316 L (kaltverformt). Die mechanischen Daten dieser zwei Stähle und des DIN 1.4914 bei 873 K sind in Abb. 31 zusammengefaßt. In a) sind die Bruchzeiten, und in b) die -dehnungen in normierter Darstellung (Bruchzeiten und -dehnungen der "in-beam" Proben dividiert durch die Werte der Referenzproben) als Funktion der Spannung aufgetragen. Man erkennt einmal die starke Versprödung beim AISI 316 und die geringe bei DIN 1.4914 und DIN 1.4970. Zum anderen wird deutlich, daß der martensitische Stahl DIN 1.4914 dem Ti-stabilisierten austenitischen Stahl DIN 1.4970 hinsichtlich der Zeitstandsfestigkeit deutlich unterlegen ist.

Ein erster qualitativer Versuch, die hohe Versprödungsresistenz martensitischer Werkstoffe zu erklären, stammt von Faulkner und Anderko /43/. Er basiert auf einem höheren inhärenten Widerstand der ferritisch-martensitischen Struktur gegen interkristallinen Bruch. Bei Austeniten findet sich schon im unbestrahlten Material bei kleinen Spannungen und hohen Temperaturen bereits eine Tendenz zum interkristallinen Sprödbbruch, die durch Helium in den Korngrenzen noch verstärkt wird, bei ferritisch-martensitischen bcc-Stählen treten nur transkristalline Brüche auf. Die Autoren analysieren die Abhängigkeit der Kornfestigkeit σ_y sowie der Korngrenzenfestigkeit σ_F als Funktion der Temperatur und zeigen, daß es zum interkristallinen Bruch kommt, wenn $\sigma_F < \sigma_y$ ist. Die Variation dieser Größen durch Korngröße, Oberflächenenergie und Bestrahlung werden diskutiert. Als Ursache des unterschiedlichen Bruchverhaltens werden die höhere Stapelfehlerenergie, ein größerer Unterschied zwischen Oberflächen- und Korngrenzenenergien und die feinere Korngröße der ferritisch-martensitischen Stähle gegenüber den Austeniten angegeben. Die feine Unterstruktur führt zu sehr geringen effektiven Korngrößen unterhalb eines Mikrometers. (Hieraus resultiert ja auch eine

