

# **Untersuchungen an neutronenbestrahlten Reaktordruckbehälterstählen mit Neutronen-Kleinwinkelstreuung**

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Phys. Andreas Ulbricht

geboren am 20.01.1969 in Großenhain

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Heinrich Oettel, Freiberg

Prof. Dr.-Ing. habil. Piotr Scheller, Freiberg

Dr.-Ing. Jürgen Böhmert, Rossendorf

Freiberg, den 23.03.2006



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung / Aufgabenstellung	5
2	Neutronenversprödung niedrig legierter Stähle	7
2.1	Wechselwirkung Neutronenstrahlung – Festkörper	7
2.2	Änderung mechanischer Eigenschaften	11
2.3	Bewertungsmethoden der Strahlenanfälligkeit	12
2.4	Modelle zum Mechanismus der Strahlenversprödung	13
2.5	Bestrahlungsverhalten von WWER-RDB-Stählen	16
2.5.1	Charakteristik	16
2.5.2	Mechanische Eigenschaften	18
2.5.3	Gefügeänderungen	21
2.5.4	Ausheilverhalten	22
3	Untersuchungsmethoden zur Gefügeanalyse von bestrahlten RDB-Stählen	24
3.1	Allgemeine Übersicht	24
3.2	Kleinwinkelstreuung	25
3.2.1	Grundlagen	25
3.2.2	Bestimmung von Parametern	27
3.2.3	Bisherige Untersuchungen	33
4	Experimentelle Voraussetzungen	37
4.1	Untersuchte Werkstoffe	37
4.1.1	Werkstoffcharakteristik	37
4.1.2	Bestrahlungsbedingungen	37
4.1.3	Wärmebehandlungen	39
4.1.4	Datenbasis der mechanischen Materialeigenschaften	39
4.2	Durchführung der Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimente	42
4.3	Durchführung ergänzender Untersuchungen	46
4.3.1	Röntgen-Kleinwinkelstreuung	46
4.3.2	Metallographie und Transmissionselektronenmikroskopie	47
5	Ergebnisse	48
5.1	Ergebnisse der Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimente	48
5.1.1	WWER-440 RDB-Stähle	48
5.1.2	WWER-1000 RDB-Stähle	58
5.1.3	ASTM-Stähle	62
5.1.4	Eisenbasis-Modelllegierungen	66
5.2	Ergebnisse ergänzender Untersuchungen	68
5.2.1	Anormale Röntgen-Kleinwinkelstreuung (ASAXS)	68
5.2.2	Metallographie und Transmissionselektronenmikroskopie	69

6	Diskussion	73
6.1	Bewertung der Untersuchungsmethoden	73
6.2	Materialspezifisches Bestrahlungsverhalten	75
6.2.1	WWER-440 Grundwerkstoffe	75
6.2.2	WWER-440 Schweißwerkstoffe	77
6.2.3	WWER-1000 Grundwerkstoffe	77
6.2.4	WWER-1000 Schweißwerkstoffe	77
6.2.5	Grundwerkstoffe der ASTM-Stähle	78
6.2.6	Schweißwerkstoff der ASTM-Stähle	80
6.2.7	Eisenbasis-Modelllegierungen	80
6.3	Einflussfaktoren auf das Bestrahlungsverhalten	80
6.3.1	Bestrahlungsbedingungen	80
6.3.2	Chemische Zusammensetzung und Gefüge	83
6.4	Ausheil- und Wiederbestrahlungsverhalten	84
6.5	Korrelationen mit mechanischen Eigenschaften	86
6.5.1	Streckgrenze	87
6.5.2	Härte	89
6.5.3	Sprödbruchübergangstemperatur	92
7	Schlussfolgerungen	94
8	Zusammenfassung	97
	Literatur	98

Die Arbeit enthält 93 Abbildungen und 8 Tabellen.

# 1 Einleitung / Aufgabenstellung

Die im kernnahen Bereich eingesetzten Konstruktionswerkstoffe eines Kernreaktors verändern unter der Einwirkung der Neutronenstrahlung ihre Eigenschaften. Bekannt ist die als Neutronen- oder Strahlenversprödung bezeichnete Degradation des mechanischen Verhaltens der niedrig legierten ferritischen Stähle, aus denen die Reaktordruckbehälter (RDB) gefertigt werden. Dabei steigt die Übergangstemperatur zwischen sprödem und duktilem Bruchverhalten, was von hoher sicherheitstechnischer Relevanz ist. Es ist deshalb üblich, den Effekt durch spezielle Versprödungsüberwachungsprogramme in den Kernkraftwerken zu kontrollieren und durch konservative Bewertungsregeln zu gewährleisten, dass ein katastrophales Versagen des RDBs während der Laufzeit des Reaktors mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. In Vorbereitung der Errichtung nuklearer Kraftwerke und begleitend zu den Versprödungsüberwachungsprogrammen sind darüber hinaus auch zahlreiche Bestrahlungsexperimente durchgeführt worden. Auf diese Weise ist eine Fülle von experimentellen Daten zum phänomenologischen Befund der Neutronenversprödung angefallen. Es gab jedoch lange Zeit keine oder nur sehr wenig aussagekräftige Untersuchungen, um die dem Phänomen zugrundeliegenden mikrostrukturellen Prozesse aufzuklären, da die herkömmlichen Verfahren der Struktur- und Gefügeanalyse in diesem Falle versagten. Infolgedessen wurde das Phänomen der Neutronenversprödung physikalisch nicht wirklich verstanden.

Mit der Entwicklung neuer, hocheffizienter Techniken der Strukturanalyse, wie der analytischen Transmissionselektronen- oder der Atomsonden-Ionenstrahlmikroskopie und nicht zuletzt der Kleinwinkelstreuung, haben sich im letzten Jahrzehnt die Forschungen verstärkt dieser Frage zugewandt und dabei wichtige Erkenntnisfortschritte erreicht. Dies gilt vor allem für Untersuchungen an RDB-Stählen, die in den Reaktoren der westlichen Baulinien eingesetzt werden. Weitestgehend noch ausstehend sind hingegen vergleichbare Untersuchungen an den Stahltypen der russischen WWER-Baulinien. Einerseits unterscheiden sich die dafür verwendeten Stähle signifikant von den westlichen. Zum anderen sind aber auch die Betriebsbedingungen der WWER-Reaktoren in wesentlichen Parametern verschieden und sogar besonders versprödungsfördernd. So führt die enge Bauweise beim WWER-440 zu sehr hohen Neutronenflussdichten, die – ebenso wie die niedrigere Betriebstemperatur – stärkere Bestrahlungseffekte erzeugen. Hinzu kommen fehlende oder schlecht konzipierte Überwachungsprogramme und technologische Mängel in der Fertigung der frühen Reaktoren. Letztlich resultieren daraus erhebliche sicherheitstechnische Bedenken beim Betrieb dieser Reaktoren. Der weitere Betrieb der Reaktoren der 1. Generation wurde sogar erst nach speziellen Glühungen der kernnahen RDB-Schweißnaht möglich. Eine derartige Glühbehandlung heilt die Strahlenversprödung im kritischsten Bereich – zumindest teilweise – wieder aus.

Das Forschungszentrum Rossendorf (FZR) beschäftigt sich seit längerer Zeit mit der Neutronenversprödung der WWER-RDB-Stähle. Dafür wurde bereits von der Vorläufer-einrichtung, dem Zentralinstitut für Kernforschung, und in Zusammenarbeit mit dem VEB Kernkraftwerke Nord sowie im Rahmen der bilateralen wissenschaftlich-technischen Zusammenarbeit zwischen der Sowjetunion und der DDR ein umfangreiches Bestrahlungsprogramm im WWER-Prototypreaktor des Kernkraftwerkes Rheinsberg (Bestrahlungsprogramm Rheinsberg I und II) gestartet. Das Programm umfasste die Bestrahlung von Proben für mechanische Prüfungen aus unterschiedlichen Stahlchargen von WWER-RDB-Stählen, aber auch von ASTM-bezogenen RDB-Stählen. Es diente vor allem der Erweiterung der Datenbasis zum Bestrahlungsverhalten der WWER-RDB-Stähle und zum Nachweis des Einflusses des Kupfer- und Phosphorgehaltes im Stahl. Gleichzeitig waren mit der Untersuchung der ASTM-bezogenen RDB-Stähle die Forschungsarbeiten in den internationalen Kontext einbezogen. Es war naheliegend, die mechanischen Prüfungen des Nachbestrahlungs-Untersuchungsprogramms durch strukturanalytische Untersuchungen zu ergänzen und dadurch bestrahlungsbedingte Eigenschaftsänderungen nachzuweisen, zu interpretieren und sicherheitsphilosophisch zu bewerten.

Die vorliegende Arbeit widmet sich dieser Aufgabe. Die strukturanalytischen Untersuchungen sind auf die Methode der Neutronen-Kleinwinkelstreuung ausgerichtet. Dabei handelt es sich um ein über makroskopische Volumina integrierendes Verfahren mit dem bestrahlungsinduzierte Gefügeänderungen nachweisbar sind [FRISIUS *et al.* 1977]. Grundsätzlich ist es möglich, eine statistisch abgesicherte Größenverteilung der nanometerskaligen Strahlendefekte zu bestimmen. Die Anwendung der Neutronen-Kleinwinkelstreuung zum Nachweis der bestrahlungsbedingten Gefügeänderungen in RDB-Stählen ist jedoch noch im Entwicklungsstadium. Eine erste Aufgabe bestand folglich in der Ausarbeitung einer geeigneten Messprozedur, die gut reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse liefert. Gleichzeitig waren die Strukturparameter auszuwählen, die sich mit der Kleinwinkelstremethode ermitteln lassen, und deren Eignung für eine sensible Erfassung des Strahleneinflusses zu erproben.

Auf dieser Grundlage waren repräsentative Proben aus dem Bestrahlungsprogramm Rheinsberg zu untersuchen, die Ergebnisse hinsichtlich ihrer wichtigsten Einflussparameter zu analysieren und Korrelationen zwischen den bestrahlungsbedingten Eigenschafts- und Gefügeänderungen zu erfassen. Da das Bestrahlungsprogramm Rheinsberg nicht zur Untersuchung des Mechanismus der Strahlenversprödung dediziert war, konnte es auch nicht alle Fragen beantworten, die der Neutronen-Kleinwinkelstreuung prinzipiell zugänglich sind. Deshalb wurden Bestrahlungsproben aus anderen Programmen in die Untersuchungen einbezogen. Dem gegenüber waren zusätzliche Bestrahlungsprogramme, allein begründet durch die in Verbindung mit den Neutronen-Kleinwinkelstreumessungen dieser Arbeit auftretenden Fragestellungen, ökonomisch nicht realisierbar.

Nützliche Hinweise zur Art der Bestrahlungsdefekte lassen sich aus ihrer thermischen Stabilität ziehen. Deshalb waren Strukturuntersuchungen nach Ausheilglühungen ein weiteres Anliegen der Arbeit, wobei es auch die Frage zu beantworten galt, ob das Bestrahlungsverhalten nach einer Ausheilwärmebehandlung das gleiche ist wie vorher. Schließlich sollte die sicherheitstechnische Bewertung der Ergebnisse und der Vergleich zwischen den WWER- und den ASTM-bezogenen RDB-Stählen einen Beitrag zur internationalen nuklearen Sicherheitsforschung liefern.

## 2 Neutronenversprödung niedrig legierter Stähle

Die Bestrahlung des Reaktordruckbehälterstahls mit schnellen Neutronen ( $E > 0.1$  MeV), und nach neueren Untersuchungen [BÖHMER *et al.* 2002] zumindest zu einem Anteil auch die sie begleitende harte  $\gamma$ -Strahlung ( $E > 1$  MeV), führen zu dynamischen Störungen und Umbauten der regelmäßigen Atomordnung im Kristallaufbau des Metallgitters. Dieser Prozess ist verbunden mit der Erzeugung von charakteristischen Gitterdefekten, die sich sowohl auf die Mikrostruktur als auch auf die makroskopischen Eigenschaften auswirken [KOUTSKY *et al.* 1994, ODETTE *et al.* 1998, SCHILLING 1992]. Die bestrahlungsbedingte Gefügemodifikation entwickelt sich dabei in einem sehr komplexen, mehrstufigen Prozess. Ein stark vereinfachtes Schema ist in Abb. 2.1 dargestellt. Bezüglich dieses Schemas befasst sich die vorliegende Arbeit mit den Ergebnissen der Alterungsphase.

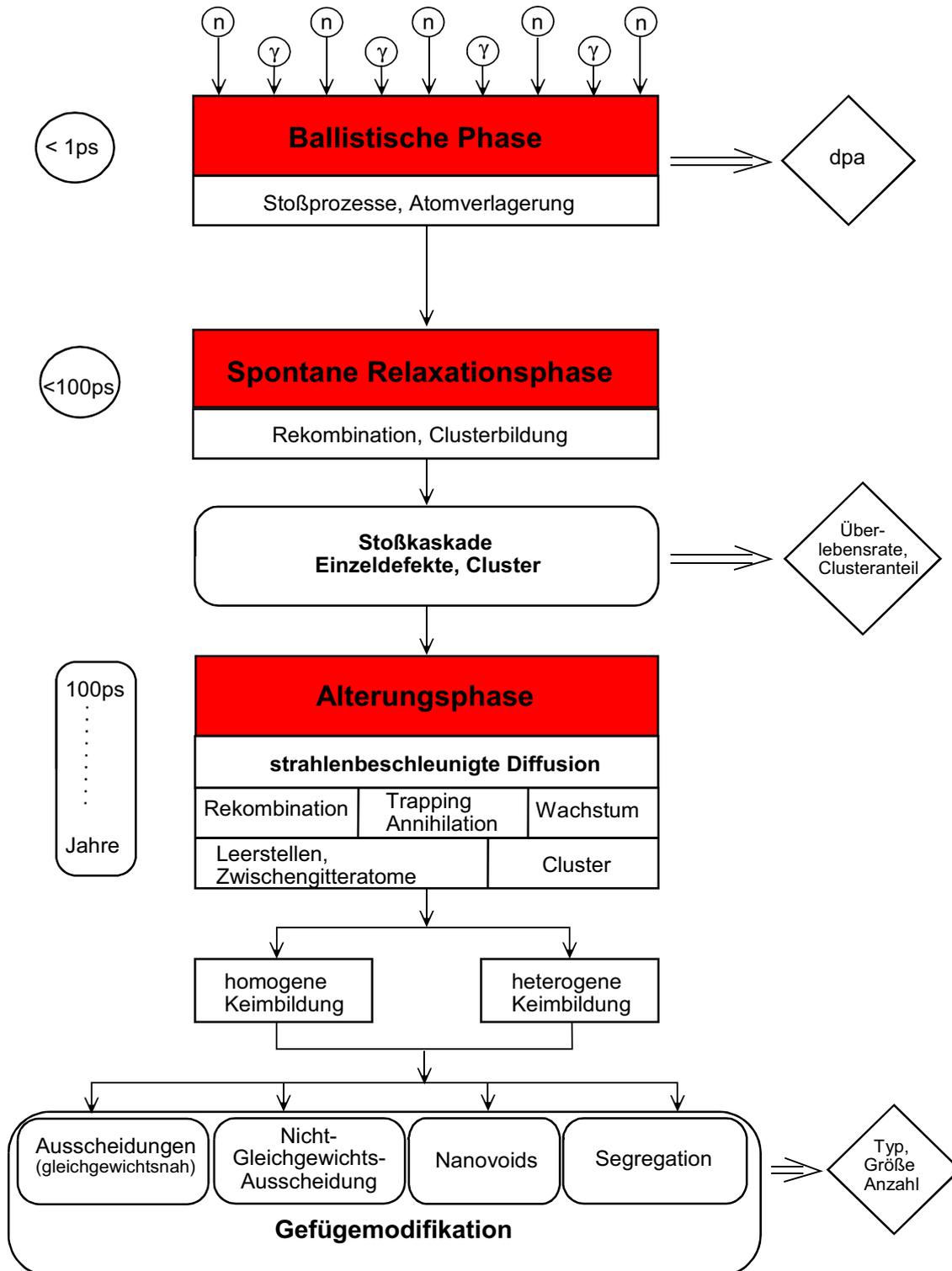
### 2.1 Wechselwirkung Neutronenstrahlung – Festkörper

Wegen der Ladungsneutralität ist die Kollision mit Festkörperatomen die wichtigste Wechselwirkungsreaktion der Neutronen (ballistische Phase, Abb. 2.1). Dabei werden Atome von ihren Gitterplätzen herausgestoßen (PKA)<sup>(1)</sup> und so Frenkel-Defekte, d.h. Zwischengitteratome und Leerstellen in gleicher Zahl, erzeugt. Innerhalb einer Stoßkaskade (siehe Abb. 2.2) kann ein einzelnes schnelles Neutron mehr als 100 Atomplatzverschiebungen hervorrufen. Die Verlagerung beginnt mit dem Übertrag einer Rückstoßenergie  $E_R$  an den Kern eines Gitteratoms in einer Zeitspanne  $< 10^{-13}$  s. Dieses sog. primäre Rückstoßatom verlässt seinen Gitterplatz und wird durch Stöße mit anderen Gitteratomen in typisch  $10^{-13}$  s abgebremst. Die Schwellenenergie  $E_S$  für die Erzeugung eines Frenkel-Paares bei Bestrahlung beträgt für kubisch raumzentriertes Eisen etwa 17 eV [SCHILLING 1992]. Typischerweise ist  $E_S$  wesentlich (etwa 5mal) größer als die thermische Bildungsenergie eines Frenkel-Paares. Letztere beschreibt die "sanfte" Bildung eines Frenkel-Paares durch zufällige thermische Fluktuationen,  $E_R$  dagegen einen schnellen Stoßprozess, bei dem gleichzeitig viele Atome sehr große Auslenkungen erfahren, d.h. bei dem zusammen mit dem Frenkel-Paar viele Phononen erzeugt werden. Für schnelle Neutronen ist  $E_R \gg E_S$ . Deshalb kommt es zu sekundären Verlagerungen in Form einer Verlagerungskaskade. Die Zahl der von einem Rückstoßatom gebildeten Frenkel-Paare ist  $\approx 0.15 \cdot E_R / E_S$ . Anschaulich läßt sich dieser Schritt als eine Art lokale Explosion im Gitter vorstellen, von der eine Schockwelle ausläuft. Hinter dieser bleibt ein Gebiet mit niedriger atomarer Dichte zurück. Die Front der Schockwelle kommt zum Stehen, wenn nach etwa  $10^{-13}$  s die kinetische Energie aller beteiligten Atome soweit abgeklungen ist, dass keine weiteren Verlagerungen mehr möglich sind. In der anschließenden Phase bis etwa  $10^{-11}$  s verteilt sich die Primärenergie auf immer mehr Atome und fließt in den umgebenden Kristall ab. Zu Beginn haben dabei die Atome des Primärbereiches kinetische Energien, die Temperaturen von etwa  $10^4$  K entsprechen. Der Kaskadenkern besitzt somit den Zustand einer überhitzten Schmelze. Die Abkühlung erfolgt jedoch sehr rasch in etwa  $5 \cdot 10^{-12}$  s durch Wärmeleitung in den umgebenden Kristall. Dabei kommt es durch spontane Rekombination zur teilweisen Ausheilung der Gitterfehler oder durch Agglomeration mit gleichartigen Gitterfehlern zur Clusterbildung (Relaxationsphase, Abb. 2.1).

Nach Abkühlen der Verlagerungskaskade bleibt ein stark gestörtes Gittergebiet zurück. Es besteht aus einem leerstellenreichen Kern, um den eine Schale mit Zwischengitteratomen liegt. Im Zentrum ist die Leerstellendichte so hoch, dass dort keine Zwischengitteratome der spontanen Rekombination entkommen. Nur die über längere Ersetzungsstoßfolgen nach außen gelangenen Zwischengitteratome sind stabil.

<sup>(1)</sup> engl.: Primary Knock-on Atom

Experimentell sind ballistische und Relaxationsphase nicht zugänglich. Sie können lediglich durch molekulardynamische Rechnungen oder Monte-Carlo-Simulationen nachgebildet werden. An Eisen als Bezugsgitter haben [STOLLER 2000ab] und [BACON *et al.* 1995] umfangreiche Rechnungen durchgeführt. Sie liefern die Anzahl der überlebenden Leerstellen und Zwischengitteratome und die Anzahl der davon in Cluster koagulierten Fehlstellen. Nach [STOLLER 2000b] liegen die für typische Leichtwasserreaktoren-Neutronenspektren ermittelten Überlebens-



**Abb.2.1** Entwicklungsphasen und Hauptprozesse der strahlenbedingten Gefügemodifikation in RDB-Stählen.

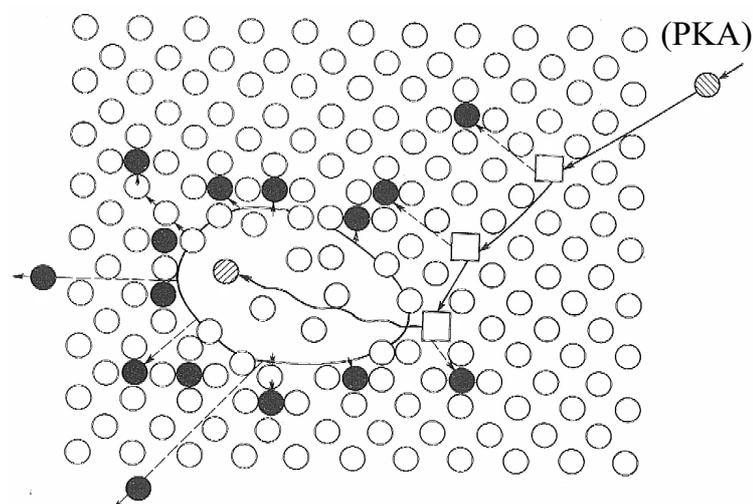
raten bei etwa 0.3. Die Clusterbildung erfolgt vorzugsweise durch Zwischengitteratome (etwa 50-60 % der überlebenden Zwischengitteratome), während nur etwa 20 % der überlebenden Leerstellen in Nächste-Nachbar-Positionen angeordnet sind. Die Bestrahlungstemperatur ist für den Prozess kaum von Einfluss. Mit wachsender Neutronenenergie steigt die Anzahl der überlebenden Defekte, jedoch verringert sich ihr Anteil bezogen auf die Gesamtproduktionsrate. Für Neutronen mit  $E > 0.5$  MeV bleibt der Anteil etwa konstant.

In der sog. Alterungsphase (Abb. 2.1) mit Zeiten  $> 10^8$  s ist die thermische Energie zwar auf das der Bestrahlungstemperatur entsprechende Niveau abgesunken, aber die Konzentration an Gitterfehlstellen übertrifft um Größenordnungen die der Bestrahlungstemperatur entsprechende Gleichgewichtskonzentration. Das führt zur Beschleunigung von Diffusionsvorgängen (strahlenbeschleunigte Diffusion) und zu Prozessen, die ohne Bestrahlung nicht oder nicht in dieser Art ablaufen könnten. Vorzugsweise können thermodynamisch stabile oder metastabile Phasen entstehen, deren Bildung sonst aus kinetischen Gründen blockiert ist. Das Spektrum von bestrahlungsbedingten Strukturveränderungen ist sehr vielfältig und reicht von der Bildung RDB-Stahl-typischer Phasen, wie Karbide oder Phosphide, über diffus strukturierte Fremdatom-Anreicherungen, wie Cu-reiche oder Mn-Ni-reiche Komplexe bis hin zu größeren Leerstellenclustern (Nanovoids). Den in den Kaskaden unmittelbar gebildeten Defektclustern aus mehreren Leerstellen und/oder Zwischengitteratomen kommt dabei eine besondere Rolle zu, da sie als Keime (heterogene Keimbildung) für o. g. Gefügeveränderungen wirken können, oder durch Mitschleppen von Legierungsbestandteilen zu den Senken, diese dort anreichern und so zu bestrahlungsinduzierter Entmischung beitragen.

Die entscheidenden Parameter für die Bewertung der Gefügemodifikation durch Bestrahlung sind Typ, Größe und Anzahl, der sich in dieser Entwicklungsphase bildenden Gefügebestandteile. Typische bestrahlungsbedingte Defekte sind nur wenige Nanometer groß und nicht scharf strukturiert. Ihre Größe bleibt nahezu unabhängig von der Neutronenexposition, während ihre Anzahldichte zunimmt. Prinzipiell lassen sich zwei Hauptformen von bestrahlungsbedingten Strukturerscheinungen unterscheiden:

- Ausscheidungen und ausscheidungsähnliche Defekte,
- instabile und stabile Matrixdefekte.

Als Strahlendefekt des Ausscheidungstyps waren frühzeitig Cu-Ausscheidungen postuliert worden. In RDB-Stählen, deren Cu-Gehalt üblicherweise kleiner als 0.4 Masse-% ist, werden jedoch keine reinen Cu-Ausscheidungen gefunden. Es lassen sich aber Cu-reiche Defekte, die von einer bestrahlungsbedingten Verringerung des Cu-Gehaltes in der Fe-Matrix begleitet



**Abb. 2.2** Schematisches Bild einer Schädigungskaskade nach [SCHATT 1972] (○Gitteratom, □ Leerstelle, ● Zwischengitteratom).

werden, nachweisen [BUSWELL *et al.* 1993, CARTER *et al.* 2001, WIRTH *et al.* 1999]. Diese Defekte enthalten auch Mn, Ni, Si und Fe [AUGER *et al.* 1994, PARAIGE *et al.* 1993, 1996]. Mit sinkendem Gehalt an gelöstem Cu im Ausgangszustand wächst der Anteil an Mn, Ni und vor allem Fe [MILLER *et al.* 2000] in den Defektstrukturen, so dass die Bildung von Mn-Ni-reichen ausscheidungsähnlichen Komplexen dann verstärkt zunimmt. Cu wird in diesem Fall nur noch eine Funktion bei der Keimbildung zugeordnet.

Da der Gehalt an Legierungselementen wie Mn und Ni innerhalb der Löslichkeitsgrenzen liegt, ist die Ausbildung derartiger Phasen nicht von vornherein zu erwarten. [ODETTE 1995] entwickelte für die Phasengleichgewichte im quaternären Fe-Cu-Ni-Mn-System ein thermodynamisches Modell, das auch Einflüsse der Defektclustergröße und -zusammensetzung auf die Grenzflächenenergie berücksichtigt, und so das Auftreten einer Mn-Ni-reichen, Cu-armen oder -freien Phase für RDB-Stähle mit niedrigem Cu-Gehalt erklären kann. Als dominanter Strahlendefektyp in RDB-Stählen treten Mn-Ni-reiche Phasen vor allem bei niedriger Bestrahlungstemperatur, relativ hohen Mn- oder Ni-Gehalt der Matrix ( $> 1$  Masse-%) und wachsender Strahlenbelastung auf.

Matrixdefekte sind Versetzungsringe, leerstellenreiche Komplexe und Nanovoids [PHYTHIAN *et al.* 1993]. Die Einteilung nach stabil und instabil bezieht sich auf das Ausheilverhalten. Instabile Matrixdefekte heilen bei Bestrahlungstemperatur aus. Sie unterscheiden sich lediglich durch ihren fehlenden oder niedrigen Anteil an stabilisierenden Fremdatomen von den stabilen Matrixdefekten. So bezeichnen [ODETTE *et al.* 1998] alle Mikrostrukturveränderungen, die zu einer Härtung in sehr Cu-armen RDB-Stählen nach Langzeitglühung bei Bestrahlungstemperatur beitragen, als stabile Matrixdefekte und schließen als Kandidaten auch kleine Phosphid- oder Karbonitrid-Ausscheidungen, Cottrellwolken und große Leerstellen-Cluster (Nanovoids) ein.

Die Übergänge zu den verschiedenen Typen der strahlenbedingten Gefügemodifikation sind sehr fließend. Einige gemeinsame Charakteristika lassen sich herauskristallisieren:

- nanodisperse Größe,
- matrixähnliche (oder matrixgleiche) Gitterstruktur,
- kein Spannungscontrast,
- keine klar strukturierte Grenzfläche,
- große Variabilität der Zusammensetzung und Atomdichte.

Als Grenzfälle der auftretenden Strukturen sind die Cu-reichen Ausscheidungen in den stärker Cu-haltigen RDB-Stählen ( $> 0.2$  Masse-%) auf der einen Seite und Leerstellen-Cluster (Nanovoids) in sehr reinen Fe-Basislegierungen auf der anderen Seite zu betrachten.

Abweichend von diesen Erscheinungen tritt eine weitere strahlenbedingte Gefügemodifizierung ein – die Segregation von Fremdatomen an Korngrenzen oder Phasengrenzflächen. Insbesondere Phosphor wird als ein zur Segregation neigendes Element betrachtet. P-Anreicherungen werden auch nachgewiesen [MILLER *et al.* 1995]. Die Segregationsneigung von P an Korngrenzen im Temperaturbereich zwischen 400 – 500°C ist ein gut bekanntes metallurgisches Phänomen. Die niedrigen P-Gehalte moderner RDB-Stähle und die typischen Wärmebehandlungstechnologien vermeiden im allgemeinen diesen Effekt. Bestrahlung kann durch bestrahlungsbeschleunigte Diffusion bei Stählen mit höherem P-Gehalt Segregation in stärkerem Ausmaß hervorrufen. Wirkt die Korngrenze als Senke für den Gitterdefekt (Leerstelle oder Zwischengitteratom), so kann im Falle einer starken Bindungsenergie zwischen Fremdatomen (in diesem Fall Phosphor) und Gitterdefekt sich das betreffende Element an der Korngrenze selbst aus stark ungesättigter Lösung bis über die Löslichkeitsgrenze anreichern, wodurch thermodynamisch unerwartet Ausscheidungen auftreten können [WOLLENBERGER 1996]. Eine ausführliche Übersicht zur P-Segregation in bestrahltem RDB-Stahl geben [ENGLISH *et al.* 2001]. Nach ihren Beobachtungen ist der Effekt eher marginal. Eine hohe Relevanz wird hingegen von [GUROVICH *et al.* 2000] postuliert. Ihre Beobachtungen beziehen sich vor allem auf russische RDB-Stähle.

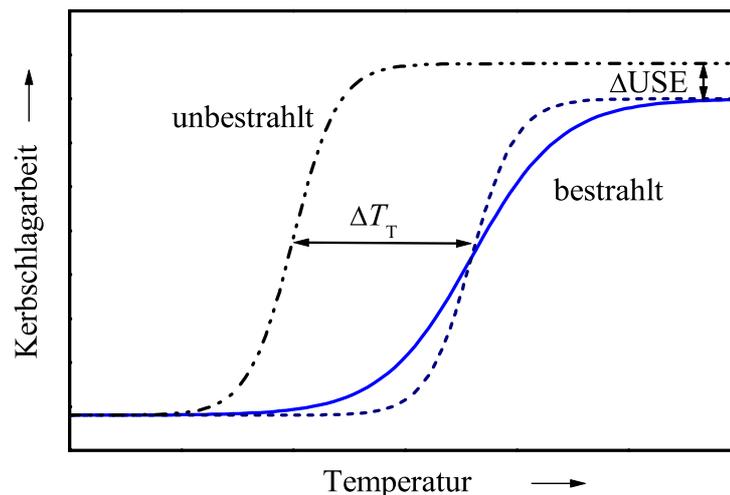
## 2.2 Änderung mechanischer Eigenschaften

Infolge der o. g. mikrostrukturellen Veränderungen kommt es im RDB-Stahl zu Eigenschaftsänderungen, die sich vorzugsweise in einer Zunahme der Festigkeitsparameter, wie Härte  $\Delta HV$ , Streckgrenze  $\Delta R_{p0,2}$ , Zugfestigkeit  $\Delta R_m$ , und einer Abnahme der Zähigkeitsparameter, hier vor allem die Verschiebung der Spröbruchübergangstemperatur  $\Delta T_T$  zu höheren Temperaturen, manifestieren und insgesamt eine Verschlechterung des mechanischen Verhaltens des Druckbehälters bedeuten [STEELE 1975].

Im allgemeinen werden aber keine Veränderungen des Verformungs- und Bruchmechanismus beobachtet.

Die prinzipiellen bestrahlungsbedingten Veränderungen im Verlauf der Kerbschlagarbeit-Temperatur-Kurve sind in Abb. 2.3 dargestellt. So kann nach Bestrahlung auch eine geringere Kerbschlagarbeit in der Zähigkeitshochlage  $\Delta USE^{(1)}$  gemessen und eine Verbreiterung des Übergangsbereiches zwischen sprödem und duktilem Werkstoffverhalten (flacherer Anstieg) beobachtet werden. Der Zähigkeitsparameter  $\Delta USE$  verändert sich jedoch in der Regel nur mäßig im Vergleich zu  $\Delta T_T$ . Häufiger ist eine deutliche Verbreiterung des Übergangsbereiches zu bemerken. Die typischen Zähigkeitsparameter des einaxialen Zugversuches, wie Bruchdehnung oder Brucheinschnürung, werden hingegen durch Bestrahlung nicht wesentlich reduziert. Insofern ist das Phänomen auch nicht als Versprödung im klassischen Sinn aufzufassen.

Die genannten Änderungen der mechanischen Eigenschaften korrelieren zwar mit der Strahlenbelastung, sind aber nicht immer monotone Funktionen der Strahlenbelastung. Es werden auch Inkubation, Sättigung oder sogar Reaktivierung festgestellt. Zudem reagieren die verschiedenen mechanischen Eigenschaften nicht stets synchron auf die Strahlenbelastung. Offensichtlich sind der Stahltyp und dessen chemische Zusammensetzung oder die metallurgische Vorbehandlung von wesentlichem Einfluss. Nicht zuletzt spielt die Bestrahlungstemperatur eine wichtige Rolle. Detaillierter wird im Abschn. 2.5 am Beispiel der WWER-Stähle auf diese Problematik eingegangen.



**Abb. 2.3** Veranschaulichung des Bestrahlungseffekts für einen RDB-Stahl am Verlauf der Kerbschlagarbeit-Temperatur-Kurve ( $\Delta T_T$  - Verschiebung der Spröbruchübergangstemperatur,  $\Delta USE$  - Absenkung der Kerbschlagarbeit in der Zähigkeitshochlage).

<sup>(1)</sup> engl.: Upper Shelf Energy

### 2.3 Bewertungsmethoden der Strahlenanfälligkeit

Der Ablauf der Gefügeentwicklung in der Alterungsphase ist sehr komplex und abhängig von den äußeren Parametern, wie der spektralen Neutronenflussdichte  $\varphi_E$ , der Bestrahlungszeit  $t$  und -temperatur  $T$ , der im Werkstoff enthaltenen Legierungs- und Verunreinigungselemente, aber auch von der Ausgangsstruktur des Materials.

Als charakteristischer, das Ausmaß der Schädigung beschreibender Bestrahlungsparameter wird der dpa-Wert<sup>(1)</sup> verwendet. Er gibt die auf die Gesamtatomanzahl bezogene Zahl der verlagerten Atome an

$$dpa = \int \int \sigma_{\text{eff}}(E) \varphi_E(E) dE dt. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\sigma_{\text{eff}}(E)$  der von der Neutronenenergie  $E$  und dem Targetmaterial abhängige effektive Wirkungsquerschnitt der Atomplatzverschiebung. Mit Hilfe des über das bekannte Neutronenspektrum gemittelten effektiven Wirkungsquerschnitts  $\overline{\sigma_{\text{eff}}}$  vereinfacht sich Gl. (2.1) zu

$$dpa = \overline{\sigma_{\text{eff}}} \Phi, \quad (2.2)$$

wobei je nach Mittelung des Wirkungsquerschnitts die Fluenz  $\Phi$  ab einer bestimmten Mindestenergie  $E$  der Neutronen angegeben wird. Da nur schnelle Neutronen ( $E > 0.1$  MeV) Materialschädigungen im Stahl hervorrufen, bleiben Neutronen geringerer Energie unberücksichtigt. So entspricht in etwa 1 dpa einer Neutronenexposition von  $\Phi = 1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$  mit  $E > 0.5$  MeV in Bestrahlungskanälen von WWER-440 Reaktoren.

Die wichtigste Kenngröße zur Bewertung der Strahlenversprödung eines RDB-Stahles ist die aus Kerbschlagbiegeversuchen abgeleitete Verschiebung der Sprödbruchübergangstemperatur. Zur Vorausberechnung des Versprödungszustandes und zur Interpolation der betriebspezifischen Überwachungsergebnisse werden im sicherheitstechnischen Bewertungsverfahren Vorhersagegleichungen bzw. Trendkurven verwendet. Sie beschreiben die Verschiebung der an genormten Proben gemessenen Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Neutronenfluenz  $\Phi$  unter Berücksichtigung eines sogenannten chemischen Faktors  $A_0$ , der den Gehalt an versprödungsfördernden Legierungs- bzw. Verunreinigungselementen berücksichtigt und materialtypspezifisch ist [PETREQUIN 1996]. Vorzugsweise wird der Cu-Gehalt, teilweise auch der Gehalt an Ni oder P berücksichtigt. Die Vorhersageformeln haben häufig die Form

$$\Delta T_T = A_0 \Phi^n. \quad (2.3)$$

$n$  ist dabei eine (teils ebenfalls  $\Phi$ -abhängige) Konstante. Beispiele von Vorhersageformeln aus einigen nationalen Regelwerken sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

**Tab. 2.1** Vorhersageformeln für die Verschiebung der Übergangstemperatur  $\Delta T_T$  durch Neutronenbestrahlung nach [PETREQUIN 1996].

$A_0$	$n$	$E$	Bemerkung	Land
$F_{n \text{ base}}, F_{n \text{ weld}}$	$0.28 - 0.1 \lg \Phi$	$> 1 \text{ MeV}$	$F_n$ -tabellierter Wert	USA
$17.3 + 1537 ([P]-0.008) + 238([Cu]-0.8) + 191[Ni]^2[Cu]$	0.35	$> 1 \text{ MeV}$	Mittelwertskurve	Frankreich
$800 ([P]+0.07[Cu])$	0.33	$> 0.5 \text{ MeV}$	für Schweißmetall, WWER 440	Russland
$26 - 24[Si] - 61[Ni] + 301([Ni][Cu])^{0.5}$	$0.25 - 0.1 \lg \Phi$	$> 1 \text{ MeV}$	für Schweißmetall	Japan

[Cu], [Ni], [Si], [P] - Gehalt in Masse-%.

<sup>(1)</sup> engl.: displacements per atom

Die Vorhersageformeln beruhen auf den Ergebnissen aus den anlagenbezogenen Versprödungsüberwachungsprogrammen ebenso wie aus Bestrahlungsexperimenten in Materialtestreaktoren. Die russischen Formeln sind ursprünglich nur aus solchen Bestrahlungsexperimenten abgeleitet worden [AMAEV *et al.* 1993]. Die Formeln (siehe Gl. (2.3) und Tab. 2.1) berücksichtigen dabei nur die Haupteinflussparameter und versuchen den Einfluss weiterer Parameter durch ausgeprägte Konservativität aufzufangen. Dessen ungeachtet zeigen einzelne Befunde, dass sie nicht in jedem Fall die Strahlenversprödung konservativ vorherbestimmen. Derartige Befunde werden vor allem für russische WWER-Anlagen festgestellt [AMAEV *et al.* 1999b, KRYUKOV *et al.* 1994].

Um ausreichende Voreilfaktoren zu haben, ist die Neutronenflussdichte der sog. Surveillance-Proben wesentlich höher als die an der RDB-Wand. Der Einfluss der Neutronenflussdichte bleibt meist unberücksichtigt bei der Bewertung der Strahlenanfälligkeit, obwohl es auch hier Hinweise gibt, dass bei gleicher Strahlenbelastung (Neutronenfluenz) mehr überlebende Strahlendefekte bei längeren Bestrahlungszeiten (d.h. niedriger Neutronenflussdichte) auftreten können, was dann mit einer erhöhten Strahlenhärtung und/oder Versprödung verbunden sein kann.

Unter Einbeziehung neuester Datenquellen und unter Berücksichtigung qualifizierter statistischer Methoden ist eine empirische, aus einer physikalisch begründeten Sicht der Zusammenhänge abgeleitete Vorhersageformel [SERVER *et al.* 2001] entwickelt worden. Sie hat die Form:

$$\Delta T_T = A_1 \exp\left(\frac{20730}{T_{\text{irr}} - 460}\right) \Phi^{0.5076} + B_1 \left(1 + 2.106[\text{Ni}]^{1.179}\right) F([\text{Cu}]) G(\Phi) + C_1. \quad (2.4)$$

$A_1$  und  $B_1$  sind Konstanten, die abhängig vom Materialtyp sind (z.B.:  $A_1 = 3.71 \cdot 10^{-18}$ ;  $B_1 = 79$ ).  $T_{\text{irr}}$  ist die Bestrahlungstemperatur in °C,  $[\text{Ni}]$  und  $[\text{Cu}]$  sind die Ni- und Cu-Gehalte in Masse-%,  $\Phi$  die Fluenz in  $\text{cm}^{-2}$  mit  $E > 1$  MeV und  $F([\text{Cu}]) = 0$  für  $\text{Cu} \leq 0.072$  Masse-% und  $F([\text{Cu}]) = ([\text{Cu}] - 0.072)^{0.572}$  für  $0.072 \text{ Masse-\%} \leq [\text{Cu}] < 0.305 \text{ Masse-\%}$ ,  $G(\Phi)$  ist eine fluenzabhängige Hilfsfunktion mit

$$G(\Phi) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left[\frac{\lg \Phi - 18.24}{1.052}\right]. \quad (2.5)$$

$C_1$  ist ein zeitabhängiger Zusatzterm, der erst ab mehr als 12 Reaktorzyklen ungleich Null ist. Die Gln.(2.4/2.5) gelten für ASTM-bezogene RDB-Stähle und amerikanisches Druckwasserreaktor-Design.

## 2.4 Modelle zum Mechanismus der Strahlenversprödung

Die Modelle zur Strahlenversprödung beschränkten sich lange Zeit auf die empirische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen den Bestrahlungsparametern und einigen wesentlichen Materialparametern einerseits sowie der entsprechenden Übergangstemperaturverschiebung andererseits. Erst mit dem zunehmenden physikalischen Verständnis des Versprödungsmechanismus wurden auch physikalisch fundierte Modelle entwickelt. Eines der frühesten wurde von Fisher u.a. zunächst für die britischen Magnoxreaktoren entworfen und später für Druckwasserreaktoren modifiziert [FISHER *et al.* 1987]. Es beschreibt unter der Annahme eines kombinierten Effektes von Matrixdefekten, zu denen explizit Leerstellenvoids und Versetzungsschleifen zählen, und Cu-Ausscheidungen die Strahlenhärtung und -versprödung von RDB-Stählen. Das Modell geht davon aus, dass es durch die Bestrahlung zu einer zeitlich beschleunigten Bildung von Cu-Ausscheidungen kommt, die eng verknüpft ist mit der vorhandenen Leerstellenkonzentration. Die Kinetik der bestrahlungsbeschleunigten Cu-Ausscheidung  $t_p'$  folgt der Kinetik der thermischen Auslagerung  $t_p$  mit einer Zeitabhängigkeit

$$t_p' = t_p c_{\text{th}} / c_v, \quad (2.6)$$

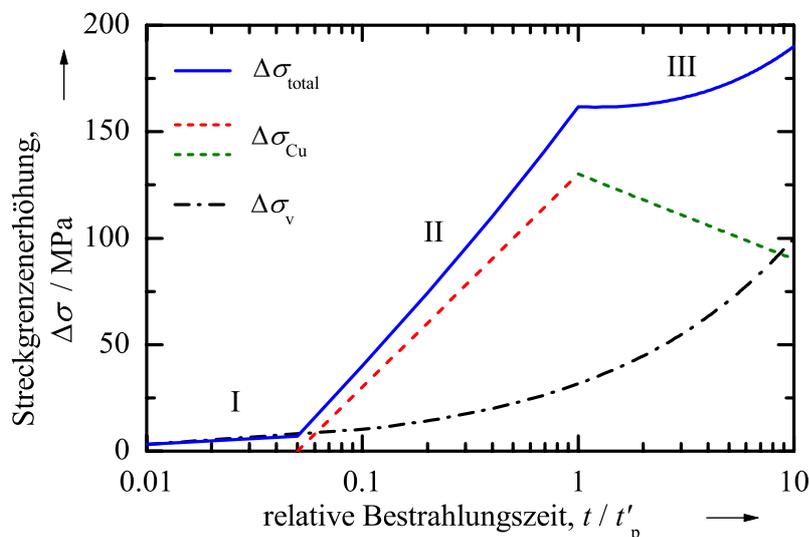
wobei  $c_{\text{th}}$  die thermische Gleichgewichtskonzentration an Leerstellen bei der Bestrahlungs-

temperatur und  $c_v$  die Leerstellenkonzentration unter Bestrahlung ist. Ohne speziell Aussagen zu Wechselwirkungsmechanismen zwischen Bestrahlungsdefekten und Versetzungen zu treffen, setzen die Autoren in ihrem semiempirischen Modell, das sich auf eine umfangreiche RDB-Surveillance-Datenbasis aus den britischen Magnoxreaktoren stützt, die bestrahlungsinduzierte Streckgrenzenerhöhung  $\Delta\sigma_{\text{total}}$  additiv aus einem Beitrag der Matrixdefekte  $\Delta\sigma_v$ , welcher proportional zur Quadratwurzel der Neutronenfluenz angenommen wird, und einem Beitrag der Cu-Ausscheidungen  $\Delta\sigma_{\text{Cu}}$  zusammen. Letzterer wird durch drei empirische Gleichungen entsprechend der in Abb. 2.4 eingezeichneten Teilbereiche I-III in Abhängigkeit von der kritischen Zeit  $t'_p$ , bei der das Maximum der Ausscheidungshärtung erreicht ist, beschrieben. Die Skalierung der Abszisse korrespondiert etwa mit Neutronenfluenzwerten zwischen  $10^{17}$  und  $10^{20} \text{ cm}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) bei Flussdichten um  $10^{11}$  bis  $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Die Zeitspanne  $t < 0.05t'_p$  (Bereich I) entspricht einer Inkubationszeit mit  $\Delta\sigma_{\text{Cu}} = 0$ . Im Bereich II mit  $0.05t'_p < t < t'_p$  und im Bereich III mit  $t > t'_p$  nimmt  $\Delta\sigma_{\text{Cu}}$  proportional mit  $\lg(t/t'_p)$  zu bzw. wieder ab. Die Modellierung der Übergangstemperaturverschiebung erfolgt dann durch eine materialspezifische Linear-korrelation zur Streckgrenzenerhöhung.