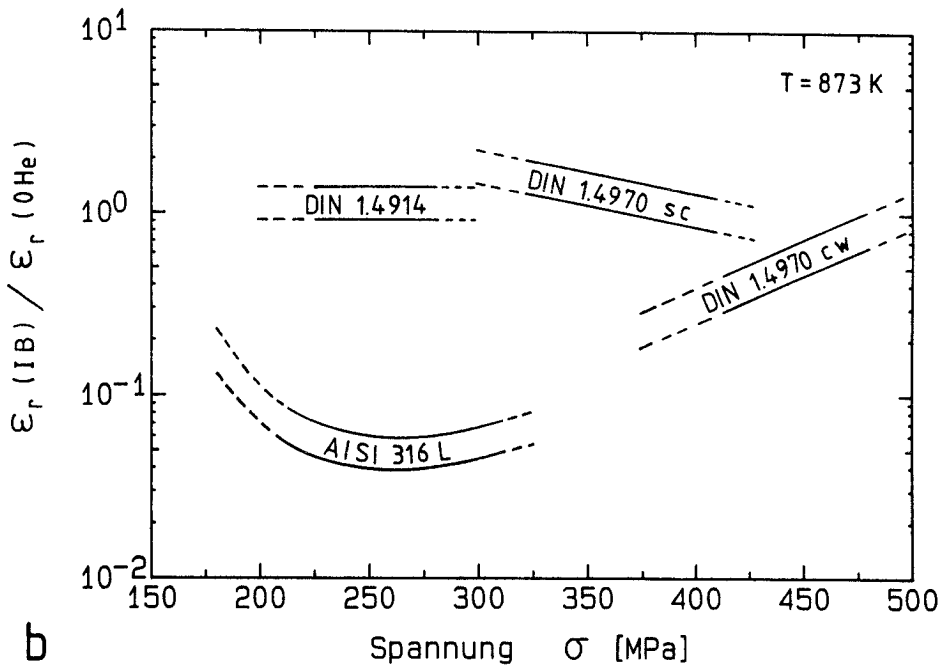
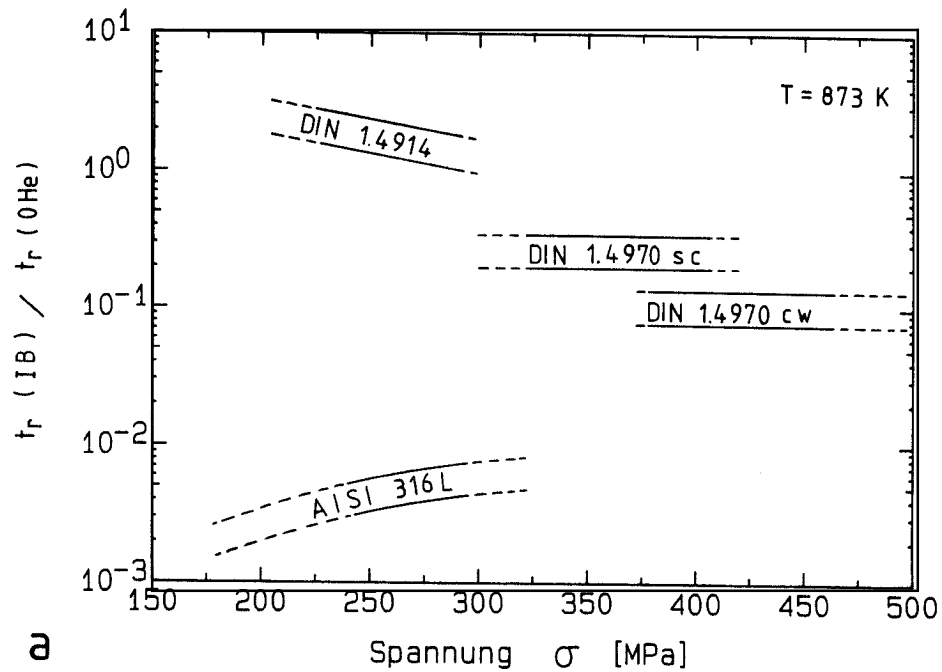


Abb. 31: Vergleich der mechanischen Daten des martensitischen Stahls DIN 1.4914 mit denen austenitischer Stähle. Normierte Darstellung der "relativen Versprödung" (Bruchzeiten und -dehnungen von "in-beam" Proben dividiert durch die Werte von Referenzproben). a) Bruchzeiten, b) Bruchdehnungen

der Ursachen für die Martensithärte nach der Hall-Petch-Beziehung). Im martensitischen Stahl gibt es sehr viele Untergrenzen und damit Senken für das Helium, so daß die alten Austenitgrenzen hier nicht besonders ausgezeichnet sind. Ein Bruch könnte bei höheren Temperaturen also durchaus interkristallin relativ zu den "lath"-Grenzen ablaufen (wenngleich weiterhin transkristallin in Bezug auf die "PAG"-Grenzen), wäre dann aber im REM wegen der etwa 50 mal kleineren Strukturen nur schwer oder gar nicht auflösbar.

Alle diese Überlegungen sind nur wenig heliumspezifisch und reichen allein nicht aus um zu erklären, warum Helium nicht auch in martensitischen Stählen einen vorzeitigen Sprödbbruch nach Überschreiten eines kritischen Radius r_c der Heliumbläschen in den Korngrenzen bewirkt. Das Konzept des kritischen Radius hat sich bei der Beschreibung von Heliumeffekten in fcc-Materialien als sehr erfolgreich erwiesen und läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen (siehe Abb. 32):

Nach ihrer Keimbildung wachsen die Heliumblasen durch Zufluß von weiterem Helium, sie werden "aufgeblasen" (Phase des gasgetriebenen stabilen Wachstums). Im dargestellten "in-beam" Versuch erfolgt die Nachlieferung durch Einfang des während des Versuchs kontinuierlich implantierten Heliums (Rate P_{He}) an den Blasen. Bei Versuchen mit vorimplantierten Proben ("post-irradiation") kommen hingegen im wesentlichen zwei andere Wachstumsmechanismen in Frage, die gleichzeitig die Dichte absenken (Vergrößerung): Ostwaldreifung der Blasen (Diffusion von Helium von kleinen Blasen zu größeren) sowie Wanderung und Koagulation (Bewegung von ganzen Blasen durch Diffusion und Vereinigung mit anderen). Sobald die Korngrenzenblasen durch einen dieser drei Wachstumsmechanismen jedoch eine kritische Größe erreicht haben, setzt instabiles Wachstum durch Leerstellenanlagerung ein. Der entsprechende kritische Radius r_c hängt von der Oberflächenenergie γ und der (Zug-) Spannung σ ab: $r_c = 4\gamma/3\sigma$. Diese Beziehung gilt für ein ideales Gas /40,41/.

Da man zeigen kann, daß in dem hier diskutierten Parameterbereich von T , σ , P_{He} alle anderen, zur Ausbildung der Korngrenzenperforation erforderlichen Prozesse (Abb. 32) schneller ab-

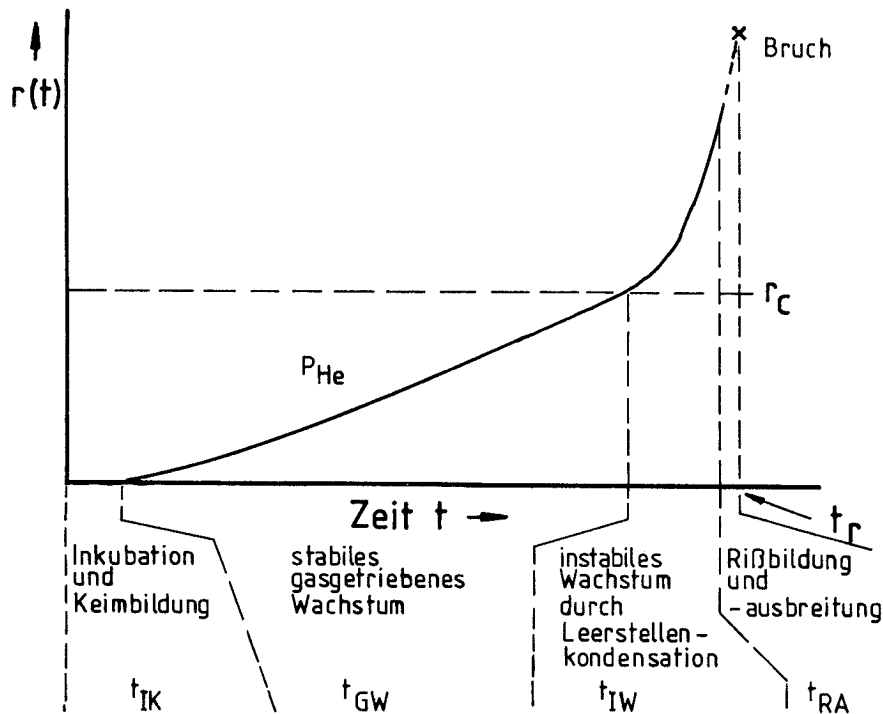


Abb. 32: Zeitabhängigkeit des mittleren Blasenradius während eines "in-beam" Versuchs mit konstanter Heliumimplantationsrate P_{He} (schematisch). r_c =kritischer Radius

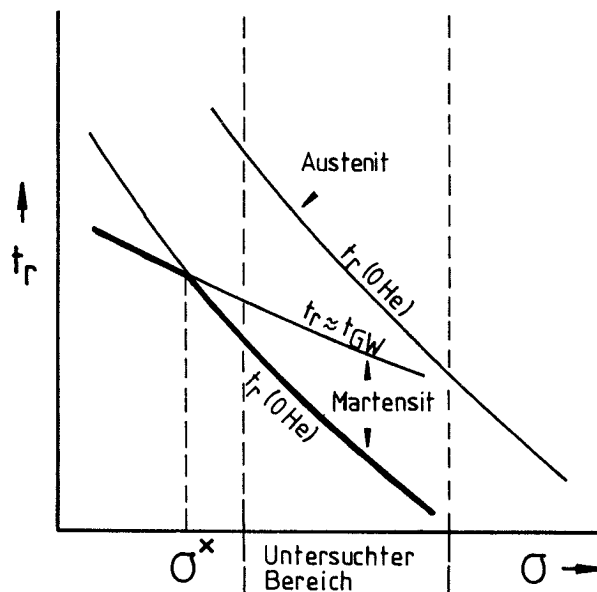


Abb. 34: Bruchzeit gegen Spannung bei Kriechversuchen mit martensitischen und austenitischen Stählen (schematisch). ($t_r(0He)$: Bruchzeit von nicht implantierten Proben; t_{GW} : Zeitraum des gasgetriebenen stabilen Wachstums)