In jüngster Zeit wird zunehmend versucht, sich von den semi-empirischen Annahmen zu lösen und stattdessen durchgängig physikalische Modelle zu entwickeln. Beispielgebend dafür sind vor allem die Arbeiten von Odette und Mitarbeitern aus der Universität von Kalifornien Santa Barbara und dem Oak Ridge National Laboratory [ODETTE *et al.* 1995, 1998]. Ihre Arbeiten umfassen:

- Modelle der Bildung primärer Strahlenschäden als Folge der Neutronen-Struktur-Wechselwirkung und spontaner Relaxation im Ultrakurzzeitbereich,
- Modelle zur Kinetik der Gefügeentwicklung im Kurzzeit- (Kaskadenalterung) und Langzeitbereich unter Bedingungen jenseits des thermodynamischen Gleichgewichts,
- Modelle zur Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Strahlendefekten in einer Matrix mit Versetzungsbarrieren unterschiedlicher Festigkeit und Dichte (Härtungsmodell),
- Modell zur Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens (Übergangstemperaturlage) in einer gehärteten Struktur (Versprödungsmodell).

Für die verschiedenen Teilmodelle werden unterschiedliche Zeit- und Ortsparameter betrachtet und ein weites Spektrum von Simulationstechniken herangezogen. Die Bildung primärer Strahlenschäden bis hin zur Struktur einer gealterten Stoßkaskade wird auf atomistischem



**Abb. 2.4** Modell von [FISHER *et al.* 1987] zur Beschreibung der bestrahlungsinduzierten Streckgrenzenerhöhung.

Niveau verfolgt. Als geeignete Methoden haben sich die Molekulardynamik und/oder die kinetische Gitter-Monte-Carlo-Simulation erwiesen. Man erhält beispielsweise die Struktur typischer Schädigungskaskaden, die Überlebenswahrscheinlichkeit der primär gebildeten Leerstellen oder Zwischengitteratome sowie die Art, Größe und Häufigkeit von Defektkomplexen, die sich nach Alterungszeiten im Sekundenbereich gebildet haben. Die Kinetik der Defektentwicklung im Langzeitbereich wird mit der Rate-Theorie beschrieben. Hierzu werden Sätze von Differentialgleichungen benutzt, die Terme für die Bildung und Annihilation von Leerstellen und Zwischengitteratomen als Einzel- oder geclusterte Defekte berücksichtigen. Das führt zu einem strahlenverstärkten Diffusionskoeffizienten, der abhängig von der Neutronenflussdichte, der Bestrahlungstemperatur und dem Ausgangsgefüge um Größenordnungen den thermischen Diffusionskoeffizienten übertrifft. Zusätzlich wird die Diffusion von Fremdatomen unterschiedlicher Art betrachtet. Gesteuert wird dieser Prozess durch deren chemische Aktivität in Matrix und Ausscheidung und deren Einfluss auf die zusammensetzungsabhängige Energie der Matrix-Ausscheidungs-Grenzfläche. Damit lassen sich Mn-Ni-(Si-P-) angereicherte Defekte modellieren, die in dem Legierungssystem bei der gegebenen Materialzusammensetzung unter normalen thermodynamischen Bedingungen nicht erwartet werden könnten.

Die Härtemodelle gehen von dem bekannten Modell der Fließspannungserhöhung durch dispergierte schneid- oder nicht schneidbare Bewegungshindernisse aus. Dabei treten vorzugsweise zwei Probleme auf:

- die effektive Festigkeit der Strahlendefekte ist nicht bekannt,
- die ultrafeinen Strahlendefekte relativ hoher Dichte befinden sich in einer Matrix mit deutlich größeren, aber hochfesten Versetzungsbarrieren (Karbide).

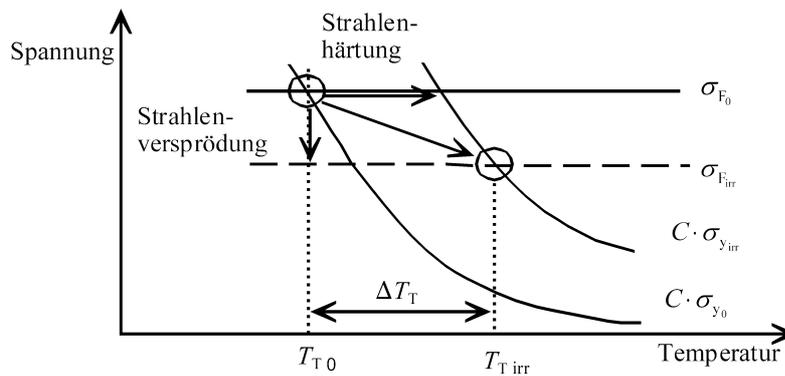
Die Modellierung der Strahlenhärtung verlangt also die Abschätzung der Festigkeit des einzelnen Strahlendefekts und ein gutes Superpositionsmodell. Die Strahlendefekte sind eher als schwache schneidbare Hindernisse aufzufassen. Ihr Härtungseffekt, ursprünglich von [RUSSELL *et al.* 1972] für reine Cu-Ausscheidungen konzipiert, wird auf die Wirkung unterschiedlicher elastischer Moduli in Matrix und Ausscheidung zurückgeführt. Allerdings ist die Definition des elastischen Moduls eines Nanodefekts unbekannter Zusammensetzung rein hypothetisch. Zur Superposition beruft man sich auf die numerischen Simulationen von [FOREMAN *et al.* 1966, 1967] und Tedeski u.a. [ODETTE *et al.* 1998]. Ein Wichtungsfaktor, abhängig vom Verhältnis der spezifischen Festigkeiten beider Hindernistypen, kann eine mit den Experimenten im Einklang stehende Überlagerung modellieren, die zwischen einer Quadratwurzel- und einer linearen Superposition liegt.

Schließlich wird für das Versprödungsmodell auf die Davidenkov-Hypothese [FABRY *et al.* 1996] zurückgegriffen (siehe Abb. 2.5). Der Bruchmodus im Übergangsbereich wird dabei auf ein bestimmtes Spannungskriterium zurückgeführt. Ist eine kritische Spaltbruchspannung  $\sigma_F$  größer als eine zur Fließspannung proportionale Größe  $C \cdot \sigma_y$ , dann erfolgt ein duktiles Versagen, anderenfalls tritt Spröbruch auf. Da  $\sigma_F$  nicht oder kaum temperaturabhängig ist, während  $\sigma_y$  im tieferen Temperaturgebiet eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt, ist ein sprunghafter Übergang vom spröden zum duktilen Versagen zu erwarten, dessen Temperaturlage von der Relation zwischen  $\sigma_F$  und  $\sigma_y$  bestimmt wird. Die Bildung von Strahlendefekten bewirkt, wie oben gezeigt, einen zusätzlichen Anstieg der Fließspannung  $\Delta\sigma_{y-irr}$  und somit eine Erhöhung der Übergangstemperatur. Unter diesen Umständen ist das als Neutronenversprödung bezeichnete Phänomen nur eine indirekte Folge der Strahlenhärtung und kann in erster Näherung proportional zu dieser angenommen werden.

Durch Segregation an Korn- oder Phasengrenzflächen kann es aber auch zur Verringerung der Spaltbruchspannung  $\sigma_{F-0}$  kommen, was ebenfalls eine Verschiebung der Übergangstemperatur zu höheren Temperaturen hervorruft.

Dieses einfache Modell erlaubt zwar ein grundsätzliches Verständnis, ist aber nicht in der Lage alle Beobachtungen zu erklären oder gar qualitativ zu modellieren.

Die Arbeiten von Odette und Mitarbeitern haben zwar zur Entwicklung brillanter Teilmodelle



**Abb. 2.5** Davidenkov-Modell zur Beschreibung des Zusammenhangs von Streckgrenzenänderung ( $\sigma_{y_{irr}} - \sigma_{y_0}$ ) und Sprödbrechübergangstemperaturverschiebung  $\Delta T_T$ .

geführt, die in der Lage sind, eine Reihe auch scheinbar widersprüchlicher experimenteller Ergebnisse zu erklären, aber sind noch nicht in der Entwicklung eines komplexen Simulationsmodells zusammengefloßen.

Ein solcher Ansatz wird derzeit im Rahmen eines EU-Projektes [PERFECT] verfolgt. Der Ansatz beruht auf der Multiskalenmodellierung; er umfasst die modellmäßige Beschreibung der beteiligten Phänomene auf allen Zeit- und Längenskalen sowie deren lückenlose und physikalisch fundierte Überbrückung vom primären Stoßereignis bis zum RDB-Betrieb. Speziell zur Modellierung der Strahlenhärtung in RDB-Stählen wird zunächst mit molekulardynamischen Computersimulationen die Wechselwirkung zwischen einzelnen Versetzungen und Clustern berechnet. Über eine sich daran anschließende versetzungsdynamische Simulation der Wechselwirkung von Versetzungen untereinander und mit fein verteilten Hindernissen erfolgt die Bestimmung der makroskopischen Größe  $\Delta\sigma$ .

## 2.5 Bestrahlungsverhalten von WWER-RDB-Stählen

Die Zusammensetzung und metallurgische Verarbeitung des RDB-Stahles, die verarbeiteten Blockgrößen und die charakteristischen Abmessungen der RDB-WWER-Reaktoren unterscheiden sich deutlich von denen der westlichen Reaktoren [BRUMOVSKY 1993, DAVIES 1997]. Unterschiede sind auch zwischen den verschiedenen WWER-RDB-Stählen zu beachten. Da chemische und metallurgische Parameter einen wesentlichen Einfluss haben, kann das Bestrahlungsverhalten der verschiedenen RDB-Stähle stark voneinander abweichen. Nach [SERVER *et al.* 2001] ist selbst bei RDB-Material gleicher Spezifikation eine Hersteller-signifikanz im Bestrahlungsverhalten nachweisbar.

### 2.5.1 Charakteristik

Der RDB-Stahl für WWER-440-Reaktoren des Types 15Kh2MFA(A) ist ein niedrig legierter nickelarmer Stahl mit erhöhtem Cr- sowie Mo- und V-Gehalt. Dieser russische Stahltyp entspricht in etwa einer deutschen Stahlmarke 15CrMoV2. Der Kennbuchstabe A kennzeichnet die hohe Reinheit, wobei AA für besonders hohe Reinheitsgewährleistung steht. Stähle dieser Qualität wurden vor allem für Reaktoren der 2. WWER 440/213-Generation und der WWER-1000-Baulinie im kernnahen RDB-Bereich eingesetzt. Für die Reaktoren vom Typ WWER-1000 mit ihrer größeren Wandstärke wurde aus technologischen Gründen die Ni-legierte Stahlmarke 15Kh2NMFA(A) (gemäß deutscher Bezeichnung etwa 15CrNiMo2) eingesetzt [VISHKAREV *et*

al. 1993]. Sie hat einen Nickelgehalt  $\geq 1\%$  bei reduziertem Cr- und stark verringertem V-Gehalt. Als Schweißzusatzwerkstoff wurde vorwiegend Sv-10KhMFT für Reaktoren des Typs WWER-440 und Sv-10KhGNMAA für WWER-1000 Reaktoren verwendet. Tab. 2.2 gibt die chemische Zusammensetzung dieser Stahlmarken an und schließt einen ASTM-bezogenen RDB-Stahl (ASTM A508 Cl. 3) zum Vergleich mit ein.

Die typische Wärmebehandlungstechnologie der beiden WWER-RDB-Typen ist in Tab. 2.3 aufgeführt. Das dadurch erzeugte Gefüge ist überwiegend hochangelassener Bainit als Mischung aus massivem körnigen und nadligen Ferrit. Die Nadeln sind  $0.2\text{--}0.5\ \mu\text{m}$  breit und in  $10\text{--}50\ \mu\text{m}$  breite Pakete gebündelt. Vereinzelt tritt voreutektoider Ferrit auf. Die ehemalige Austenitkorngröße ist beim WWER-440-Stahl hoch (etwa  $40\text{--}120\ \mu\text{m}$ ), beim WWER-1000-Stahl deutlich kleiner ( $25\text{--}80\ \mu\text{m}$ ). Es treten relativ große ( $\varnothing=0.2\ \mu\text{m}$ ), vorzugsweise an den Korngrenzen gebildete, blockige Mischkarbide vom Typ  $M_7C_3$  oder  $M_{23}C_6$  auf, deren Hauptbestandteil Cr ist. Daneben werden plattenförmige, feine Karbide an den Grenzen der Bainitlatten oder innerhalb der Ferritkörner vom Typ VC oder  $V_4C_3$  beobachtet. Die feinen Karbide haben Abmessungen von  $10\text{nm}\times 40\text{nm}$  und kleiner. Die Versetzungsdichte beträgt in etwa  $(2\text{--}4)\times 10^{10}\text{cm}^{-2}$  [TÖRRÖNEN 1979, GORYNIN *et al.* 1996, KOCIK *et al.* 2002, KOUTSKÝ *et al.* 1994, MILLER *et al.* 1994, 2000]. Abb. 2.6 zeigt Gefügaufnahmen zu WWER-440 RDB-Stählen von [KOCIK *et al.* 2002].

Von der Austenitkorngröße abgesehen unterscheiden sich die lichtmikroskopisch erkennbaren Gefüge der WWER-440- und WWER-1000-RDB-Stähle nicht grundsätzlich. Der Bainit ist beim WWER-1000 häufig feinnadliger und voreutektoider Ferrit wird kaum noch beobachtet. Wie die Zusammensetzung erwarten lässt, werden V-haltige Karbide kaum nachgewiesen. Hier sind die feinen Karbide vorzugsweise Mo-haltig.

Das Schweißgefüge besteht aus einer Mischung von stängeligen, gerichtet erstarrten und gleichachsigen Körnern. Es ist überwiegend Ferrit. Im Bereich der gleichachsigen Körner sind bainitische Bereiche vorhanden, die von einem Netzwerk aus voreutektoidem Ferrit, der sich entlang der vormaligen Austenitkorngrenzen gebildet hat, umgeben sind. Die gröberen Mischkarbide sind vorzugsweise entlang der Korngrenzen, die feinen VC- (oder MoC-) Karbide im Korninneren angeordnet. Die Anzahldichte der Karbide ist entsprechend dem geringeren C-Gehalt im Schweißgefüge wesentlich geringer. Die Versetzungsdichte ist um etwa die Hälfte niedriger als für ein typisches Grundmetallgefüge. An den Korngrenzen werden P-Seigerungen nachgewiesen [MILLER *et al.* 1994].

**Tab. 2.2** Chemische Zusammensetzung von RDB-Stählen.

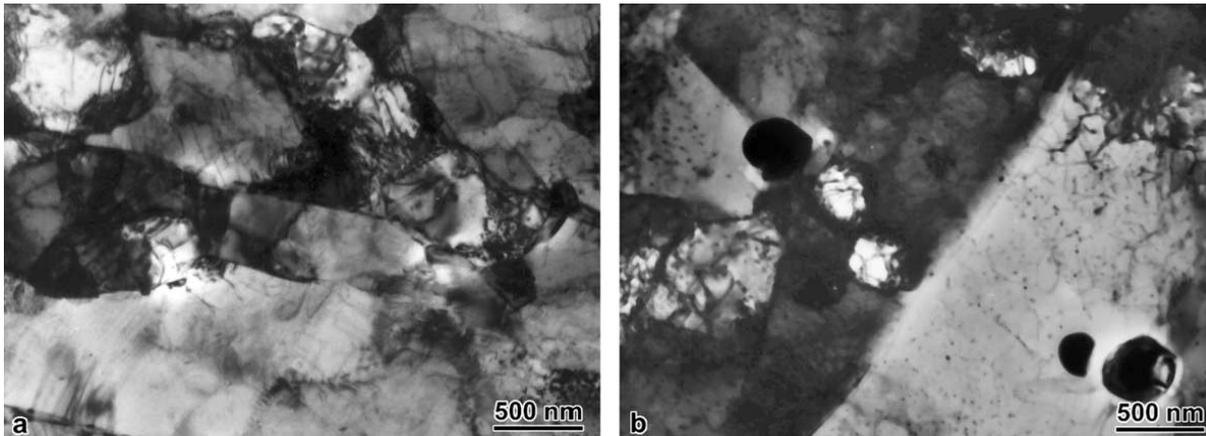
Stahlmarke	Chemische Zusammensetzung / Masse-%														
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	Cu	Co	As	S	P	Sb	Sn	P+Sb+Sn
Spezifikation 15KhMFA WWER-440 1)	<u>0.13</u> 0.18	<u>0.17</u> 0.37	<u>0.30</u> 0.60	<u>2.50</u> 3.00	<u>0.60</u> 0.80	<u>0.25</u> 0.35	<u>0.40</u> Max.	<u>0.30</u> Max.	<u>0.025</u> Max.	<u>0.040</u> Max.	<u>0.020</u> Max.	<u>0.020</u> Max.	-	-	-
Spezifikation 15KhMFA-A WWER-440 1)	<u>0.13</u> 0.18	<u>0.17</u> 0.37	<u>0.30</u> 0.60	<u>2.50</u> 3.00	<u>0.60</u> 0.80	<u>0.25</u> 0.35	<u>0.40</u> Max.	<u>0.10</u> Max.	<u>0.025</u> Max.	<u>0.010</u> Max.	<u>0.015</u> Max.	<u>0.012</u> Max.	<u>0.05</u> Max.	<u>0.05</u> Max.	<u>0.015</u> Max.
Spezifikation 15Kh2NMFA-A WWER-1000 1)	<u>0.13</u> 0.18	<u>0.17</u> 0.37	<u>0.30</u> 0.60	<u>1.80</u> 2.30	<u>0.50</u> 0.70	<u>0.10</u> 0.12	<u>1.0</u> 1.5	<u>0.10</u> Max.	<u>0.03</u> Max.	<u>0.010</u> Max.	<u>0.012</u> Max.	<u>0.010</u> Max.	<u>0.005</u> Max.	<u>0.005</u> Max.	<u>0.015</u> Max.
ASTM A508 Cl.3 1)	<u>0.25</u> Max.	<u>0.15</u> 0.40	<u>1.20</u> 1.50	<u>0.25</u> Max.	<u>0.45</u> Max.	<u>0.05</u> Max.	<u>0.40</u> 1.00	<u>0.10</u> Max.	-	-	<u>0.018</u> Max.	<u>0.015</u> Max.	-	-	-
SV-10KhMFT Schweißmaterial WWER-440 2)	<u>0.05</u> 0.07	<u>0.15</u> 0.35	<u>0.97</u> 1.03	<u>1.37</u> 1.58	<u>0.43</u> 0.50	<u>0.19</u> 0.23	<u>0.09</u> 0.29	<u>0.15</u> 0.21	-	-	<u>0.012</u> 0.013	<u>0.018</u> 0.039	-	-	-
Sv-10KhGNMAA Schweißmaterial WWER-1000 2)	<u>0.05</u> 0.12	<u>0.14</u> 0.41	<u>0.72</u> 0.94	<u>1.70</u> 1.88	<u>0.55</u> 0.70	<u>0.01</u> 0.03	<u>1.17</u> 1.88	<u>0.05</u> 0.08	-	-	<u>0.006</u> 0.012	<u>0.010</u> 0.011	-	-	-

<sup>1)</sup> Angaben in [HAWTHORNE *et al.* 2000]; <sup>2)</sup> Angaben in [KULESHOVA *et al.* 2002].

**Tab. 2.3** Wärmebehandlung für WWER-RDB-Schmiedestücke.

Typ	Austenitisieren	Abkühlen	Anlassen
15Kh2MFA <sup>1)</sup>	(1000 ± 19) °C / 7 .. 8 h	Wasser	680-720 °C / 13 .. 14 h → Luft → (670 ± 10) °C / 31 h → Ofenabkühlung
15Kh2NMFA <sup>2)</sup>	920 °C	Wasser	650 °C → Luft → 620 °C / 25 h → 650 °C / 20 h → Ofenabkühlung

<sup>1)</sup> nach [HAWTHORNE *et al.* 2000]; <sup>2)</sup> nach [BRUMOVSKY 1987].



**Abb. 2.6** Gefügeaufnahmen unbestrahlter WWER-440 Stähle, (a) Grundwerkstoff 15Kh2MFA und (b) Schweißgut Sv-10KhMFT von [KOCIK *et al.* 2002].

### 2.5.2 Mechanische Eigenschaften

Zum Einfluss der Neutronenbestrahlung auf WWER-RDB-Stähle liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Sie wurden bis in die 1980er Jahre vor allem aus Bestrahlungsexperimenten in Materialtestreaktoren gewonnen. Jüngeren Datums sind die Ergebnisse aus den Surveillance-Programmen. Hier wurden sowohl Resultate, die an russischen bzw. an den von russischer Seite betreuten WWER-Reaktoren gewonnen wurden [AMAEV *et al.* 1993, 1996, KRYUKOV *et al.* 1994, LEVIT *et al.* 1999, NIKOLAEV *et al.* 2000], als auch Ergebnisse aus den Surveillance-Programmen der finnischen [AHLSTRAND *et al.* 1992, VALO *et al.* 1993], tschechoslowakischen [BRUMOVSKY *et al.* 1993, FALCNIK *et al.* 1993, 1995, KOCIK *et al.* 2000, KUPCA *et al.* 1993] und ungarischen [OSZWALD *et al.* 1993] Reaktoren publiziert.

Einige ausgewählte Beispiele aus den Ergebnissen der Versprödungsüberwachungsprogramme sind in den Abbn. 2.7-2.11 wiedergegeben. Die Abbildungen verdeutlichen beispielhaft, dass Grund- und Schweißmaterial eines RDB, wie z.B. in Abb. 2.7 dargestellt, einen ähnlichen Bestrahlungseffekt bezüglich Streckgrenzenänderung  $\Delta R_{p0.2}$  und Spröbruchübergangstemperaturverschiebung  $\Delta T_T$  aufweisen. Andererseits zeigt die Abb. 2.8 für eine andere Charge, dass Schweißmaterial auch einen wesentlich stärkeren Bestrahlungseffekt im Vergleich zum Grundwerkstoff besitzen kann.

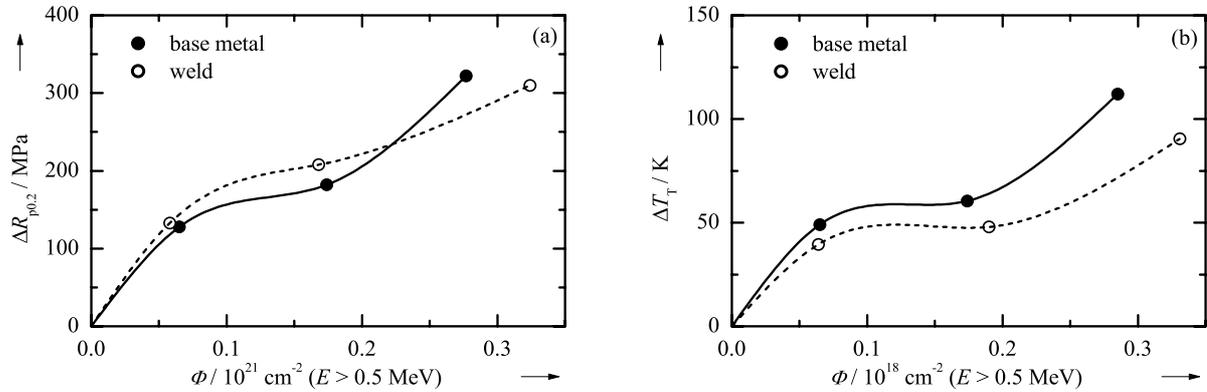
Mit der Neutronenfluenz steigen sowohl Streckgrenze als auch Spröbruchübergangstemperatur an. Beide Eigenschaftsänderungen sind jedoch nicht immer proportional zueinander (Abb. 2.8).

Für WWER-440 RDB-Stähle wird im russischen Regelwerk der Einfluss der Legierungs-

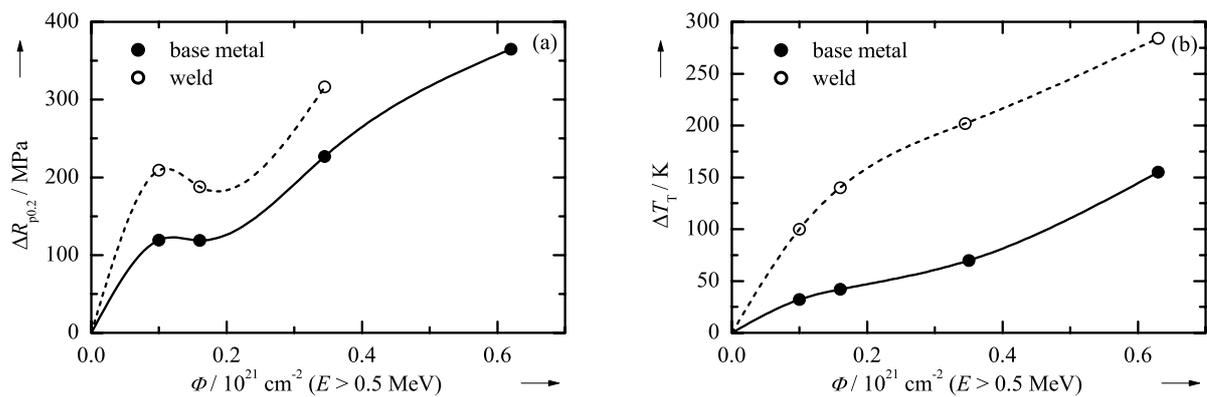
zusammensetzung auf das Versprödungsverhalten anhand des Cu- und P-Gehaltes ( $c_{\text{Cu}}$  und  $c_{\text{P}}$  in Masse-%) mit dem chemischen Faktor

$$A_0 = 800(c_{\text{P}} + 0.07c_{\text{Cu}}) \quad (2.7)$$

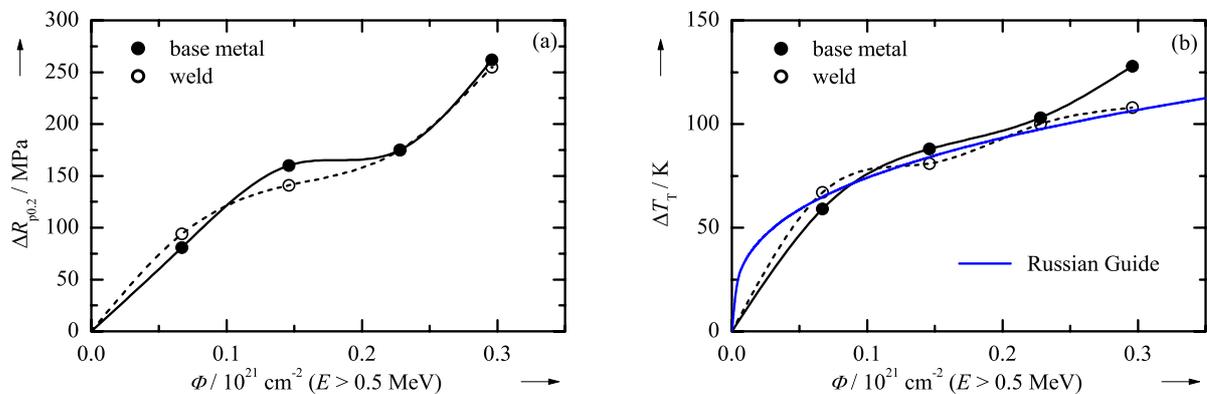
beschrieben. Dabei sind in Gl. (2.3) ein Exponent  $n = 1/3$  und die Neutronenfluenz  $\Phi$  mit  $E > 0.5$  MeV in der Einheit  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$  zu verwenden (siehe Tab. 2.1). Die schädliche Wirkung von P



**Abb. 2.7** (a) Erhöhung der Streckgrenze  $\Delta R_{p0.2}$  und (b) Verschiebung der Sprödbrechungsübergangstemperatur  $\Delta T_{\text{T}(47\text{J})}$  in Abhängigkeit von der Fluenz  $\Phi$  für Surveillance-Proben aus dem KKW Kolskaya-4, Daten entnommen von [KRYUKOV *et al.* 1994].



**Abb. 2.8** (a) Erhöhung der Streckgrenze  $\Delta R_{p0.2}$  und (b) Verschiebung der Sprödbrechungsübergangstemperatur  $\Delta T_{\text{T}(47\text{J})}$  in Abhängigkeit von der Fluenz  $\Phi$  für Surveillance-Proben aus dem KKW Armenien-2, Daten entnommen von [KRYUKOV *et al.* 1994].

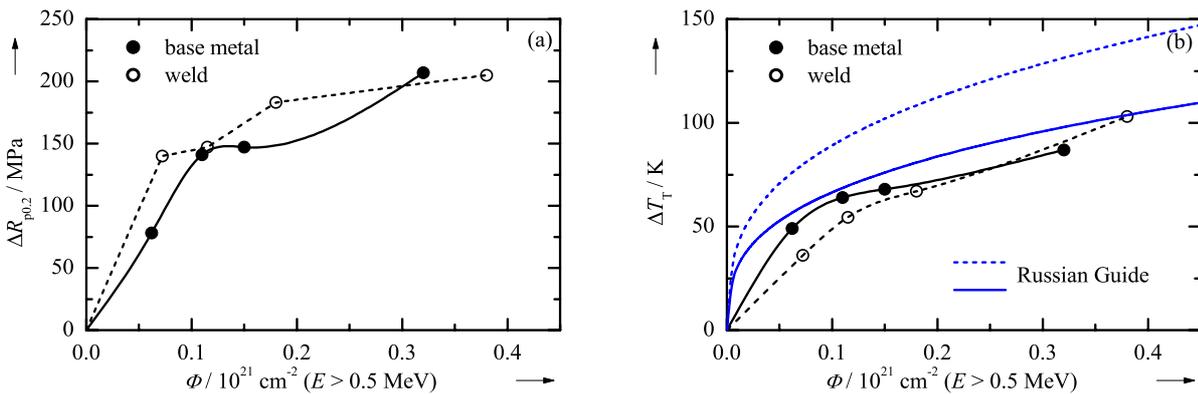


**Abb. 2.9** (a) Erhöhung der Streckgrenze  $\Delta R_{p0.2}$  und (b) Verschiebung der Sprödbrechungsübergangstemperatur  $\Delta T_{\text{T}(47\text{J})}$  in Abhängigkeit von der Fluenz  $\Phi$  für Surveillance-Proben aus dem KKW Paks, Daten entnommen von [GILLEMOT *et al.* 1989, OSZWALD *et al.* 1993], Vorhersage entsprechend Russischem Regelwerk –.

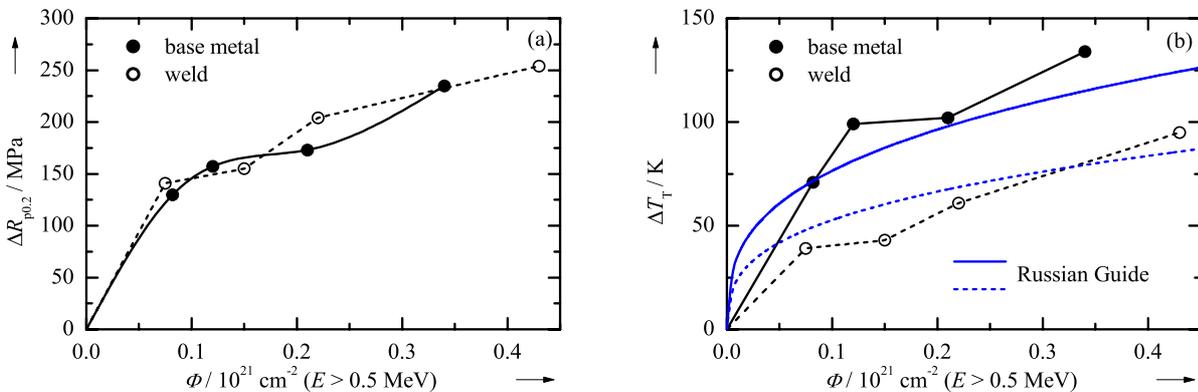
wird wiederholt belegt [AMAEV *et al.* 1993, NIKOLAEVA *et al.* 2000] und aus der Änderung der Bruchcharakteristik im Kerbschlagbiegeversuch abgeleitet [GUROVICH *et al.* 2000, PLATONOV *et al.* 1999]. Die Bruchflächen enthalten oftmals einen beträchtlichen Teil an interkristallinem Spröbruch im Tieflagen- und unteren Übergangsbereich, vereinzelt wird von duktilen Korngrenzenbrüchen in der Zähigkeitshochlage berichtet.

In der Tendenz ist festzustellen, dass der für russische Stähle angegebene chemische Faktor die Versprödungsempfindlichkeit konservativ beschreibt. Es treten aber auch z.T. beträchtliche Abweichungen auf. Nach [AMAEV *et al.* 1993], die eine detaillierte statistische Analyse der Ergebnisse der Surveillance-Programme der sowjetischen WWER-440-Reaktoren vornahm, ist der rein Cu-bedingte Versprödungseffekt klein. Stattdessen gibt es einen synergistischen Cu-P-Effekt. Die höhere Empfindlichkeit des Schweißgefüges, die allgemein postuliert wird, ist nicht in jedem Fall durch den experimentellen Befund belegt.

Die Fluenzabhängigkeit wird häufig mit einer Potenz  $n = 1/3$  gut angenähert [AMAEV *et al.* 1993]. [KRYUKOV *et al.* 1998] geben stattdessen an, dass in dem durch die Surveillance-Programme erfassten Fluenzbereich, allerdings für Ni-haltige RDB-Stähle, eine lineare Abhängigkeit die Ergebnisse besser beschreibt. [BRUMOVSKY *et al.* 1993] finden in Auswertung der Surveillance-Ergebnisse von 6 tschechoslowakischen WWER-440-Einheiten eine Potenz von 0.5.



**Abb. 2.10** (a) Erhöhung der Streckgrenze  $\Delta R_{p0.2}$  und (b) Verschiebung der Spröbruchübergangstemperatur  $\Delta T_{T(47J)}$  in Abhängigkeit von der Fluenz  $\Phi$  für Surveillance-Proben aus dem KKW Bohunice, Block 3, Daten entnommen von [FALCNIK *et al.* 1995, KUPCA *et al.* 1993], Vorhersage entsprechend Russischem Regelwerk –.



**Abb. 2.11** (a) Erhöhung der Streckgrenze  $\Delta R_{p0.2}$  und (b) Verschiebung der Spröbruchübergangstemperatur  $\Delta T_{T(47J)}$  in Abhängigkeit von der Fluenz  $\Phi$  für Surveillance-Proben aus dem KKW Bohunice, Block 4, Daten entnommen von [FALCNIK *et al.* 1995, KUPCA *et al.* 1993], Vorhersage entsprechend Russischem Regelwerk –.

In vielen Fällen korreliert die bestrahlungsbedingte Verschiebung der Übergangstemperatur nicht mit der Erhöhung der Streckgrenze. Nach [LEVIT *et al.* 1999] wird im Fluenzbereich zwischen  $(1-5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ,  $E > 0.5 \text{ MeV}$  keine weitere Strahlenhärtung beobachtet, während die Übergangstemperatur sich stetig erhöht. Allerdings sind auch durchaus gegenteilige Trends festzustellen [AMAEV *et al.* 1993].

Kritisch muss bewertet werden, dass die Zuverlässigkeit der Bestimmungen der Parameter aus dem Zugversuch nicht befriedigen kann. Oftmals beruhen sie auf Messungen an nur 3 nicht-standard-gerechten Kleinzugproben, deren Repräsentativität in Anbetracht der starken Materialinhomogenitäten fraglich ist. Im Vergleich dazu werden die Übergangstemperaturen mit wesentlich höherem Aufwand ermittelt.

Grundsätzlich kann die Strahlenempfindlichkeit, insbesondere der Cr-Mo-V-legierten WWER-440-RDB-Stähle, als niedrig eingeschätzt werden [HAWTHORNE *et al.* 2000]. Das gilt vorzugsweise für die Stähle sehr hoher Reinheit vom Typ AA.

Die Reduzierung der Strahlenempfindlichkeit auf den Gehalt an P und Cu versagt bei den teilweise hoch-nickelhaltigen RDB-Stählen und Schweißen für den WWER-1000. Ergebnisse von [KRYUKOV 1997] und [NIKOLAEVA *et al.* 2000] zeigen bei Ni-Gehalten  $> 1.5\%$  und Fluenzwerten  $> 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  ( $E > 0.5 \text{ MeV}$ ) eine starke Versprödung mit Übergangstemperaturverschiebungen  $> 100 \text{ K}$ , während Gl. (2.7) einen wesentlich kleineren Wert voraussagt. Die Gültigkeit von Gl. (2.7) beschränkt sich explizit nur auf die Gruppe der WWER-440-RDB-Stähle.

### 2.5.3 Gefügeänderungen

Die grundsätzliche Gefügeausbildung wird durch die Bestrahlung nicht verändert. Auch Art, Form, Größe und Verteilung der gröberen Karbide bleiben ebenso erhalten wie die Versetzungsstruktur. Nach relativ geringer Bestrahlung ( $< 0.01 \text{ dpa}$ ) sind mit herkömmlicher TEM nahezu keine Bestrahlungseffekte detektierbar. Hochbestrahlte (etwa  $0.1 \text{ dpa}$ ) Surveillance-Proben oder Proben aus den RDB nach längerer Betriebszeit zeigen indessen charakteristische Mikrostrukturveränderungen.

[KULESHOVA *et al.* 2002] unterscheiden die folgenden Strukturerscheinungen:

- Versetzungsschleifen und/oder "black dots",
- scheibenförmige Ausscheidungen,
- kugelförmige Ausscheidungen.

Die "black dots" werden als Matrixdefekte mit schwachem Kontrast bezeichnet, die bei besserer Sichtbarkeit als Versetzungsschleifen zu identifizieren sind. Ihr Durchmesser beträgt etwa  $5 \text{ nm}$  und ist nicht fluenzabhängig. Die Anzahldichte steigt mit der Neutronenfluenz von etwa  $(2-3) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bei einer Fluenz von etwa  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  auf  $(7-8) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bei einer Fluenz von  $6.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  ( $E > 0.5 \text{ MeV}$ ). Sie verschwinden nach Ausheilen bei  $475 \text{ °C} / 150 \text{ h}$ .

Die scheibenförmigen Ausscheidungen existieren mit niedriger Anzahldichte bereits im unbestrahlten Zustand. Bestrahlung erhöht ihre Anzahldichte von ursprünglich um  $0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bis auf etwa  $50 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  nach einer Fluenz von  $6.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Mit der Fluenz steigt ihre Anzahldichte, während die Größe im Untersuchungsbereich konstant bleibt, aber deutlich kleiner als im unbestrahlten Zustand ist. Ausheilen führt auch hier wiederum zum Rückgang der Anzahldichte, gleichzeitig zu einer Zunahme der Größe, allerdings werden die Ausgangswerte erst nach einer 2-stündigen Glühung bei  $560 \text{ °C}$  erreicht. Typische Abmessungen sind Dicken von  $1-2 \text{ nm}$  und Durchmesser von  $10 \text{ nm}$  im bestrahlten bzw.  $20 \text{ nm}$  im unbestrahlten oder ausgeheilten Zustand.

Die runden Ausscheidungen sind homogen verteilt und erreichen Anzahldichten bis  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei Durchmessern von  $2 \text{ nm}$ . Sie werden ebenfalls durch Ausheilglühungen in ihrer Anzahl um deutlich mehr als eine Größenordnung reduziert, wobei ein Teilchenwachstum auf  $3-4 \text{ nm}$  zu

beobachtet ist. Sie werden als Cu-reiche Ausscheidungen interpretiert. Ein derart deutlicher Nachweis von bestrahlungsbedingten Gefügeerscheinungen wurde mit herkömmlicher TEM durch andere Forschungsgruppen an WWER-Stählen bisher nicht nachgewiesen. Auch an ASTM-bezogenen RDB-Stählen sind TEM-Ergebnisse dieser Art nicht publiziert worden.

Als Versetzungsschleifen interpretierbare "black dots" werden ebenfalls von [MAUSSNER *et al.* 1999] nachgewiesen, deren Größe 1–5 nm beträgt und deren Anzahldichte mit der Fluenz auf  $(6-8) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  anwächst. Sie beobachten gelegentlich zusätzliche Arten von Karbiden im bestrahlten Zustand, was aber auch auf Materialinhomogenitäten zurückgeführt werden kann.

Erstmals beobachteten [KOCIK *et al.* 1992] "black dots" an WWER-RDB-Stählen mittels TEM. Diese treten erst nach einer Neutronenfluenz von etwa  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  in Erscheinung. Mit wachsender Fluenz vergrößert sich ihr Durchmesser und steigt ihre Anzahldichte. Ihre Verteilung ist heterogen und bevorzugt mit Versetzungen verknüpft. In ihren Untersuchungen [KOCIK *et al.* 2002] an Surveillance-Proben der Reaktoren in Dukovany und Bohunice mit RDB-Stahl von Skoda Pilzen unterscheiden sie "black dots", Versetzungsschleifen und Ausscheidungen. Ihre Größen und Anzahldichten hängen von der Neutronenflussdichte und der -fluenz ab. Die Ausscheidungen sind entlang von Versetzungen konzentriert. Angaben zur Natur der "black dots" können nicht gemacht werden. Größe und Anzahldichte erreichen eine Sättigung bei einem Durchmesser von 11 nm und einer Dichte von  $1.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  für das Schweißmaterial und 10 nm bzw.  $19 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  für das Grundmetall. Die Ausscheidungen werden als V-Karbide bezeichnet, wobei bei Bestrahlung der Anteil feinerer Karbide wächst ( $d \approx 2 \text{ nm}$ ), während der Anteil mit Teilchendurchmesser  $\leq 8 \text{ nm}$  abnimmt. Die statistische Relevanz der Beobachtung ist nicht ausgewiesen.

[MILLER *et al.* 2000, 2001] analysierten mit APFIM<sup>(1)</sup> hochbestrahlte tschechische Surveillance-Proben. In dem Cu-armen Grund- und Schweißmetall werden runde bzw. zylindrische Komplexe mit Durchmessern von 3–4 nm analysiert, die Mn-, Si-, P-, C- und Cu-Anreicherungen aufweisen. Sie sind weniger als Ausscheidung, sondern vielmehr als Cottrell-Atmosphäre im Spannungsfeld einer Versetzung aufzufassen. Trotz hoher Anreicherungs-faktoren in den Komplexen (2–115) ist damit keine signifikante Änderung der Matrixkonzentration verbunden. Das steht im Einklang mit der experimentellen Beobachtung, dass die Elementkonzentrationen der Matrix sich kaum durch Bestrahlung ändern.