laufen als die Periode des stabilen Bläschenwachstums bis zur Erreichung von r_c (t_{GW}), wird die Lebensdauer der Probe im wesentlichen durch letztere bestimmt, d.h. $t_r \approx t_{GW} / 45, 46/$. Ein Vergleich der Mikrostrukturdaten, d.h. der Blasengrößen und -dichten (auf Grenzflächen) bei den austenitischen und dem martensitischen Stahl (Abb. 33 a und b) zeigt keine drastischen Unterschiede. Gegenüber dem Stahl DIN 1.4970 sind die Dichten in DIN 1.4914 jedoch reduziert und die mittleren Radien erhöht und sie entsprechen eher den Werten beim AISI 316. Gälte obiges Modell auch für martensitisches Material, dann würden diese Werte beim DIN 1.4914 eine starke Versprödung in den Grenzflächen erwarten lassen entsprechend dem AISI 316, während die feinere Bläschenstruktur beim DIN 1.4970 das Fehlen von Versprödung plausibel erscheinen läßt (kleinere Radien bei höherer Dichte, d.h. längere Zeiten bis zur Erreichung von r_c). Die Ursachen für das Fehlen von Versprödung in DIN 1.4914 könnten nun darin liegen, daß dessen kritischer Radius größer ist als bei Austeniten. Das wäre der Fall, wenn entweder die spezifische Oberflächenenergie γ größer oder die Spannung σ kleiner wären. Für γ existieren nur wenige Literaturwerte. Bei 1723 K wird die Oberflächenenergie von α -Eisen mit 1.95 N/m angegeben (mit einem Temperaturkoeffizienten von $-1.4 \cdot 10^{-4}$ N/m $\cdot$ K) /42/. Daraus läßt sich für 873 K ein Wert von etwa 2.1 N/m berechnen, gültig für saubere Oberflächen. Bei Verunreinigungen würde dieser Wert absinken. In dieser Arbeit wurden die Heliuminventare mit einem Wert von $\gamma = 2$ N/m berechnet. Mit einem höheren Wert und dem idealen Gasgesetz würden die Helium-Sollwerte (d.h. die bei der Implantation aus dem Strahlstrom berechneten Heliumkonzentrationen) noch besser angenähert werden und der kritischen Radius würde vergrößert. Horton und Mansur /44/ bestimmten den kritischen Blasenradius in einer ferritischen Fe-10Cr Legierung und paßten die Daten mit einem Wert von $\gamma = 1.25$ N/m an. Selbst der größte Wert von 2.1 N/m liegt nur unwesentlich über dem für Austenite wahrscheinlichen Wertebereich von 1.6 bis 2.0 N/m /42/, so daß dies zur Entstehung des unterschiedlichen Versprödungsverhaltens wohl nicht ausreicht.