In einer weiteren Studie weisen [MILLER *et al.* 1995] eine hohe P-Segregation an den Grenzen der Bainitnadeln nach. Zusätzlich werden im bestrahlten Zustand auch kleine Cu- und P-angereicherte Ausscheidungen detektiert.

#### 2.5.4 Ausheilverhalten

Nahezu gleichermaßen so lange bekannt wie das Phänomen der Strahlenversprödung selbst, ist auch die Tatsache, dass eine der Bestrahlung nachfolgende Anlassbehandlung bei Temperaturen oberhalb der Bestrahlungstemperatur die Versprödung teilweise oder vollständig beseitigen kann [STEELE 1975]. Dieses Ausheilglühen wurde jedoch erst in den 1980er Jahren ingenieurtechnisch relevant, als erkannt wurde, dass die WWER-440-Reaktoren der ersten Generation die avisierte Betriebszeit von 25–30 Jahren ohne eine Ausheilglühung nicht erreichen können, da anderenfalls der Grenzwert der zulässigen Übergangstemperaturverschiebung überschritten wird. Deshalb wurden auch vorzugsweise von russischer Seite und für die RDB-Stähle vom Typ 15Kh2MFA Untersuchungen zum Ausheilverhalten durchgeführt. Parallel dazu wurde eine großtechnische Technologie und Ausrüstung entwickelt, um RDB vom Typ WWER-440, die ihre Auslegungsgrenze erreicht haben, auszuheilen. Da kritische Versprödungszustände lediglich im Bereich der Schweißnaht 4 des WWER-440-RDB auftreten, erwies es sich als ausreichend,

<sup>(1)</sup> engl.: Atom Probe Field-Ion Microscopy (APFIM)

nur in einer ringförmigen Zone der Breite von etwa  $\pm 700$  mm um diese Schweißnaht den RDB zu erwärmen. Als geeignete Wärmebehandlung wurde ein 100- bis 170-stündiges Glühen bei 475 °C gewählt. Inzwischen wurden mehr als 15 WWER-440-RDB ausgeheilt, einer davon bereits zum zweiten Male. Eine Übersicht zur Technologie und zu den mit der thermischen Behandlung verbundenen Eigenschaftsänderungen ist in [PLANMAN *et al.* 1995] und [PELLI *et al.* 1994] enthalten. [AMAEV *et al.* 1993, 1999a] fassen die russischen Ergebnisse zum Ausheilverhalten des WWER-440-RDB-Stahles 15Kh2MFA und des WWER-1000-RDB-Stahles 15Kh2NMFA zusammen. Das Ausheilen folgt einem sigmoidalen Temperaturverlauf. Nahezu vollständige Ausheilung ist nach Langzeitglühen ( $> 100$  h) bei Temperaturen  $> 420$  °C zu erwarten. Die Kerbschlagenergie in der Hochlage erholt sich dabei schneller als die Übergangstemperatur. Die Erholung der Strahlenhärtung bleibt in der Regel unvollständig. Das Erholungsverhalten hängt nicht von der Fluenz der vorangegangenen Bestrahlung ab. Der Cu-Gehalt ist ebenfalls nicht von Einfluss. Hingegen verschlechtert Phosphor bei einem Gehalt  $> 0.02$  Masse-% deutlich die Ausheilung. Für Ni-haltige Stähle sind leicht höhere Ausheiltemperaturen (490 °C) vorteilhaft.

Aus sicherheitstechnischer Sicht ist der Nachweis des Ausheilerfolges am ausgeheilten RDB im Rahmen des Sprödbruchsicherheitsnachweises unbefriedigend. Der Effekt des Ausheilens kann nur für die unplattierten RDB der ältesten WWER-440/230-Reaktoren direkt nachgewiesen werden, aber auch in diesen Fällen nur an nichtstandardgerechten Kleinproben, die einer schmalen Oberflächenschicht entnommen werden. Demzufolge sind den – dem Sicherheitsnachweis zugrundezulegenden – Kennwerten, große Streubänder zuzuordnen. Im Ergebnis dessen wird nur eine geringe effektive Verminderung der Übergangstemperatur erreicht, und letztendlich nur eine kurze Lebensdauererlängerungen ermöglicht. Ein vertieftes Verständnis der beim Ausheilen und bei der Wiederbestrahlung ablaufenden Vorgänge ist deshalb eine wesentliche Voraussetzung für eine optimale Nutzung einer solchen Technologie zur Lebenszeitverlängerung laufender Anlagen.

### 3 Untersuchungsmethoden zur Gefügeanalyse von bestrahlten RDB-Stählen

#### 3.1 Allgemeine Übersicht

[PHYTHIAN *et al.* 1993] geben eine Übersicht über die zur Gefügeanalyse bestrahlter RDB-Stähle verwendeten Methoden. Für ihre Auswahl sind zwei charakteristische Erscheinungen zu beachten:

1. der komplexe, stark hierarchisch gegliederten Gefügebau und
2. die nanodisperse Struktur der typischen Bestrahlungsdefekte.

Die klassische Metallographie leistet keinen Beitrag zur Gefügeanalyse bestrahlter RDB-Stähle, da die Gefügestrukturen, die damit sichtbar gemacht werden können, durch die RDB-Bestrahlungsbedingungen nicht verändert werden. Trotzdem liefert sie aber einen Beitrag zur Aufklärung des Bestrahlungsverhaltens, da bestimmte charakteristische Merkmale des Gefüges, wie z.B. Korngröße, Ferritgehalt, Auftreten von Seigerungen usw. durchaus von Einfluss sind [BÖHMERT *et al.* 2002].

Die unmittelbar auf die Erfassung der strahlenbedingten Gefügeänderungen gerichteten Analysemethoden lassen sich in direkt abbildende und in indirekte Methoden unterteilen.

Von den direkt abbildenden Verfahren hat bisher lediglich die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Feldionenmikroskopie (FIM) Beiträge zur Strukturaufklärung liefern können. Die konventionelle TEM stellt wichtige Strukturdaten zur Charakterisierung des Ausgangsgefüges zur Verfügung; mit hochauflösenden Anlagen können gelegentlich auch Bestrahlungsdefekte nachgewiesen werden. Mit Erfolg wird die Rasterdurchstrahlungselektronenmikroskopie mit Feldemissionskathode (FEG-STEM)<sup>(1)</sup> eingesetzt. Sie gestattet die Bestimmung des Elementgehaltes mit hoher lateraler Auflösung. Im sogenannten "spot-mode" können bei Fokussierung des Elektronenstrahls auf einen Durchmesser von 1.5 – 2 nm aus Strukturbereichen dieser Größe Elementgehalte von deutlich weniger als 1 % durch energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt werden. Allerdings führt der Ferromagnetismus der RDB-Stähle im Bereich der erforderlichen hohen Vergrößerungen zu beträchtlichen Schwierigkeiten bei Probenpositionierung und Strahlfokussierung. In der EDX-Analyse macht sich auch die Radioaktivität der bestrahlten Proben störend bemerkbar. Die wichtigsten Informationen zur Zusammensetzung der Strahlendefekte sind bisher aus der Atomsonden-FIM-Technik (APFIM) gewonnen worden. APFIM ist eine hochempfindliche Analysetechnik, die bei atomarer Ortsauflösung die atomare Zusammensetzung kleinster Probenvolumina zu bestimmen ermöglicht. Eine spezielle Auswertemethode (OPoSAP)<sup>(2)</sup> führt zur 3-dimensionalen Rekonstruktion der Mikrostruktur auf atomarer Skala. Die untersuchten Probenvolumen bleiben allerdings sehr begrenzt ( $5 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^3$ ). Die Technik setzt eine diffizile Probenpräparation voraus. Weltweit beherrschen nur zwei Labors die Anwendung dieser Methode auf bestrahlte RDB-Stähle (Microscopy and Microanalytical Group, Oak Ridge National Laboratory, USA; Laboratoire de Microscopie Ionique, Université de Rouen, Frankreich). Ein wesentlicher Nachteil von APFIM ist, dass Leerstellen in den Defektclustern nicht nachweisbar sind.

Von den indirekten Analyseverfahren ist die Kleinwinkelstreuungsmethode als wichtigste zu nennen. Sie ist im Abschn. 3.2 detailliert erläutert.

Seit den 1980er Jahren wird auch die Positronenannihilationsspektroskopie (PAS) zur Untersuchung bestrahlter RDB-Stähle eingesetzt [BRAUER *et al.* 1987, 1991, LOPES GIL *et al.* 1989]. Der Positronenannihilationsprozess wird durch Wechselwirkung der Positronen mit Kristallbaufehlern in definierter Weise verändert. Mit Positronenlebenszeitmessung oder durch

<sup>(1)</sup> engl.: **F**ield **E**mission **G**un **S**canning **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy (FEG-STEM)

<sup>(2)</sup> engl.: **O**ptical **P**osition-**S**ensitive **A**tom **P**robe (OPoSAP)

Messung der Dopplerverschiebung der Energie der Annihilationsstrahlung können Informationen über Typ, Gehalt und Größe der Defekte erhalten werden. Die Methode weist hohe Empfindlichkeit für spezifische Defektarten auf, detektiert Defekte bis hinunter zu atomarer Ausdehnung (einzelne Leerstellen), arbeitet integrierend und stellt geringe Anforderungen an die Probenpräparation. In komplexen Werkstoffsystemen wie dem RDB-Stahl mit unterschiedlichen Strukturdefekten ist jedoch eine Interpretation der Messergebnisse außerordentlich schwierig [BRAUER *et al.* 1995]. Ergebnisse von PAS-Untersuchungen an Fe-Modell-Legierungen, die auch im Rahmen dieser Arbeit mit SANS charakterisiert wurden, sind in [CUMBLIDGE 2001, 2003] dargestellt.

Mit der Mössbauerspektroskopie können Veränderungen der Bindungszustände und Nachbarschaftsbeziehungen der resonanten Atome ( $^{57}\text{Fe}$ ) mit hoher Empfindlichkeit detektiert werden [COHEN 1980, HUNGER *et al.* 1995]. Die Methode wurde mehrfach auch zum Nachweis der Bestrahlungseffekte in RDB-Stählen eingesetzt [BRAUER *et al.* 1990, DE BAKKER *et al.* 1997, SLUGEN *et al.* 1998, 1999]. Ihre Ergebnisse konnten jedoch in dieser Anwendung nicht interpretiert werden.

Aus der Feinstruktur der Absorptionskanten eines Elementes können Rückschlüsse auf die Nachbarschaftsbeziehungen gezogen werden. Die als EXAFS<sup>(1)</sup> bezeichnete Methode könnte folglich Beiträge zur Analyse der Struktur von Bestrahlungsdefekten liefern. So konnten [PIZZINI *et al.* 1990] und [PHYTIAN *et al.* 1992] an thermisch gealterten, unbestrahlten Fe-Cu und Fe-Cu-Ni-Legierungen zeigen, dass im Verlauf der thermischen Alterung eine Phasenumwandlung der Kupferausscheidungen auftritt. Ergebnisse an bestrahlten RDB-Stählen wurden nicht publiziert.

## 3.2 Kleinwinkelstreuung

### 3.2.1 Grundlagen

Kleinwinkelstreuung ist diffuse elastische Streuung bei kleinen Streuwinkeln ( $\Theta \lesssim 5^\circ$ ) an nichtperiodischen Strukturen, deren Größenskala im Bereich  $0.5 \text{ nm} < R < 100 \text{ nm}$  liegt. Kleinwinkelstreuexperimente erweisen sich deshalb als ein geeignetes Werkzeug zur Untersuchung bestrahlungsinduzierter Defektstrukturen. Je nach verwendeter Strahlungsart wird zwischen Röntgen- [GUINIER *et al.* 1955, HAUBOLD 1996, POROD 1982] und Neutronenkleinwinkelstreuung<sup>(2)</sup> [BACON 1975, KOSTORZ 1979, 1996, SCHMATZ *et al.* 1974, 1978, WALTHER *et al.* 1980] unterschieden. Welche von beiden Methoden vorrangig Anwendung findet, richtet sich u.a. nach dem Streukontrast

$$\Delta\eta^2 = (\eta_T - \eta_M)^2, \quad (3.1)$$

den die nachzuweisenden Inhomogenitäten, wie z.B. Teilchen, Cluster, Poren u.a. (Index T) gegenüber der umgebenden Grundsubstanz (Index M - Matrix) für Röntgen- bzw. Neutronenstrahlung besitzen.

$$\eta = \sum_i n_i b_i = n \bar{b} \quad (3.2)$$

ist die Streulängendichte, wobei  $n_i$  die Anzahldichte und  $b_i$  die Streulänge der Atomsorte  $i$  sowie  $n$  die Gesamtatomanzahldichte und  $\bar{b}$  die mittlere Streulänge sind. Handelt es sich um reine Atomdichteveriationen wird von topologischen Materialinhomogenitäten, im Fall der Variation der Zusammensetzung wird von Streuung an chemischen Inhomogenitäten gesprochen.

Die Streulänge  $b$  repräsentiert das quantitative Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Elementarstreuer (Atom).

<sup>(1)</sup> engl.: Extended X-ray Absorption Fine Structure.

<sup>(2)</sup> engl.: Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) bzw. Small-Angle Neutron Scattering (SANS)

Bei der elektromagnetischen Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den  $Z$  Elektronen der Atomhülle beträgt  $b = r_0 Z$ . Dabei steht  $r_0 = 2.818$  fm für den klassischen Elektronenradius. Wenn die Energie der Röntgenstrahlung eine Resonanzenergie in den Elektronenzuständen des Atoms erreicht (Energie der K-Schale), kann sich  $b$  um bis zu 20 % ändern [HAUBOLD 1992, 1996]. Diese anormale Streuung wird mit Hilfe energetisch durchstimmbarer Röntgenstrahlung (Synchrotronstrahlung) dazu benutzt, um die elementspezifische Zusammensetzung von Strukturinhomogenitäten zu untersuchen (ASAXS-Experimente).

Bei Neutronenstrahlung erfolgt die Wechselwirkung mit dem Atomkern. Die Kernstreu­längen  $b_{\text{nuc}}$  zeigen keinen regelmäßigen Gang mit der Ordnungszahl. Sie können sich für verschiedene Isotope eines Elementes unterscheiden, wie z.B. für die Eisenisotope  $^{56}\text{Fe}$  und  $^{54}\text{Fe}$  mit den Kernstreu­längen von 10.1 fm und 4.2 fm, und auch negative Werte besitzen ( $^1\text{H}$  -3.74 fm oder  $^{55}\text{Mn}$  -3.7 fm). Werte von  $b_{\text{nuc}}$  werden experimentell bestimmt und tabelliert [KOESTER *et al.* 1991]. Besitzt der Elementarstreuer ein magnetisches Moment (ungepaarte Spins), tritt eine zusätzliche Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des Neutrons auf. Die daraus folgende magnetische Streulänge beträgt [BACON 1975]

$$b_{\text{mag}} = \mu \frac{\gamma r_0}{2} = \mu \cdot 2.7 \text{ fm}. \quad (3.3)$$

Dabei steht  $\gamma = 1.913$  für den gyromagnetischen Faktor und  $\mu$  für das magnetische Moment des Elementarstreuers in Einheiten des Bohrschen Magnetons  $\mu_{\text{Bohr}} = 5.788 \cdot 10^{-5}$  eV/T. Für Eisen ist  $b_{\text{mag}} = 6.0$  fm. Nichtmagnetische Teilchen in der ferromagnetischen Eisenmatrix mit  $n = 2/a^3$  ( $a$  ... Gitterkonstante) besitzen nach Gl. (3.1) einen Streukontrast

$$\Delta\eta^2 = \left(0 - n b_{\text{mag}}\right)^2 = \frac{2^2 \cdot (6.0 \text{ fm})^2}{(0.287 \text{ nm})^6} = 2.57 \cdot 10^{-7} \text{ nm}^{-4}. \quad (3.4)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes Strahlenbündel von einer Probe mit dem durchstrahlten Gesamtvolumen  $V_G$  gestreut wird, gibt der differentielle makroskopische Streuwirkungsquerschnitt  $d\Sigma$  pro Raumwinkelelement  $d\Omega$

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}_{\text{INC}} + \frac{d\Sigma}{d\Omega}_{\text{C}}(\vec{Q}) \quad (3.5)$$

an. Der erste, streuwinkelunabhängige Term in Gl. (3.5) beschreibt den nichtinterferenzfähigen, inkohärenten Streubeitrag. Dieser kann aus den Streulängen  $b_i$  aller im Material enthaltenen Atomsorten berechnet werden

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}_{\text{INC}} = \frac{1}{2} n \sum_i \sum_j w_i w_j |b_i - b_j|^2 = n(\overline{b^2} - \bar{b}^2) \text{ mit } \sum_i w_i = 1 \quad (3.6)$$

und entspricht für Röntgenstrahlung der Lauestreuung. Bei Neutronenstrahlung enthält er zusätzlich den Streubeitrag verschiedener Isotope eines Elements. Dieser Isotopeneffekt spielt bei Eisen eine wichtige Rolle. So ergibt sich für reines  $\alpha$ -Eisen nach Gl. (3.6) ein inkohärenter Streuwirkungsquerschnitt pro Raumwinkelelement von  $0.0027 \text{ cm}^{-1}$ . Typische Werte für den winkelunabhängigen Neutronenstreubeitrag von RDB-Stählen unter Berücksichtigung der Gehalte an Legierungselementen und Verunreinigungen liegen zwischen  $0.004$  und  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ . Der zweite Term in Gl. (3.5)

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}_{\text{C}}(\vec{Q}) = \frac{1}{V_G} \left| \int_{V_G} \eta(\vec{r}) e^{-i\vec{Q}\vec{r}} d^3\vec{r} \right|^2 \quad (3.7)$$

stellt den winkelabhängigen, kohärenten und damit eigentlichen Kleinwinkelstreubeitrag dar. Dabei ist

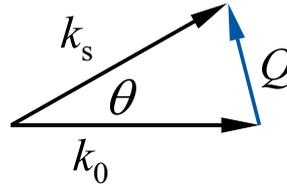
$$\vec{Q} = \vec{k}_s - \vec{k}_0 \quad (3.8)$$

mit

$$|\vec{k}_s| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.9)$$

und

$$|\vec{Q}| = Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} \quad (3.10)$$



der Streuvektor  $\vec{Q}$  mit den Wellenzahlvektoren  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}_s$  des einfallenden und des gestreuten Strahls der Wellenlänge  $\lambda$ , die gemeinsam den Streuwinkel  $\Theta$  einschließen.  $\eta(\vec{r})$  ist die mittlere Streulängendichte am Ort  $\vec{r}$ , wobei die Mittelung der Streulängendichte über ein Volumen von  $d_{\min}^3$  mit  $d_{\min} \approx \pi/Q_{\max}$ , dem maximalen Auflösungsvermögen der Kleinwinkelstreuung, erfolgt. Mit

$$\eta(\vec{r}) = \Delta\eta(\vec{r}) + \bar{\eta} \quad (3.11)$$

wird

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_C}(\vec{Q}) = \frac{1}{V_G} \left| \int_{V_G} \Delta\eta(\vec{r}) e^{-i\vec{Q}\vec{r}} d^3\vec{r} \right|^2, \quad (3.12)$$

da nur die Abweichung  $\Delta\eta(\vec{r})$  von der mittleren Streulängendichte des Materials  $\bar{\eta}$  einen Beitrag liefert.

### 3.2.2 Bestimmung von Parametern

Das einfachste und auch am häufigsten angewandte Auswerteverfahren basiert auf dem Zweiphasenmodell. Hier wird vorausgesetzt, dass sich homogen zusammengesetzte Teilchen in einer homogenen Matrix befinden. Dann ist  $\Delta\eta(\vec{r}) = \text{konstant}$  über das Teilchenvolumen  $V$ . Befinden sich  $N$  Teilchen im Material folgt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_C}(\vec{Q}) = \frac{N}{V_G} \Delta\eta^2 \left| \int_V e^{-i\vec{Q}\vec{r}} d^3\vec{r} \right|^2. \quad (3.13)$$

Mit der Einteilchenstreuungsfunktion (Formfaktor des Teilchens)

$$S(\vec{Q}, R) = \left| \frac{1}{V} \int_V e^{-i\vec{Q}\vec{r}} d^3\vec{r} \right|^2 \quad (3.14)$$

ergibt sich dann für den kohärenten Streuwirkungsquerschnitt

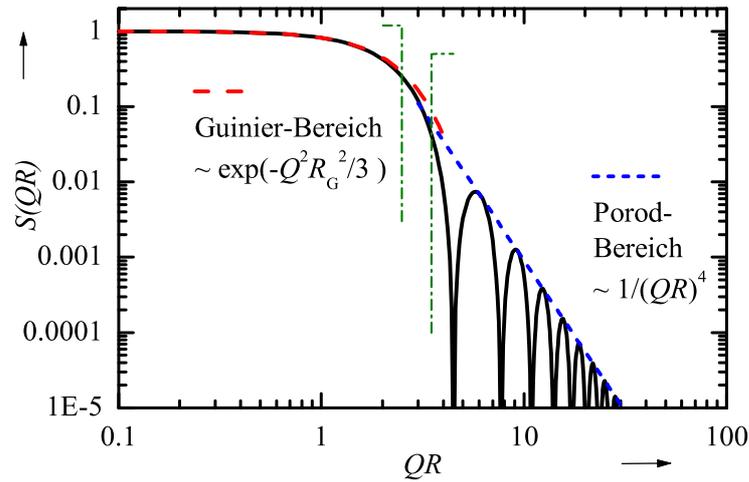
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_C}(\vec{Q}) = \frac{N}{V_G} \Delta\eta^2 V^2(R) S(\vec{Q}, R). \quad (3.15)$$

Die Einteilchenstreuungsfunktion kann für eine Vielzahl von Teilchenformen berechnet werden [POROD 1982]. Für die Kugelform mit dem Radius  $R$ , die im weiteren für die bestrahlungsinduzierten Defekt-Agglomerate im RDB-Stahl angenommen wird, ist sie richtungsunabhängig und beträgt

$$S_K(Q, R) = \frac{9(\sin QR - QR \cos QR)^2}{Q^6 R^6}. \quad (3.16)$$

Aufgrund des unterschiedlichen Streuverhaltens (siehe Abb. 3.1) kann der Streukurvenverlauf der Kleinwinkelstreuung in drei charakteristische Bereiche eingeteilt werden: die Vorwärtsstreuung, die Streuung im Guinier- und im Porod-Bereich.

Aus der Vorwärtsstreuung ( $Q \rightarrow 0$ ), wo der Formfaktor definitionsgemäß 1 ist, wird der kohärente Streuwirkungsquerschnitt unabhängig von der Teilchenform



**Abb. 3.1** Einteilchenstreuungsfunktion für kugelförmige Teilchen.

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_C}(Q \rightarrow 0) = \frac{N}{V_G} V^2 \Delta\eta^2. \quad (3.17)$$

Im Guinier-Bereich ( $QR < 2$ ) läßt sich der Formfaktor für ein System wahllos orientierter Teilchen näherungsweise mit einer Exponentialfunktion

$$S(Q, R) = \exp\left(-Q^2 R_G^2 / 3\right) \quad (3.18)$$

darstellen. Die Größe  $R_G$  heißt **Gyrationsradius** (Streumassenradius) und ist definiert durch

$$R_G^2 = \frac{\int_V \Delta\eta(\vec{r}) r^2 d^3\vec{r}}{\int_V \Delta\eta(\vec{r}) d^3\vec{r}}. \quad (3.19)$$

Im speziellen Fall von homogen zusammengesetzten kugelförmigen Teilchen mit dem Radius  $R_K$  gilt  $R_G = R_K \sqrt{3/5}$ . Haben alle Agglomerate den gleichen Streumassenradius, so ergibt sich eine Gerade bei der grafischen Darstellung des Logarithmus des Wirkungsquerschnitts über  $Q^2$ , und aus der Steigung kann leicht  $R_G$  bzw.  $R_K$  bestimmt werden.

Bei  $QR = 3$  ist die Einteilchenstreuungsfunktion der Kugelform auf etwa 10 % abgefallen. Für größere  $Q$ -Werte  $QR > 4.5$  beginnt eine Folge von scharfen Nullstellen bei  $QR = 3\pi/2, 5\pi/2$  usw. Im Mittel nimmt die Höhe der Maxima mit  $Q^{-4}$  ab. Dies beschreibt allgemein gültig, unabhängig von der Teilchengestalt für alle Teilchen mit scharfen Grenzflächen zwischen Teilchen und Matrix, das Porod-Gesetz

$$\overline{S(\vec{Q})} = \frac{2\pi A_O}{V^2 Q^4}, \quad (3.20)$$

wobei  $A_O$  die Teilchenoberfläche ist. Dieses asymptotische Verhalten mit  $Q^{-4}$  für große  $Q$ -Werte der Einteilchenstreuungsfunktion und des damit unmittelbar in gleicher Abhängigkeit verbundenen kohärenten Streuwirkungsquerschnitts (vgl. Gl. (3.15)) kann u.a. zur **Trennung des inkohärenten Streuanteils** (siehe Gl. (3.5)) bei experimentell bestimmten Streuwirkungsquerschnitten genutzt werden (siehe Abschn. 4.2 – Abb. 4.7).

Im allgemeinen haben Defektstrukturen im RDB-Stahl eine Größenverteilung

$$h(R) = \frac{N_R(R)}{N} \quad (3.21)$$

$$N = \int N_R dR \quad (3.22)$$

von insgesamt  $N$  Teilchen mit einem Gesamtvolumengehalt von

$$c = \frac{N\bar{V}}{V_G} \quad (3.23)$$

und dem mittleren Volumen

$$\bar{V} = \int hV dR \quad (3.24)$$

im Probenvolumen  $V_G$ .

Aus Gl. (3.15) folgt so der differentielle makroskopische Streuwirkungsquerschnitt zu

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_C}(\vec{Q}) = \Delta\eta^2 c \frac{\int hV^2 S(\vec{Q}, R) dR}{\int hV dR}. \quad (3.25)$$

Gl. (3.25) gilt nur für verdünnte Systeme, d.h.  $c \approx c(1-c)$ , wo räumliche Korrelationen zwischen den Teilchen zu vernachlässigen sind. Diese Bedingung ist für RDB-Stähle mit bestrahlungsbedingten Defektgehalten unter 0.01, d.h. kleiner 1 Vol.-% hinreichend erfüllt.

Neben der **Teilchenanzahldichte-Größenverteilungsfunktion**  $N_R/V_G$  ist für die weiteren Betrachtungen die **Volumenanteil-Größenverteilungsfunktion**

$$c_R(R) = \frac{N_R V}{V_G} = \frac{hVc}{\bar{V}} \quad (3.26)$$

$$\text{mit } c = \int_0^{R_{\max}} c_R dR \quad (3.27)$$

von Interesse. Die Größe  $c_R$  steht für den Volumengehalt einer Größenklasse  $i$  von Teilchen mit  $R_i \leq R \leq R_i + \Delta R$  und  $c$  für den **Volumengehalt** aller Teilchen in der Probe mit einem Radius  $\leq R_{\max}$ . Die Größe  $\Delta c = c_{\text{bestrahlt}} - c_{\text{unbestrahlt}}$  bezeichnet dann den bestrahlungsinduzierten Defektgehalt.

Mit der so eingeführten Volumenverteilungsfunktion  $c_R(R)$  bzw. Teilchenanzahldichte-verteilungsfunktion  $N_R/V_G$  läßt sich Gl. (3.25) für homogen zusammengesetzte, kugelförmige Teilchen wie folgt vereinfachen

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_C} = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) - \frac{d\Sigma}{d\Omega_{\text{INC}}} = \Delta\eta^2 \int c_R V S_K dR = \frac{\Delta\eta^2}{V_G} \int N_R V^2 S_K dR. \quad (3.28)$$

Im Fall einer vorliegenden Teilchengrößenverteilung erhält man aus der Guinier-Näherung einen mittleren Streumassenradius [WALTHER *et al.* 1980]

$$\bar{R}_G^2 = \frac{\bar{R}^8}{\bar{R}^6}, \quad (3.29)$$

d.h.  $\bar{R}_G$  wird überwiegend von größeren Teilchen bestimmt und ist nicht mit dem arithmetischen Mittelwert  $\bar{R}$  der Verteilung identisch.

Der im ganzen  $Q$ -Raum aufintegrierte Streuwirkungsquerschnitt, die "**Invarianz  $Q_0$** ", gibt unabhängig von der Teilchengestalt das gesamte Teilchenvolumen  $c$  an

$$Q_0 = \int_0^\infty 4\pi Q^2 \frac{d\Sigma}{d\Omega_C} dQ = (2\pi)^3 c \Delta\eta^2. \quad (3.30)$$

Die Lösung des Fourierintegrals der Gl. (3.13) bzw. in vereinfachter Form der Gl. (3.28) ist die zentrale Aufgabe bei Kleinwinkelstreuexperimenten. Durch Fouriertransformation können aus der Streukurve (reziproker Raum) Informationen über die streuenden Teilchen (realer Raum) gewonnen werden. In der Praxis wird dies jedoch dadurch erschwert, dass die Streukurve nur mit endlicher Genauigkeit in einem endlichen Streuvektorbereich gemessen werden kann. Daher

wurden indirekte Verfahren entwickelt, um diese Transformation durchzuführen. Neben der Methode der maximalen Entropie [POTTEN *et al.* 1988] ist dies die indirekte Fouriertransformation nach Glatter [GLATTER 1977, 1980, 2002]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde vorzugsweise das Glatter-Verfahren angewandt. Die Basis dazu bildet ein verfügbares, von Glatter entwickeltes Rechenprogramm (**Generalized Indirect Fourier Transformation** [GIFT 2002]). Die Methode beruht auf der Annahme von Teilchen gleicher (bekannter) Form. Außerdem wird vorausgesetzt, dass die Größenverteilungsfunktion  $h(R)$  nur im Bereich einer Teilchengröße  $R \leq R_{\max} \leq \pi/Q_{\min}$  ungleich Null ist.  $Q_{\min}$  ist die untere Grenze des im Experiment zugänglichen Streuvektorbereiches. Die Größenverteilungsfunktion  $N_R(R)$  wird als Linearkombination aus  $j$  glatten Basisfunktionen  $B_i(R)$  (kubische B-Splines) dargestellt:

$$N_R(R) = \sum_{i=1}^j v_i B_i(R). \quad (3.31)$$

Jeder der  $j$  B-Splines ist nur in einem beschränkten Radiusintervall von Null verschieden. Bei geeigneter Wahl der Basis läßt sich so jede beliebige Funktion  $N_R(R)$  approximieren. Die Koeffizienten  $v_i$  geben die Zahl der in den Verteilungen  $B_i$  enthaltenen Teilchen an. Zu jeder Basis-Größenverteilung  $B_i$  kann dann gemäß Gl. (3.28) ein Basisstreuwirkungsquerschnitt  $(d\Sigma^0/d\Omega(Q_k))_i$  berechnet werden, wobei die  $Q_k$  die Position der Messpunkte angeben. Aufgrund der Additionseigenschaften der Gl. (3.28) kann dann auch der Wirkungsquerschnitt als Linearkombination der einzelnen Basis-Wirkungsquerschnitte mit denselben Koeffizienten  $v_i$  dargestellt werden:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q_k) = \sum_{i=1}^j v_i \left[ \frac{d\Sigma^0}{d\Omega}(Q_k) \right]_i. \quad (3.32)$$

Die Anpassung einer Streukurve nach Gl. (3.32) mittels Minimierung der Fehlerquadrate liefert einen Satz von Koeffizienten  $v_i$ , mit denen die Größenverteilungsfunktion nach Gl. (3.31) berechnet werden kann. Das Verfahren kann sowohl mit der auf die Teilchenanzahl  $N_R$  als auch auf das Teilchenvolumen  $c_R$  bezogenen Größenverteilung praktiziert werden. Die im Kapitel 5 dargestellten Größenverteilungen sind mit Hilfe des Glatterverfahrens erzeugt und der mittlere Radius  $\bar{R}$  der streuenden Teilchen aus der Funktion  $N_R(R)$  entsprechend

$$\bar{R} = \frac{\int R N_R \, dR}{\int N_R \, dR} \quad (3.33)$$

berechnet worden.

Die Integration der Volumenanteil-Größenverteilungsfunktion  $c_R(R)$  über alle  $R$  (Gl. (3.27)) entspricht dem Gesamtvolumenanteil  $c$ . Dieser Wert hängt analog zu Gl. (3.30) nicht mehr von der zuvor gewählten Form der Teilchen ab.

Ein weiteres häufig benutztes Verfahren ist die a priori-Annahme einer Größenverteilungsfunktion, deren Parameter dann so lange variiert werden bis eine befriedigende Übereinstimmung der experimentell bestimmten Streukurven mit der auf der Basis der erhaltenen Größenverteilung berechneten Streukurve erhalten wird. Bei Verwendung mehrparametrischer oder bimodaler Stammfunktionen lassen sich in aller Regel gute Anpassungen erreichen. Das Verfahren sollte immer dann die Methode der Wahl sein, wenn es physikalisch gut begründete Hypothesen über den Typ der Verteilungsfunktion gibt. Eine solche Situation ist für die Analyse der bestrahlungsbedingten Strukturänderungen eher nicht gegeben.

Für die Untersuchungen an bestrahlten RDB-Stählen benutzten beispielsweise [SOLT *et al.* 1990] und [WIRTH *et al.* 1999] eine ein- oder bimodale 2- bzw. 3-parametrische logarithmische Normalverteilung. [SOKOLOV *et al.* 1999] verwendeten auch die Gammaverteilung. [MATHON *et al.* 1997] verglichen die Eignung der 2-parametrischen Gauß- und Log-Normalverteilung mit einer einparametrischen Lifshitz-Slyozov-Wagner-Verteilung zur Anpassung an die Streukurven

elektronenbestrahlter binärer Fe-Cu-Legierungen. Sie erhielten für eine Gaussverteilung als Fitfunktion die besten Resultate.

$Q$ -Messbereich und Auswertungsmodus sind der Charakteristik der zu analysierenden Struktur anzupassen. Mit dem folgenden vereinfachten Modellbetrachtungen soll dies veranschaulicht werden:

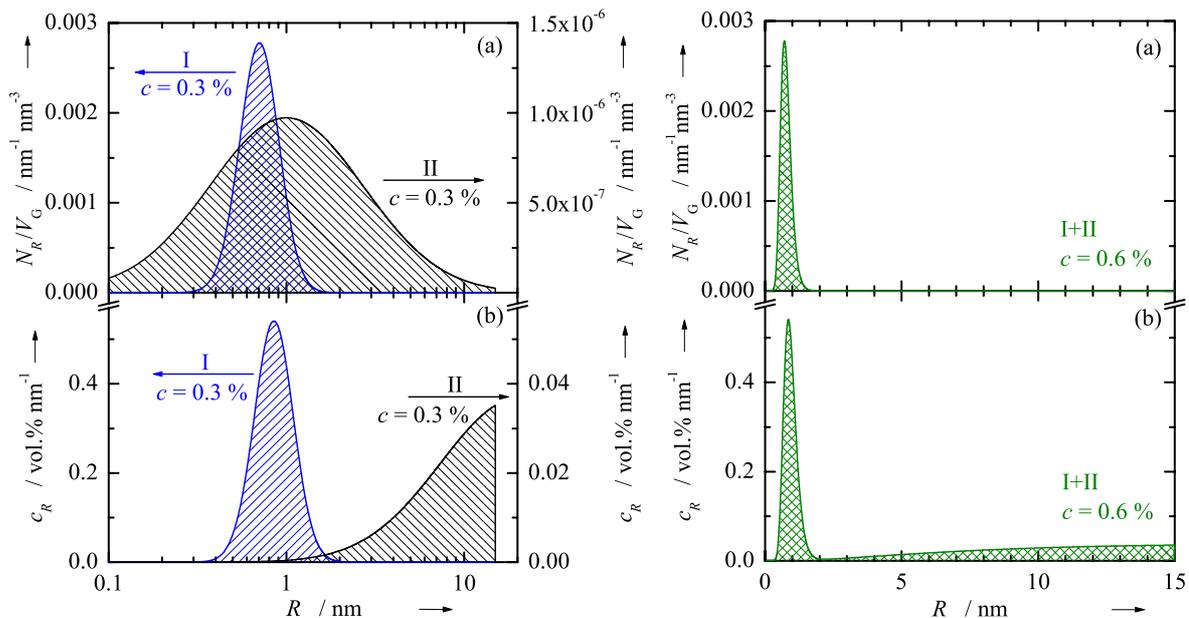
Die Struktur wird bimodal zusammengesetzt aus zwei logarithmischen Normalverteilungen I und II der Form

$$h(R) = \frac{N_R}{N} = \frac{1}{R\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(R/R_0))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.34)$$

mit den Parametern I:  $R_0 = 0.75 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.25$  und II:  $R_0 = e \approx 2.71 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 1.0$  angenommen, wobei der mittlere Radius  $\bar{R}$  und die Position des Maximums der Größenverteilung  $R_m$  dann bei

$$\bar{R} = R_0 e^{0.5\sigma^2} \quad \text{und} \quad R_m = R_0 e^{-\sigma^2} \quad (3.35)$$

zu finden sind. Die Abb. 3.2(a) zeigt die entsprechenden Verteilungsfunktionen der Teilchenanzahldichte und Abb. 3.2(b) der Volumenanteile. Beide Verteilungen haben den gleichen Volumengehalt von  $c = 0.3\%$ . Die aus diesen Modellverteilungen resultierenden Streuwirkungsquerschnitte sind in Abb. 3.4 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Streukurve für  $Q < 0.6 \text{ nm}^{-1}$  im wesentlichen nur durch die Streuung an den Teilchen der Verteilung II und für  $Q > 1.5 \text{ nm}^{-1}$  nur durch Streuung an den Teilchen der Verteilung I verursacht wird. Lediglich in einem Übergangsbereich um  $Q = 1 \text{ nm}^{-1}$  beeinflusst die bimodale Charakteristik des Modellsystems die Streukurve. Das zeigt, dass nur bei ausreichender Größe des erfassten Streuvektorbereiches realistische Aussagen über die Größe der streuenden Strukturinhomogenitäten zu erhalten sind. In Abb. 3.4 sind zum Vergleich auch die gemessenen Streukurven (als gestrichelte Linien) für einen RDB-Stahl im un- und bestrahlten Zustand mit dargestellt, die die Realitätsnähe des angenommenen Modellsystems nachweisen. In einer etwas anderen grafischen Darstellung (Abb. 3.3) der gleichen Verteilungsfunktionen, wie sie letztendlich in dieser Form auch als

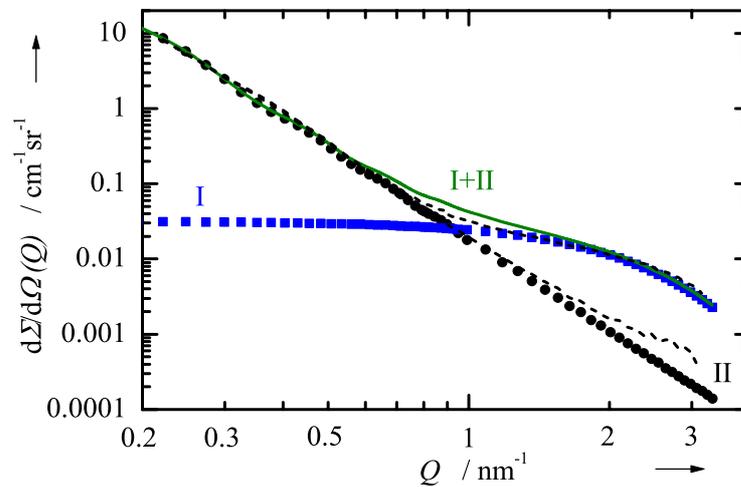


**Abb. 3.2** Größenverteilungsfunktionen, (a) Teilchenanzahldichteverteilungen (Log-Normalverteilungen mit den Parametern I:  $R_0 = 0.75 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.25$  und II:  $R_0 = e \approx 2.71 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 1.0$ ) (b) resultierende Volumenverteilungsfunktionen.

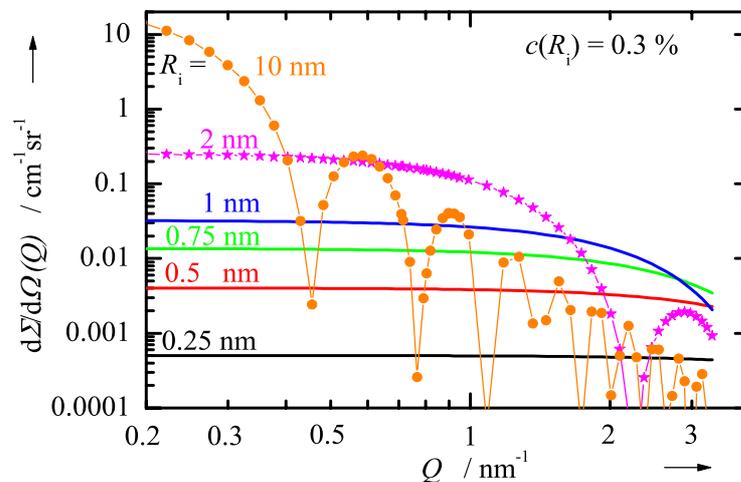
**Abb. 3.3** Äquivalente Größenverteilungsfunktionen zu Abb. 3.2 (Ordinate im gleichen Maßstab für beide Verteilungen und Abszisse linear skaliert).

Ergebnis der Fouriertransformation der Streukurve nach dem Glatter-Verfahren erhalten werden, ist der bimodale Charakter in der Anzahldichteverteilung (Abb. 3.3(a)) nicht mehr erkennbar. Erst die Analyse zur Bestimmung der Volumenverteilung (Abb. 3.3(b)) reproduziert die zugrunde liegende Modellverteilung. Um Fehlinterpretationen des Bestrahlungseffektes zu vermeiden, wurde deshalb stets sowohl die Anzahldichte- als auch die Volumenanteil-Größenverteilung direkt aus der Streukurve ermittelt.

Typische Strahlendefekte in RDB-Stählen liegen im Größenbereich von  $R \approx 1$  nm. Bei etwas kleineren Teilchengrößen erreicht aber auch die Kleinwinkelstreuung die Grenze ihres Nachweisvermögens, wie in Abb. 3.5 demonstriert wird. Für monodisperse Kugeln mit Radien von  $R_1 = 0.25$  nm,  $R_2 = 0.5$  nm,  $R_3 = 0.75$  nm,  $R_4 = 1$  nm,  $R_5 = 2$  nm und  $R_5 = 10$  nm, bei jeweils gleichem Volumenanteil von 0.3% ist der dazugehörige magnetische Streuwirkungsquerschnitt, unter der Annahme des Streukontrastes nichtferromagnetischer Teilchen in einer ferromagnetischen Grundsubstanz, berechnet worden. Für Teilchen mit  $R < 0.5$  nm ist der Streuwirkungsquerschnitt im gesamten experimentell zugänglichen Streuvektorbereich ( $Q_{\max} \approx 3 \text{ nm}^{-1}$ ) nahezu konstant.



**Abb. 3.4** Berechnete makroskopische Streuwirkungsquerschnitte für kugelförmige Teilchen entsprechend den Größenverteilungsfunktionen I und II der Abb. 3.3 (Streukontrast  $\Delta\eta^2 = 2.57 \cdot 10^{-7} \text{ nm}^{-4} = (nb_{\text{Fe-mag}})^2$ ).



**Abb. 3.5**  $Q$ -Abhängigkeit der Streuwirkungsquerschnitte für kugelförmige Teilchen einheitlicher Größe  $R_i$  und gleichem Volumenanteil  $c = 0.3\%$ , berechnet mit einem Streukontrast von  $\Delta\eta^2 = 2.57 \cdot 10^{-7} \text{ nm}^{-4}$ .

Informationen über die Zusammensetzung der streuenden Teilchen lassen sich aus dem sog. **A-Verhältnis** ableiten. Es ist definiert als das Verhältnis des gemessenen Streuwirkungsquerschnitts senkrecht und parallel zur Magnetisierungsrichtung der Probe

$$A = \frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega}_{\perp}}{\frac{d\Sigma}{d\Omega}_{\parallel}} = \frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega}_{\text{mag}}}{\frac{d\Sigma}{d\Omega}_{\text{nuc}}} + 1 \quad (3.36)$$

Im Sättigungsmagnetfeld enthält nur die Komponente senkrecht zum Streuvektor einen magnetischen Streubeitrag. Im Fall des Zwei-Phasen-Modells ergibt sich daraus

$$A = \frac{\Delta\eta_{\text{mag}}^2}{\Delta\eta_{\text{nuc}}^2} + 1 \quad (3.37)$$

Aus diesem Verhältnis kann zwar nicht direkt die Zusammensetzung der Teilchen abgeleitet, jedoch können die Verträglichkeit mit hypothetischen Strukturmodellen überprüft und strukturelle Unterschiede zwischen verschiedenen Materialien vergleichend bewertet werden. In den SANS-Experimenten wird jedoch häufig eine ausgeprägte Abhängigkeit des nach Gl. (3.36) bestimmten A-Verhältnisses vom Streuvektor festgestellt, was auf Teilchen unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung hindeutet. Von [GROBE *et al.* 2000a] wurde deshalb vorgeschlagen, anstelle der magnetischen und nuklearen SANS-Streuintensitäten, die Ergebnisse der Fouriertransformation (Größenverteilungsfunktionen) zur Berechnung des A-Verhältnisses zu verwenden.

Um einen repräsentativen Wert für die bestrahlungsinduzierten Defekte angeben zu können, wurde in dieser Arbeit das A-Verhältnis aus der Größe

$$A = \frac{\left(\Delta c \Delta\eta_{\text{mag}}^2\right)_{\text{FT}}}{\left(\Delta c \Delta\eta_{\text{nuc}}^2\right)_{\text{FT}}} + 1 \quad (3.38)$$

bestimmt, wobei der Index FT für den mit dem Streukontrast  $\Delta\eta^2$  gewichteten Volumengehalt  $\Delta c$  an Strahlendefekten steht, der nach Fouriertransformation berechnet wurde.

### 3.2.3 Bisherige Untersuchungen

Zur Strukturcharakterisierung von bestrahlten RDB-Stählen durch Kleinwinkelstreuung wurde bisher fast ausschließlich auf die SANS-Methode, erstmals von [FRISIUS *et al.* 1977], zurückgegriffen. Die in der Literatur beschriebenen SANS-Experimente erfolgten an überwiegend westlichen RDB-Stählen und Eisenbasis-Modelllegierungen und wurden im wesentlichen durch folgende vier Arbeitsgruppen durchgeführt:

#### 1) GKSS Geesthacht (Deutschland)

[FRISIUS *et al.* 1977, 1983, BEAVEN *et al.* 1986, 1989, KAMPMANN *et al.* 1991 sowie SOLT *et al.* 1989, 1990, 1992, 1993] bestimmten aus den Differenzstreuern des bestrahlten und unbestrahlten Materials Streumassenradien und nach Anpassung mit Log-Normal-Verteilungen die Größenverteilung und den Volumenanteil der Strahlendefekte. Sie führten erstmals das A-Verhältnis zur Charakterisierung der Defektzusammensetzung ein. Bei ihren Untersuchungen wurden folgende generelle Ergebnisse erzielt:

- Der Volumenanteil der Defekte wird mit guter Genauigkeit (angegeben werden 2–3 % Abweichung) bestimmt (bekannter Streukontrast  $\Delta\eta^2$  vorausgesetzt).

- Die Anzahldichte hängt dagegen sehr empfindlich von der Form der Größenverteilung ab. Eine geringfügige Änderung der Fitparameter der Verteilung (z.B. Halbwertsbreite) führt zu einer deutlichen Änderung der Gesamtanzahl an Strahlendefekten, was auf die geringe absolute Größe der Defekte zurückzuführen ist. Daher ist die Gesamtanzahldichte als ein stark fehlerbehafteter Parameter zu betrachten.
- In Modelllegierungen von RDB-Stählen wurden mittlere Radien im Bereich von 0.5 nm bis 1.2 nm nachgewiesen, abhängig von der Materialzusammensetzung und dem Ausmaß der Neutronenbelastung.

Publiziert wurden u.a. Ergebnisse zu Modelllegierungen vom Stahltyp A533B Cl.1 mit den Codes JPA, -B und -C, die ebenfalls in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, allerdings in anderen Bestrahlungszuständen (siehe Abschn. 4.1, Tabn. 4.1 und 4.2). Nach Bestrahlung mit Fluenzen von 0.5 bzw.  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) bei einer Temperatur von 290 °C bestimmten sie für den Cu-reichen Stahl JPA aus ihren SANS-Experimenten einen Volumenanteil von 0.22% bzw. 0.55% an nichtferromagnetischen Clustern und einen mittleren Radius von 0.9 bzw. 1.1 nm. Der Volumenanteil der Cu-armen Stähle JPB und -C lag hingegen unter 0.05%.

Die erfolgreichen, niveaubestimmenden Arbeiten am GKSS Geesthacht wurden zu Beginn der 1990er Jahre aus strategischen Gründen der niedersächsischen Wissenschaftspolitik abgebrochen.

## II) EdF und CEA/LLB Saclay (Frankreich)

In Frankreich wurden die ersten SANS-Untersuchungen durch [VAN DUYSSEN *et al.* 1992] von EdF (Electricité de France) initiiert. Die an Surveillance-Materialien der französischen Reaktoren der ersten Generation durchgeführten Experimente [AUGER *et al.* 1994, MAURY *et al.* 1991, PAREIGE *et al.* 1993] erfolgten ohne Magnetfeld. Sie bestimmten mit Hilfe der Guinier-Näherung einen Streumassenradius von 1.3 nm unabhängig von der Neutronenfluenz ( $\Phi_{(E > 1 \text{ MeV})} = (2.4 \dots 14) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ). Die Streuintensität als Indikator des Volumenanteils der Strahlendefekte steigt mit der Fluenz  $\Phi$ .

Anspruchsvollere Experimente wurden später am Laboratoire Léon Brillouin (LLB) von [MATHON *et al.* 1997] an elektronenbestrahlten Fe-Cu-Legierungen durchgeführt. Obwohl die Materialschädigung durch Elektronenbestrahlung sich in wesentlichen Effekten von der Schädigung durch Neutronen unterscheidet, sind die Experimente vor allem aus der Sicht der Defektbildungskinetik interessant; sie könnten darüber hinaus einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung des Gamma-Effektes liefern und so auch für die praxisrelevante Bewertung der Strahlenversprödung bedeutsam sein. Die SANS-Auswertung erfolgte durch Anpassung der Differenzstreukurven mit Hilfe verschiedener Verteilungsfunktionen. Die beste Übereinstimmung mit den Messergebnissen wurde unter Zugrundelegung einer Gauss-Normalverteilung für die Strahlendefekte erzielt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Forschungsgruppen wurde von [MATHON *et al.* 1997] eine deutliche Zunahme des mittleren Radius mit der Elektronendosis festgestellt. Die Werte steigen von 1.2 nm bis auf 3.2 nm und liegen damit deutlich über den sonst berichteten Werten. Auch die  $A$ -Werte von bis zu 10.2 für die Legierung mit 1.34 Masse-% Cu oder 5.5 für die Legierung mit 0.3 Masse-% Cu sind deutlich höher und erreichen Werte, die für reine Cu-Ausscheidungen erwartet werden können. Grundsätzlich steigen mit dem Cu-Gehalt die Teilchengröße, der Volumenanteil und das  $A$ -Verhältnis.

## III) AEAT Harwell Laboratory und Nuclear Labs Berkeley (Großbritannien)

Die Arbeiten von [BUSWELL *et al.* 1990, 1993, 1995, 1999, ENGLISH *et al.* 1992, LITTLE 1985, WILLIAMS *et al.* 1996, WORRALL *et al.* 1987] sind ursprünglich auf die Gefügeuntersuchung von Surveillance-Proben aus den britischen Magnox-Reaktoren ausgerichtet, werden dann aber sehr rasch auf typische RDB-Stähle der Druckwasserreaktoren (Linde-Schweißen, A 508 Cl.3 Schmiedestück, A 533B Cl.1 Walzplatte) und auf die Werkstoffe des

IAEO CRP-Programm (Modell-Legierungen) ausgedehnt. Im Gegensatz zu den anderen Arbeiten wird die Größenverteilung der Strahlendefekte nicht durch Fit mit einer vorgegebenen Verteilungsfunktion bestimmt, sondern durch die von [POTTEN *et al.* 1988] entwickelte Methode der maximalen Entropie berechnet. Auch damit wird ein scharfes Maximum der Größenverteilung bei einem Radius um 1 nm identifiziert, das in schwacher Ausprägung bereits beim unbestrahlten Material vorliegt. Die britischen Forscher begleiten ihre SANS-Untersuchungen mit FEG-STEM und OPoSAP und richten ihre Aufmerksamkeit auf die Interpretation der  $A$ -Werte, die abhängig von der Legierungszusammensetzung und der Strahlenbelastung zwischen 1.4 und 3.5 liegen. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass es sich bei den bestrahlungsinduzierten Clustern nicht um reine Cu-Ausscheidungen handelt. Die Cluster werden nicht als unmagnetisch betrachtet, sondern besitzen ein durch die Ergebnisse der begleitenden Analyseverfahren hypothetisch postuliertes magnetisches Moment. Dadurch ist der magnetische Streukontrast kleiner und die Volumenanteile an Strahlendefekten werden höher als unter der Hypothese nichtmagnetischer Teilchen bestimmt. Der Volumenanteil steigt mit dem Cu- und dem Ni-Gehalt, der P-Gehalt ist nur bei sehr Cu- und Ni-armen Legierungen relevant. Der Einfluss der Zusammensetzung ist im Parameter Anzahldichte der Strahlendefekte allerdings kaum nachweisbar.

SANS-Experimente an den Materialien mit den Codes JFL, JPB und -C, die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden (siehe Tab. 4.1), zeigten nach Neutronenbelastung mit 0.014 dpa keine Streuintensitätserhöhung gegenüber dem unbestrahlten Materialzustand. Hingegen wurde beim Material JPA eine deutliche Streuintensitätserhöhung festgestellt und ein Volumenanteil an bestrahlungsinduzierten Clustern von 0.35% mit mittleren Radius 1 nm und  $A$ -Verhältnis 2.75 ermittelt.

#### IV) University of California Santa Barbara (USA)

[ODETTE *et al.* 1997, SOKOLOV *et al.* 1999, WIRTH *et al.* 1999] untersuchten typische RDB-Stähle und -Schweißen amerikanischer Provenienz, die sich überwiegend durch hohe Cu- und mittlere Ni-Gehalte auszeichneten und aus Surveillance-Probenbeständen oder aus Bestrahlungen im Materialtestreaktor stammten. Sie bestimmten aus den Differenzstreu Kurven der bestrahlten und unbestrahlten Materialzustände durch Anpassung mit Log-Normal- bzw. Gamma-Verteilungen die Größenverteilungen und Volumenanteile an Strahlendefekten. Sie wiesen u.a. nach Bestrahlung mit Neutronenfluenzen von  $\Phi_{(E>1\text{MeV})} = (1 \dots 5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  in Cu-reichen Stählen (Cu > 0.2 Masse-%) bestrahlungsinduzierte Cluster mit Volumenanteilen zwischen 0.15 % und 0.37 % nach. Ihr mittlerer Radius beträgt 1 bis 1.5 nm und ein  $A$ -Verhältnis um 3.0 wurde angegeben. Bei Cu-armen Stählen wurden deutlich geringere SANS-Messeffekte festgestellt.

Jüngerem Datums ist eine Arbeit einer japanischen Arbeitsgruppe [FUKUYA *et al.* 2003] zur Gefügeanalyse von bestrahlten RDB-Stählen. Sie untersuchten 2 Chargen des Stahltyps A 533B Cl.1 mit mittleren Cu-Gehalten (0.12 bzw. 0.19 Masse-%), bestrahlt bis zu 2 unterschiedlichen Neutronenfluenzen. Eine der Proben war eine Surveillance-Probe, während die anderen in Testreaktoren bestrahlt worden waren. Die Surveillance-Probe zeigte eine etwas breitere Größenverteilung. Der mittlere Teilchenradius war mit 1.3 nm unabhängig vom Cu-Gehalt und der Fluenz etwas größer als der Radius der im Materialtestreaktor bestrahlten Proben ( $\bar{R} = 1.05 \text{ nm}$ ). Der Volumenanteil der Teilchen steigt mit dem Cu-Gehalt und der Fluenz (von 0.38 bis 0.64 %).

Von allen Arbeitsgruppen wurde bei der Auswertung der SANS-Streukurven das Zwei-Phasenmodell angewandt und bei der Berechnung der Größenverteilung kugelförmige Teilchen vorausgesetzt.

[FRISIUS *et al.* 1977] weisen darauf hin, dass Versetzungsschleifen prinzipiell auch eine derartige Erhöhung der Streuintensität hervorrufen könnten, allerdings nur unter der Bedingung,

dass ihre Konzentration unrealistisch hoch sein müsste, um einen derartigen Messeffekt zu verursachen. Deshalb ist davon auszugehen, dass hauptsächlich 3-dimensionale Clustern für die gemessene Streuintensitätserhöhung verantwortlich sind. Eine theoretische Abschätzung des Streuverhaltens von Versetzungsringen wurde von [SEEGER *et al.* 1963] durchgeführt. Danach ist die Streuintensität  $I_{\text{Ring}}$  von  $N$  Versetzungsringen in Guiniernäherung

$$I_{\text{Ring}} = \frac{N}{V_G} \Delta\eta_{\text{Ring}}^2 \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \frac{8}{15} \pi^2 b_b^2 R_{\text{Ring}}^4 e^{\left( -\frac{1}{3} R_G^2 Q^2 \right)}. \quad (3.39)$$

Mit dem dazugehörigen Streumassenradius  $R_G = R_{\text{Ring}} \sqrt{9/14}$  für einen Versetzungsring, dessen Radius  $R_{\text{Ring}}$  ist und den entsprechenden Näherungen für kugelförmige Teilchen, für die  $R_G = R_{\text{Kugel}} \sqrt{3/5}$  und  $V = \frac{4}{3} \pi R_{\text{Kugel}}^3$  gilt, folgt bei gleicher Anzahldichte  $N/V_G$  und gleichen Streumassenradius  $R_G$  ein Intensitätsverhältnis (siehe Gln. (3.15) und (3.18)) von

$$\frac{I_{\text{Ring}}}{I_{\text{Kugel}}} = \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \left( \frac{\Delta\eta_{\text{Ring}}}{\Delta\eta_{\text{Kugel}}} \right)^2 \left( \frac{b_b}{R_G} \right)^2 \frac{98}{625}. \quad (3.40)$$

Die Poissonzahl  $\nu = 0.29$  für krz-Eisen und ein Burgersvektoren  $b_b < a_0$  sowie  $R_G > 2a_0$  eingesetzt, ergibt dann ein Intensitätsverhältnis von

$$\frac{I_{\text{Ring}}}{I_{\text{Kugel}}} < 0.01 \left( \frac{\Delta\eta_{\text{Ring}}}{\Delta\eta_{\text{Kugel}}} \right)^2. \quad (3.41)$$

Aus den SANS-Streukurven werden Clusteranzahldichten im Bereich um  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  nach typischen Bestrahlungen mit Neutronenfluenzen im Bereich von  $\Phi = 10^{19} \dots 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt (siehe Kap. 5, Ergebnisse), d.h. es müssten nanometergroße Versetzungsringe mit einer Anzahl-dichte um  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  auftreten (dies entspricht Versetzungsdichten  $> 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ), die dann den gleichen Messeffekt hervorrufen würden (gleicher Streukontrast  $\Delta\eta^2$  vorausgesetzt). Realistische Versetzungsdichten in RDB-Stählen liegen jedoch bei etwa  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  und bisher beobachtete Anzahl-dichten von Versetzungsringen unter  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (siehe Abschn. 2.5.3).

[SPOONER 1997] beschreibt analytisch, wie sich in Abhängigkeit vom Magnetisierungsgrad der Probe magnetische und nukleare Streukurvenverläufe ändern und dadurch bedingt sich das  $A$ -Verhältnis von Cu-reichen Clustern verringert. Damit konnte er quantitativ zeigen, dass bei nicht ausreichender Magnetisierung (kein Sättigungsmagnetfeld) Diskrepanzen zwischen SANS und APFIM-Messungen auftreten. Für die Interpretation der SANS-Ergebnisse ist daher ein hinreichend starkes Magnetfeld essentiell.

SAXS-Experimente an neutronenbestrahlten RDB-Stählen unter Anwendung der anormalen Röntgenstreuung wurden von [GROÙE *et al.* 1995, 1996] durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Abschn. 5.2.1 beschrieben. Vorarbeiten in dieser Richtung wurden von einer französischen Arbeitsgruppe [BOUZID *et al.* 1988, SERVANT *et al.* 1989] publiziert.

## 4 Experimentelle Voraussetzungen

### 4.1 Untersuchte Werkstoffe

#### 4.1.1 Werkstoffcharakteristik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Werkstoffgruppen untersucht:

- WWER-440-RDB-Grund- und Schweißwerkstoffe,
- WWER-1000-RDB-Grund- und Schweißwerkstoffe,
- RDB-Stähle vom Typ ASTM A 533B Cl. 1 und A 508 Cl. 3 sowie
- Eisenbasis-Modelllegierungen.

Eine Übersicht, der im einzelnen untersuchten Werkstoffchargen, mit Angaben zur chemischen Zusammensetzung enthält Tab. 4.1.

Der russische RDB-Stahl mit dem Code KAB-B gilt als Prototypmaterial der WWER-440/230-Generation, die in den 1970er Jahren gefertigt wurde. Die Materialien mit den Codes R1, R2, R3, D25, RO-B, KO-B sowie R16, R17 repräsentieren russische WWER-440 und -1000 RDB-Stähle, wie sie Anfang der 1980er Jahre produziert wurden. Die Chargen VTT, RO-AR-W sowie R19 und TA-1, -2 sind Schweißwerkstoffe.

Bei den ASTM-RDB-Stählen handelt es sich um in Japan hergestellte Materialien aus dem von der IAEO koordinierten Forschungsprogramm zur Untersuchung der Strahlenversprödung von Reaktordruckbehälterstählen. Das Material A508 Cl. 3 (Charge JFL) ist ein Schmiedestück aus einem RDB-Stahl hoher Qualität, d.h. hoher Reinheit mit geringer Neigung zur Strahlenversprödung. Das IAEO-Referenzmaterial A533B Cl.1 (Charge JRQ) ist gewalzt. Es zeigt relativ große Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften nach Neutronenbestrahlung. Dieser Grundwerkstoff und die Schweiße (Charge JWQ) sind Materialien "geringer Qualität", mit erhöhten Gehalten an Cu und P als "Verunreinigungen". Die Materialien (Chargen JPA, -B, -C) vom Stahltyp A533B Cl.1 sind gezielt in ihrem Cu- und P-Gehalt auch über Spezifikationsgrenzen hinaus verändert worden.

Die Eisenbasis-Modelllegierungen (ML-A, ...-H) stammen vom Kurtschatow Institut Moskau. Es handelt sich hierbei um Versuchsschmelzen mehrkomponentiger Eisenbasis-Legierungen mit Variation des Ni-, Cu- und P-Gehaltes [BÖHMERT *et al.* 1999]. Der Kohlenstoffgehalt ist gering.

Die ASTM-Stähle und vor allem die Eisenbasis-Modelllegierungen, insbesondere wegen ihres gegenüber den RDB-Stählen einfacheren Grundgefüges, dienen als Vergleichsmaterialien, um den Einfluss einzelner Materialparameter auf die Strahlenanfälligkeit genauer ermitteln zu können.

#### 4.1.2 Bestrahlungsbedingungen

Der überwiegende Teil der untersuchten Werkstoffe wurde im WWER-2 des KKW Rheinsberg über 1 bis 3 Reaktorzyklen im Zeitraum von 1983 bis 1990 bestrahlt. Der WWER-2 ist ein Prototyp-Reaktor mit einer Leistung von 70 MW. Neutronenflussdichte und -spektrum sind vergleichbar mit WWER-440 Reaktoren. Das Temperaturniveau des Reaktorkühlwassers liegt niedriger (Eintrittstemperatur: 245.5 °C, Austrittstemperatur: 262 °C). Der inzwischen stillgelegte WWER-2 besaß mit seinen zwei Arten von Bestrahlungskanälen, den Surveillance-Kanälen niedriger Neutronenflussdichte  $(1 \dots 2) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und den Hochfluss-(Target)-Kanälen  $(1 - 5.5) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  günstige Voraussetzungen für Bestrahlungsexperimente. Beide Kanalarten wurden vom Reaktorkühlwasser durchflossen. Die darin eingehängten Proben waren in hermetisch geschlossenen Bestrahlungskapseln mit flexibler Wandung eingepackt, welche durch den Kühlwasserdruck kollabierten und so einen guten Wärmeaustausch gewährleisteten. Die Kapseln wurden zusätzlich mit Sätzen von Aktivierungsdetektoren zur Neutronendosimetrie [STEPHAN

**Tab. 4.1** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe (Angaben in Masse-%, Rest Fe).

Typ	Code	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	P	Cu	Al	Co
WWER-440 Grundwerkstoffe													
15Kh2MFA	KAB-B	0.14	0.55	0.24	2.6	0.24	0.62	0.27	0.013	0.011	0.22	0.010	0.020
	R1	0.14	0.45	0.24	2.13	0.27	0.61	0.25	0.011	0.011	0.10		
	R2	0.14	0.44	0.25	2.82	0.12	0.68	0.29		0.014	0.12		
	R3	0.17	0.45	0.26	2.60	0.12	0.67	0.30		0.024	0.12		
	D25	0.16	0.49	0.22	2.74	0.10	0.68	0.32		0.017	0.11		
	RO-B	0.17	0.49	0.28	2.72	0.13	0.63	0.33	0.010	0.010	0.14		
	KO-B	0.16	0.41	0.23	2.63	0.15	0.66	0.28	0.010	0.011	0.09		
WWER-440 Schweißwerkstoffe													
Sv10KhMFT	VTT	0.06	1.14	0.40	1.63	0.11	0.48	0.20	0.016	0.035	0.14		0.010
	RO-W und AR-W	0.050	1.24	0.40	1.3	0.12	0.43	0.19	0.014	0.028	0.18		
WWER-1000 Grundwerkstoff													
15Kh2NMFAA	R16	0.14	0.48	0.31	2.21	1.11	0.57	0.10		0.012	0.07		
	R17	0.15	0.47	0.27	2.08	1.30	0.57	0.10		0.013	0.13		
WWER-1000 Schweißwerkstoffe													
Sv10KhGNMAA	R19	0.09	1.14	0.38	1.66	1.71	0.63	0.01	0.010	0.012	0.04		
	TA-1	0.08	0.74	0.42	1.86	1.59	0.61	0.01	0.0075	0.010	0.058		
	TA-2	0.07	1.05	0.29	1.64	1.11	0.59	0.01	0.0084	0.017	0.106		
ASTM-Stähle aus dem IAEA CRP-Programm													
A508 Cl.3	JFL	0.17	1.42	0.25	0.16	0.75	0.52	0.004	0.002	0.004	0.01	0.014	
A533B Cl.1	JRQ	0.20	1.42	0.23	0.13	0.80	0.52	0.0084	0.005	0.0203	0.15		0.0097
	JPA	0.18	1.33	0.26	0.16	0.73	0.55	0.006	0.004	0.020	0.29		
Modell- Legierungen	JPB	0.20	1.30	0.24	0.17	0.74	0.57	0.009	0.004	0.020	0.03		
	JPC	0.19	1.32	0.24	0.16	0.73	0.55	0.006	0.004	0.005	0.03		
Schweiße	JWQ	0.19	1.26	0.25	0.21	0.76	0.48	0.006	0.004	0.026	0.26		
Eisenbasis-Modelllegierungen													
FeMnSi	ML-A	0.01	0.39	0.15		0.01			0.004	0.002	0.015		
FeMnSiCu	ML-B	0.01	0.49	0.24		0.01			0.005	0.012	0.42		
FeNi2MnSi	ML-C	0.01	0.35	0.09		1.98			0.004	0.010	0.12		
FeNi1MnSi	ML-D	0.01	0.41	0.12		1.1			0.004	0.012	0.12		
FeMnSiNi(P)	ML-E	0.01	0.46	0.20		1.13			0.004	0.039	0.12		
FeMnSiNiCu	ML-F	0.01	0.47	0.21		1.19			0.004	0.012	0.42		
FeMnSi(Cu, P)	ML-G	0.01	0.48	0.37		0.012			0.004	0.013	0.11		
FeMnSi(P)	ML-H	0.01	0.49	0.24		0.010			0.004	0.039	0.11		

*et al.* 2002] und mit Diamantpulver als Temperaturmonitor bestückt. Mehrere Kapseln wurden jeweils zu einer Girlande zusammengestellt. Aus den Ergebnissen der Temperaturmessung [STEPHAN *et al.* 2003] wurde eine mittlere Bestrahlungstemperatur von  $(255 \pm 5)^\circ\text{C}$  für die Proben abgeschätzt. Sie war somit um etwa 15 K niedriger als die Reaktorkühlwassertemperatur

der WWER-440 Reaktoren. Zusätzlich wurden von [BARZ *et al.* 1995] detaillierte 3d-Monte-Carlo-Neutronentransportrechnungen durchgeführt, um die Neutronenflussdichte und -fluenz für jede Bestrahlungs- und Probenposition zu bestimmen. Für eine detailliertere Darstellung der Bestrahlungsbedingungen am WWER-2 sei auf [VIEHRIG *et al.* 1997] verwiesen.

Die Bestrahlungen der Materialien, deren Bestrahlungstemperatur in der Tab. 4.2 mit 270 °C angegeben ist, erfolgte in den WWER-440 Reaktoren der Standorte Rovno, Kola, Medsamor und Loviisa über 1 bis 5 Reaktorzyklen; die 290 °C Bestrahlung im WWER-1000 Reaktor am Standort Novovoronesh. Die Angaben zur Neutronenbelastung kamen vom jeweiligen Kernkraftwerk bzw. vom Kurtschatow Institut Moskau. Die Bestrahlungskapseln wurden vom eintretenden Reaktorkühlwasser umströmt. Eine Temperaturmessung erfolgte im allgemeinen nicht. Es ist üblich, den in WWER-440 Reaktoren bestrahlten Surveillance-Proben eine Bestrahlungstemperatur von 270 °C und in WWER-1000 Reaktoren von 290 °C zuzuordnen.

### 4.1.3 Wärmebehandlungen

Nach erfolgter Bestrahlung wurde ein Teil der Proben einer Ausheilwärmebehandlung unterzogen. Weil durch thermische Behandlungen bei Temperaturen oberhalb der Bestrahlungstemperatur bestrahlungsbedingte Eigenschafts- und Gefügeänderungen wieder abgebaut werden können, liefern derartige Ausheiluntersuchungen Informationen über die Stabilität und somit über die Art der Bestrahlungsdefekte. Als Ausheilwärmebehandlung wurde eine Glühzeit von 100 h bei 475 °C in Anlehnung an die großtechnische Glühtechnologie für WWER-440/230 Anlagen (475 °C / 150 h) angewandt. Die Glühungen erfolgten im Rohrofen bei Inertgasumgebung (Argon) und anschließender Abkühlung im Ofen. Um die Strahlendefektkinetik zu untersuchen, wurde in Einzelfällen eine stufenweise Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 350 °C – 475 °C über jeweils 10 h durchgeführt.

In Zusammenarbeit mit dem VTT Espoo (Finnland) standen Surveillance-Proben eines WWER-440 Schweißwerkstoffs (Charge VTT) aus dem KKW Loviisa zur Verfügung, die zunächst bestrahlt und ausgeheilt (475 °C / 100 h) und anschließend wiederbestrahlt und wieder ausgeheilt wurden.

### 4.1.4 Datenbasis der mechanischen Materialeigenschaften

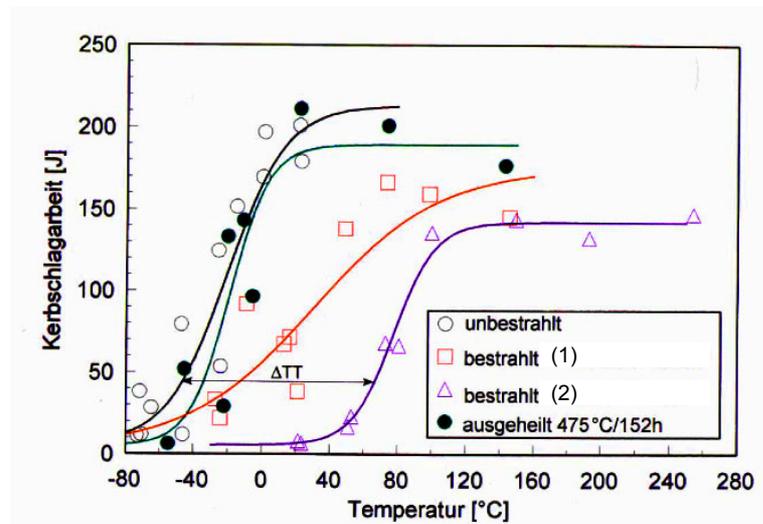
Zur Ermittlung von Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften der unbestrahlten, bestrahlten und ausheilwärmebehandelten Materialien wurden am Forschungszentrum Rossendorf:

- Härteprüfungen (Bestimmung der Vickershärte HV10),
- Zugversuche (u.a. zur Bestimmung der Streckgrenze  $R_{p0.2}$ ) und
- Kerbschlagbiegeversuche (u.a. zur Bestimmung der Spröbruchübergangstemperatur  $T_T$ )

durchgeführt. Die Härte hat sich als versuchstechnisch leicht zugänglicher Indikator der Strahlenhärtung bewährt. Die Messungen erfolgten an etwa 1 mm dicken Scheiben, die mit einer Trennschneideeinrichtung von halben Kerbschlagbiegeproben in ausreichender Entfernung (> 8 mm) von der Bruchfläche abgetrennt worden waren. Die Scheiben für die Härtemessung waren teils identisch mit, teils unmittelbar benachbart den Probenscheiben für die Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimente. Die Streckgrenze wurde als Mittelwert von mindestens drei Zugversuchen mit Kleinzugproben bestimmt. Eine Prüfserie zur Aufnahme der Kerbschlagarbeit-Temperatur-Kurve, die als Tangens-Hyperbolicus-Funktion gefittet wurde, setzte sich aus mindestens 10 Proben zusammen (siehe Abb. 4.1).

In Tab. 4.2 sind die Änderungen ausgewählter mechanischer Materialkennwerte gemeinsam mit den Bestrahlungsdaten zusammengefasst. Sie dienen als Datenbasis für die im Kapitel 6

diskutierten Korrelationen zwischen Bestrahlung, Gefüge- und mechanischen Eigenschaftsänderungen. Im unbestrahlten Ausgangszustand lagen die HV10-Werte aller RDB-Stähle im Bereich zwischen 200 und 210, die Streckgrenzwerte im Bereich zwischen 470 und 620 MPa, wobei die höheren Werte den WWER-1000 und die niedrigeren Werte den WWER-440 und ASTM-Stählen zuzuordnen sind. Die  $T_{T(48J)}$ -Werte waren fast immer unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und z.T. weit darunter (bis  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zu finden. Härte und Streckgrenze der Eisenbasis-Modelllegierungen im Ausgangszustand waren deutlich niedriger ( $110 \leq \text{HV10} \leq 150$ ;  $360 \text{ MPa} \leq R_{p0.2} \leq 470 \text{ MPa}$ ). Einzelheiten zur Bestimmung der Materialkennwerte sowie die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen enthalten die Publikationen [BÖHMERT *et al.* 1999, 2001, VIEHRIG *et al.* 2000].



**Abb. 4.1** Kerbschlagarbeit-Temperatur-Kurven für den RDB-Stahl 15KhMFA, Code KAB in verschiedenen Zuständen ((1)  $\Phi = 2.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ , (2)  $\Phi = 80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ).

**Tab. 4.2** Streckgrenze  $R_{p0.2}$  ausgewählter RDB-Stähle und Modelllegierungen nach Bestrahlung, sowie Änderungen der Streckgrenze  $\Delta R_{p0.2}$ , der Härte  $\Delta HV10$  und der Spröbruchübergangstemperatur  $\Delta T_{T(48J)}$  in Bezug auf den unbestrahlten Referenzzustand.

Code	$\Phi$ <sup>1)</sup>	$\varphi$ <sup>2)</sup>	$T / ^\circ\text{C}$ <sup>3)</sup>	$R_{p0.2} / \text{MPa}$	$\Delta R_{p0.2} / \text{MPa}$	$\Delta HV10$	$\Delta T_{T(48J)} / \text{K}$
KAB-B	2.3	0.10	255	556 <sup>4)</sup>	51	32	50
	4	0.17	255	623	118	30	-
	9	0.13	255	639	134	44	-
	80	3.4	255	695 <sup>4)</sup>	190	69	108
	143	5.5	255	739	234	74	-
R1	44	1.9	255	632 <sup>4)</sup>	19	14	13
R2	81	3.5	255	609 <sup>4)</sup>	122	71	32
R3	46	2.0	255	639 <sup>4)</sup>	20	49	47
D25	128	5.0	255	-	-	53	76
RO-B	62	0.36	270	696	166	31	53
KO-B	480	2.8	270	925	395	125	196
VTT-E1	35	0.42	270	672	170	31	112
VTT-E2-1	13	0.42	270	580	78	24	50
VTT-E2-2	25	0.42	270	620	118	23	76
VTT-E2-3	38	0.42	270	585	83	29	116
RO-W	62	0.36	270	721	261	50	120
AR-W	630	3.2	270	780	320	108	280
R16	46	2.8	255	-	-	85	65
R17	73	4.4	255	690 <sup>4)</sup>	77	65	124
R19	65	4.0	255	697 <sup>4)</sup>	102	103	191
TA-1	45	-	290	620	74	14	37
TA-2	40	-	290	728	116	10	45
JFL	10	0.15	255	534	67	5	19
	72	2.8	255	587	120	19	51
	122	4.7	255	640	173	56	79
JRQ	10	0.15	255	689	201	58	125
	77	3.0	255	770	282	83	178
	139	5.4	255	843	355	103	221
JPA	10	0.15	255	801	278	87	-
	80	3.1	255	877	354	113	232
	143	5.5	255	967	444	121	-
JPB	78.9	3.1	255	637	126	39	70
	143	5.5	255	734	223	61	-
JPC	76.1	3.0	255	590	94	36	29
	143	5.5	255	626	130	61	-
JWQ	80	3.1	255	946	400	118	311
ML-A	10	0.4	270	453	196	94	101
	80	3.0	270	513	256	123	126
ML-B	10	0.4	270	505	212	66	121
	80	3.0	270	482	189	79	121
ML-C	10	0.4	270	514	176	10	162
ML-D	10	0.4	270	519	202	77	164
ML-E	10	0.4	270	546	195	90	217
ML-F	10	0.4	270	489	101	45	234
ML-G	80	3.0	270	300	66	68	37
ML-H	80	3.0	270	455	195	95	159

<sup>1)</sup> Neutronenfluss in  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$  und <sup>2)</sup> Neutronenflussdichte in  $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  mit  $E > 0.5 \text{ MeV}$ ; <sup>3)</sup> Bestrahlungstemperatur; <sup>4)</sup> berechnet aus dynamischer Festigkeit.

## 4.2 Durchführung der Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimente

Für die Untersuchungen wurden Proben des Querschnitts  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  verwendet. Die Dicke der einzelnen Probenscheiben, deren Fertigung im Präparationslabor für radioaktive Stoffe am FZR mit Hilfe einer Trennschneideinrichtung aus halben Kerbschlagbiegeproben erfolgte, lag zwischen 0.7 und 1.1 mm. Eine dickere Probe liefert zwar größere Streueffekte und ein über ein größeres Probenvolumen gemitteltes Resultat, erhöht jedoch den Fehler bei der Transmissionsmessung und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Mehrfachstreuung. Eine Probendicke von etwa 0.8 mm ist als eine – nicht zuletzt auch unter dem Aspekt der Reduktion der zu handhabenden Radioaktivität – optimierte Größe zu betrachten. Die Dicken der einzelnen Scheiben wurden auf 1/100 Millimeter genau berücksichtigt. Aus Gründen des Strahlenschutzes (Vermeidung von Kontaminationen) wurden die Proben in eine 3-teilige Kapsel aus Reinaluminium eingesetzt und mit Al-Folie abgedeckt (Abb. 4.2).

Um für das Untersuchungsprogramm ausreichend Neutronenmesszeit zu haben, wurden für folgende SANS-Anlagen an Europäischen Forschungszentren Vorschläge für wissenschaftliche Experimente ("Proposals") eingereicht:

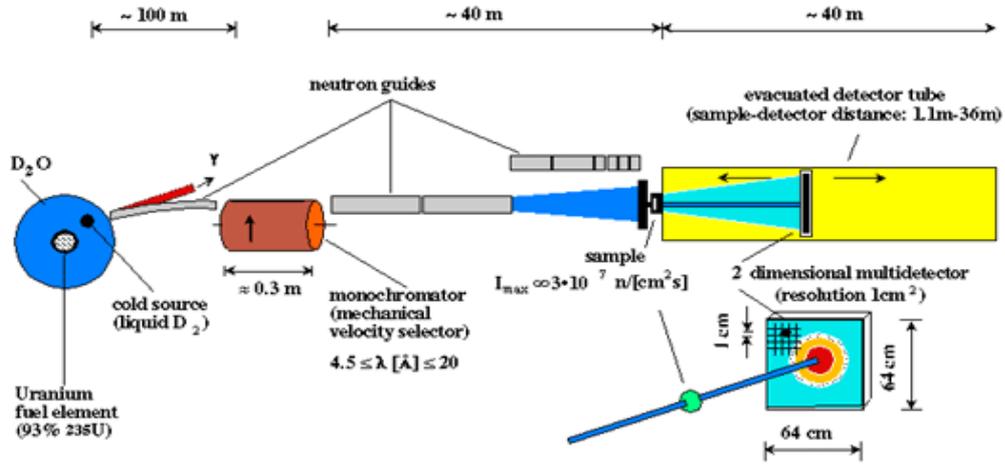
- Instrument D11 am Institut Laue-Langevin (ILL Grenoble), Frankreich, [<http://www.ill.fr>],
- Instrument V4 am Berliner Neutronenstreuzentrum (BENSZ) des Hahn-Meitner Instituts (HMI Berlin), [<http://www.hmi.de>] und
- Instrument PAXE am Laboratoire Léon Brillouin (LLB Saclay), Frankreich, [<http://www-llb.cea.fr>].

Der prinzipielle Anlagenaufbau ist schematisch für das Instrument D11 am ILL Grenoble in Abb. 4.3 dargestellt. An diesem Instrument steht auch die größte Strahlintensität zur Verfügung. Die Flussdichte der kalten Neutronen mit einer Wellenlänge von  $\lambda = (0.5 \pm 0.05)\text{ nm}$  beträgt hier unter der Voraussetzung geringster Strahlkollimation etwa  $3 \cdot 10^7\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  am Probenort. Die anderen Einrichtungen besitzen nur etwa 1/4 dieser Strahlintensität. Dementsprechend länger waren dort die Messzeiten zu wählen, um eine gleichwertige Zählstatistik zu erreichen.

An allen drei Anlagen wurden nahezu dieselben Messparameter verwendet. Mindestens zwei Abstände von etwa 1 und 4 m zwischen dem 2-dimensional ortsempfindlichen Detektor (auf  $^3\text{He}$ - bzw.  $^{10}\text{BF}_3$ -Basis mit  $64 \times 64$  Zellen von  $1 \times 1\text{ cm}^2$  Größe) und der Probe wurden benutzt. Ebenso lang war auch die Kollimationstrecke des Neutronenstrahls vor der Probe. Der Strahldurchmesser betrug 7.5 mm und die Wellenlänge 0.5 nm. Lediglich am Instrument V4 wurde aus Intensitätsgründen eine Wellenlänge von 0.6 nm gewählt. Somit konnte insgesamt die Streuintensität der Proben in einem Bereich zwischen  $0.2\text{ nm}^{-1} < Q < 3.2\text{ nm}^{-1}$  bestimmt werden. Die obere Grenze für den  $Q$ -Bereich ist dabei anlagenbedingt. Einerseits war dies der kleinste mögliche Abstand, den der Detektor zum Probenort einnehmen konnte, andererseits erlaubte die



**Abb. 4.2** Probenhalter als 3-teilige Kapsel aus Reinaluminium mit Al-Folie (in der Mitte ist die Werkstoffprobe zu erkennen).



**Abb. 4.3** Prinzipskizze der Kleinwinkelstreuanlage D11 am ILL Grenoble (Frankreich), (Quelle: <http://www.ill.fr/YellowBook/D11/>).

Form der Polschuhe des Elektromagneten am Probenort keine Messung bei größeren Winkeln. Des weiteren mussten die Messungen bei einer Wellenlänge  $\lambda > 0.4 \text{ nm}$  durchgeführt werden, um Bragg-Reflexion auszuschließen ( $\lambda > 2d_{(110)}\sin\theta/2$ ).

Zusätzlich wurden am ILL Grenoble auch einige Messungen bei 16 m Detektorabstand durchgeführt, was ein  $Q_{\min} \approx 0.07 \text{ nm}^{-1}$  ermöglicht. Es zeigte sich, dass wesentliche Änderungen der Streuintensität zwischen dem bestrahlten und unbestrahlten Materialzustand aber erst bei  $Q$ -Werten größer  $0.4 \text{ nm}^{-1}$  auftraten, so dass der o.g.  $Q$ -Messbereich ab  $Q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$  für die Untersuchung bestrahlungsbedingter Strukturveränderungen als ausreichend zu betrachten ist.

Die im Probe-Detektor-Abstand  $l$  vom Detektor-Pixel  $ij$  gemessene Streuintensität  $I_{ij}$  (Einheit: counts pro Sekunde) ist dem differentiellen makroskopischen Streuwirkungsquerschnitt  $d\Sigma/d\Omega(Q_{ij})$  direkt proportional

$$I_{ij} = I_0 \varepsilon_{ij} \frac{A_D}{l^2} d_p T_p \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q_{ij}). \quad (4.1)$$

In Gl. (4.1) steht  $I_0 = A_p \phi_0$  für die Primärstrahlintensität (Einheit: Neutronen pro Sekunde), dem Produkt aus Flussdichte des Neutronenstrahls  $\phi_0$  (Einheit:  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) am Probenort und der illuminierten Probenfläche  $A_p$  (Einheit:  $\text{cm}^2$ ). Des weiteren bedeuten  $\varepsilon_{ij}$  die Detektornachwahrscheinlichkeit,  $\Delta\Omega_{ij} = A_D/l^2$  das vom Pixel  $ij$  mit dem Detektorflächenstück  $A_D$  gesehene Raumwinkelelement,  $d_p$  die Dicke und  $T_p$  die Transmission der Probe. Die Bestimmung der Größe  $I_0 \varepsilon_{ij}$  und damit die Absolutkalibrierung kann durch Messung eines isotropen Streuers bekannten Streuwirkungsquerschnitts erfolgen. Hierfür wurde eine 1 mm dicke Wasserzelle verwendet. Der differentielle makroskopische Streuwirkungsquerschnitt der Probe ergibt sich dann aus den gemessenen Streuintensitäten der Probe  $I_{P-ij}$ , des leeren Probenhalters  $I_{PH-ij}$ , der Wasserzelle  $I_{H2O-ij}$ , der Zelle ohne Wasser  $I_{EC-ij}$  und der Untergrundstreuintensität (inkl. Detektorrauschen)  $I_{CD-ij}$ , wenn sich anstelle der Probe ein neutronenabsorbierendes Cadmiumblech am Probenort befindet, wie folgt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q_{ij}) = \frac{\frac{I_{P-ij} - I_{CD-ij}}{T_P T_{PH}} - \frac{I_{PH-ij} - I_{CD-ij}}{T_{PH}}}{\frac{I_{H2O-ij} - I_{CD-ij}}{T_{H2O} T_{EC}} - \frac{I_{EC-ij} - I_{CD-ij}}{T_{EC}}} \cdot \frac{A_{H2O} d_{H2O} \Delta\Omega_{H2O-ij}}{A_p d_p \Delta\Omega_{P-ij}} \cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega}_{H2O} \quad (4.2)$$

Die Größen  $T_{PH}$  und  $T_{EC}$  sind die Transmissionswerte des leeren Probenhalters und der leeren Wasserzelle,  $A_p$  und  $A_{H2O}$  die illuminierten Flächen sowie  $\Delta\Omega_p$  und  $\Delta\Omega_{H2O}$  die Raumwinkel

während der Probenmessung bzw. der Kalibrierung mit Wasser. Um eventuell auftretende Schwankungen der Primärstrahlintensität bei den einzelnen Messungen zu berücksichtigen, erfolgt eine Überwachung der Flussdichte des Neutronenstrahls vor dem Probenort über einen Monitor. Mit dieser Monitorzählrate wurden die gemessenen Intensitäten  $I_p$ ,  $I_{PH}$ ,  $I_{CD}$ ,  $I_{H_2O}$  und  $I_{EC}$  normalisiert. Eine umfassende Beschreibung der Messdaten-Behandlung einschließlich Transmissionsbestimmung, Untergrund- und Effektivitätskorrekturen enthält die Publikation von [STRUNZ *et al.* 2000].