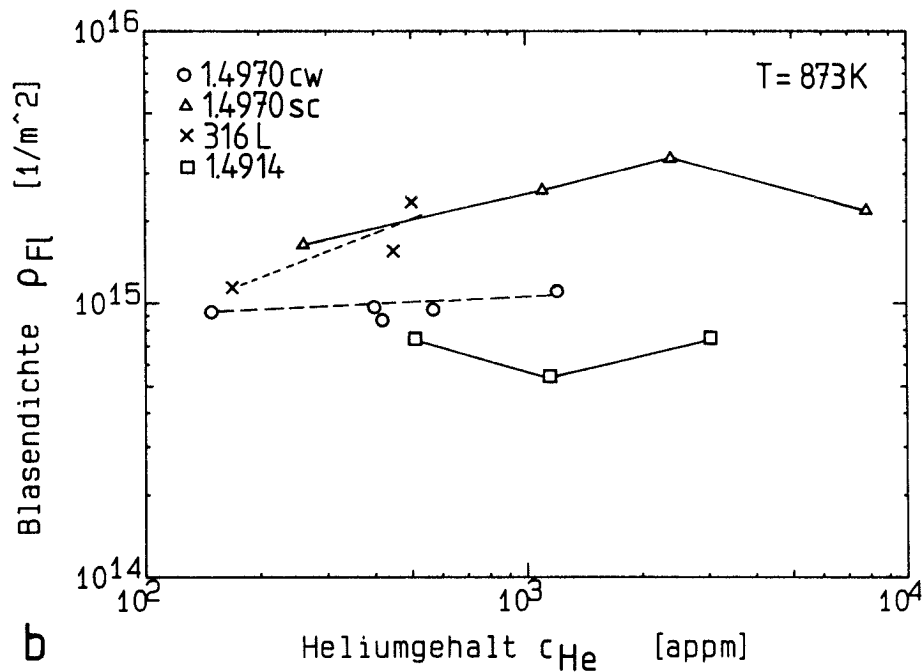
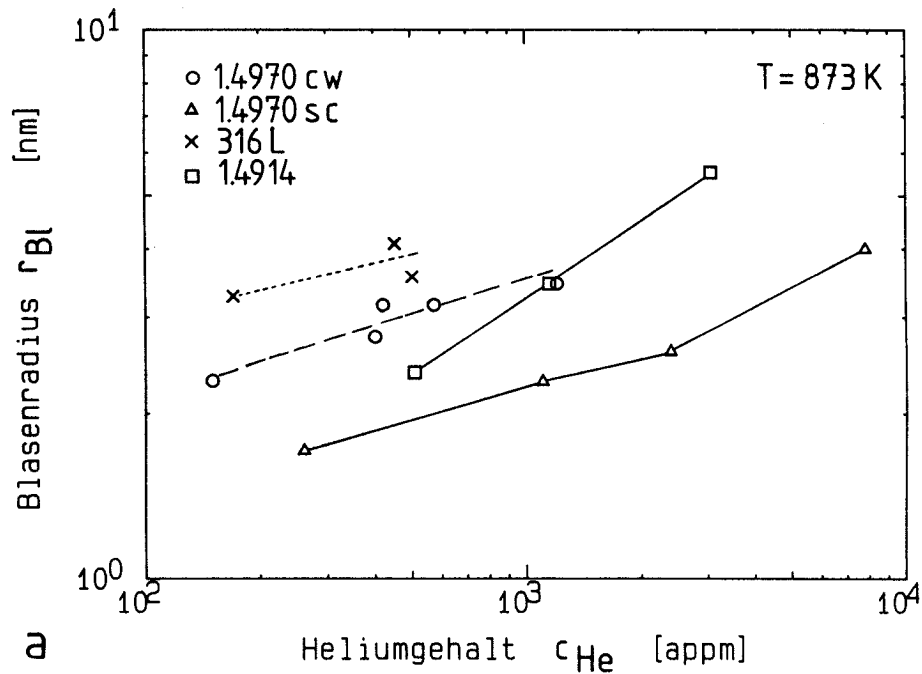


Abb. 33: Vergleich der Heliummikrostrukturdaten (auf Grenzflächen) des Stahls DIN 1.4914 mit denen austenitischer Stähle. "In-beam" Versuche bei 873 K. a) Blasenradien, b) Blasendichten

Recht wahrscheinlich ist hingegen die zweite Möglichkeit, denn die vom Martensit ertragbaren Spannungen sind in der Tat geringer als die für Austenite (Abb. 31). Ganz drastisch ist dies im Vergleich mit DIN 1.4970, während sie etwa denen von AISI 316 L entsprechen. Im letzteren Fall muß man aber berücksichtigen, daß der mittlere Blasenradius hier kein gutes Maß darstellt, da in den Korngrenzen von 316 L Bereiche mit sehr großen Blasen geringerer Dichte vorhanden sind, man also fast von einer bimodalen Verteilung sprechen kann (während in 1.4970 oder 1.4914 nur monomodale Verteilungen mit relativ geringer Breite zu finden sind, siehe auch Abb. 25). Es ist deshalb plausibel, daß 316 L eine besonders drastische Versprödung mit stark reduzierten Standzeiten zeigt.