Die Trennung von Kern- und magnetischem Streuteil erfolgte durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ( $B_{\max} = 1.35$  T) an die Probe senkrecht zur einfallenden Neutronenstrahlrichtung. Abb. 4.4 zeigt zweidimensionale Detektoraufnahmen einmal ohne und einmal mit Magnetfeld. Der Streuwirkungsquerschnitt hat bei Sättigungsmagnetfeldstärke dann folgende Abhängigkeit vom Winkel  $\alpha$  zwischen Streuvektor und Magnetfeldrichtung

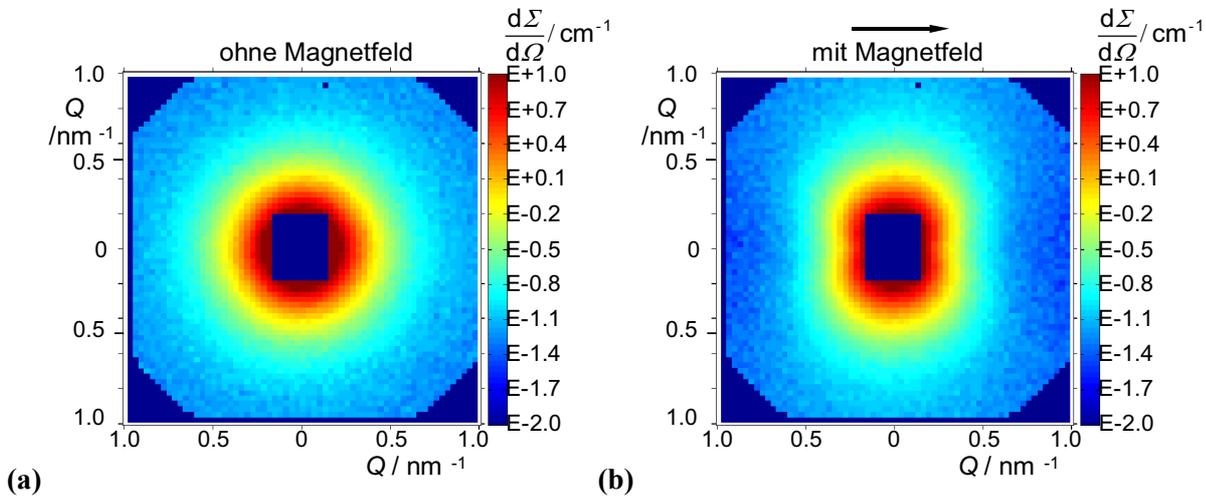
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{d\Sigma}{d\Omega_{\text{nuc}}} + \frac{d\Sigma}{d\Omega_{\text{mag}}} \sin^2\alpha = F_n^2 + F_m^2 \sin^2\alpha. \quad (4.3)$$

Die radiale Mittelung dieser Messsignale um das Strahlzentrum (konstanter  $Q$ -Wert) mit einer  $\sin^2\alpha$ -Anpassung nach Gl. (4.3) nutzt die gesamte Detektorinformation aus und liefert explizit bei magnetischer Sättigung den zum ausgewählten Streuvektorbetrag  $Q$  gehörenden Kern- und magnetischen Streuwirkungsquerschnitt. Die Abhängigkeit des Streuwirkungsquerschnitts von der Stärke des angelegten Magnetfeldes ist in Abb. 4.5 dargestellt. Demnach wird mit  $B > 1.2$  T eine vollständige Trennung beider Streuteile erreicht. Wie bereits erwähnt, war bei allen SANS-Untersuchungen  $B > 1.3$  T.

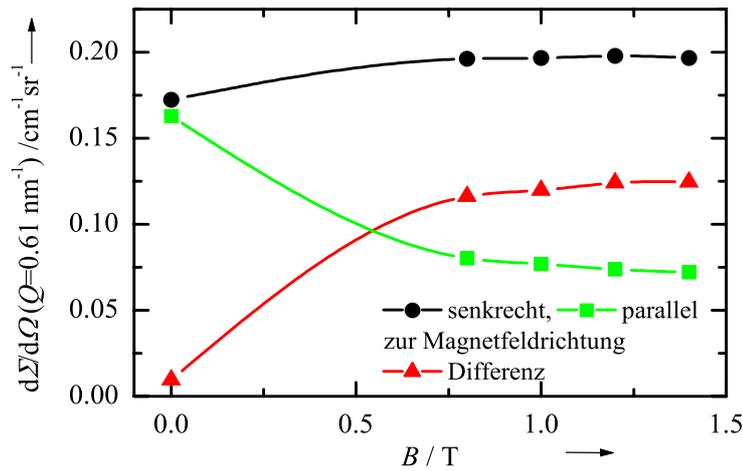
Zusätzliche Informationen zur Struktur der streuenden Teilchen lassen sich durch Verwendung polarisierter Neutronen gewinnen, weil dann noch ein Interferenzterm der Streuamplituden  $F_n$  und  $F_m$  auftritt

$$\frac{d\Sigma^{(\mp)}}{d\Omega} = F_n^2 + (F_m^2 \pm 2F_n F_m) \sin^2\alpha. \quad (4.4)$$

Der Index (-) steht für Neutronenspin parallel zur Magnetfeldrichtung und (+) antiparallel dazu. Bei Verwendung der Polarisationsoption verringert sich die Strahlintensität an den Messinstrumenten um die Hälfte; praktisch steht durch Polarisationsverluste aber nur etwa 1/3 zur Verfügung. Wegen begrenzter Messzeit an den jeweiligen Anlagen wurden deshalb bis auf eine Ausnahme ausschließlich Experimente mit unpolarisierten Neutronen durchgeführt.



**Abb. 4.4** Aufnahme des  $^3\text{He}$ -Detektors mit  $64 \times 64$  Zellen: (a) ohne Magnetfeld; (b) mit Magnetfeld der Stärke  $B = \mu_0 H = 1.35$  T angelegt an die Probe, senkrecht zum Neutronenstrahl.



**Abb. 4.5** Abhängigkeit des differentiellen makroskopischen Streuwirkungsquerschnitts  $d\Sigma/d\Omega$  von der Magnetfeldstärke  $H = B/\mu_0$  dargestellt für den Streuvektorbetrag  $Q = 0.61 \text{ nm}^{-1}$ .

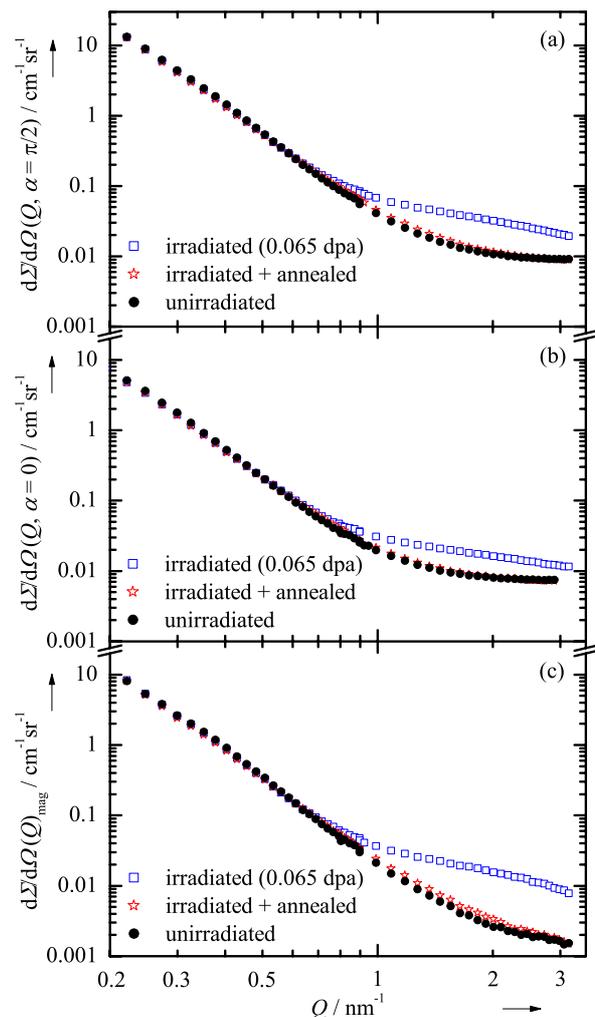
Abb. 4.6 zeigt am Beispiel des Schweißwerkstoffs 10KhGMAA (Charge R19) typische Verläufe der gemessenen Kleinwinkelstreuintensitäten für einen RDB-Stahl im Ausgangszustand, nach Bestrahlung, die in diesem Fall einer Materialschädigung von 0.065 dpa entsprach, sowie nach einer sich an die Bestrahlung anschließenden Wärmeausheilbehandlung bei 475 °C über 100 h.

Der differentielle makroskopische Streuwirkungsquerschnitt  $d\Sigma/d\Omega$  im Teilbild (a) der Abb. 4.6 setzt sich zusammen aus dem

- Kernstreubeitrag Teilbild (b) und dem
- magnetischen Streubeitrag Teilbild (c).

Beide Streuwirkungsquerschnitte haben einen inkohärenten und kohärenten Streuteil. Nur aus dem kohärenten Streuwirkungsquerschnitt (der "wahren" Kleinwinkelstreuung) lassen sich Informationen über die streuenden Teilchen gewinnen. Die exakte Bestimmung des inkohärenten Streuuntergrundes erfolgte durch Ausnutzung des asymptotischen Verhaltens von  $d\Sigma/d\Omega$  mit  $Q^{-4}$  für große  $Q$ -Werte (Porod-Gesetz). Große  $Q$ -Werte bedeutet, dass für die kleinsten Abmessungen  $R$  der streuenden Teilchen die Bedingung  $QR > 2$  erfüllt ist. Hierzu wurden die Messwerte vom unbestrahlten Materialzustand mit  $Q > 2.6 \text{ nm}^{-1}$  herangezogen.

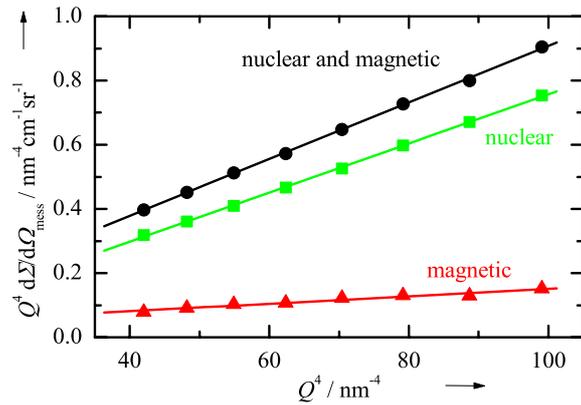
Folgende inkohärenten Streubeiträge wurden aus dem Geradenanstieg in Abb. 4.7 ermittelt:



**Abb. 4.6** SANS-Wirkungsquerschnitte des unbestrahlten, bestrahlten und ausgeheilten Schweißwerkstoffs 10KhGMAA (Charge R19): (a) gesamter, (b) nuklearer und (c) magnetischer Streuteil.

- Kern- u. mag. Streuteil:  
 $0.0085 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$
- Kernstreuteil:  
 $0.0075 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$
- mag. Streuteil:  
 $0.0010 \pm 0.0005 \text{ cm}^{-1}$ .

Die angegebenen Werte gelten für die Probe R19 exakt. Für alle anderen RDB-Stähle wurden ähnliche Werte des inkohärenten Streuteils gefunden. Die o.a. Größen mit Fehlerangaben beziehen sich dabei auf den maximalen bzw. minimalen inkohärenten Streubeitrag. Unter allen untersuchten Stahlproben konnte keine Systematik gefunden werden, welchem Stahltyp die höheren bzw. niedrigeren inkohärenten Streuteile zuzuordnen sind. Alle Werte sind um etwa  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  größer als die aus der chemischen Zusammensetzung theoretisch berechneten Werte. Für die bestrahlten Materialzustände wurde derselbe Untergrundstreubeitrag wie für den unbestrahlten Zustand angenommen, weil wegen der sehr kleinen Strahlendefekte nicht mehr streng die Bedingung  $QR > 2$  erfüllt wird und sich deshalb nicht immer genügend Messwerte im experimentell zugänglichen  $Q$ -Bereich  $Q > 2 \text{ nm}^{-1}$  für eine Geraden-Anpassung finden lassen.



**Abb. 4.7** Porod-Darstellung der Streukurven des unbestrahlten Materialzustandes in Abb. 4.6 zur Bestimmung des inkohärenten Streuteils aus dem Anstieg der Geraden.

### 4.3 Durchführung ergänzender Untersuchungen

#### 4.3.1 Röntgen-Kleinwinkelstreuung

Wie bereits im Abschn. 3.2.1 erwähnt, kann durch Ausnutzung von anormalen Streueffekten die elementspezifische Zusammensetzung von Strukturinhomogenitäten (Teilchen) untersucht werden. Eine Änderung der SAXS-Intensität bei Energien nahe der Absorptionskante eines Elementes (anormale Streuung – ASAXS), die nicht der Energieabhängigkeit des Quadrates der Streulängendichte der Matrix folgt, beweist das Vorhandensein dieses Elements in den Teilchen (den streuenden Objekten). Tritt keine Intensitätsänderung auf, so ist das Element innerhalb der Nachweisgrenze nicht in den Teilchen angehäuft.

Die ASAXS-Untersuchungen wurden mit dem JUSIFA-Instrument (Jülichs User-dedicated Small-Angle Scattering Facility) [HAUBOLD *et al.* 1989] am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB von [GROBE *et al.* 1995, 1996, 2000b] durchgeführt. Die Anlage gestattet mit dem zweidimensional ortsauflösenden Vieldrahtproportionaldetektor, dessen aktive Fläche von  $200 \times 200 \text{ mm}^2$  aus  $256 \times 256$  Auflösungselementen besteht, Messungen im Röntgenenergiebereich von (4.5–35) keV. Für die ASAXS-Messungen wurde ein Energiebereich von 5.25 bis 7.112 keV bei einer Energieauflösung von 1 eV genutzt. In diesem Energiebereich befinden sich die  $K_\alpha$ -Absorptionskanten der Elemente V, Cr und Mn ( $E = 5.465 \text{ keV}$ ,  $5.989 \text{ keV}$  und  $6.540 \text{ keV}$ ). Energien oberhalb der  $K_\alpha$ -Absorptionskante von Fe ( $E = 7.112 \text{ keV}$ ) führen zu starker Fe-Fluoreszenzstrahlung, die die Kleinwinkelstreueffekte um Größenordnungen überdeckt. Infolgedessen sind auch keine Messungen an der besonders interessierenden Cu- $K_\alpha$ -Kante ( $E = 8.979 \text{ keV}$ ) möglich.

Es wurde mit einem festen Probe-Detektor-Abstand von 0.935 m gearbeitet, wodurch ein Streuvektorbereich von  $0.2 \text{ nm}^{-1} < Q < 4 \text{ nm}^{-1}$  bzw.  $0.25 \text{ nm}^{-1} < Q < 5.5 \text{ nm}^{-1}$  je nach Röntgenenergie erfasst wurde. Der Strahldurchmesser, kollimiert durch drei Kreuzblenden, betrug  $1.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ .

In ähnlicher Weise wie für die SANS-Experimente wurden die Streukurven von den instrumentell bedingten Einflüssen, dem Anteil der Röntgenfluoreszenzstrahlung und der Laue-Streuung bereinigt. Da gelegentlich auch anisotrope Streueffekte beobachtet werden (z.B. Bragg-reflexionen), sind diese Effekte vor einer radialen Mittelung der Streuintensität um das Strahlzentrum ebenfalls zu separieren.

Das Durchdringungsvermögen der 5 - 7 keV Röntgenstrahlung ist wesentlich geringer als das der Neutronenstrahlung. Deshalb erforderte diese Untersuchungsmethode auch eine weiterführende Probenpräparation. Diese erfolgte in Zusammenarbeit mit dem UJV Nuclear Research Institute Rez, Division of Integrity and Materials. Die etwa 1 mm dicken Probenscheiben wurden beidseitig mit einem Probenhalter vom Typ AKUSTOP (Fa. Struers) durch sukzessives Abschleifen mit immer feinerem Schleifpapier und anschließendes Polieren mit Diamantpaste der Körnung 6  $\mu\text{m}$  bzw. 3  $\mu\text{m}$  bis auf eine Restdicke von 11–17  $\mu\text{m}$  abgedünnt.

#### 4.3.2 Metallographie und Transmissionselektronenmikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Gefügeuntersuchungen stand ein Gerät vom Typ MEF4A der Fa. Reichert zur Verfügung. Es wurden mit metallographischen Standardprozeduren Quer- und Längsschliffe von den RDB-Stahlproben hergestellt und diese im polierten und ungeätzten oder im mit 3%-iger alkoholischer Salpetersäure geätzten Zustand bewertet.

FEG-STEM-Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (Typ VG HB 501 UX) durchgeführt. Für die Analyse stand ein EDX<sup>(1)</sup>-Spektrometer (Gerham, 135 eV Energieauflösung, Moxtec-Fenster) zur Verfügung. Es wurde im "spot mode" mit 1 nm Strahldurchmesser gearbeitet. Zusätzlich wurde konventionelle TEM mit einem 200 keV Durchstrahlungselektronenmikroskop (Typ JEOL 2000 FX) sowie am UJV Rez mit einem Gerät vom Typ JEM 200-CX eingesetzt.

Die Vorpräparation der TEM-Proben erfolgte in ähnlicher Weise wie die Anfertigung der Proben für die ASAXS-Untersuchungen. Aus Foliendicken kleiner 100  $\mu\text{m}$  wurden TEM-Rohproben mit einem Durchmesser von 3 mm ausgestanzt und anschließend elektrolytisch (Tenupol, Fa. Struers) in einem Gemisch aus Perchlorsäure, Glycerin und Methanol weiter abgedünnt.

---

<sup>(1)</sup> energiedispersive Röntgenspektroskopie

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Ergebnisse der Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimente

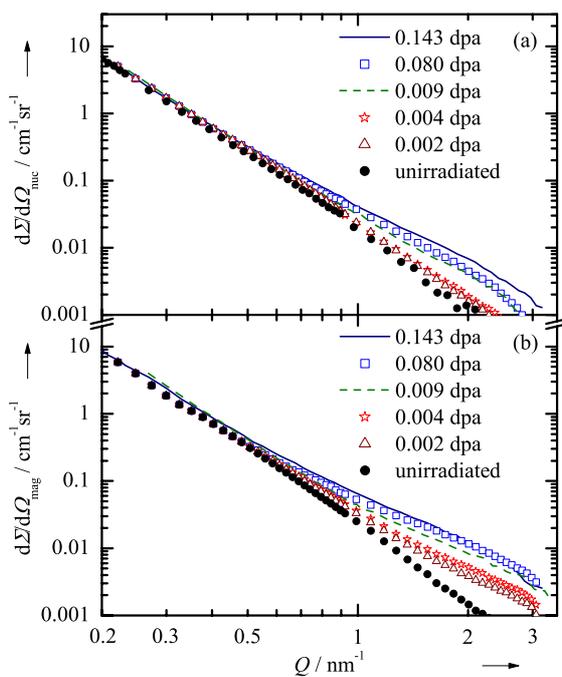
Die SANS-Ergebnisse für die neutronenbestrahlten Werkstoffe sind in Tab. 5.1 und für die anschließend stufenweise wärmebehandelten Werkstoffe in Tab. 5.2 zusammengefasst.

#### 5.1.1 WWER-440 RDB-Stähle

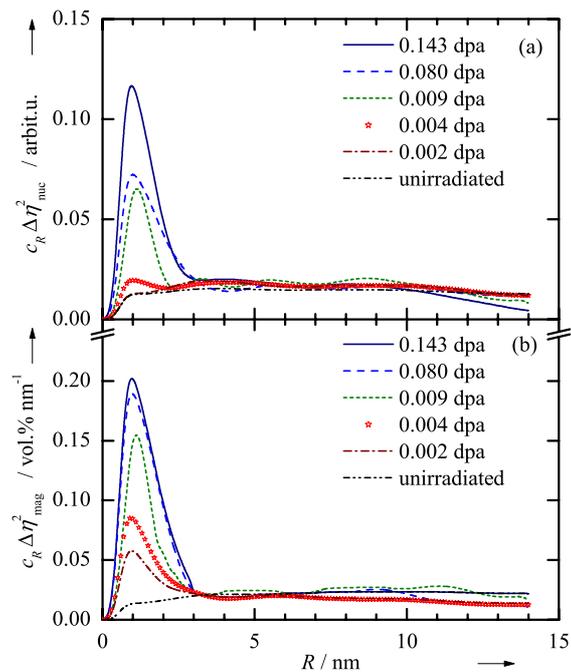
Mit 7 Grundmetallchargen 15Kh2MFA und 3 Schweißmetallchargen Sv10KhMFT stand für die im WWER-440-RDB verwendeten Materialien das breiteste Spektrum zur Verfügung.

Der Stahl KAB (Grundmetall) wurde im unbestrahlten Zustand sowie in fünf bestrahlten Zuständen mit Neutronenfluenzen von  $(2-143) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  untersucht. Die Abb. 5.1-5.2 zeigen die kohärenten Streuwirkungsquerschnitte sowie die daraus berechneten Größenverteilungen der Streuzentren skaliert mit dem magnetischen  $\Delta\eta_{\text{mag}}^2$  und dem Kernstreucontrast  $\Delta\eta_{\text{nuc}}^2$ . Der Kleinwinkelstreuwirkungsquerschnitt ist erhöht ab Streuvektoren mit  $Q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$  für die bestrahlten Zustände (Abb. 5.1). Dies trifft sowohl für den magnetischen als auch den nuklearen Streubeitrag zu. Je höher die Strahlenbelastung (Neutronenfluenz bzw. dpa), desto ausgeprägter ist der Effekt. Die Größenverteilung der Streuzentren (Abb. 5.2) zeigt eine bimodale Charakteristik. Vor allem im bestrahlten Zustand tritt eine feindisperse Verteilungspopulation im Größenbereich kleiner 3 nm auf. Ihr Maximalwert liegt etwa bei einem Radius von 1 nm. Die Anzahldichte bzw. der Volumenanteil (Abb. 5.2) dieser Population nimmt mit der Strahlenbelastung zu, ohne dass eine merkliche Veränderung der mittleren Streuzentrengröße festzustellen ist.

Die zweite Population ist durch ein breites Größenspektrum gekennzeichnet, deren flach verlaufendes Maximum zwischen 5 und 10 nm sich allerdings aus den Messungen nicht hinreichend genau definieren lässt. Diese Population tritt bereits im unbestrahlten Zustand auf und wird durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen nicht erkennbar beeinflusst.



**Abb. 5.1** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff 15Kh2MFA (Charge KAB) nach unterschiedlichen Neutronenexpositionen: (a) nuklearer und (b) magnetischer Streubeitrag.



**Abb. 5.2** Volumenverteilungsfunktionen der Streuzentren berechnet aus den Kurvenverläufen der Abb. 5.1 skaliert mit dem (a) Kernstreucontrast  $\Delta\eta_{\text{nuc}}^2$  und (b) magnetischen Streucontrast  $\Delta\eta_{\text{mag}}^2$ .

**Tab. 5.1** Ergebnisse der SANS-Experimente an mit der Neutronenfluenz  $\Phi$  und Flussdichte  $\varphi$  bestrahlten Proben: bestrahlungsinduzierter Volumenanteil an nichtmagnetischen Defekten  $\Delta c$ , mittlerer Defektradius  $\bar{R}$  und  $A$ -Verhältnis).

Werkstoff	$\Phi / 10^{18} \text{ cm}^{-2}$	$\varphi / 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$\Delta c / \text{Vol.}\%$	$\bar{R} / \text{nm}$	$A$ -Verhältnis
KAB	2.3	0.12	$0.06 \pm 0.01$	1.0	$3.8 \pm 0.2$
	4.0	0.17	$0.10 \pm 0.01$	1.0	$4.2 \pm 0.2$
	9.0	0.13	$0.16 \pm 0.01$	1.0	$3.7 \pm 0.2$
	80	3.4	$0.26 \pm 0.01$	1.0	$3.1 \pm 0.1$
	143	5.5	$0.27 \pm 0.01$	1.0	$2.9 \pm 0.1$
R1	44	1.9	$0.01 \pm 0.005$	1.0	$2.2 \pm 0.2$
R2	81	3.5	$0.08 \pm 0.01$	1.0	$2.1 \pm 0.2$
R3	46	2.0	$0.01 \pm 0.005$	1.0	$2.4 \pm 0.2$
D25	128	5.0	$0.12 \pm 0.01$	1.0	$1.7 \pm 0.1$
RO-B	62	0.36	$0.07 \pm 0.01$	1.0	$2.5 \pm 0.2$
KO-B	480	2.8	$0.44 \pm 0.02$	1.3	$3.0 \pm 0.2$
VTT-E1	35	0.42	$0.09 \pm 0.01$	1.0	$1.6 \pm 0.2$
VTT-E2-1	13	0.42	$0.02 \pm 0.006$	1.0	$2.2 \pm 0.1$
VTT-E2-2	25	0.42	$0.04 \pm 0.007$	1.0	$2.2 \pm 0.1$
VTT-E2-3	38	0.42	$0.05 \pm 0.007$	1.0	$2.2 \pm 0.1$
RO-W	62	0.36	$0.20 \pm 0.01$	1.0	$1.5 \pm 0.2$
AR-W	630	3.2	$0.52 \pm 0.02$	1.3	$2.7 \pm 0.1$
R16	46	2.8	$0.06 \pm 0.01$	1.0	$1.8 \pm 0.1$
R17	73	4.4	$0.12 \pm 0.01$	1.0	$3.0 \pm 0.1$
R19	65	4.0	$0.26 \pm 0.01$	0.8-0.9	$2.8 \pm 0.1$
TA-1	45	-	$0.05 \pm 0.01$	1.0	$2.6 \pm 0.2$
TA-2	40	-	$0.08 \pm 0.01$	1.0	$2.6 \pm 0.2$
JFL	10	0.15	$0.005 \pm 0.005$	1.0	$1.2 \pm 0.2$
	72	2.8	$0.02 \pm 0.005$	1.0	$1.4 \pm 0.2$
	122	4.7	$0.09 \pm 0.01$	1.0	$1.8 \pm 0.2$
JRQ	10	0.15	$0.21 \pm 0.01$	1.0	$2.1 \pm 0.2$
	77	3.0	$0.34 \pm 0.01$	1.0	$2.4 \pm 0.2$
	139	5.4	$0.50 \pm 0.02$	1.0	$2.6 \pm 0.2$
JPA	10	0.15	$0.62 \pm 0.03$	1.0	$2.7 \pm 0.1$
	80	3.1	$0.75 \pm 0.03$	1.0	$2.5 \pm 0.1$
	143	5.5	$0.83 \pm 0.04$	1.0	$2.7 \pm 0.1$
JPB	80	3.1	$0.04 \pm 0.01$	1.0	$1.7 \pm 0.1$
	143	5.5	$0.21 \pm 0.01$	1.0	$2.5 \pm 0.1$
JPC	80	3.1	$0.02 \pm 0.01$	1.0	$1.6 \pm 0.1$
	143	5.5	$0.20 \pm 0.01$	1.0	$2.4 \pm 0.1$
JWQ	80	3.1	$0.86 \pm 0.03$	0.9	$2.4 \pm 0.1$
ML-A	10	0.4	$0.02 \pm 0.005$	1.0	$1.7 \pm 0.1$
ML-A	80	3.0	$0.10 \pm 0.01$	1.0	$1.7 \pm 0.1$
ML-B	10	0.4	$0.31 \pm 0.01$	1.2	$5.3 \pm 0.3$
ML-B	80	3.0	$0.32 \pm 0.01$	1.2	$5.0 \pm 0.3$
ML-C	10	0.4	-	-	-
ML-D	10	0.4	$0.02 \pm 0.01$	1.0	$2.0 \pm 0.2$
ML-E	10	0.4	$0.02 \pm 0.01$	1.0	$2.6 \pm 0.2$
ML-F	10	0.4	$0.10 \pm 0.01$	1.0	$5.0 \pm 0.3$
ML-G	80	3.0	$0.04 \pm 0.01$	1.0	$2.6 \pm 0.2$
ML-H	80	3.0	$0.03 \pm 0.01$	1.0	$1.7 \pm 0.1$

**Tab. 5.2** Ergebnisse der SANS-Experimente an mit der Neutronenfluenz  $\Phi$  bestrahlte und anschließend über eine Zeit von 10 h bei einer Temperatur  $T_{\text{annealing}}$  wärmebehandelte Proben: Volumenanteil an noch vorhandenen nichtmagnetischen Defekten  $\Delta c$ ,  $A$ -Verhältnis und Härteänderung  $\Delta HV_{10}$  im Bezug auf den unbestrahlten Zustand.

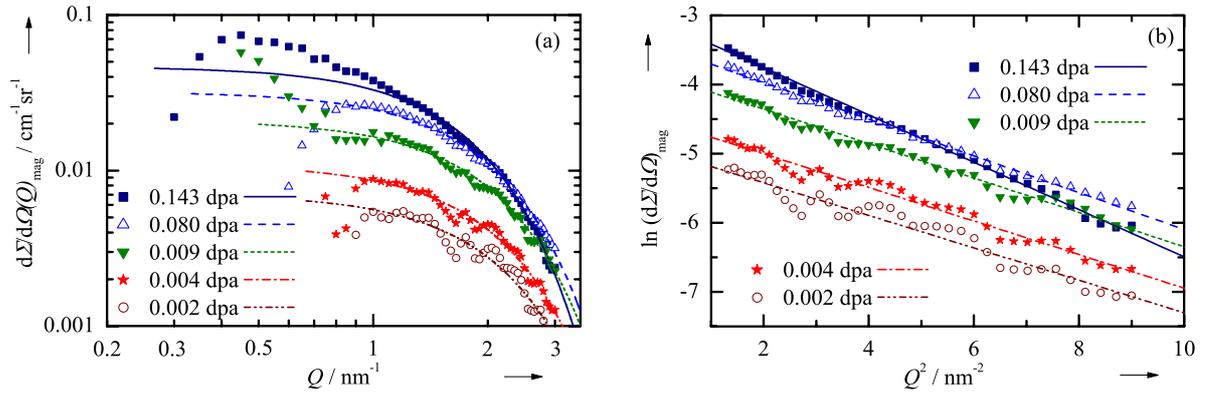
Werkstoff	$\Phi / 10^{18} \text{ cm}^{-2}$	$T_{\text{annealing}} / \text{K}$	$\Delta c / \text{Vol.}\%$	$A$ -Verhältnis	$\Delta HV_{10}$
KAB	143	528	$0.27 \pm 0.01$	$2.9 \pm 0.1$	$74 \pm 5$
		623	$0.24 \pm 0.01$	$3.0 \pm 0.1$	$65 \pm 4$
		648	$0.23 \pm 0.01$	$3.9 \pm 0.1$	$54 \pm 4$
		673	$0.18 \pm 0.01$	$4.7 \pm 0.1$	$41 \pm 4$
		698	$0.18 \pm 0.01$	$4.7 \pm 0.1$	$38 \pm 4$
		723	$0.17 \pm 0.01$	$6.1 \pm 0.1$	$27 \pm 4$
		748	$0.14 \pm 0.01$	$5.5 \pm 0.5$	$18 \pm 4$
R19	65	528	$0.26 \pm 0.01$	$2.8 \pm 0.1$	$103 \pm 8$
		623	$0.21 \pm 0.01$	$2.6 \pm 0.1$	$85 \pm 9$
		673	$0.17 \pm 0.01$	$2.6 \pm 0.1$	$67 \pm 8$
		698	$0.04 \pm 0.005$	$2.6 \pm 0.1$	$36 \pm 8$
		723	$0.02 \pm 0.005$	$2.6 \pm 0.1$	$44 \pm 8$
		748	$0.01 \pm 0.005$	$2.6 \pm 0.1$	$33 \pm 8$
		JRQ	139	528	$0.50 \pm 0.02$
623	$0.48 \pm 0.02$			$2.4 \pm 0.2$	$112 \pm 5$
648	$0.46 \pm 0.02$			$2.4 \pm 0.2$	$93 \pm 5$
673	$0.39 \pm 0.02$			$2.4 \pm 0.2$	$87 \pm 5$
698	$0.29 \pm 0.02$			$2.2 \pm 0.2$	$63 \pm 5$
723	$0.06 \pm 0.01$			$2.0 \pm 0.2$	$24 \pm 5$
748	$0.03 \pm 0.005$			$2.0 \pm 0.2$	$15 \pm 5$
JPA	80	528	$0.75 \pm 0.03$	$2.5 \pm 0.1$	$113 \pm 4$
		623	$0.73 \pm 0.03$	$2.5 \pm 0.1$	$94 \pm 7$
		673	$0.64 \pm 0.03$	$2.5 \pm 0.1$	$75 \pm 6$
		698	$0.57 \pm 0.02$	$2.5 \pm 0.1$	$70 \pm 6$
		748	$0.24 \pm 0.02$	$4.0 \pm 0.2$	$27 \pm 6$

Die Skalierung in Abb. 5.2(b) auf absolute Einheiten erfolgte unter der Annahme von nichtmagnetischen Streuzentren ( $\Delta\eta^2 = 2.57 \cdot 10^{-7} \text{ nm}^{-4}$ , siehe Abschn. 3.2.1, Gl. (3.4)). Zum Zweck der besseren Vergleichbarkeit der Größenverteilungen wurde für den Kernstreukontrast in Abb. 5.2(a) der gleiche Wert gewählt. Die unbekannt atomare Zusammensetzung der bestrahlungsinduzierten Cluster macht eine explizite Kernstreukontrastberechnung unmöglich und gestattet somit nur eine Skalierung in willkürlichen Einheiten.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden der Volumenanteil, der mittlere Radius sowie das  $A$ -Verhältnis der bestrahlungsinduzierten Defekte bestimmt. In Tab. 5.1 sind diese Parameter für alle Bestrahlungszustände des Materials KAB sowie aller anderen Stahlsorten und Chargen zusammengefasst.

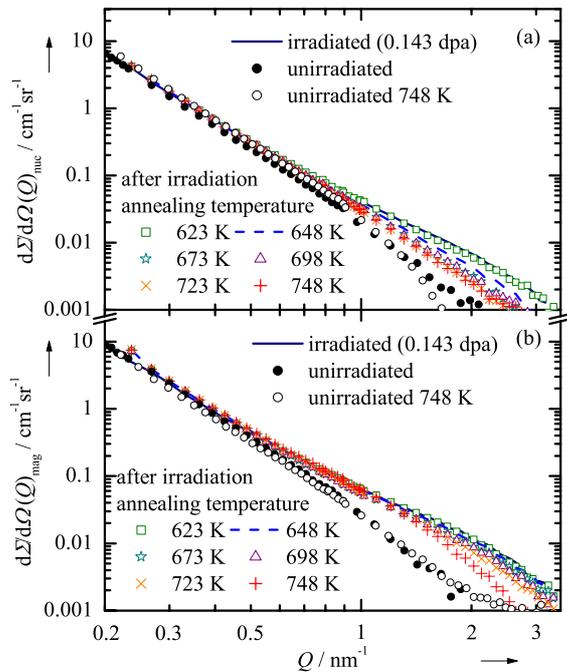
Aus der Differenz der Streukurvenverläufe der bestrahlten Materialzustände und des unbestrahlten Zustandes wurde zur Bestimmung des Gyrationradius der Strahlendefekte eine Guinier-Näherung (Abb. 5.3) durchgeführt. Für die vier bestrahlten Materialzustände bis 0.08 dpa ergab sich ein Wert von  $R_G^2/3 = 0.25 \text{ nm}^2$  und nach der Bestrahlung mit 0.14 dpa ein Wert von  $0.34 \text{ nm}^2$ , was einem mittleren Kugelradius von 1.1 bzw. 1.3 nm entspricht.

Ausgehend vom Bestrahlungszustand mit der höchsten Fluenz ( $143 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  bzw. 0.143 dpa) erfolgten isotherme Ausheilbehandlungen bei 350 bis 475 °C über einen Zeitraum von jeweils 10 h. In den Abbn. 5.4 und 5.5 sind die Ausheilwärmebehandlungen den Ergebnissen für den unbestrahlten und den bestrahlten Zustand gegenübergestellt. Neben der Abnahme des Volumen-

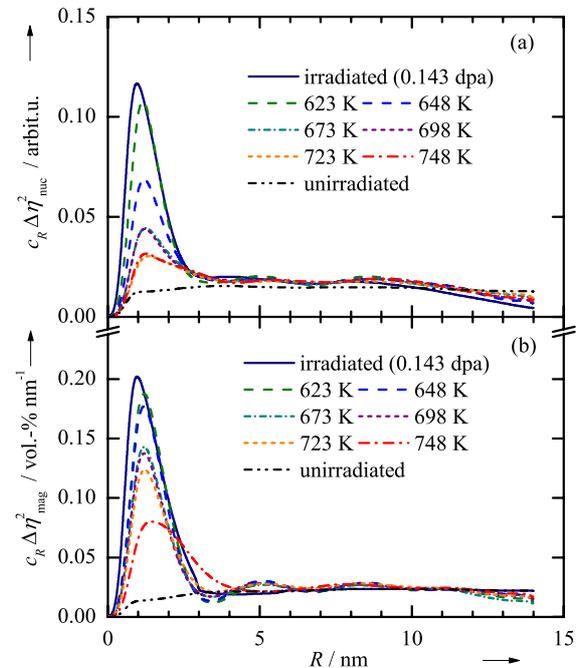


**Abb. 5.3** (a) Differenz zwischen den Streuwirkungsquerschnitten der bestrahlten und des unbestrahlten Materialzustandes für den Werkstoff 15Kh2MFA (Charge KAB) mit Guinier-Anpassung; (b) Guinierdarstellung.

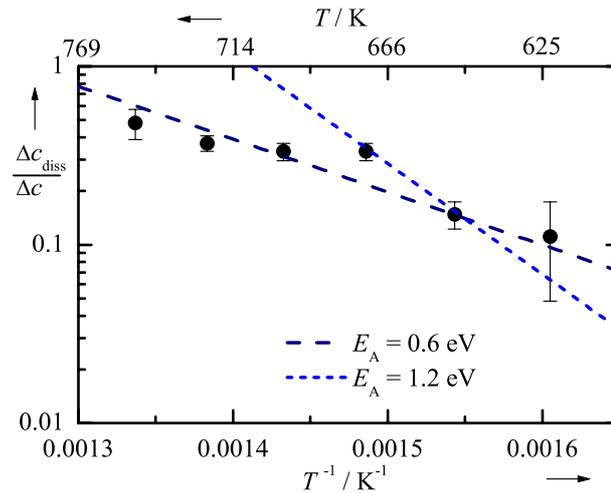
gehalten an Defekten mit steigender Temperatur kommt es zu einer Vergrößerung des  $A$ -Verhältnisses (siehe Tab. 5.2). Dieses beträgt 2.9 für den bestrahlten Zustand und wächst auf über 5 bei Wärmebehandlungen über 450 °C. Außerdem tritt bei der letzten Wärmebehandlungsstufe (475 °C) ein Teilchenwachstum auf (siehe Abb. 5.5). Der relative Volumenanteil an aufgelösten Defekten bezogen auf deren Gesamtanteil ist in Abb. 5.6 über der reziproken Wärmebehandlungstemperatur aufgetragen. Oberhalb einer Temperatur von 400 °C tritt nur noch eine geringfügige Reduktion des Volumenanteils der Cluster auf. Die eingezeichneten Kurvenverläufe sind Arrhenius-Anpassungen in einem Fall unter Zugrundelegung aller sechs Wärmebehandlungsstufen (Aktivierungsenergie  $E_A \approx 0.6$  eV) und im zweiten Fall nur für die Temperaturen 375 und 400 °C ( $E_A \approx 1.2$  eV).



**Abb. 5.4** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff 15Kh2MFA (Charge KAB) nach verschiedenen Wärmebehandlungen über jeweils 10 h: (a) nuklearer und (b) magnetischer Streuteil.



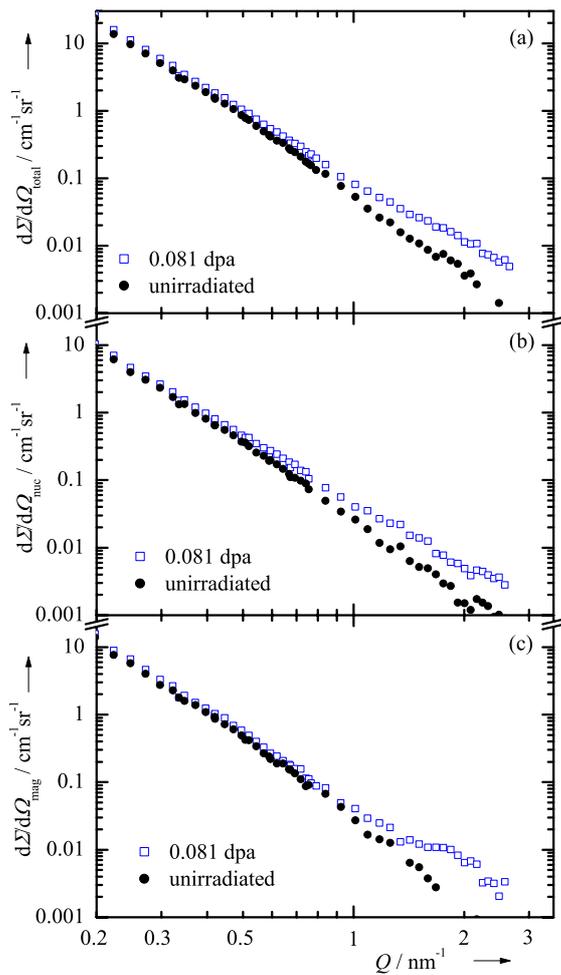
**Abb. 5.5** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.4 skaliert mit dem (a) Kernstreucontrast  $\Delta\eta_{\text{nuc}}^2$  und (b) magnetischen Streucontrast  $\Delta\eta_{\text{mag}}^2$ .



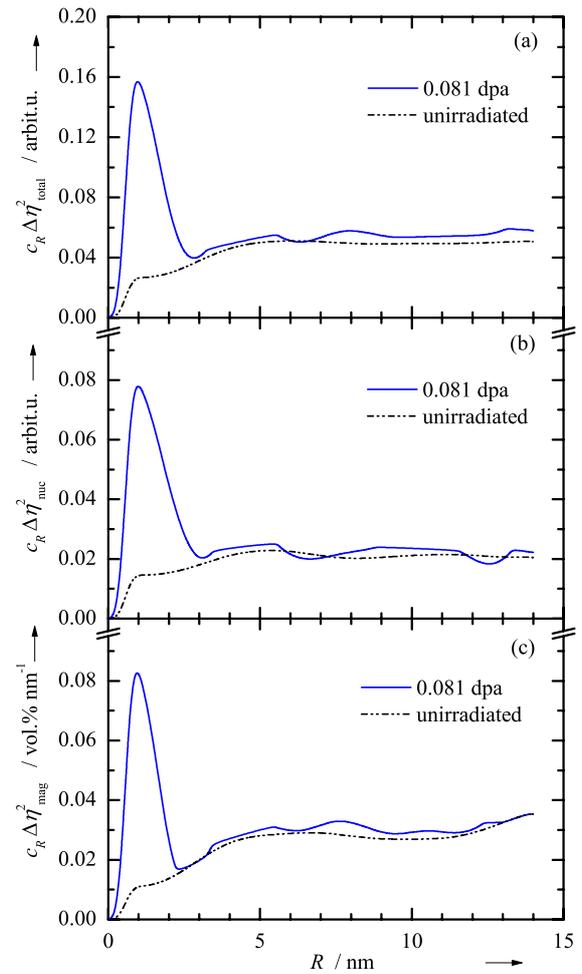
**Abb. 5.6** Arrhenius-Darstellung: relativer Volumenanteil an wiederaufgelösten Strahlendefekten bezogen auf den Gesamtanteil an Strahlendefekten aus Abb. 5.5(b) bestimmt über der reziproken Wärmebehandlungstemperatur aufgetragen.

Da es im Prinzip möglich ist, dass auch im unbestrahlten Zustand während der Wärmebehandlung Ausscheidungsprozesse ablaufen, wurde auch das Ausgangsmaterial einer entsprechenden Wärmebehandlung unterzogen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in der Abb. 5.4 mit enthalten. Der wärmebehandelte unbestrahlte Zustand zeigt keine Unterschiede im Streukurvenverlauf des magnetischen Streuteils (Abb. 5.4(b)) gegenüber dem unbehandelten Ausgangszustand. Im nuklearen Streuteil sind für  $Q > 1 \text{ nm}^{-1}$  geringe Veränderungen gegenüber den Streukurvenverlauf des Ausgangszustandes festzustellen. Das deutet auf eine insgesamt leicht veränderte Gefügestruktur im feindispersen Bereich durch eine Wärmebehandlung bei  $475 \text{ °C}$  über  $10 \text{ h}$  hin, die sich jedoch nicht in einer Cu-Ausscheidung manifestiert, da der magnetische Streuteil unverändert bleibt.

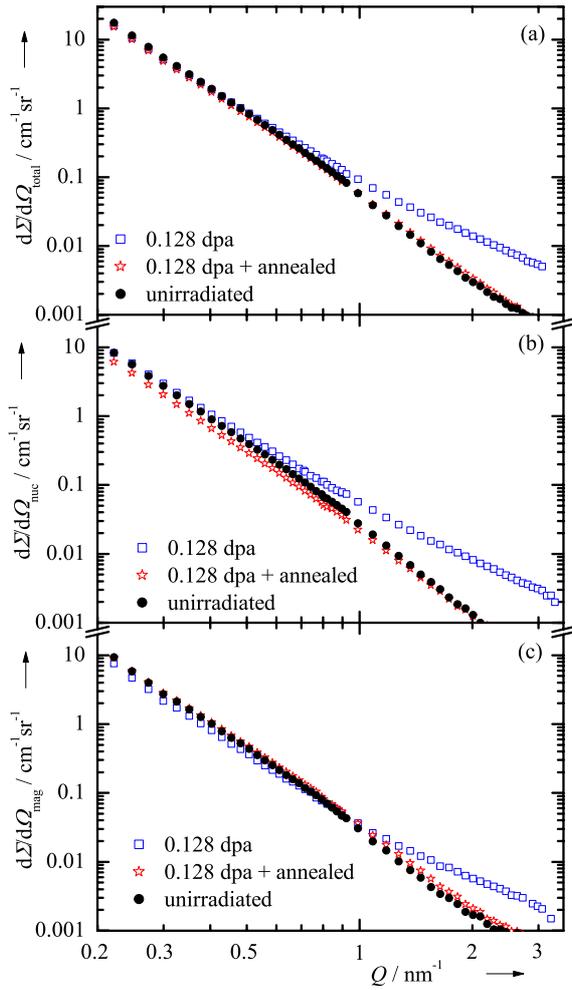
Die Chargen mit den Codes R1, R2, R3, D25, RO-B, KO-B wurden zu einer Gruppe von Werkstoffen zusammengefasst. Von jedem dieser Werkstoffe stand nur ein Bestrahlungszustand zur Verfügung (siehe Tab. 4.2 und Tab. 5.1). Diese Gruppe unterscheidet sich im wesentlichen vom Material KAB in ihrem Cu-Gehalt (siehe Tab. 4.1), RO-B und KO-B darüber hinaus auch in der um  $15 \text{ K}$  höheren Bestrahlungstemperatur ( $270$  statt  $255 \text{ °C}$ ). Der grundsätzliche Verlauf der Streukurven bzw. der daraus abgeleiteten Verteilungskurven entspricht dem bei KAB gefundenen. Der Volumenanteil der Strahlendefekte wächst tendenziell mit der Fluenz. Ein sehr hoher Wert wird bei KO-B gefunden in Korrespondenz mit dem sehr hohen Fluenzwert. Für dieses Material wird auch eine Verschiebung der Verteilungskurve zu größeren Radien festgestellt (Tab. 5.1). Für die Materialien R2 und D25 sind die kohärenten Streuwirkungsquerschnitte und die daraus ermittelten Volumengrößenverteilungen in den Abbn. 5.7-5.10 dargestellt. Die Guinier-Näherungen der Differenzstreukurven von D25 zeigt Abb. 5.11. Daraus ergibt sich ein Wert von  $\overline{R_G^2}/3 = 0.22 \text{ nm}^2$ , d.h.  $R_K \approx 1 \text{ nm}$ . Vom Material D25 wurde der ausgeheilte Zustand (nach Bestrahlung Wärmebehandlung bei  $475 \text{ °C}$  über  $100 \text{ h}$ ) ebenfalls untersucht. Diese Ergebnisse sind in den Abbn. 5.9-5.10 mit aufgenommen und zeigen, dass nach dieser Wärmebehandlung der Streukurvenverlauf des unbestrahlten Ausgangszustandes wieder reproduziert wird. Die Anzahldichte-Größenverteilungsfunktion für nichtferromagnetische Strahlendefekte im Material D25 ist in Abb. 5.12 dargestellt. Daraus berechnet sich ein mittlerer Radius von  $1.0 \text{ nm}$  in Übereinstimmung mit der aus der Guinier-Näherung bestimmten Größe.



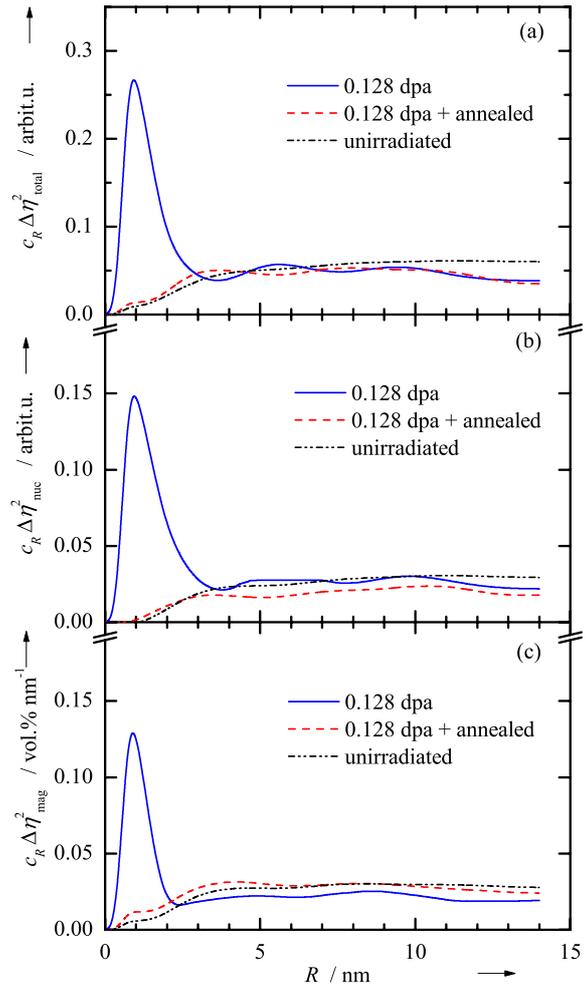
**Abb. 5.7** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff 15Kh2MFA (Charge R2): (a) totaler, (b) nuklearer und (c) magnetischer Streuteil.



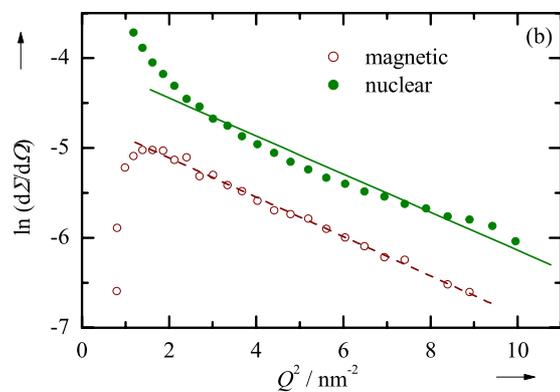
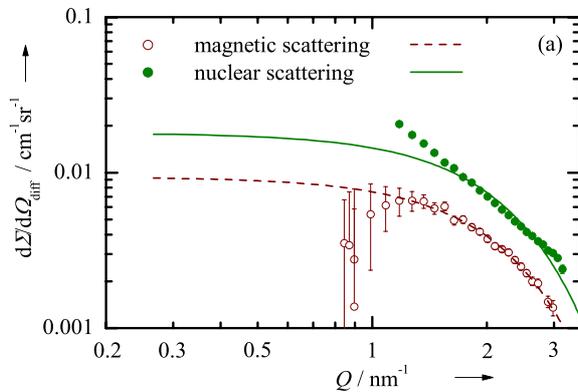
**Abb. 5.8** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.7 (a) und (b) skaliert mit dem Streukontrast  $\Delta\eta^2$  in willkürlichen Einheiten, (c) für nicht-ferromagnetische Teilchen.



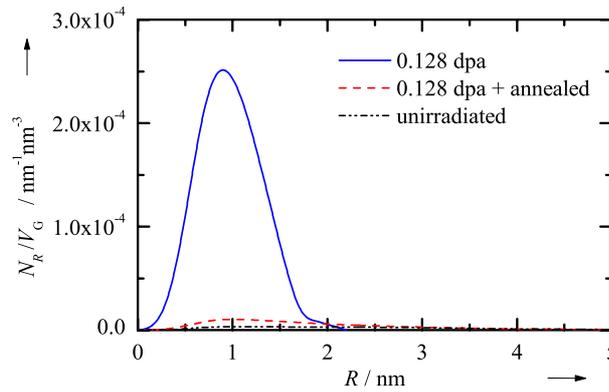
**Abb. 5.9** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff 15Kh2MFA (Charge D25): **(a)** totaler, **(b)** nuklearer und **(c)** magnetischer Streuteil.



**Abb. 5.10** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.9 **(a)** und **(b)** skaliert mit dem Streukontrast  $\Delta\eta^2$  in willkürlichen Einheiten, **(c)** für nicht-ferromagnetische Teilchen.



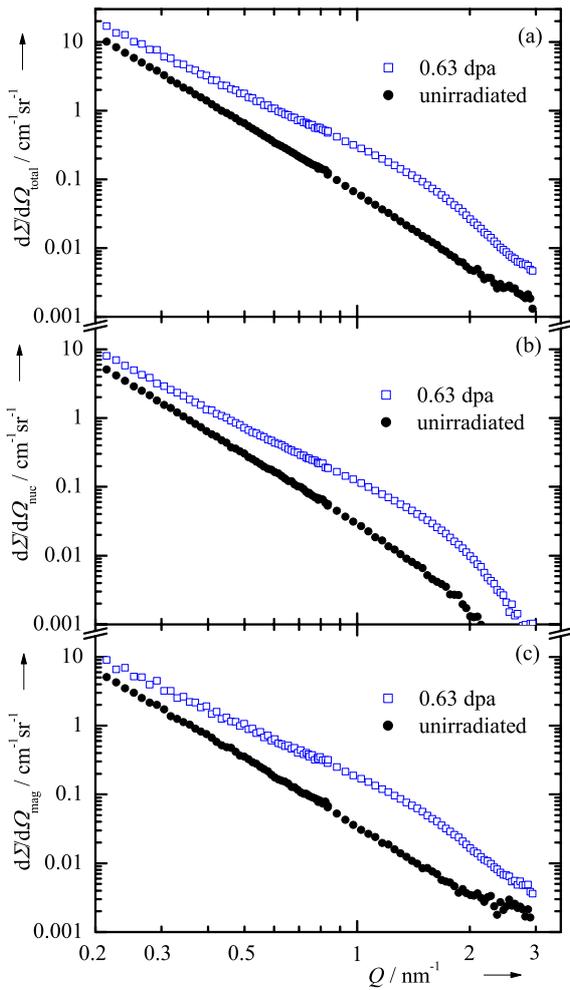
**Abb. 5.11** Werkstoff D25: **(a)** Differenz zwischen den Streuwirkungsquerschnitten des bestrahlten und des unbestrahlten Materialzustandes mit Guinieranpassung; **(b)** Guinierdarstellung.



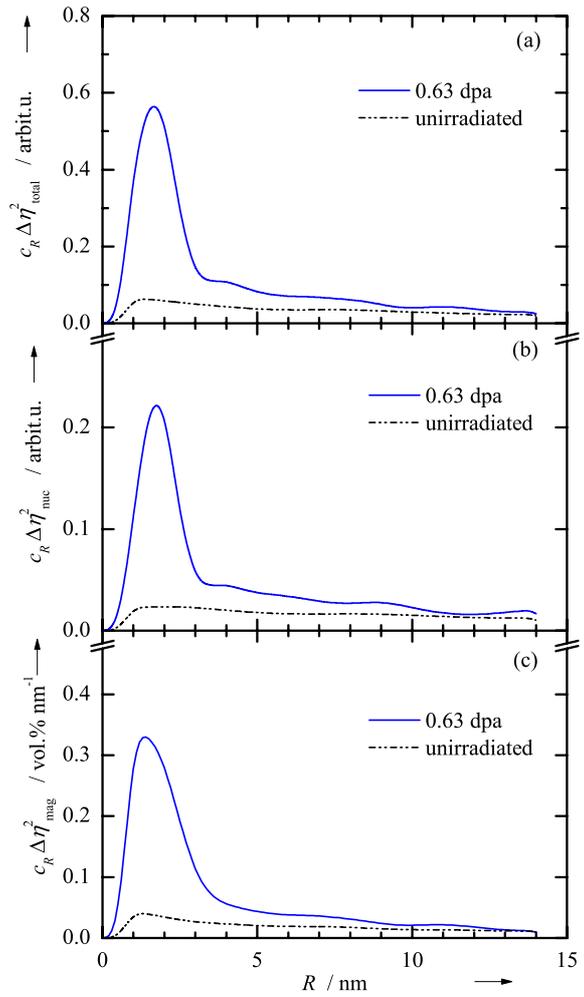
**Abb. 5.12** Teilchenanzahldichte-Größenverteilungsfunktion berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.9(c) ; mittlerer Radius der Strahlendefekte  $\bar{R} = 0.976 \text{ nm} \approx 1.0 \text{ nm}$ .

Die drei WWER-440 RDB-Schweißen (RO-W, AR-W und VTT) lagen in je einem Bestrahlungszustand vor. Die Schweißchargen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, der Wärmebehandlung und des Gefüges deutlich vom Grundwerkstoff. Die Materialien mit den Codes RO-W und AR-W sind quasi identische Schweißwerkstoffe, die in zwei verschiedenen Reaktoren (in Rovno und Kola) eingesetzt und mit unterschiedlichen Neutronenfluenzen bestrahlt wurden. Für den Schweißwerkstoff AR-W sind die Ergebnisse der SANS-Messungen in den Abbn. 5.13 und 5.14 dargestellt. Der Streukurvenverlauf des bestrahlten Zustandes (Abb. 5.13) ist über dem gesamten  $Q$ -Messbereich gegenüber dem unbestrahlten Referenzzustand erhöht. Aus den berechneten Größenverteilungen (Abbn. 5.14 und 5.15) geht hervor, dass der feindisperse Strahlendefektanteil eine breitere Verteilung aufweist und zu etwas größeren Radien hin verschoben ist, als wie es bei den vorher dargestellten Ergebnissen der Fall war. Der mittlere Radius der bestrahlungsinduzierten Cluster im Material AR-W beträgt 1.3 nm (siehe Abb. 5.15). Die Größenverteilung liegt aber auch für  $R > 3 \text{ nm}$  deutlich über der an der unbestrahlten Probe ermittelten Kurve. Dieses im gesamten Untersuchungsprogramm einmalige Ergebnis ist wahrscheinlich auf signifikante Strukturunterschiede im Ausgangszustand der Surveillance- und der Bezugsprobe zurückzuführen. Das Material RO-W zeigt diese Unregelmäßigkeit nicht. Beim Vergleich dieser beiden Proben steigt mit der Fluenz der Volumenanteil, der  $A$ -Wert und der mittlere Teilchenradius (Tab. 5.1).

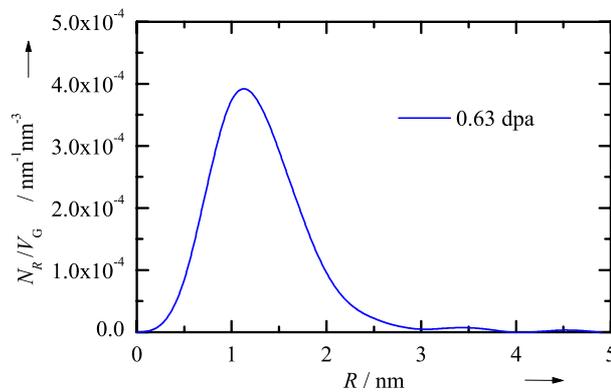
Das Material VTT stand neben einem bestrahlten Zustand zusätzlich im ausgeheilten Zustand und in mit drei verschiedenen Fluenzen (VTT-E2-1 bis -3) wiederbestrahlten Zuständen für die SANS-Messungen zur Verfügung. Die Ergebnisse zum Material VTT vor und nach der 1. Bestrahlung zeigen die Abbn. 5.16 und 5.17. Das Wiederbestrahlungsverhalten ist in den Abbn. 5.18 und 5.19 zusammengefasst. Ein Vergleich der Größenverteilungen in Abb. 5.17 und Abb. 5.19 lässt erkennen, dass nach einer Ausheilwärmebehandlung und Wiederbestrahlung des Materials deutlich weniger Strahlendefekte bei vergleichbarer Strahlenbelastung gebildet werden. Auffällig ist eine deutliche Differenz im Verlauf der nuklearen und magnetischen Verteilungskurven. Mit dem magnetischen Streukontrast werden offensichtlich größere Inhomogenitäten nachgewiesen, die sich bereits bei der ersten Ausheilglühung gebildet haben und sich durch die Wiederbestrahlung nicht ändern. Volumenanteil, Größe und  $A$ -Verhältnis der Strahlendefekte sind für alle drei untersuchten Schweißwerkstoffe einschließlich des Wiederbestrahlungsverhaltens des Materials VTT in Tab. 5.1 aufgeführt.



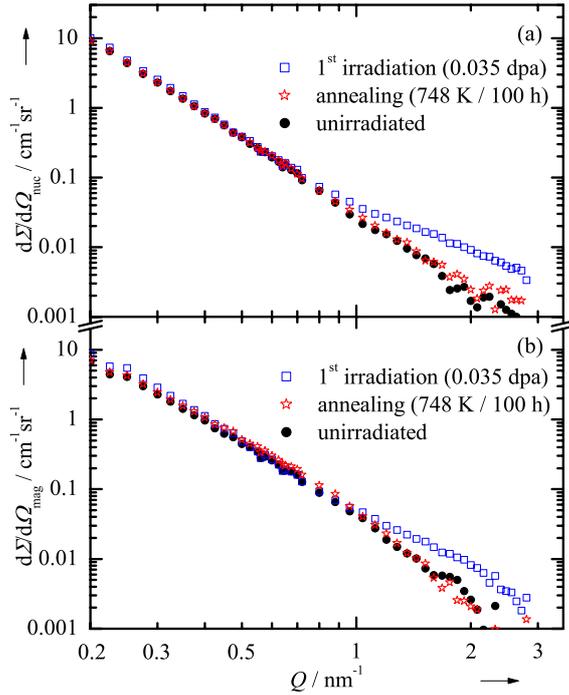
**Abb. 5.13** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff Sv10KhMFT (Charge AR-W): **(a)** totaler, **(b)** nuklearer und **(c)** magnetischer Streuteil.



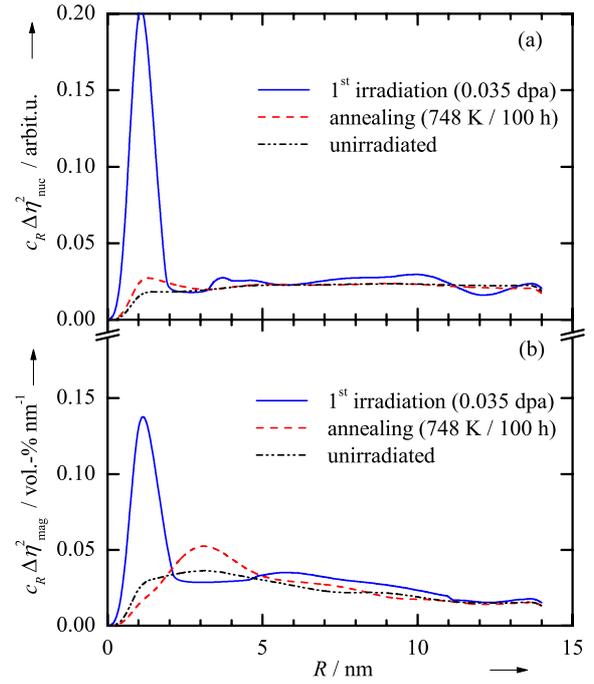
**Abb. 5.14** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.13 **(a)** und **(b)** skaliert mit dem Streukontrast  $\Delta\eta^2$  in willkürlichen Einheiten, **(c)** für nicht-ferromagnetische Teilchen.



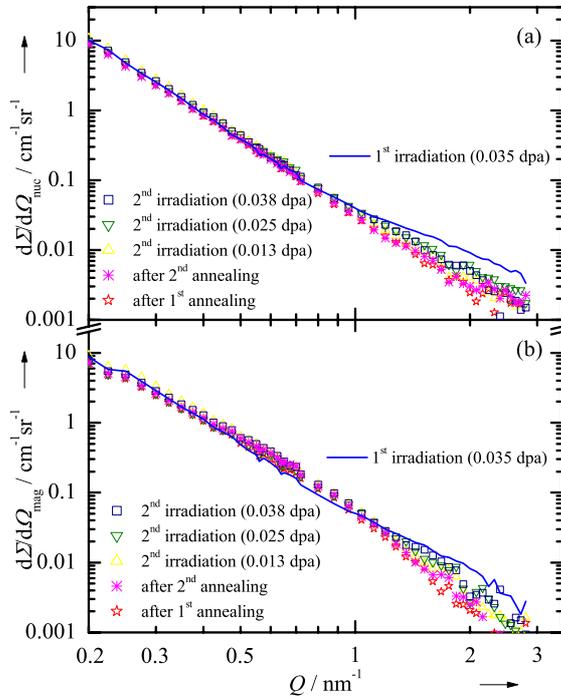
**Abb. 5.15** Teilchenanzahldichte-Größenverteilungsfunktion berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.13(c) ; mittlerer Radius der Strahlendefekte  $\bar{R} = 1.3$  nm.



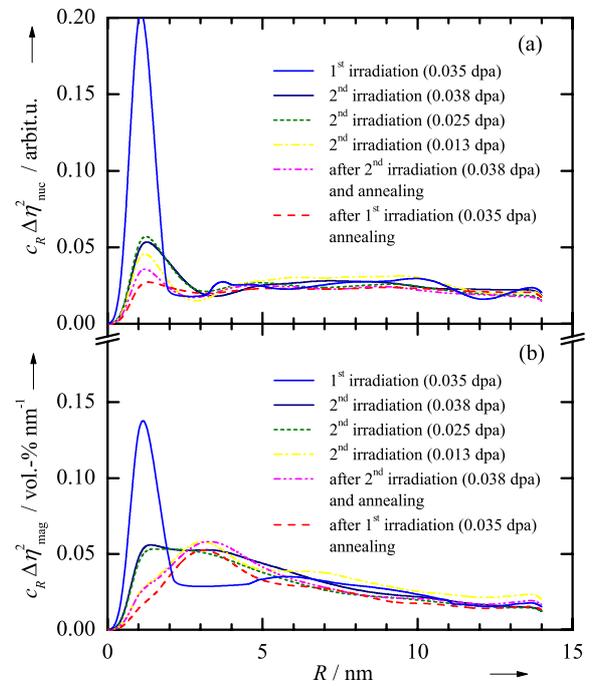
**Abb. 5.16** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Schweißwerkstoff Charge VTT (1. Bestrahlung): **(a)** nuklearer und **(b)** magnetischer Streuanteil.



**Abb. 5.17** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.16 skaliert mit dem **(a)** Kernstreucontrast  $\Delta\eta_{\text{nuc}}^2$  und **(b)** magnetischen Streucontrast  $\Delta\eta_{\text{mag}}^2$ .



**Abb. 5.18** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Schweißwerkstoff Charge VTT (2. Bestrahlung): **(a)** nuklearer und **(b)** magnetischer Streuanteil.



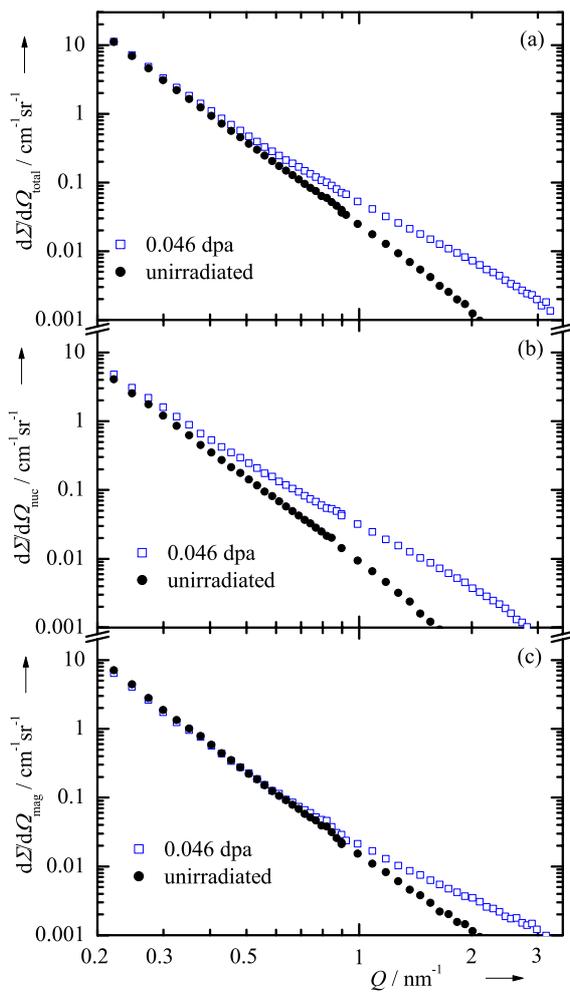
**Abb. 5.19** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.18 skaliert mit dem **(a)** Kernstreucontrast  $\Delta\eta_{\text{nuc}}^2$  und **(b)** magnetischen Streucontrast  $\Delta\eta_{\text{mag}}^2$ .

### 5.1.2 WWER-1000 RDB-Stähle

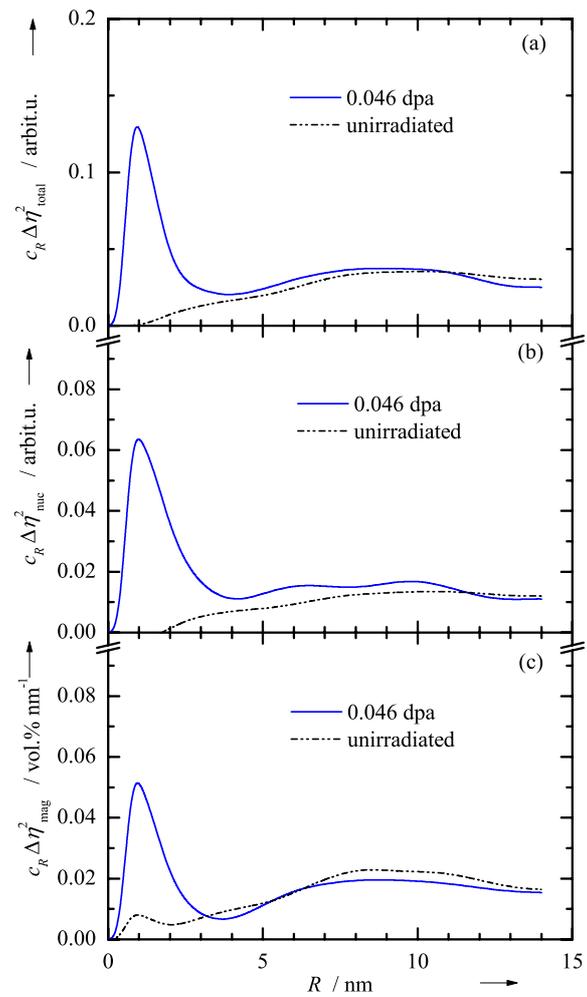
Von dieser Stahlgruppe standen zwei Grundwerkstoffe und drei Schweißmaterialien in jeweils einem Bestrahlungszustand zur Verfügung. Die Abb. 5.20-5.23 zeigen die kohärenten Streuwirkungsquerschnitte und die daraus ermittelten Größenverteilungen der beiden Grundwerkstoffe R16 und R17. Auch bei diesem Stahltyp wird der gleiche bereits für die WWER-440-RDB-Stähle charakteristische Verlauf nachgewiesen. Das gilt ebenfalls für die Schweißwerkstoffe, für die beispielsweise die Ergebnisse zu R19 in den Abb. 5.25 und 5.26 dargestellt sind.

In Abb. 5.24 sind die Differenzstreukurven von R17 mit Guinieranpassung dargestellt. Daraus ergibt sich ein Wert von  $\overline{R_G^2}/3 = 0.185 \text{ nm}^2$ , d.h.  $R_K \approx 1 \text{ nm}$ , wobei der Gyrationradius aus dem Kernstreuanteil etwas größer ist. Abb. 5.27 zeigt die Guinieranpassung für R19 mit einem Wert von  $\overline{R_G^2}/3 = 0.13 \text{ nm}^2$ ; das entspricht einem Kugelradius von 0.8 nm. Die Materialien R17 und R19 wurden außerdem im ausgeheilten Zustand gemessen (Abb. 5.22/5.23 und 5.25/5.26). Der Ausgangszustand des unbestrahlten Materials wird in im Fall von R17 nicht jedoch für R19 nahezu wiederhergestellt.

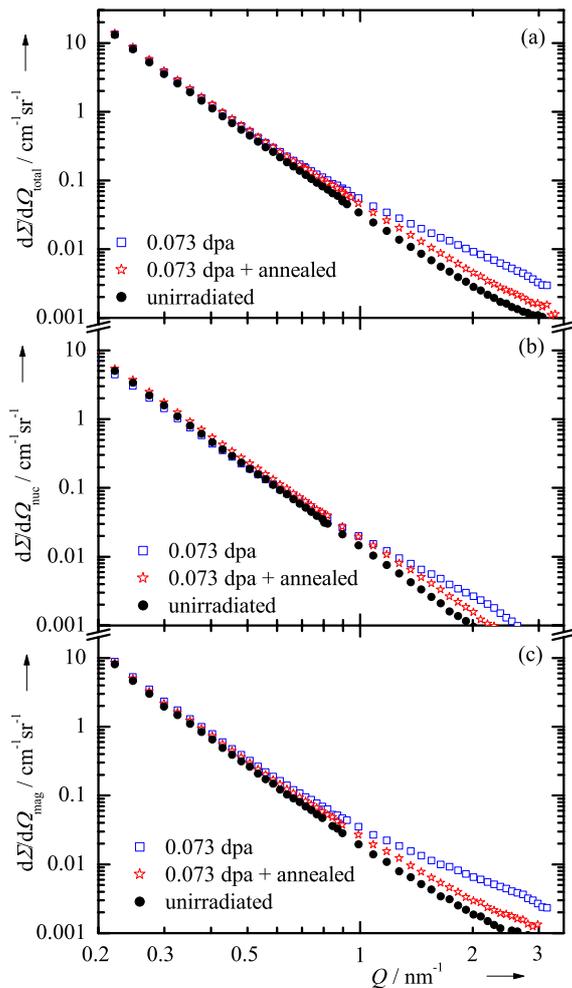
Die Untersuchungsergebnisse zum Auflösungsverhalten der Strahlendefekte in R19 nach stufenweisen Wärmebehandlungen zeigen die Abb. 5.28 und 5.29. In Abb. 5.30 wurden die bei der jeweiligen Annealing-Temperatur aufgelösten Strahlendefekte als Arrhenius-Darstellung



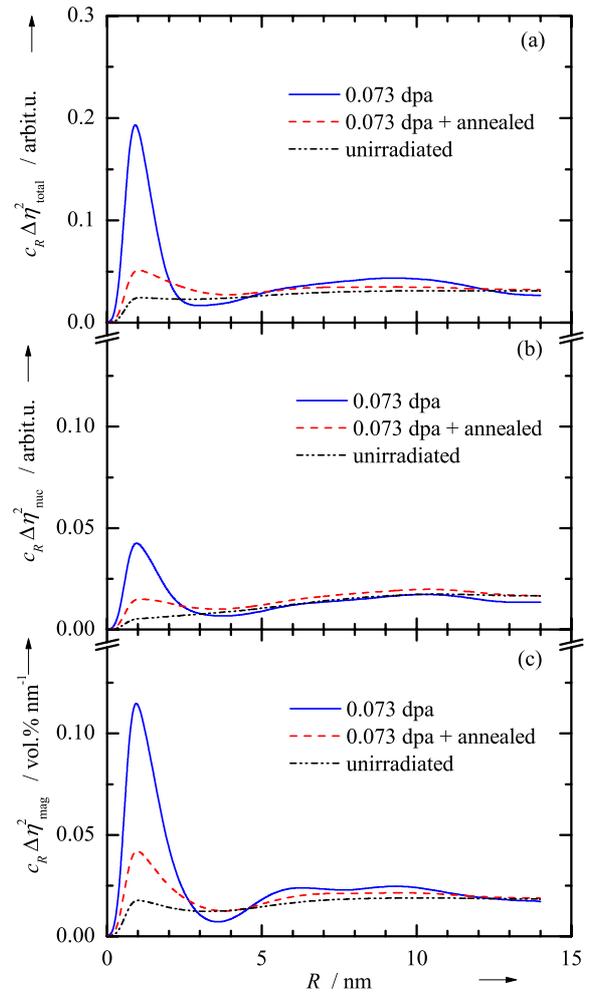
**Abb. 5.20** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff 15Kh2NMFAA (Charge R16): (a) totaler, (b) nuklearer und (c) magnetischer Streuanteil.



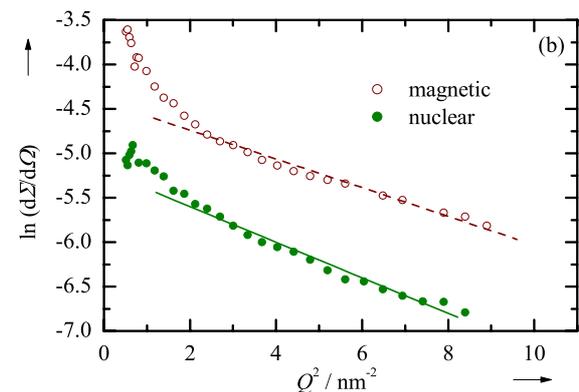
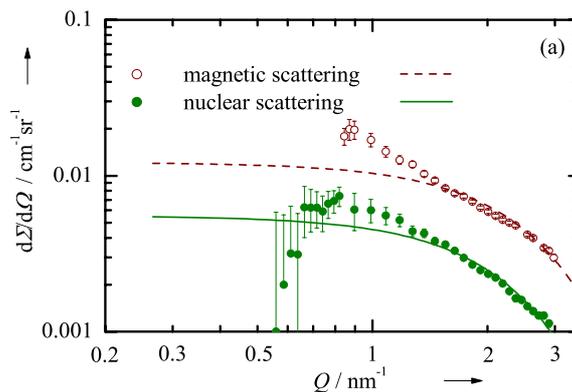
**Abb. 5.21** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.20 (a) und (b) skaliert mit dem Streukontrast  $\Delta\eta^2$  in willkürlichen Einheiten, (c) für nicht-ferromagnetische Teilchen.



**Abb. 5.22** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff 15Kh2NMFAA (Charge R17): **(a)** totaler, **(b)** nuklearer und **(c)** magnetischer Streuteil.

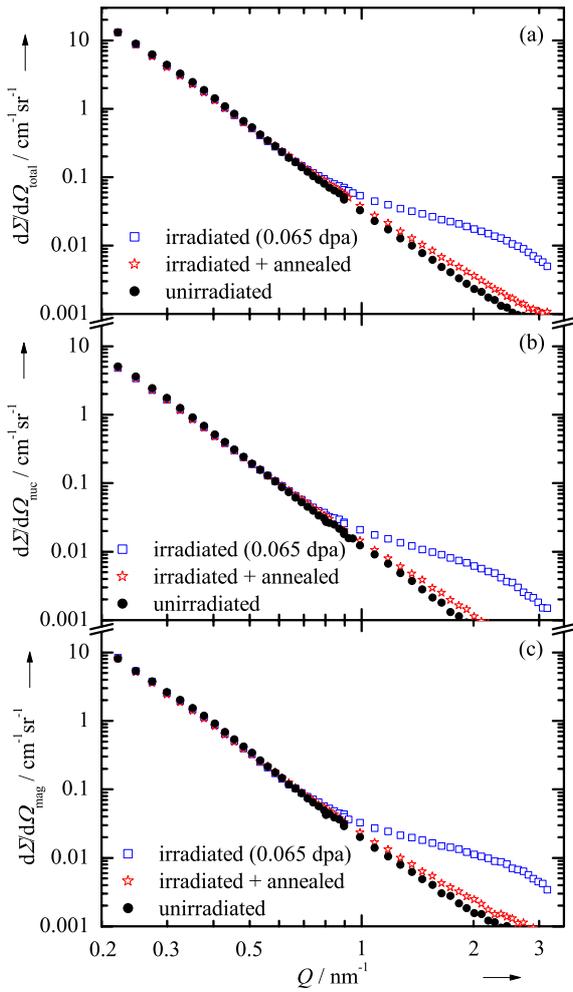


**Abb. 5.23** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.22 **(a)** und **(b)** skaliert mit dem Streukontrast  $\Delta\eta^2$  in willkürlichen Einheiten, **(c)** für nicht-ferromagnetische Teilchen.

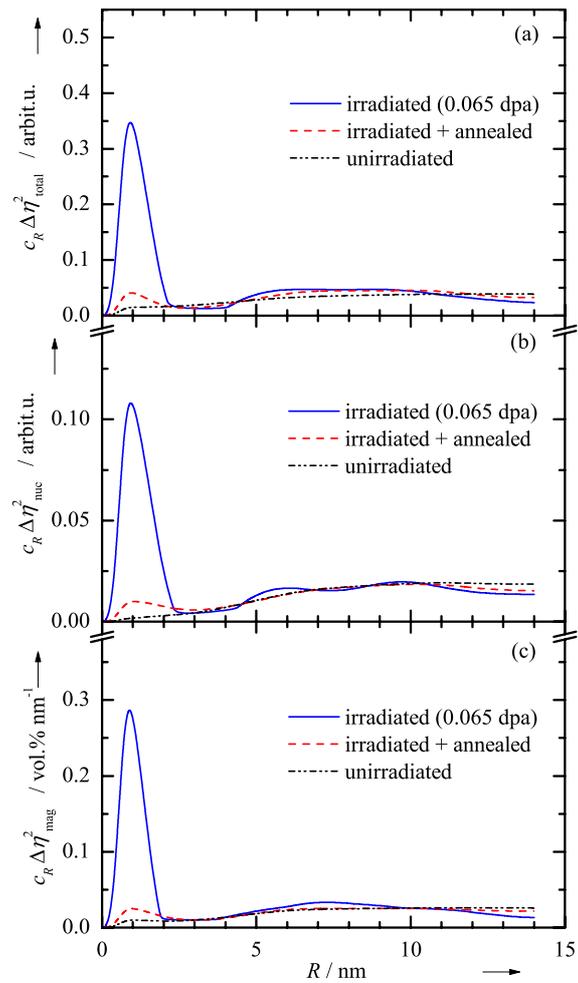


**Abb. 5.24** Werkstoff R17: **(a)** Differenz zwischen den Streuwirkungsquerschnitten des bestrahlten und des unbestrahlten Materialzustandes mit Guinieranpassung; **(b)** Guinierdarstellung.

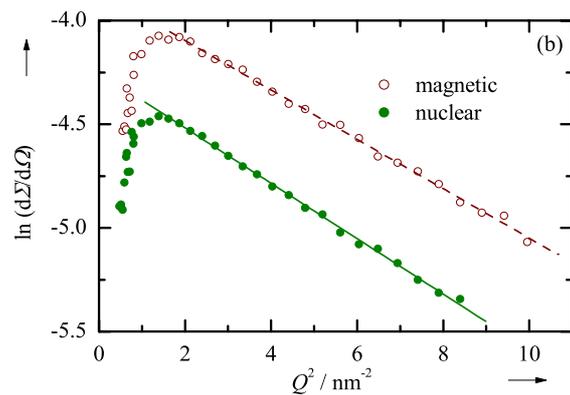
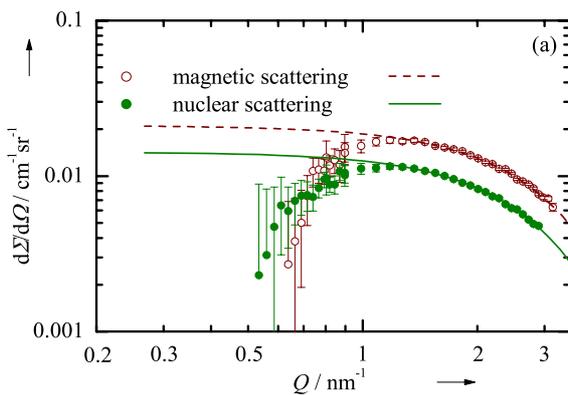
zusammengefasst. Teilchenanzahldichte-Größenverteilungsfunktionen nach Bestrahlung und Wärmebehandlung sind für R19 in Abb. 5.31 dargestellt. Entsprechend diesen Verteilungen beträgt der mittlere Strahlendefektradius für den WWER-1000 Schweißwerkstoff 0.9 nm in



**Abb. 5.25** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff 10KhGMAA (Charge R19): **(a)** totaler, **(b)** nuklearer und **(c)** magnetischer Streuanteil.

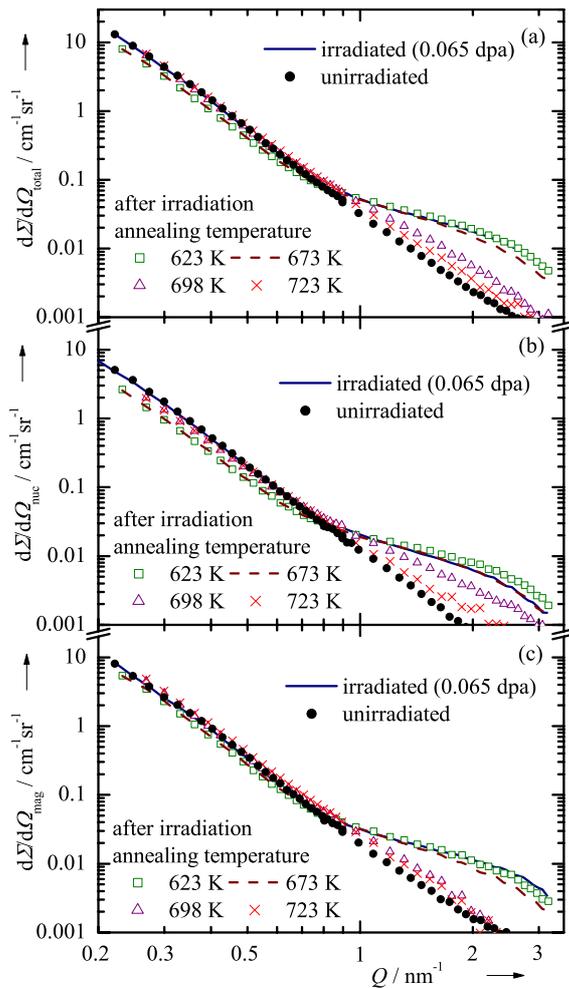


**Abb. 5.26** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus dem Streukurvenverläufen der Abb. 5.25: **(a)** und **(b)** skaliert mit dem Streukontrast, in willkürlichen Einheiten, **(c)** für nicht-ferromagnetische Teilchen.