Diese Überlegungen zusammen mit den Mikrostrukturdaten legen also folgende Hypothese zur Erklärung der Resistenz von DIN 1.4914 gegen Heliumversprödung nahe: Die schwache Matrix des Martensits läßt nur relativ geringe Spannungen zu, was einen relativ großen kritischen Radius zur Folge hat. Da die feine Mikrostruktur des Materials auch eine relativ hohe Blasendichte, d.h. kleine Ausgangsradien der Blasen bewirkt, ist die Zeitspanne bis zur Erreichung von r_c länger als die Bruchzeit, die das (heliumfreie) Grundmaterial besitzt (Abb. 34). Dieser Effekt wird noch durch die hohe intrinsische Korngrenzenfestigkeit verstärkt /43/. Auch die stark von der Kugelform abweichende Gestalt der Heliumblasen könnte einen Einfluß auf ihr Wachstumsverhalten haben.

Um diese Hypothese zu untermauern, wären Versuche bei kleineren Spannungen sehr aufschlußreich: da die Standzeit des heliumfreien Materials $t_r(0\text{He})$ mit hohem n ($n \approx 10$, vgl. Kap. 3.2.1) schneller mit fallendem σ zunimmt als das bei Heliumversprödung erwartete $t_r(\text{IB})$ /41/ (s. auch Abb. 34), müßte unterhalb einer kritischen Spannung σ^* eine Versprödung auftreten. Gälte das obige Modell, dann läge der in dieser Arbeit untersuchte Spannungsbereich oberhalb von σ^* , wie in Abb. 34 eingezeichnet.

6. Zusammenfassung

Es ist seit langem bekannt, daß sich die mechanischen Eigenschaften austenitischer Edelstähle unter Neutronenbestrahlung stark verschlechtern können. Insbesondere kann sich das durch Kernreaktionen entstehende Helium wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in Metallen an Strukturinhomogenitäten in Form gasgefüllter Bläschen ausscheiden. Das Wachstum der Heliumblasen in den Korngrenzen unter dem Einfluß äußerer Spannung und hoher Temperatur führt zum interkristallinen Sprödbbruch entlang den Korngrenzen. Gegen diesen Effekt der Hochtemperaturversprödung durch Helium scheinen ferritisch-martensitische Edelstähle resistenter zu sein, worauf Versuche an Proben mit relativ geringen Heliumgehalten hindeuten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb der martensitische Edelstahl DIN 1.4914, ein europäisches Referenzmaterial für die Fusionsmaterialforschung bei NET (Next European Torus), daraufhin untersucht, ob bei hohen Heliumgehalten Versprödung auftritt.

Aus zwei chemisch leicht unterschiedlichen Chargen des Materials wurden Folienproben von 90 µm Dicke hergestellt und unter verschiedenen Bedingungen mit Helium homogen implantiert. Einige Proben wurden bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 973 K implantiert und anschließend in Zug- und Kriechversuchen getestet, andere wurden bei 873 und 973 K während eines gleichzeitigen Kriechversuchs implantiert ("in-beam"). Die Bruchflächen der Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) auf den Bruchmodus hin untersucht. Die Heliumblasenmikrostruktur wurde mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) quantitativ bestimmt.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind:

Geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung des Stahls DIN 1.4914 bewirken relativ große Änderungen von Festigkeit und Duktilität.

Die mechanischen Daten von nichtimplantierten Folienproben stimmen gut mit denen massiver Proben überein. Das Material bricht stets transkristallin und duktil.

Heliumkonzentrationen von 100 appm haben in allen Versuchen

keine Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften.

Kriechversuche bei 873 K und 973 K mit bei gleicher Temperatur vorimplantierten Proben zeigen bei Heliumgehalten von 300 bis 1000 appm Abweichungen von nicht implantierten Vergleichsproben: die Bruchzeiten steigen bei kleinen Spannungen an, während die Bruchdehnungen bei 973 K von durchschnittlich 30 % bis auf 5 % bei der höchsten Heliumkonzentration zurückgehen und gleichzeitig die Einschnürung stark abnimmt. Hier deutet sich also eine Tendenz zur Versprödung an.