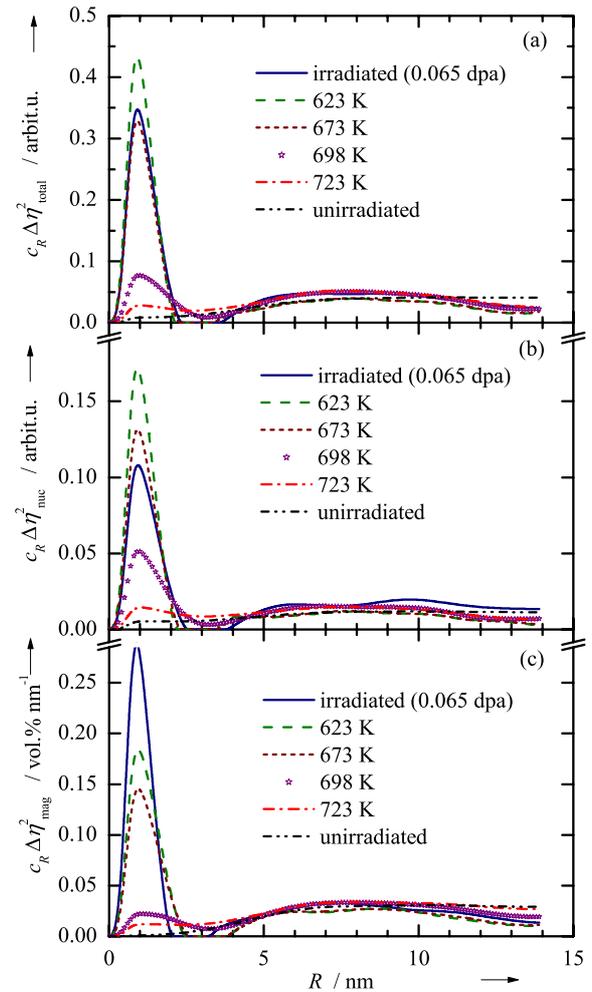


**Abb. 5.27** Werkstoff R19: **(a)** Differenz zwischen den Streuwirkungsquerschnitten des bestrahlten und des unbestrahlten Materialzustandes mit Guinieranpassung; **(b)** Guinierdarstellung.

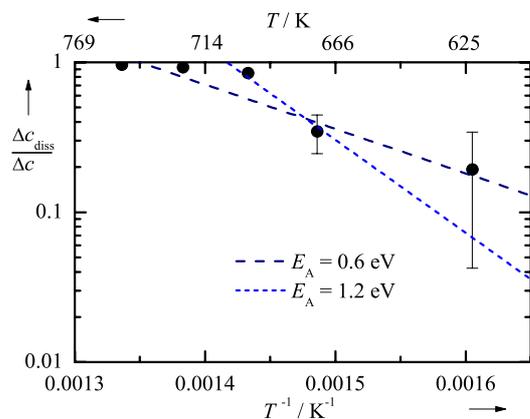
vernünftiger Übereinstimmung zu der Guiniernäherung. Für alle untersuchten WWER-1000 RDB-Stähle sind die, die Strahlendefekte charakterisierenden Parameter, in Tab. 5.1 enthalten.



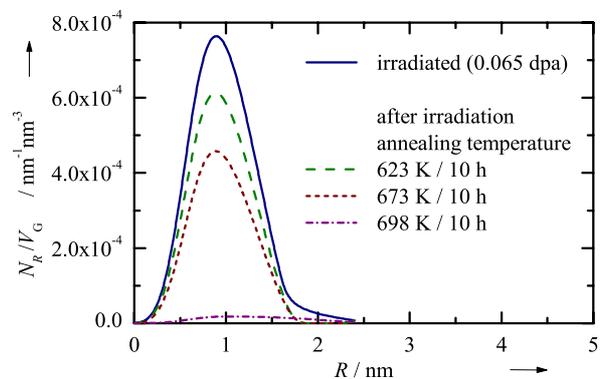
**Abb. 5.28** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff 10KhGNMAA (Charge R19) nach verschiedenen Wärmebehandlungen über jeweils 10 h: **(a)** totaler, **(b)** nuklearer und **(c)** magnetischer Streuteil.



**Abb. 5.29** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.28 **(a)** und **(b)** skaliert mit dem Streukontrast  $\Delta\eta^2$  in willkürlichen Einheiten, **(c)** für nicht-ferromagnetische Teilchen.



**Abb. 5.30** Arrhenius-Darstellung: relativer Volumenanteil an wiederaufgelösten Strahlendefekten bezogen auf den Gesamtanteil an Strahlendefekten aus Abb. 5.29(c) bestimmt über der reziproken Wärmebehandlungstemperatur aufgetragen.

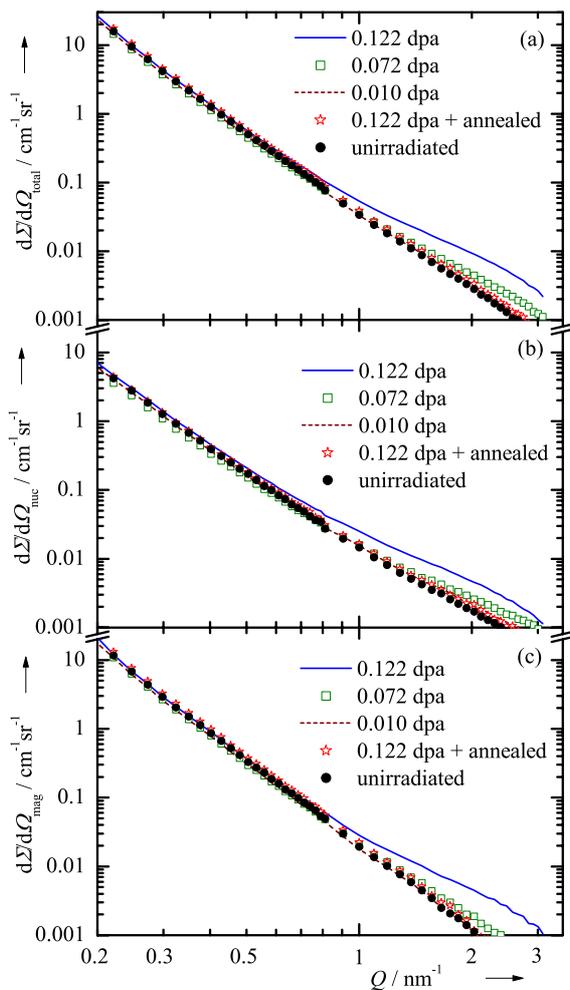


**Abb. 5.31** Teilchenanzahldichte-Größenverteilungsfunktionen berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.28(c); mittlerer Teilchenradius der Strahlendefekte  $\bar{R} = 0.868 \text{ nm} \approx 0.9 \text{ nm}$ .

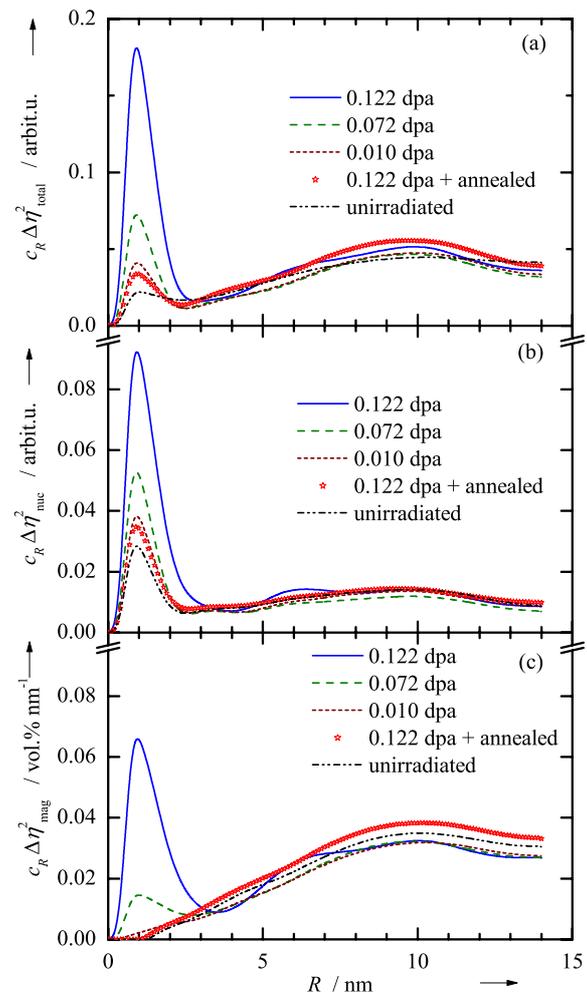
### 5.1.3 ASTM-Stähle

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für die ASTM-Stähle festgestellt. Die ASTM-Stähle A508 Cl.3 (Code JFL) und A533B Cl.1 (Code JRQ) sind in jeweils drei Bestrahlungszuständen (von 0.01 dpa bis 0.139 dpa) mit SANS auf Strahlendefekte untersucht worden. Die Abb. 5.32 bis 5.35 zeigen die Messergebnisse. Der ausgeheilte Materialzustand der Charge JFL ist ebenfalls in den Abb. 5.32 und 5.33 enthalten und zeigt, bezogen auf die magnetische Streuung, vollständige Ausheilung. Der Werkstoff JRQ weist, besonders bei der höchsten Fluenz, sehr hohe Streueffekte auf. Der daraus resultierende hohe Anteil an bestrahlungsinduzierten Clustern eignete sich besonders gut zur Untersuchung der Auflösungskinetik dieser Cluster. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur drei der fünf Wärmebehandlungsstufen in die Abb. 5.36 und 5.37 aufgenommen. Der aufgelöste Volumenanteil an Strahlendefekten ist über der reziproken Ausheiltemperatur als Arrhenius-Diagramm in Abb. 5.38 aufgetragen. Im Rahmen der angegebenen Messgenauigkeit lässt sich eine Gerade an die Messergebnisse anpassen. Aus dem Anstieg ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 1.2 eV.

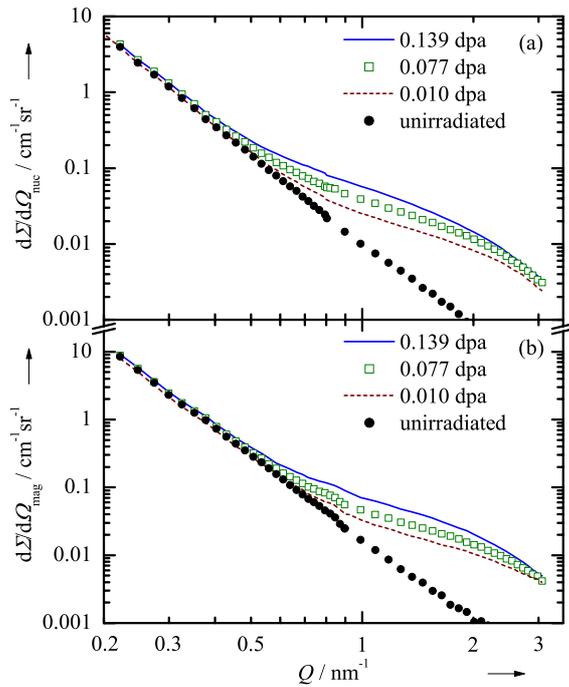
Zusätzlich wurde für die Untersuchungen am Werkstoff JRQ (unbestrahlter Materialzustand und Zustand nach 0.139 dpa Bestrahlung) die Option SANS POL an der SANS-Anlage V4 des BENSC am HMI Berlin unter Nutzung polarisierter Neutronen angewandt. Diese Ergebnisse zeigt die Abb. 5.39.



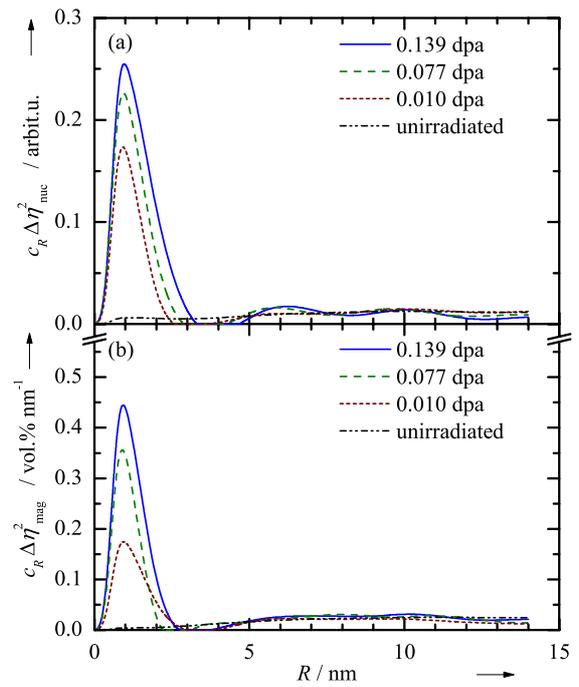
**Abb. 5.32** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff A508 Cl. 3 (Charge JFL) nach unterschiedlichen Neutronenexpositionen: (a) totaler, (b) nuklearer und (c) magnetischer Streuanteil.



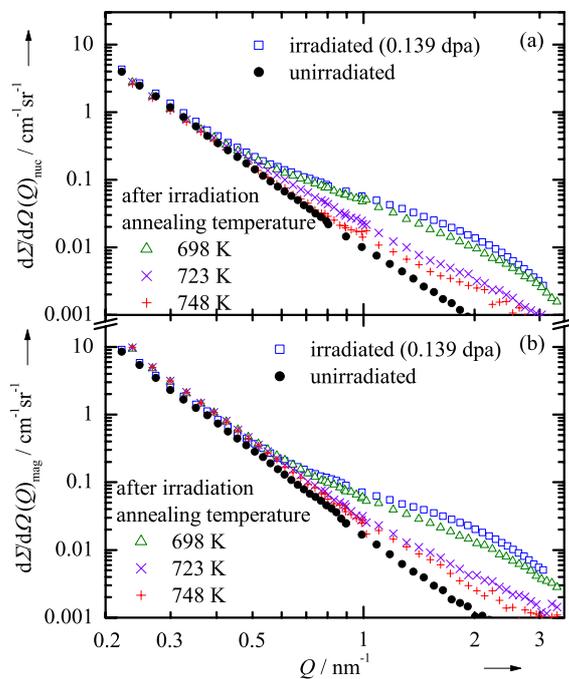
**Abb. 5.33** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.32 (a) und (b) skaliert mit dem Streukontrast  $\Delta\eta^2$  in willkürlichen Einheiten, (c) für nicht-ferromagnetische Teilchen.



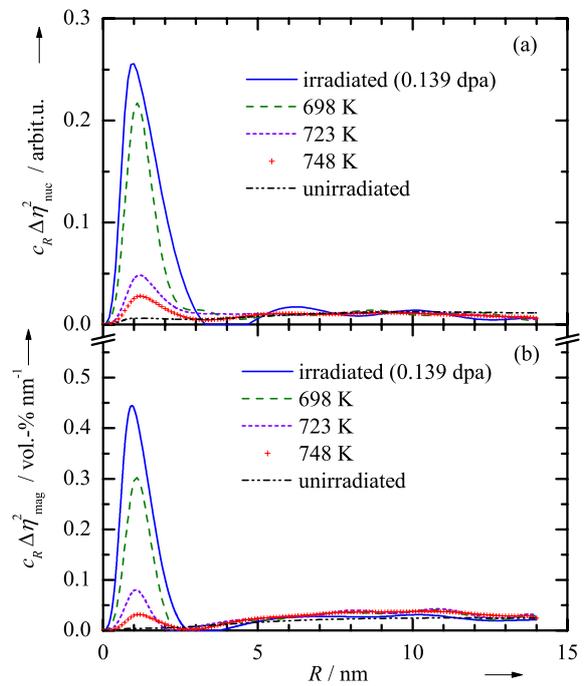
**Abb. 5.34** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff A533 Cl. 1 (Charge JRQ) nach unterschiedlichen Neutronenexpositionen: **(a)** nuklearer und **(b)** magnetischer Streuteil.



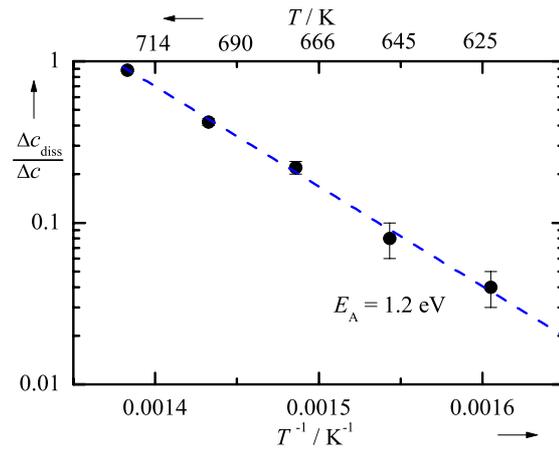
**Abb. 5.35** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.34 skaliert mit dem **(a)** Kernstreucontrast  $\Delta\eta^2_{\text{nuc}}$  und **(b)** magnetischen Streucontrast  $\Delta\eta^2_{\text{mag}}$ .



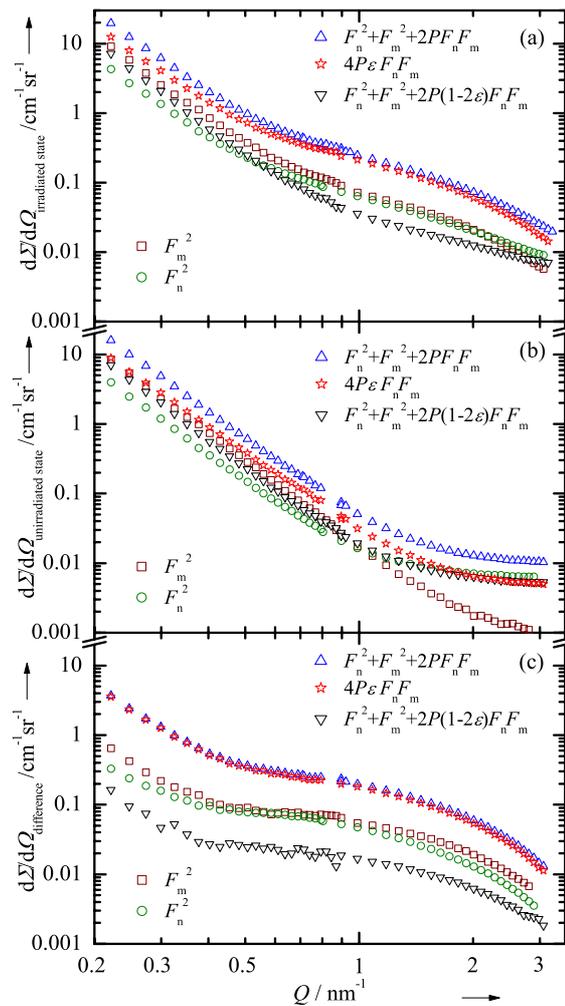
**Abb. 5.36** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff A533 Cl.1 (Charge JRQ) nach verschiedenen Wärmebehandlungen über jeweils 10 h: **(a)** nuklearer und **(b)** magnetischer Streuteil.



**Abb. 5.37** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.36 skaliert mit dem **(a)** Kernstreucontrast  $\Delta\eta^2_{\text{nuc}}$  und **(b)** magnetischen Streucontrast  $\Delta\eta^2_{\text{mag}}$ .



**Abb. 5.38** Arrhenius-Diagramm: relativer Volumenanteil an aufgelösten Strahlendefekten bezogen auf den Gesamtanteil ehemals vorhandener Strahlendefekte, aus dem Integral der Größenverteilung der Abb. 5.37(b) bestimmt, dargestellt über der reziproken Wärmebehandlungstemperatur.

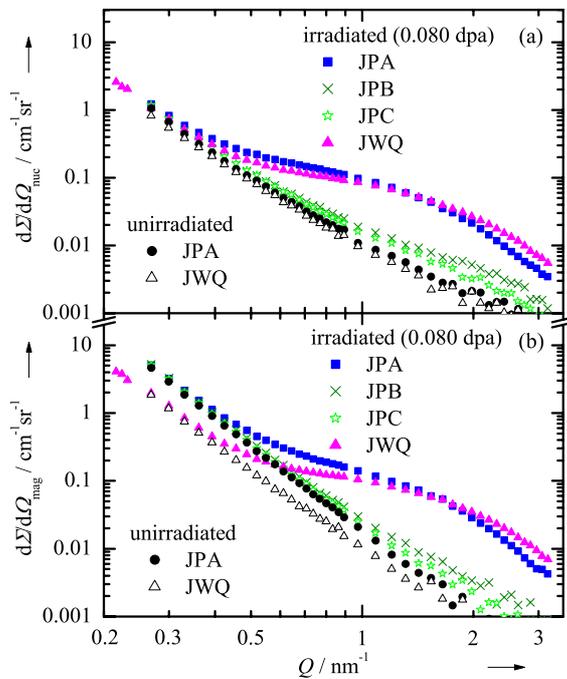


**Abb. 5.39** Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff A533 Cl.1 (Charge JRQ) unter Nutzung von polarisierten Neutronen: **(a)** bestrahlter Zustand (0.139 dpa), **(b)** unbestrahlter Zustand und **(c)** Differenz der Kurven in (a) und (b). (Anmerkungen:  $P = 0.95$  steht für den Polarisationsgrad des Neutronenstrahls und  $\varepsilon = 1$  für die Effektivität des Spinflippers.)

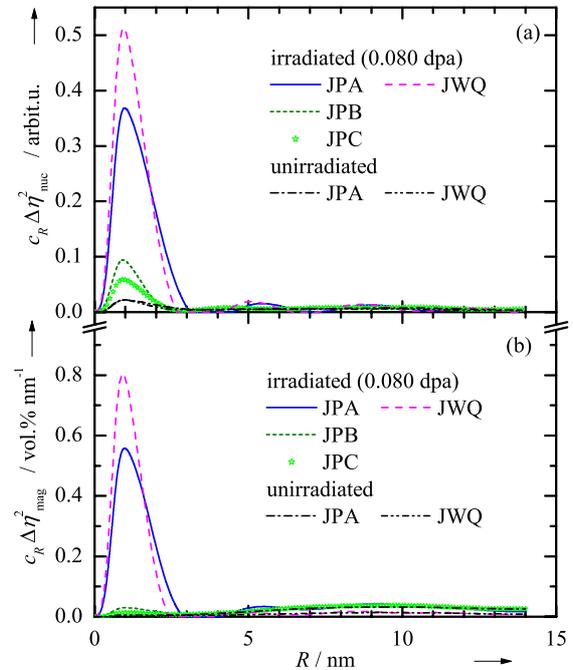
In den Teilbildern sind die gemessenen Streuwirkungsquerschnitte des bestrahlten (0.139 dpa) Zustandes (Abb. 5.39(a)) und des unbestrahlten Zustandes (Abb. 5.39(b)) einschließlich ihres inkohärenten Streuteils dargestellt. Die Differenzstreukurven (bestrahlter Zustand minus unbestrahlter Zustand) zeigt Abb. 5.39(c). Die zusätzlichen Streubeiträge, die sich aus dem Mischterm von nuklearer und magnetischer Streuamplitude  $F_n$  und  $F_m$  ergeben, zeigen für die bestrahlungsinduzierten Cluster (Abb. 5.39(c)) Kurvenverläufe, die zu denen der Amplitudenquadrate parallel verschoben sind, d.h.  $F_n$  ist im gesamten  $Q$ -Messbereich proportional zu  $F_m$ .

Die Legierungschargen JPA, -B, -C vom Stahltyp A533B Cl.1 und die Schweißcharge JWQ sind gezielt mit Cu und P verunreinigte Materialien. Alle vier Modelllegierungen standen im Bestrahlungszustand nach einer Neutronenbelastung von 0.08 dpa als Scheiben von Kerbschlagproben zur Verfügung. Die SANS-Ergebnisse dieser Proben sind in den Abb. 5.40 und 5.41 zusammengefasst. Für die Materialien der Chargen JPA und JWQ wurden auch die Gyrationradien der Strahlendefekte aus den Differenzstreukurven (Abbn. 5.42/5.43) ermittelt. Der direkte Vergleich von JPA und JWQ (Abb. 5.40(b)) zeigt zum einen, dass bei der Schweiße der Streubeitrag im unbestrahlten Zustand deutlich geringer ausfällt (weniger Karbide) und zum anderen, dass die Streuintensität des bestrahlten Zustandes bei größeren Streuvektoren gegenüber dem Grundwerkstoff erhöht ist, was sich letztendlich in einer Größenverteilung mit etwas kleineren Teilchenradien bemerkbar macht (mittlerer Radius für Strahlendefekte in JPA: 1.0 nm, in JWQ: 0.9 nm).

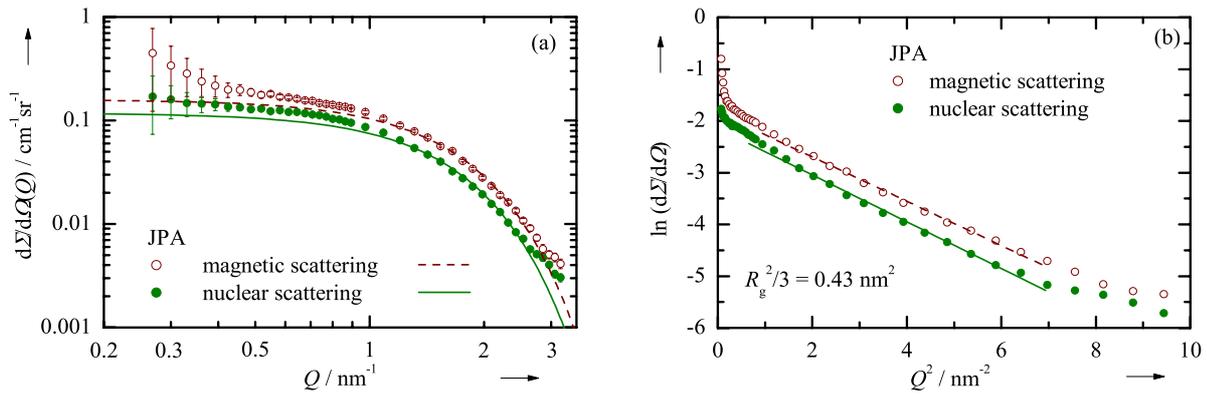
Die Modell-Legierungen (Chargen JPA, -B, -C) standen zusätzlich in einem niedrigeren (0.01 dpa) und einem höherem Bestrahlungszustand (0.143 dpa) in Form von Kleinzugproben zur Verfügung. Die daraus gefertigten Proben für die SANS-Untersuchungen besaßen dann nur noch einen nutzbaren Durchmesser von 5 mm. Weil der Messeffekt nach einer Neutronenbelastung von 0.08 dpa der bestrahlten Modell-Legierung JPB und JPC gering war, wurde auf eine Messung des niedrigeren Bestrahlungszustandes (0.01 dpa) verzichtet. Die anderen Ergebnisse zu dieser Materialgruppe sind ebenfalls in der Tab. 5.1 aufgelistet.



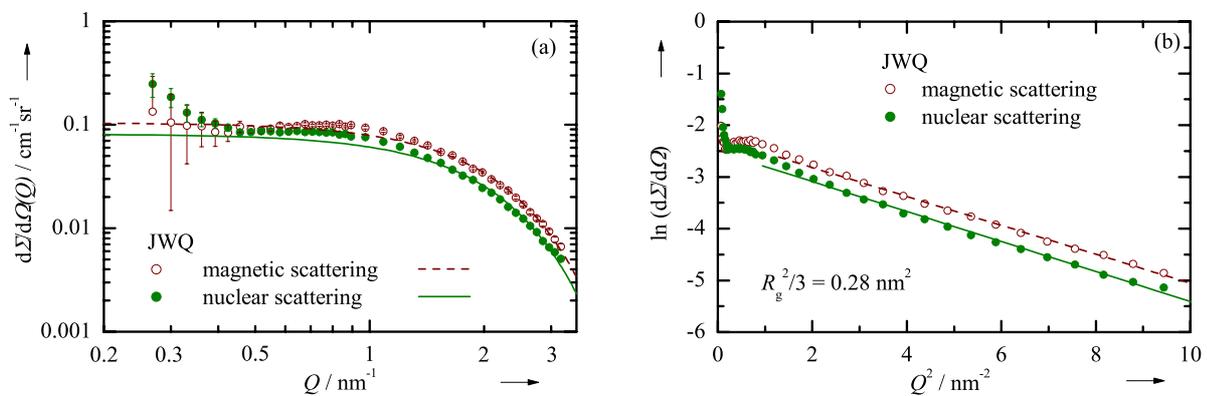
**Abb. 5.40** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für die Werkstoffe A533 Cl.1 (Charge JPA, -B, -C) und die Schweiße (Code JWQ): (a) nuklearer und (b) magnetischer Streuteil.



**Abb. 5.41** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.40 skaliert mit dem (a) Kernstreucontrast  $\Delta\eta_{\text{nuc}}^2$  und (b) magnetischen Streucontrast  $\Delta\eta_{\text{mag}}^2$ .



**Abb. 5.42** A533B Cl.1 (Charge JPA): **(a)** Differenz zwischen den Streuwirkungsquerschnitten des bestrahlten (0.08 dpa) und unbestrahlten Materialzustandes mit Guinieranpassung; **(b)** Guinierdarstellung.



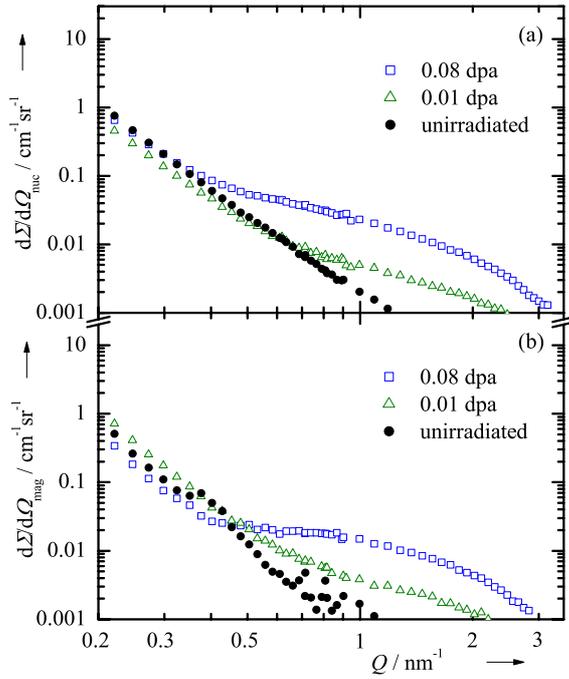
**Abb. 5.43** Schweiß (Charge JWQ): **(a)** Differenz zwischen den Streuwirkungsquerschnitten des bestrahlten (0.08 dpa) und unbestrahlten Materialzustandes mit Guinieranpassung; **(b)** Guinierdarstellung.

### 5.1.4 Eisenbasis-Modelllegierungen

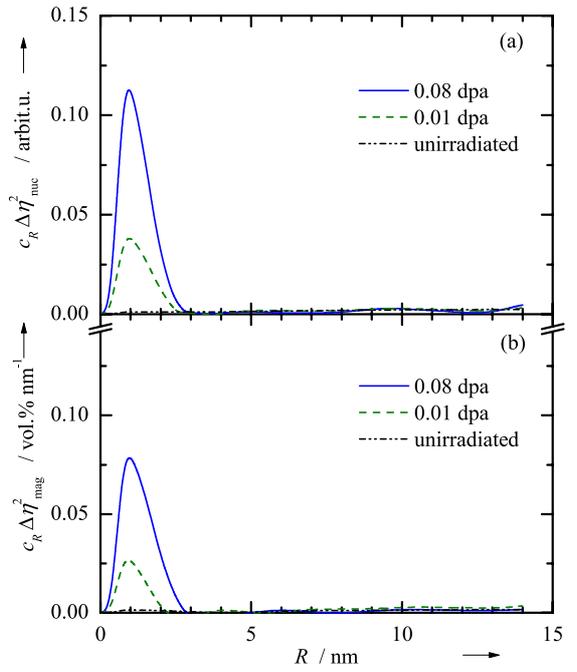
Die Eisenbasis-Modelllegierungen dienen der Untersuchung des Einflusses ausgewählter Elemente auf die Strahlendefektbildung in einer Eisen-Matrix. Die chemische Zusammensetzung der acht Modelllegierungen geht aus Tab. 4.1 hervor.

Während diese Legierungen grundsätzlich in zwei verschiedenen Bestrahlungszuständen vorliegen, waren für die Messungen nur die Modelllegierungen A und B in beiden Bestrahlungszuständen zugänglich, alle anderen in einem (Tab. 5.1). Die kohärenten Streuwirkungsquerschnitte und die daraus berechneten Größenverteilungen der Streuzentren sind für die Modelllegierung A in den Abbn. 5.44 und 5.45 dargestellt. Die Streuintensität des unbestrahlten Referenzzustandes ist im gesamten  $Q$ -Bereich um etwa eine Größenordnung geringer als bei den Stählen. Grund hierfür ist das Fehlen von Kohlenstoff und damit von Karbiden, die einen wesentlichen Anteil der Untergrundstreuintensität liefern. Trotz der deutlich anderen Materialzusammensetzung entspricht der Verlauf der Streukurve und der daraus ermittelten Größenverteilung dem an den anderen Materialien beobachteten. So werden auch in der Modelllegierung A bestrahlungsinduzierte Cluster mit einem mittleren Radius von 1.0 nm nachgewiesen, deren Anteil mit der Bestrahlung zunimmt.

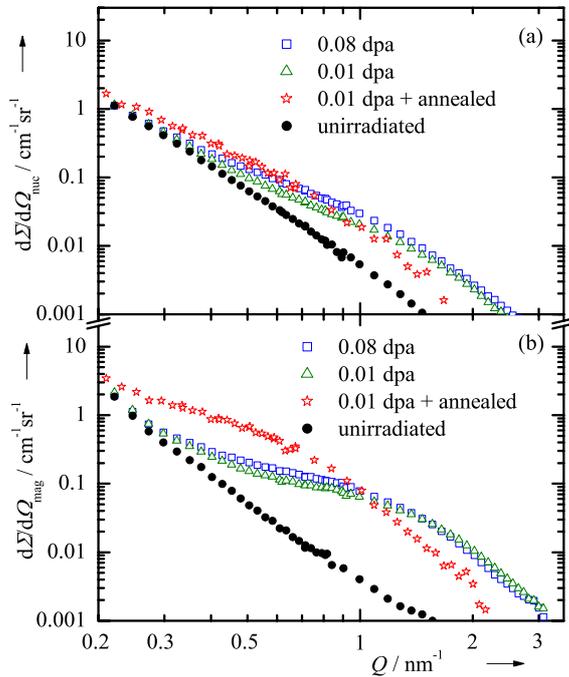
Die Abbn. 5.46 und 5.47 zeigen die Ergebnisse für die Modelllegierung B einschließlich des nach Bestrahlung ausgeheilten Zustandes. Die Modelllegierung B weist einen wesentlich höheren Anteil an bestrahlungsinduzierten Defekten auf als die Modelllegierung A. Zwischen



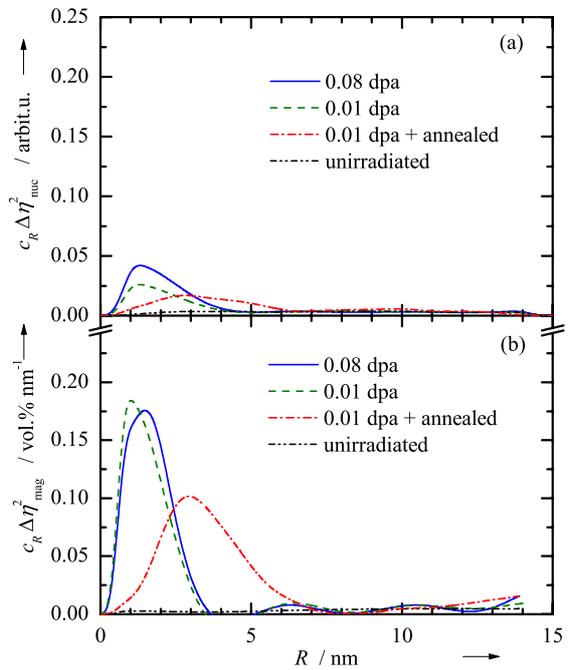
**Abb. 5.44** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für die Modelllegierung A: **(a)** nuklearer und **(b)** magnetischer Streuteil.



**Abb. 5.45** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.44 skaliert mit dem **(a)** Kernstreucontrast  $\Delta\eta_{\text{nuc}}^2$  und **(b)** magnetischen Streucontrast  $\Delta\eta_{\text{mag}}^2$ .



**Abb. 5.46** Kohärente Streuwirkungsquerschnitte für die Modelllegierung B: **(a)** nuklearer und **(b)** magnetischer Streuteil.



**Abb. 5.47** Volumenverteilungsfunktionen von Streuzentren berechnet aus den Streukurvenverläufen der Abb. 5.46 skaliert mit dem **(a)** Kernstreucontrast  $\Delta\eta_{\text{nuc}}^2$  und **(b)** magnetischen Streucontrast  $\Delta\eta_{\text{mag}}^2$ .

den beiden Bestrahlungszuständen 0.01 und 0.08 dpa sind die Unterschiede im Anteil dieser Strahlendefekte marginal. Es scheint einen Sättigungseffekt zu geben. Der mittlere Teilchenradius beträgt  $1.2 \pm 0.05$  nm mit der Tendenz eines sehr geringen Teilchenwachstums mit zunehmender Strahlenbelastung. Das  $A$ -Verhältnis dieser Streuzentren ist deutlich erhöht (siehe Tab. 5.1). Nach der Wärmebehandlung bei 475 °C werden wesentlich größere Streuzentren mit Radien bis zu 6 nm beobachtet. Ihr mittlerer Radius beträgt 2.5 nm. Den größten Volumenbeitrag stellen Teilchen mit einem Radius von 3 nm (siehe Maximum in der Volumenverteilungsfunktion der Abb. 5.47(b)).

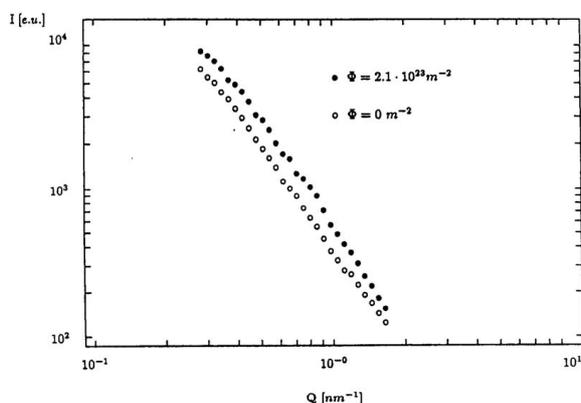
## 5.2 Ergebnisse ergänzender Untersuchungen

### 5.2.1 Anormale Röntgen-Kleinwinkelstreuung (ASAXS)

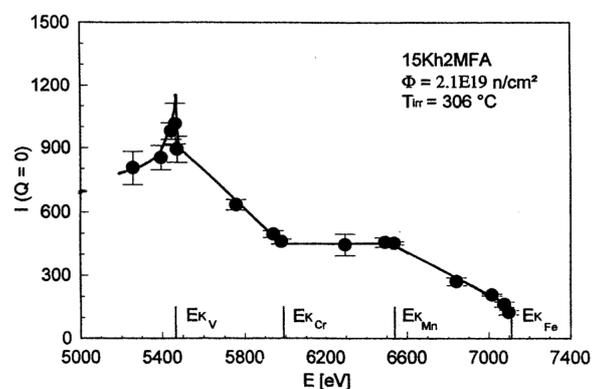
Erste Untersuchungen von [GROBE *et al.* 1995] an einem RDB-Stahl vom Typ 15Kh2MFA zeigten nach einer Neutronenbelastung von etwa 0.02 dpa eine deutlich erhöhte Röntgen-Kleinwinkelstreuintensität gegenüber dem unbestrahlten Ausgangszustand. In Abb. 5.48 sind die Streukurven, gemessen mit einer Röntgenenergie von 5.471 keV, dargestellt. Die Intensität nimmt für beide Zustände proportional zu  $Q^{-2}$  ab und hat damit eine völlig andere Abhängigkeit vom Streuvektor als die Intensitätsverläufe in den Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimenten, bei denen die Intensität des unbestrahlten Materialzustandes mit  $Q^{-4}$  abfällt und für den bestrahlten Zustand erst bei Streuvektoren  $Q > 0.5$  nm<sup>-1</sup> eine erhöhte Streuung beobachtet wird.

Die Energieabhängigkeit der Differenz der SAXS-Intensität zwischen bestrahltem und unbestrahltem Zustand extrapoliert auf  $Q \rightarrow 0$  ist in Abb. 5.49 zusammengefasst. Es tritt ein deutlicher Intensitätsspeak an der Vanadium-K<sub>α</sub>-Absorptionskante auf. Bei den K<sub>α</sub>-Absorptionskanten von Chrom und Mangan bis hin zum Eisen ist kein anormaler Streueffekt nachweisbar.

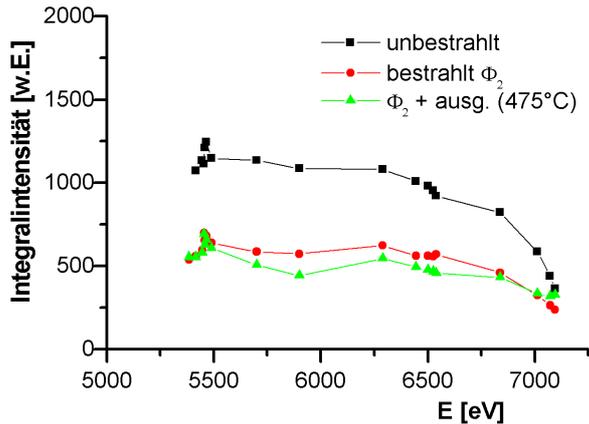
Weitere Untersuchungen von [GROBE *et al.* 2000b] an den z.T. sehr hoch bestrahlten Surveillance-Proben, wie dem Schweißgut Sv10KhMFT (Charge Ar-W) mit einer Neutronenbelastung von etwa 0.63 dpa, konnten diesen Effekt nicht bestätigen. Vielmehr wurde durch Bestrahlung keine Erhöhung, sondern eine Abnahme der SAXS-Intensität festgestellt. In Abb. 5.50 ist die SAXS-Intensität für das Material Sv10KhMFT (Charge Ar-W) im Streuvektorbereich  $0.5$  nm<sup>-1</sup>  $\leq Q \leq 1$  nm<sup>-1</sup> integriert und in Abhängigkeit von der Röntgenenergie aufgetragen. Eine Erhöhung der Streuintensität in der Nähe der Vanadium-K<sub>α</sub>-Absorptionskante tritt beim unbestrahlten wie auch beim bestrahlten Materialzustand in gleicher Weise auf. Außerdem zeigte das Streubild für den unbestrahlten Zustand starke Anisotropie, die im bestrahlten Zustand weitestgehend verschwunden ist (siehe Abb. 5.51).



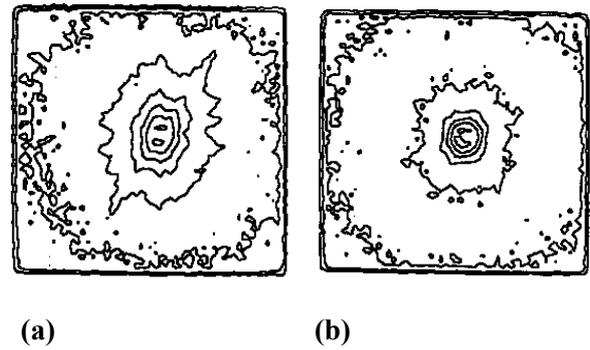
**Abb. 5.48** Röntgen-Kleinwinkelstreuintensität bei  $E = 5.471$  keV für den Werkstoff 15Kh2MFA im bestrahlten (0.021 dpa; ●) und unbestrahlten (○) Zustand [GROBE *et al.* 1995].



**Abb. 5.49** Energieabhängigkeit der Differenz der Röntgen-Kleinwinkelstreuintensität für  $Q \rightarrow 0$  zwischen bestrahltem (0.021 dpa) und unbestrahltem Zustand [GROBE *et al.* 1995].



**Abb. 5.50** Energieabhängigkeit der integralen SAXS-Intensität zwischen  $Q = 0.5$  und  $1 \text{ nm}^{-1}$  für den Werkstoff Sv10KhMFT im Ausgangszustand, nach Bestrahlung mit 0.63 dpa und Ausheilwärmbehandlung [GROßE *et al.* 2000b].