Kriechversuche während Heliumimplantation ("in-beam") zeigen etwas verlängerte Bruchzeiten bei kleinen Spannungen gegenüber Referenzproben, die in der gleichen Apparatur getestet wurden. Bei hohen Spannungen sind die Bruchzeiten leicht reduziert. In beiden Fällen sind die Bruchdehnungen unverändert hoch.

Der Bruchmodus bleibt stets transkristallin. Bei hohen Heliumgehalten über 1000 appm nimmt die Probeneinschnürung ab und bei der höchsten Heliumkonzentration von 2700 appm bei 973 K deutet sich ein Übergang zum interkristallinen Bruch entlang früherer Austenitkorngrenzen an.

Die Untersuchung der "in-beam" Proben im TEM zeigte vielfach ausgeprägt quaderförmige Heliumblasen mit {100}-Begrenzungsflächen in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Autoren in diesem Stahl und in anderen bcc-Materialien.

Die Blasengrößen (die Radien der flächengleichen Kreise) steigen bei beiden Versuchstemperaturen der "in-beam" Tests etwa mit der Wurzel aus dem Heliumgehalt an, während die Blasendichten innerhalb der Fehlergrenzen konstant sind.

Die Blasenradien und -dichten weichen nicht stark von denen austenitischer Stähle ab und liefern keinen Hinweis auf die grundlegenden Unterschiede bei der Keimbildung und dem Wachstum der Heliumbläschen in fcc und bcc-Stählen. Deshalb können auch die für Austenite entwickelten und deren Versprödung gut beschreibenden theoretischen Modelle in ihrer derzeitigen Form die hohe Resistenz des martensitischen Edelstahls gegen Hochtemperaturversprödung durch Helium nicht erklären.

6. Literatur

- /1/ H. Ullmaier und W. Schilling, in: Physics of Modern Materials, Bd. 1, IAEA-SMR-46/105, Wien (1980) 301.
- /2/ H. Ullmaier, Radiat. Eff. 101 (1986) 147.
- /3/ H. Schroeder, Radiat. Eff. 78 (1983) 297.
- /4/ H. Ullmaier, Nuclear Fusion 24 , Nr. 8 (1984) 1039.
- /5/ D.R. Harries, J. Nucl. Mater. 82 (1979), 2.
- /6/ D. R. Harries, in: Proc. Topical Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, Snowbird, Utah (1983), Hrsg. J.W. Davis und D.J. Michel, 141.
- /7/ W. Vandermeulen und M. Snykers, Radiat. Eff. 101 (1986) 221.
- /8/ H. Böhm und H. Hauck, J. Nucl. Mater. 29 (1969) 184.
- /9/ K. Anderko, J. Nucl. Mater. 95 (1980), 31.
- /10/ Werkstoffkunde Stahl, Bd. 1: Grundlagen, Hrsg.: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Springer Verlag (1984), Verlag Stahleisen m.b.H Düsseldorf
- /11/ J. Nutting, ibid. /6/, 3.
- /12/ K. Anderko, K. David, W. Ohly, M. Schirra und C. Wassilew, ibid. /6/, 299.
- /13/ M. Schirra, Report Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3640 (Aug. 1984).
- /14/ K. Ehrlich, Primärbericht Kernforschungszentrum Karlsruhe, 03.02.02p41A (Mai 1986)
- /15/ J. F. Ziegler, He Stopping Power and Ranges in All Elemental Matter, Vol. 4, Pergamon Press, New York (1977)
- /16/ H. Schroeder und P. Batfalsky, J. Nucl. Mater. 103-104 (1981) 839.
- /17/ P. Batfalsky, Dissertation TH Aachen, Report der KFA Jülich, JÜL-1923 (1984)
- /18/ J.W. Edington, Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science, Bd. 1: The Operation and Calibration of the Electron Microscope, Macmillan, Philips Technical Library (1975)
- /19/ Karnthaler, private Mitteilung
- /20/ E. Materna-Morris, Primärbericht Kernforschungszentrum Karlsruhe, 01.01.12p36A (Dez. 1983) PSB-Ber. 1689 (Kl. II)

- /21/ *ibid.* /18/, Bd 3: Interpretation of Transmission Electron Micrographs
- /22/ W. Kesternich, in Proceedings of the 8th European Congress on Electron Microscopy, Budapest, Ungarn, Vol. 2, 1984, S. 873
- /23/ Honeycombe, R.W.K., The plastic deformation of metals, 2. Aufl., Verlag Edward Arnold, London, 1984
- /24/ H. Böhm, Einführung in die Metallkunde, B.I.-Hochschultaschenbücher, Band 196 (1968)
- /25/ P. Dauben, Dissertation TU Berlin (1986)
- /26/ C. K. Elliott, G. E. Lucas, R. Maiti und G. R. Odette, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 439.
- /27/ H. Trinkaus, Radiat. Eff. 78 (1983) 189.
- /28/ A. Möslang und D. Preininger, in: Proc. ICFRM-3, J. Nucl. Mater. 154-156 (1988)
- /29/ C. Wassilew, K. Ehrlich und K. Anderko, Dimensional Stability and Mechanical Behaviour of Irradiated Metals and Alloys (British Nuclear Energy Society, London, 1983) S. 161.
- /30/ C. Wassilew, K. Herschbach, E. Materna-Morris und K. Ehrlich, *ibid.* /6/, 607.
- /31/ E. A. Little und L. P. Stoter, ASTM STP 782 (1982) 207.
- /32/ R. A. Nelson, D. J. Mazey und R. S. Barnes, Phil. Mag. 11 (1965), 91.
- /33/ L. L. Horton und J. Bentley, *ibid.* /6/, 569.
- /34/ P. J. Goodhew, Metal. Sci. 15 (1981), 377.
- /35/ P. J. Goodhew, und S. K. Tyler, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A377 (1981) 151.
- /36/ S. K. Tyler und P. J. Goodhew, J. Microscopy 116 (1979) 55.
- /37/ P. Dauben, R. P. Wahi und H. Wollenberger, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 723.
- /38/ N. Yamamoto und H. Schroeder, in: Proc. ICFRM-3, J. Nucl. Mater. 154-156.
- /39/ H. Schroeder, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 476.
- /40/ E. D. Hyam und G. Sumner, Proc. Int. Symp. on Radiation Damage in Solids, IAEA, Wien (1962) Band 1, 323.
- /41/ H. Trinkaus, Radiat. Eff. 101 (1986) 91.
- /42/ L. E. Murr, Interfacial Phenomena in metals and alloys,

Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA (1975)

/43/ R. G. Faulkner und K. Anderko, J. Nucl. Mater. 113 (1983) 168.

/44/ L. L. Horton und L. K. Mansur, ASTM STP 870 (1985) 344.

/45/ H. Schroeder and P. Batfalsky, ASTM STP 870 (1985) 745.

/46/ H. Trinkaus, J. Nucl. Mater. 133-134 (1985) 105.

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Sondergruppe "Mechanische Werkstoffeigenschaften" des Instituts für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Ullmaier, dem Leiter der Gruppe, danke ich für die Anregung und fördernde Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Schilling danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Schroeder für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und für viele hilfreiche und klärende Diskussionen.

Frau D. Meertens danke ich für ihre Hilfe bei der Herstellung der TEM-Proben.

Herrn J. Deutz danke ich für die Unterstützung der experimentellen Arbeit und Herrn H. Klein für seine Hilfe in allen Fragen der Elektronik.

Bedanken möchte ich mich bei Frau E. Würtz für die Herstellung der Gefügebilder und Frau G. Waßenhoven und Herrn W. Fisseler für die Herstellung der Fotoarbeiten.

Ferner gilt mein Dank der Bedienungsmannschaft des Zyklotrons und der Institutswerkstatt sowie Frau M. Garcia, die das Manuskript in seine endgültige Form brachte.

Bei Frau E. Materna-Morris (KfK) möchte ich mich für Ihre Hilfe bei der TEM-Probenpräparation bedanken.

Schließlich danke ich meiner Frau für ihr Verständnis und ihre Unterstützung.