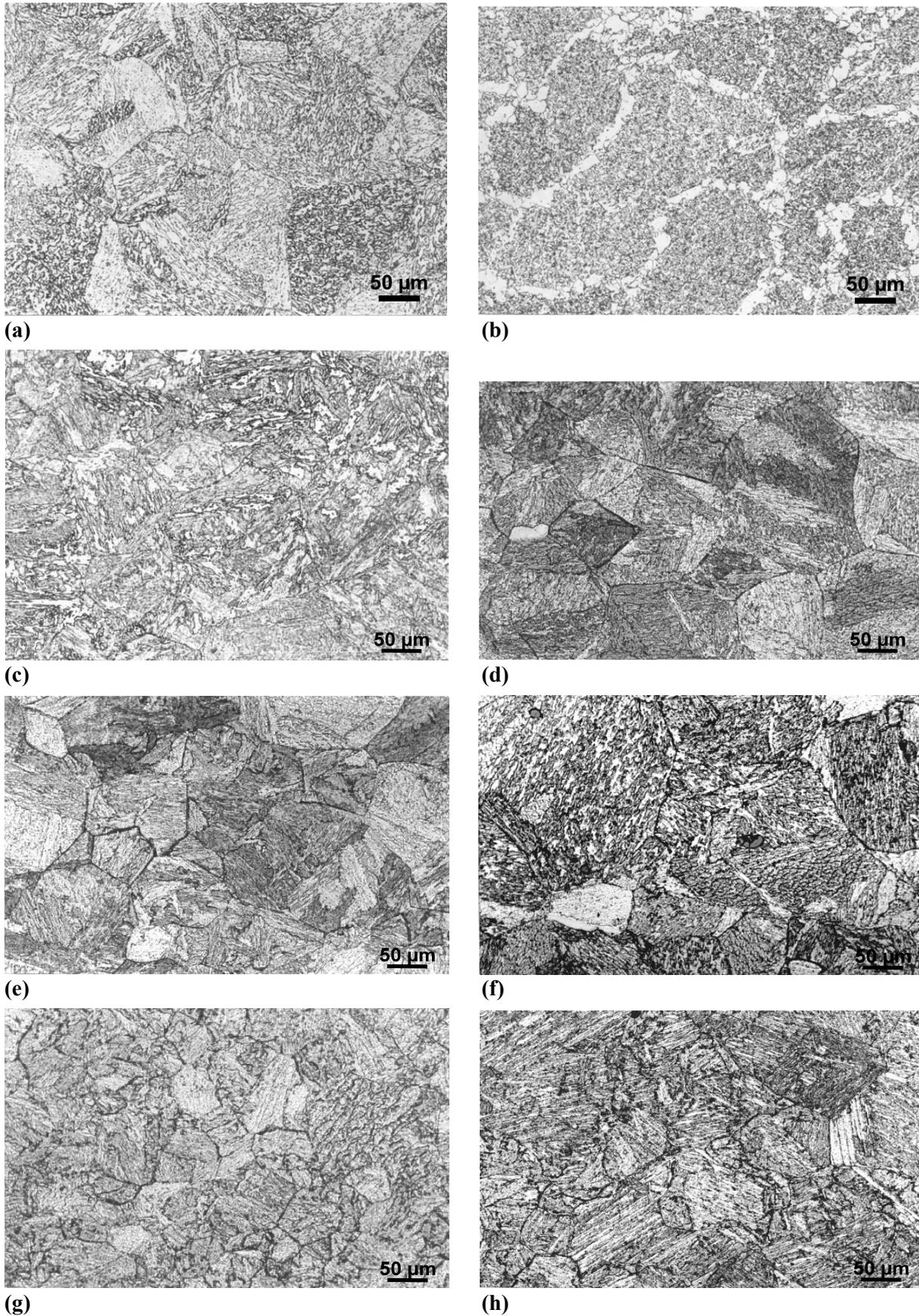


**Abb. 5.51** SAXS-Streubilder für den Werkstoff Sv10KhMFT im (a) unbestrahlten und (b) bestrahlten Zustand (0.63 dpa).

### 5.2.2 Metallographie und Transmissionselektronenmikroskopie

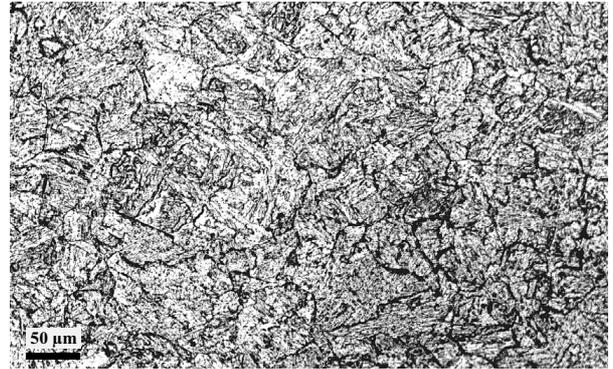
Alle untersuchten WWER-RDB-Stahlchargen weisen ein typisches bainitisches Anlassgefüge aus einer Mischung von angelassenem körnigen und Lattenbainit auf. Der körnige Bainit ist dominant. Zusätzlich treten Anteile von voreutektoidem Ferrit auf, deren Höhe sich bei den verschiedenen Chargen deutlich unterscheidet. Klare Unterschiede treten auch in der Austenitkorngröße auf. Für die Schweißwerkstoffe sind zusätzlich ein hoher Ferritanteil entlang der ehemaligen Austenitkörner und eine stängelige Kornstruktur charakteristisch. Typische lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen sind in den Abbn. 5.52 und 5.53 wiedergegeben. Es gibt eine starke Ort-zu-Ort-Variation der Bainitmorphologie. Ehemalige Austenitkorngrenzen und die Grenzen in der Bainitsubstruktur sind dekoriert mit größeren Karbidausscheidungen (Durchmesser  $d \approx 0.2 \mu\text{m}$ ), die vorwiegend als Cr-reiche Mischkarbide vom Typ  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  identifiziert werden können. Außerdem tritt eine große Anzahl von feinen, plättchenartig geformten Ausscheidungen ( $d \approx 10 \text{ nm}$ ) innerhalb der Körner bzw. Bainitlatten auf, die häufig entlang der Versetzungen liegen. Diese Strukturen sind überwiegend Vanadiumkarbide. Charakteristische Erscheinungsformen sind in Abb. 5.54(a) zu erkennen. Die Versetzungsstrukturen in Abb. 5.54(b) bestehen teils aus dichten Versetzungsknäueln, teils aus Netzwerken mit der Tendenz zur Zellbildung. Die mittleren Versetzungsdichten betragen etwa  $(1 - 3) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Bestrahlung verändert weder die Charakteristik des bainitisch-ferritischen Grundgefüges noch die Karbidverteilung.

Der Nachweis spezieller bestrahlungsbedingter Gefügeerscheinungen erweist sich insbesondere wegen der sehr kleinen Defektgröße und des Ferromagnetismus der Proben als außerordentlich schwierig. Die besten Nachweisbedingungen für die Strahlendefekte ergaben sich im Ferrit, der aber nicht den dominanten Gefügeanteil ausmacht. Ein Beispiel typischer Strukturen mit Strahlendefekten im Ferrit ist in Abb. 5.55(a, b) gezeigt. Es tritt eine gemischte Population von feinen fleckartigen Beugungserscheinungen auf, die teils von den bereits im unbestrahlten Zustand vorhandenen feinen Vanadiumkarbiden herrühren (stark schwarz getönte Bereiche), teils als Bestrahlungsdefekte zu identifizieren sind (schwach dunkel getönte Bereiche). Die Verteilung der Defekte ist stark heterogen. Während in Teilbild (a) eine sehr hohe Dichte beobachtet wird, ist ein anderes Ferritkorn der gleichen TEM-Folie nahezu defektfrei (Teilbild (b)).

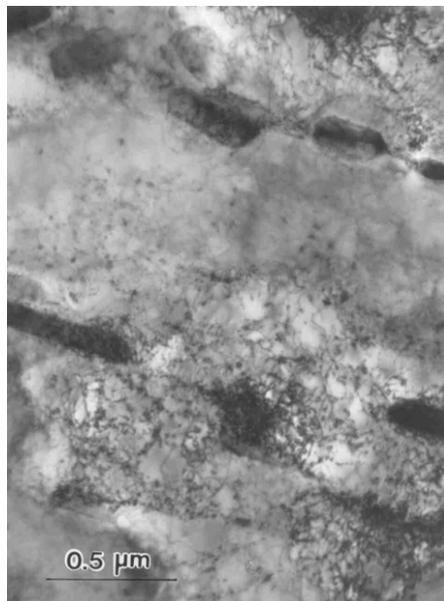


**Abb. 5.52** Lichtmikroskopische Gefügaufnahmen unbestrahlter Werkstoffe: **(a)** Stahl 15Kh2MFA, Surveillance-Probe RO-B; **(b)** Schweißwerkstoff Sv10KhMFT, Surveillance-Probe RO-W **(c)** Stahl 15Kh2MFA, Charge R1; **(d)** Charge R2; **(e)** Charge R3 und **(f)** Charge D25; **(g)** Stahl 15Kh2NMFAA, Charge R16 und **(h)** Charge R17.

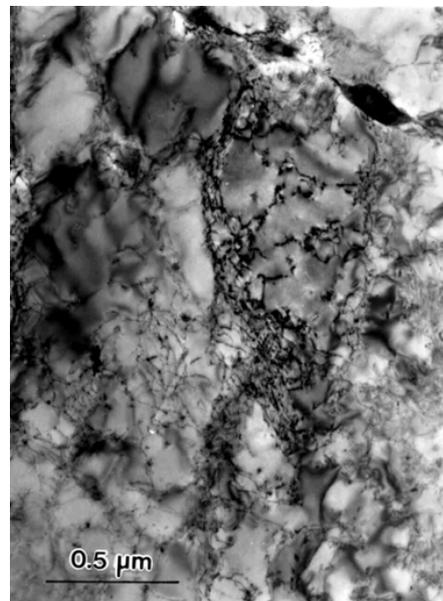
Eingehender untersucht wurden die Surveillance-Proben. Es ist auch hier festzustellen, dass der Nachweis von Strahlendefekten nur an wenigen Stellen einer TEM-Probe möglich war. Im unbestrahlten Zustand ( Abb. 5.56(a)) werden im allgemeinen klare, relativ wenig strukturierte TEM-Aufnahmen erhalten, die einzelne starke Kontraste besitzen, welche je nach Größe den verschiedenen Karbidarten zugeordnet werden können. Untersuchungen bestrahlter Proben zeigten, dass der Nachweis von Strahlendefekten nur an einzelnen Stellen einer TEM-Probe möglich war. TEM-Bilder im bestrahlten Zustand (siehe Abb. 5.56(b) und (c)) haben immer eine starke "Untergrundrauhigkeit" und enthalten neben den starken



**Abb. 5.53** Lichtmikroskopische Gefügaufnahme des Schweißwerkstoff 10KhGMAA, Charge R19.

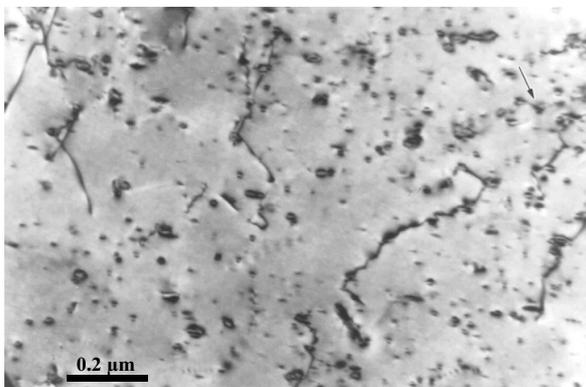


(a)

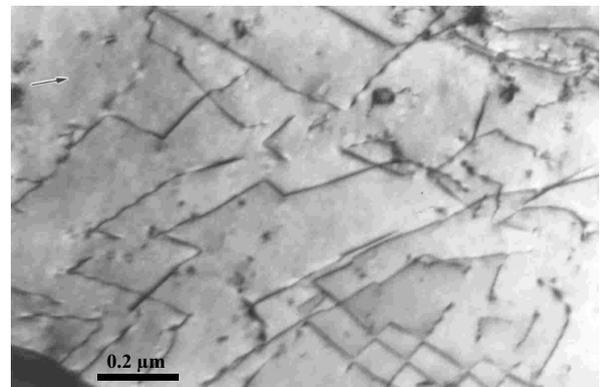


(b)

**Abb. 5.54** TEM-Aufnahmen des Grundwerkstoffe 15Kh2MFA, Charge KAB im unbestrahlten Zustand (a) mit größeren Karbiden an den Bainitlattengrenzen und feineren Karbiden im Korninneren, (b) Versetzungsstrukturen.

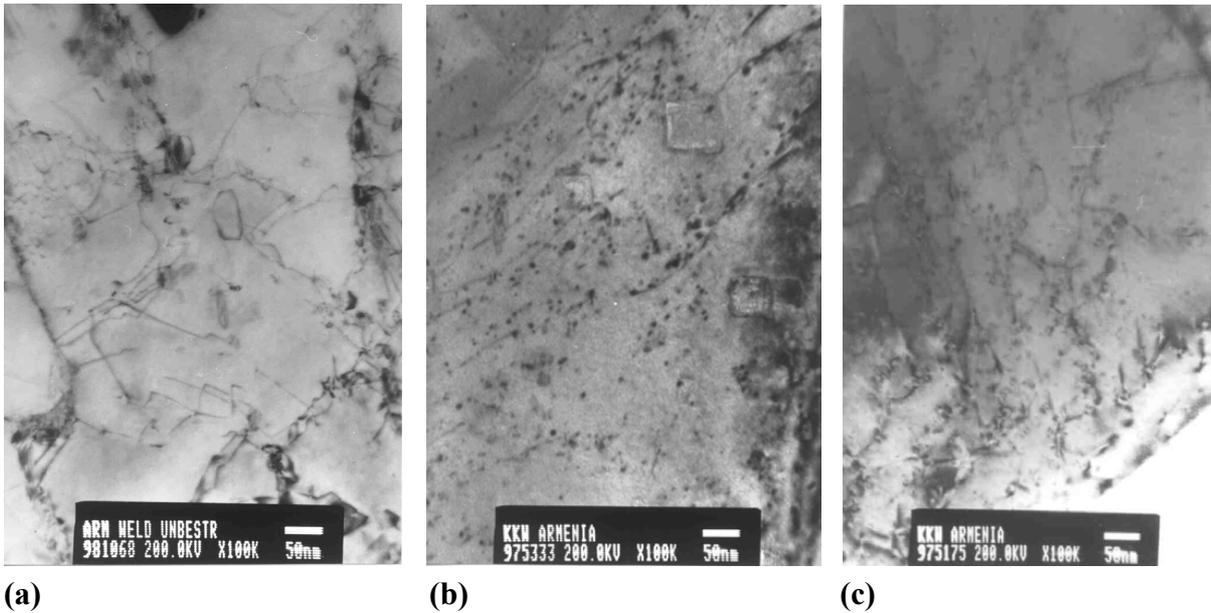


(a)



(b)

**Abb. 5.55** TEM-Aufnahmen des Grundwerkstoffe 15Kh2MFA, Charge KAB nach Bestrahlung mit  $\Phi = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  ( $E > 0.5 \text{ MeV}$ ): (a) Ferritkorn mit hoher Defektdichte und (b) niedriger Defektdichte.



**Abb. 5.56** TEM-Aufnahmen des Schweißwerkstoffs Sv10KhMFT, Charge AR-W: **(a)** unbestrahlt sowie **(b)** und **(c)** unterschiedliche Probenausschnitte bestrahlt mit  $\Phi = 630 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ .

Kontrasten schwache Kontraste mit Ausdehnungen von wenigen Nanometern. Diese sind immer heterogen verteilt und häufig an Versetzungen konzentriert. Die Anzahl der kontrastschwachen Strahlendefekte ist besonders hoch beim Sv10KhMFT, Charge AR-W. Dieses Material war auch mit Abstand der höchsten Neutronenbelastung ausgesetzt.

Im FEG-STEM wurde mit Röntgenspektroskopie (EDX) die chemische Zusammensetzung der bestrahlungsbedingten Cluster bestimmt. Da die präparierbare Foliendicke für eine Probe wesentlich dicker als die Tiefenausdehnung der Cluster ist, wird selbst mit hochfokussiertem Elektronenstrahl ( $\varnothing 1 \text{ nm}$ ) ein großer Bereich der Matrix mit angeregt. Im Ergebnis wird eine über die Matrix und den Strahlendefekt gemittelte chemische Zusammensetzung bestimmt. Ein Vergleich der Analysen aus einem defektfreien Bereich und Fokussierung auf einen Defekt gestattet dann Elemente oder Elementanteile zu identifizieren, die charakteristisch für den Defekt sind.

Für größere, kontrastreiche Teilchen, wie sie auch im unbestrahlten Zustand gefunden werden, ist ein hoher V-Gehalt, z.T. auch ein hoher Mo-Gehalt typisch. Die kleinen schwach konturierten Strahlendefekte variieren in ihrer Zusammensetzung beträchtlich. In Tab. 5.3 sind die Minimal- und Maximalwerte aus etwa 20 Messpunkten innerhalb der Matrix und ebenso vielen Strahlendefekten ( $\varnothing < 5 \text{ nm}$ ) für das Material Sv10KhMFT (Charge AR-W) zusammengestellt. Innerhalb der Streubreite der Analyseergebnisse lassen sich typische Unterschiede in der chemischen Zusammensetzungen von Matrix und Strahlendefekten nicht feststellen.

**Tab. 5.3** Chemische Zusammensetzung der Matrix und Strahlendefekte nach EDX-Spektroskopie (Strahldurchmesser: 1 nm) für den Werkstoff Sv10KhMFT, Charge AR-W, Minimal- und Maximalwert aus 20 Messpunkten (Zahlenangaben in Masse-%, Rest Fe).

	Cr	Mn	Si	V	Mo	Cu
Matrix	1.47	1.16	0.34	0.00	0.00	0.00
	1.75	2.09	0.82	0.46	1.42	0.42
Strahlen- defekte	1.30	1.25	0.00	0.00	0.39	0.00
	1.84	2.07	0.88	0.80	0.93	0.58
			1x 1.41	1x 1.01		1x 2.60

## 6 Diskussion

### 6.1 Bewertung der Untersuchungsmethoden

SANS-Messungen und in günstigen Fällen TEM-Aufnahmen weisen eindeutig bestrahlungsbedingte Gefügeänderungen nach. Die SANS-Methode liefert zwar keine direkten Abbilder der Mikrostruktur, doch ermöglicht sie durch Untersuchung makroskopischer Volumen (etwa  $50 \text{ mm}^3$ ) charakteristische Gefügeparameter zu bestimmen, die qualitativ und quantitativ reproduzierbar sind. Es genügt die Untersuchung nur einer Probe, um statistisch zuverlässige Aussagen über den jeweiligen Materialzustand treffen zu können. Die experimentelle Bestätigung dieses Sachverhalts erfolgte durch zwei Wiederholungsmessungen am gleichen SANS-Instrument. Vom Schweißwerkstoff der Charge R19 wurden Scheiben untersucht, die von verschiedenen Charpy-Proben des gleichen Bestrahlungszustandes stammten. Alle drei SANS-Messungen führten zu identischen Streukurvenverläufen sowohl im magnetischen als auch im nuklearen Streuteil.

Unter den experimentellen Methoden zeichnet sich SANS dadurch aus, dass sie als einzige eine statistisch abgesicherte Größenverteilung der bestrahlungsinduzierten Cluster zu bestimmen gestattet [CARTER *et al.* 2001]. Zusätzlich lassen sich mit SANS bei Messung im Sättigungsmagnetfeld über das Verhältnis von magnetischem und nuklearem Streuteil Aussagen über die Zusammensetzung der Cluster gewinnen. Zur Auswertung der SANS-Messungen müssen jedoch einige Annahmen getroffen werden. Dies betrifft zum einen die Form der streuenden Objekte und zum anderen deren Streukontrast gegenüber der Matrix. Die Berechnung einer Größenverteilung ist nur unter a priori Annahme einer bestimmten Teilchenform möglich. Die Teilchenform selbst kann aus dem Streukurvenverlauf nur dann ermittelt werden, wenn es sich um ein monodisperses System handelt. Stähle bzw. Eisenlegierungen sind polydisperse Systeme. Informationen über auftretende Teilchenformen können wiederum durch hochauflösende TEM erbracht werden. Somit ergänzen sich beide Untersuchungsmethoden. Zur Fourieranalyse der kohärenten SANS-Wirkungsquerschnitte wurde als repräsentative Form der Strahlendefekte (Cluster) die Kugelform verwendet. Informationen zum Streukontrast sind notwendig, um Volumenanteil bzw. Anzahl der Cluster berechnen zu können. Ausgehend vom bekannten ferromagnetischen Verhalten der Matrix wurde angenommen, dass die Cluster kein magnetisches Moment besitzen. Damit läßt sich aus dem magnetischen SANS-Wirkungsquerschnitt der Volumenanteil der Cluster bestimmen. Sollten die Cluster doch ein magnetisches Moment besitzen, so stellen die hier berechneten Volumenanteile eine untere Schranke dar (Mindestvolumenanteil an Clustern). Die mit SANS noch nachweisbare untere Clustergröße beträgt etwa  $0.5 \text{ nm}$  im Radius. Diese Grenze ist einerseits experimentell durch den maximal gemessenen Streuvektorbetrag  $Q_{\max}$  bedingt. Andererseits beträgt der zu erwartende makroskopische Streuwirkungsquerschnitt im gesamten  $Q$ -Messbereich für Cluster mit einem Radius  $< 0.5 \text{ nm}$ , einem angenommenen Volumenanteil von  $0.05\%$  und bei maximalen Streukontrast (kein magnetisches Moment; Leerstellen) weniger als  $0.0007 \text{ cm}^{-1}$  im magnetischen Streuteil (vgl. Abb 3.5) bzw. weniger als  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  im nuklearen Streuteil. Dieser Wirkungsquerschnitt ist dann in etwa genauso groß wie die Abweichungen im inkohärenten Streubeitrag der unbestrahlten Referenzproben (siehe Abschn. 4.2, Abbn. 4.6 und 4.7) und somit nicht mehr als Messeffekt des kohärenten Streuwirkungsquerschnitts zu erkennen. Eine Erweiterung des  $Q$ -Messbereiches über  $3 \text{ nm}^{-1}$  hinaus, würde praktisch keine Verbesserung der Nachweisgrenze für Cluster kleiner  $0.5 \text{ nm}$  bringen. Bei der Auswertung der SANS-Messungen gelang es nicht bei allen untersuchten Werkstoffen einen Streumassenradius (Gyrationsradius) der bestrahlungsinduzierten Cluster und damit einen mittleren Radius abzuleiten, weil die Differenz der Streuwirkungsquerschnitte zwischen bestrahltem und unbestrahltem Materialzustand nur in einigen Fällen durch eine Guiniernäherung mit befriedigender Genauigkeit wiedergegeben werden konnte. Der mittlere Radius der Cluster, wie er in Tab. 5.1 aufgeführt ist,

wurde deshalb aus der Anzahldichte-Größenverteilungsfunktion ermittelt.

Mit Röntgenkleinwinkelstreuung konnten bestrahlungsinduzierte Cluster nicht nachgewiesen werden, da die SAXS-Intensität überwiegend durch Streuung an Karbiden und Korngrenzen bedingt ist. Das Streuverhalten mit  $Q^{-2}$  im Bereich zwischen dem Guinier- und Porod-Gebiet der Kleinwinkelstreuung (Abb. 5.48) entspricht dem Streuverhalten von dünnen ebenen Platten. Im Röntgen-Kleinwinkelstreuexperiment wurden Folien von 11–17  $\mu\text{m}$  mit einem Röntgenstrahl von 1 mm Durchmesser untersucht. Typische mittlere Korngrößen (ehemaliger Austenitkörner) in RDB-Stählen liegen zwischen 50 und 100  $\mu\text{m}$ . Die Korngrenzen wirken deshalb wie dünne Platten im SAXS-Experiment. Dies erklärt auch die Anisotropie der Streubilder. Die Intensitätsunterschiede zwischen bestrahltem und unbestrahltem Material sind hier möglicherweise rein zufällig, je nachdem wie viele Korngrenzen mit dem Röntgenstrahl erfasst werden. Die Korngrenzen können quasi als an Atomen stark verarmte Bereiche aufgefasst werden, die einen maximalen Streukontrast gegenüber der Grundsubstanz haben. Mit den Strahlendefekten kommt im bestrahlten Zustand ein weiterer Streubeitrag hinzu, der ein isotropes Streubild erzeugt. Da die Strahlendefekte meist keine reinen Poren im Material sind ( $A$ -Verhältnis bei SANS-Experimenten ist überwiegend größer als 1.4) ist ihr Streukontrast wesentlich kleiner.

Der auftretende Intensitätspeak bei einer Röntgenenergie nahe der Vanadium- $K_{\alpha}$ -Absorptionskante wird durch Vanadiumkarbide hervorgerufen, die sowohl im Ausgangszustand als auch im bestrahlten Zustand vorhanden sind. Im konkreten Fall des Werkstoff 15Kh2MFA in Abb. 5.49 waren diese Karbide mit etwas größerer Häufigkeit im bestrahlten Zustand zu finden, was sich jedoch bei anderen Materialien, wie z.B. Schweißwerkstoff, Charge AR-W (Abb. 5.50), nicht bestätigte und als Zufallsergebnis zu werten ist.

Im Gegensatz dazu treten die Korngrenzen in einem SANS-Experiment als ein völlig anderes Gebilde in Erscheinung. Hier werden Materialdicken von etwa 0.8 mm von einem Neutronenstrahl mit einem Durchmesser von 7 mm durchstrahlt. Die Korngrenzen können hier in erster Näherung als Nanometer-dünne Kugelschalen mit einem Radius von 25 bis 50  $\mu\text{m}$  betrachtet werden. Es sind also sehr große Teilchen, die im untersuchten Streuvektorbereich zwischen 0.2 und 3  $\text{nm}^{-1}$  deutlich im Porod-Gebiet ( $Q^{-4}$ -Abhängigkeit, wie für den unbestrahlten Materialzustand beobachtet) liegen und deren Streubeitrag in diesem Bereich der Kleinwinkelstreuung bereits stark abgenommen hat.

Prinzipiell besitzen Leerstellen-Cluster (Poren) bei SANS- und SAXS-Experimenten den höchsten Streukontrast. Sind Atome ähnlicher Ordnungszahl wie die der Grundsubstanz in den streuenden Objekten enthalten, kann sich der SAXS-Streukontrast im Vergleich zu SANS stark verringern. Beide Erscheinungen zusammen, ein hoher Streubeitrag der Korngrenzen und ein niedrigerer Streubeitrag der Strahlendefekte, lassen im SAXS-Experiment einen eindeutigen und reproduzierbaren Nachweis bestrahlungsbedingter Strukturveränderungen nicht zu. Andererseits kann aus der schlechten Nachweisbarkeit von Strahlendefekten mit SAXS abgeleitet werden, dass neben Leerstellen noch ein erheblicher Anteil an Atomen in den Clustern vorhanden ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit ergänzend durchgeführten TEM-Untersuchungen lieferten nur punktuell bei günstiger Gefügekonstellation Aussagen über die nanodispersen Strahlenschäden, deren Repräsentativität für den Werkstoff insgesamt aber nicht gesichert ist.

In den nachfolgenden Abschnitten werden deshalb im wesentlichen die Ergebnisse der SANS-Experimente diskutiert.

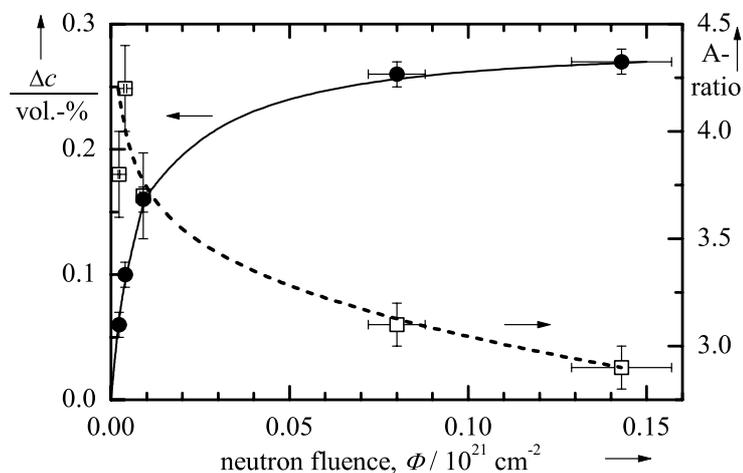
## 6.2 Materialspezifisches Bestrahlungsverhalten

### 6.2.1 WWER-440 Grundwerkstoffe

Aus der Abb. 5.1 geht hervor, dass die Streuintensität der bestrahlten Zustände des Materials KAB im Vergleich zum unbestrahlten Zustand im  $Q$ -Bereich  $> 0.5 \text{ nm}^{-1}$  erhöht ist. Dies trifft sowohl für den magnetischen als auch für den nuklearen Streuanteil zu. Die Kongruenz des Kurvenverlaufs beider Streuanteile erlaubt die Schlussfolgerung, dass sowohl die magnetische als auch die nukleare Streuung an den gleichen Objekten erfolgt.

Der Bestrahlungseinfluss sowie die Relation zwischen magnetischem und nuklearem Streuanteil werden in den in Abb. 5.2 dargestellten Größenverteilungen der Streuzentren noch deutlicher sichtbar. Das ausgeprägte Maximum in den Verteilungen der bestrahlten Zustände ist offensichtlich auf die Bildung von Strahlendefekten zurückzuführen. Dabei handelt es sich um ausgedehnte Objekte, deren mittlerer Radius (Kugelform vorausgesetzt) etwa 1 nm und deren maximaler Radius etwa 3 nm beträgt. Ihr Volumenanteil, gegeben durch die Fläche unter dem Peak, nimmt mit steigender Neutronenfluenz monoton zu, während sich deren Größe nicht oder nur geringfügig ändert. Der mittlere Radius von 1 nm ist konsistent mit den ermittelten Gyrationradien, in die nach Gl. (3.28) größere Teilchen überproportional eingehen.

Aus Abb. 5.2 geht auch hervor, dass sich die mit dem magnetischen und nuklearen Streukontrast skalierten Größenverteilungen in ihrer relativen Höhe unterscheiden. Dieser Sachverhalt spiegelt sich im  $A$ -Verhältnis wider (siehe Tab. 5.1). Volumenanteil und  $A$ -Verhältnis sind in Abb. 6.1 in Abhängigkeit von der Neutronenfluenz  $\Phi$  dargestellt. Zunächst nimmt dieser Volumenanteil rasch zu (bis etwa  $\Phi = 0.01 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ). Oberhalb  $0.08 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$  ändert er sich nur noch geringfügig. Inwieweit bereits bei  $0.143 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$  eine Sättigung der Bildung von bestrahlungsinduzierten Clustern erreicht ist, kann anhand der Messdaten nicht sicher entschieden werden. Die Annahme, dass es sich bei den bestrahlungsinduzierten nichtferromagnetischen Objekten mit 0.27 Vol.-% um reine Cu-Cluster handelt, würde bedeuten, dass bei einer Besetzung der Fe-Gitterplätze durch Cu-Atome 0.30 Masse-% Cu in den streuenden Objekten angehäuft sind. Dies übersteigt jedoch den Wert des gesamten Cu-Gehaltes des Werkstoffs von 0.22 Masse-%, was 0.19 Vol.-% entspricht. Mit anderen Worten muss davon ausgegangen werden, dass außer Cu noch Leerstellen und/oder Legierungs- bzw. Verunreinigungselemente in den bestrahlungsinduzierten Clustern des Materialzustandes nach Neutronenbestrahlung mit  $\Phi = 0.143 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$  enthalten sind. Der Cu-Anteil der Cluster beträgt also nicht 100% wie ursprünglich angenommen, sondern höchstens 70% (d.h.  $100\% \cdot 0.19/0.27$ ) aufgrund des verfügbaren Kupfers. Die vereinfachende Annahme reiner Cu-Cluster widerspricht auch den Mess-



**Abb. 6.1** Abhängigkeit des Volumenanteils an Strahlendefekten und deren  $A$ -Verhältnis von der Neutronenbestrahlung für das Material KAB.

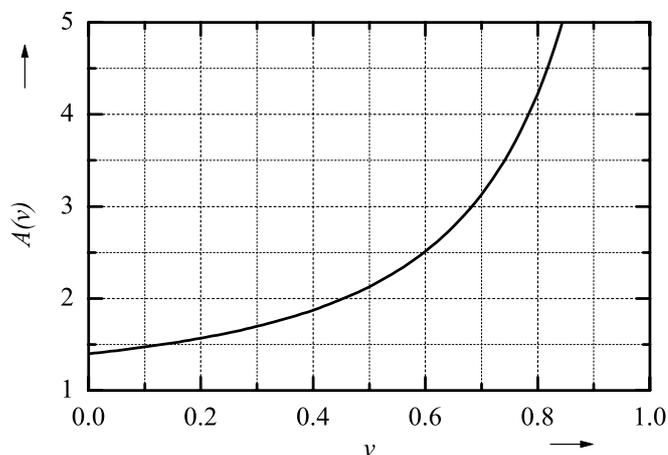
ergebnissen zum  $A$ -Verhältnis der Strahlendefekte. Dieses fällt mit zunehmender Fluenz von Werten über 4 auf Werte unter 3 ab (Abb. 6.1). Reine Cu-Cluster ergeben ein  $A$ -Verhältnis von 12 (Gln. (3.1-3.3) und (3.35)). Wird ebenfalls vereinfachend für alle Strahlendefekte ein Modell von binären Leerstellen-Cu-Clustern zugrundegelegt, dann nehmen diese Gleichungen die folgende Form an:

$$A(v) = \left( \frac{6.0}{7.7v - 9.5} \right)^2 + 1 \quad (6.1)$$

mit dem Cu-Anteil  $v$  gemittelt über alle Cluster. In Gl. (6.1) sind als Kernstretulängen für Cu und Fe 7.7 fm und 9.5 fm [KOESTER *et al.* 1991] sowie als magnetische Stretulängen 0 fm und 6.0 fm eingesetzt worden. Die Abhängigkeit des  $A$ -Verhältnisses vom Cu-Anteil ist in Abb. 6.2 dargestellt. Der oben abgeschätzte Cu-Anteil in den bestrahlungsinduzierten Clustern von 70% entspricht im Modell der Leerstellen-Cu-Cluster einem  $A$ -Verhältnis von 3.1. Dies steht mit dem experimentell für diesen Zustand bestimmten  $A$ -Verhältnis von 2.9 grundsätzlich in Einklang. Insgesamt fällt der Cu-Anteil in den Strahlendefekten im Rahmen der Gültigkeit des zugrundegelegten Modells mit zunehmender Fluenz von etwa 80% auf etwa 65% ab. Das kann so gedeutet werden, dass zunächst Cu-reiche Cluster gebildet werden. Mit Verarmung der Matrix an Cu nimmt der mittlere Cu-Anteil der Cluster ab und es bilden sich immer weniger. Es kommt zum beobachteten Sättigungseffekt. Die ermittelten  $A$ -Verhältnisse unterscheiden sich immer noch deutlich vom Wert für Poren von 1.4 (entsprechend  $v = 0$  in Gl. (6.1)).

Die Chargen R1, R2, R3, D25 sowie RO-B der WWER-440 Grundwerkstoffe (Abbn. 5.8 und 5.10) weisen Größenverteilungen bestrahlungsinduzierter Cluster auf, die mit denen des Materials KAB qualitativ übereinstimmen. Abweichungen treten hinsichtlich des Volumenanteils und des  $A$ -Verhältnisses auf (Tab. 5.1). Der Volumenanteil der Strahlendefekte und ihr  $A$ -Verhältnis sind im Fluenzbereich bis  $128 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (Werkstoff D25) kleiner als bei Material KAB. Diese Befunde sind im Rahmen des Modells von binären Cu-Leerstellen-Clustern mit dem geringeren Cu-Gehalt dieser Stähle (0.10–0.14 Masse-%) erklärbar.

Das Material KO-B wurde einer etwa 5 mal größeren Neutronenfluenz ( $\Phi = 480 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) ausgesetzt als die bisher besprochenen Stähle. Dieser Fakt korrespondiert mit der Beobachtung, dass der gemessene Volumenanteil an Strahlendefekten der größte der untersuchten WWER-440-Grundwerkstoffe ist. Der Clusteranteil von 0.44 Vol.-% mit einem  $A$ -Verhältnis von 3 lässt sich allein mit dem Cu-Leerstellen-Clustermodell nicht beschreiben, denn der maximal zur Verfügung stehende Cu-Gehalt im Material (0.09 Masse-%) reicht dafür nicht aus. Es müssen demnach noch andere Atome in den Strahlendefekten enthalten sein. Der mittlere Radius der Strahlendefekte ist mit 1.3 nm ebenfalls größer (Tab. 5.1).



**Abb. 6.2**  $A$ -Verhältnis für Leerstellen-Cu-Cluster im RDB-Stahl in Abhängigkeit vom Cu-Anteil  $v$  innerhalb des Clusters.

### 6.2.2 WWER-440 Schweißwerkstoffe

Die Schweißwerkstoffe des WWER-440er Stahls unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung (z.B. C-Gehalt), ihrer thermischen Vorgeschichte und dem daraus resultierenden Gefüge. So sind die Gefüge der Grundwerkstoffe bainitisch. Im Schweißwerkstoff sind Bereiche vorhanden, an denen sich an den ehemaligen Austenitkorngrenzen ein Ferritnetz gebildet hat [VIEHRIG *et al.* 2000]. Dennoch stimmen die Größenverteilungen, die für die Schweißwerkstoffe RO-W und VTT-1 ermittelt wurden (Tab. 5.1 und Abb. 5.15), mit denen der Grundwerkstoffe prinzipiell überein. Es werden im wesentlichen nur Teilchen mit Radien kleiner 2 nm beobachtet. Strahlendefekte mit einem Radius von 1 nm haben auch hier den größten Volumenanteil. Das *A*-Verhältnis ist niedriger als bei den Grundwerkstoffen und deutet damit auf das überwiegende Vorhandensein von leerstellenreichen-Clustern bzw. Poren hin.

Das Material AR-W aus dem russischen Surveillance-Programm ist mit einer etwa 10 mal höheren Fluenz als das Material RO-W bestrahlt worden (Tab. 4.2). Diese Fluenzunterschiede resultieren im wesentlichen aus unterschiedlichen Flussdichten ( $0.36 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und  $3.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Der Schweißwerkstoff AR-W besitzt den größten Volumenanteil an Strahlendefekten unter den untersuchten Schweißmaterialien. Wie aus der Abb. 5.14 hervorgeht, ist die Größenverteilung der Strahlendefekte breiter und zu etwas größeren Werten verschoben, wobei der mittlere Radius 1.3 nm beträgt (Abb. 5.15). Das *A*-Verhältnis der Strahlendefekte von AR-W ist größer als das der Strahlendefekte in RO-W. Es wird demnach beim Schweißwerkstoff dieser Charge ein anderes Verhalten bezüglich mittlerer Zusammensetzung der Strahlendefekte mit zunehmender Neutronenbelastung beobachtet als beim Grundwerkstoff der Charge KAB.

### 6.2.3 WWER-1000 Grundwerkstoffe

Die WWER-1000 RDB-Stähle unterscheiden sich von den WWER-440 RDB-Stählen in ihrer chemischen Zusammensetzung. Der Ni-Anteil ist mit über 1 Masse-% deutlich erhöht und der Gehalt an dem Karbidbildner Vanadium geringer (0.1 % statt 0.3 %). Die gemessenen SANS-Kurven und die daraus bestimmten Größenverteilungen an Strahlendefekten (Abbn. 5.20 bis 5.23) sind denen der WWER-440 Stähle (Abbn. 5.7 bis 5.10) trotzdem ähnlich. Auch die *A*-Verhältnisse liegen im selben Wertebereich. Was den Vergleich der beiden WWER-1000er Grundwerkstoffe angeht, besitzt der Cu-reichere Stahl R17 gegenüber R16 auch das höhere *A*-Verhältnis.

### 6.2.4 WWER-1000 Schweißwerkstoffe

Das Verhalten der Schweißwerkstoffe TA-1 und -2 entspricht hinsichtlich Volumenanteil und Größe der Strahlendefekte dem des Grundwerkstoffs R16 mit ähnlicher Neutronenbelastung. Die *A*-Verhältnisse beider Schweißwerkstoffe sind gleich, obwohl sie sich deutlich im Cu-Gehalt der Legierung (siehe Tab. 4.1) unterscheiden, und größer als bei R16. Die Schweiße TA-2 besitzt etwas mehr Strahlendefekte als TA-1. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in dem höheren Cu-Gehalt dieses Materials liegen. Diese Aussage läßt sich jedoch nicht mehr auf das Bestrahlungsverhalten des Schweißmaterials der Charge R19 übertragen. Mit dem geringsten Cu-Gehalt aller untersuchten Schweißwerkstoffe ist in diesem Material nach einer Neutronenbelastung von 0.065 dpa der Volumenanteil an Strahlendefekten deutlich erhöht und das *A*-Verhältnis von 2.8 kann nicht mit dem einfachen Modell von binären Leerstellen-Cu-Clustern (Gl. (6.1), Abb. 6.2) erklärt werden. Cluster bestehend aus Leerstellen mit Mn- und Ni-Anreicherungen [ODETTE *et al.* 1998] können dieses *A*-Verhältnis bewirken. Die maximale Größe der Strahlendefekte im Schweißwerkstoff R19 beträgt etwa 2 nm. Ihr mittlerer Radius ist mit 0.8 nm (berechnet aus dem

Gyrationsradius) bzw. 0.9 nm (berechnet aus der Größenverteilung) etwas kleiner. Wegen geringerer Breite der Größenverteilung ist die Bestimmung des Gyrationsradius in Fall des Materials R19 wesentlich genauer als z.B. bei Material R17 (Abbn. 5.24 und 5.27). Die Genauigkeit der verwendeten Auswerteprozedur zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße aus der Größenverteilung nach Fourier-Transformation der Streukurve nimmt ab, je näher der Teilchenradius an die Nachweisgrenze von 0.5 nm kommt.

### 6.2.5 Grundwerkstoffe der ASTM-Stähle

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die aus dem IAEO Forschungsprogramm stammenden ASTM Stähle A508 Cl.3 (Charge JFL) und A533B Cl.1 (Chargen JRQ, JPA, JPB, JPC) untersucht. Ein wesentlicher Unterschied dieser Materialien zu den WWER-Stählen besteht in ihrer chemischen Zusammensetzung, insbesondere an karbidbildenden Legierungselementen ( $V < 0.01$  Masse-%;  $Cr < 0.2$  Masse-%). Der Ni-Gehalt beträgt etwa 0.8 Masse-%.

Ihre Anfälligkeit in bezug auf die Bildung von Strahlendefekten variiert stark zwischen den einzelnen Chargen (unterschiedliche Volumengehalte: bis  $\approx 0.7\%$ ). Der mittlere Radius der Defekte beträgt 0.9 bis 1 nm. Das die Zusammensetzung der Strahlendefekte charakterisierende  $A$ -Verhältnis ist für alle Materialien nach Bestrahlungen im Fluenzbereich  $(10 - 143) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  kleiner als der Wert 3. Es bleibt für jede Charge der ASTM-Stähle in diesem Fluenzbereich (drei untersuchte Bestrahlungszustände) entweder konstant oder nimmt leicht zu. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten des WWER-440 RDB-Stahls KAB (siehe Abb. 6.1).

Das Material JFL hat den geringsten Volumenanteil an Strahlendefekten (Tab. 5.1). Nach Bestrahlung mit einer Neutronenfluenz von  $\Phi = 10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  ( $E > 0.5$  MeV) treten zwischen unbestrahlten und bestrahlten Zustand fast keine Unterschiede in den SANS-Kurven und folglich auch in den daraus berechneten Größenverteilungen auf (Abb. 5.32-5.33). Die Angabe von  $\Delta c = 0.005$  Vol.-% entspricht der Nachweisgrenze für den Zuwachs an nanometergroßen Streuzentren gegenüber dem unbestrahlten Materialzustand aus dem magnetischen Streuanteil im SANS-Experiment. In diesem speziellen Fall wurde der mittlere Radius der Defekte von 1 nm ausschließlich aus dem Kernstreubeitrag ermittelt. Nach einer Neutronenbelastung von  $\Phi = 72 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  entspricht der Wert des  $A$ -Verhältnisses dem von Poren. Der Strahlendefektanteil wächst mit zunehmender Neutronenbelastung ( $\Phi = 122 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ;  $\Delta c = 0.09$  Vol.-%) ohne merkliche Änderung der Teilchengröße. Dabei wird eine leichte Erhöhung des  $A$ -Verhältnisses festgestellt (Wert 1.8 bei  $\Phi = 122 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ), was bedeutet, dass bei ansteigender Neutronenbelastung hinzukommende Strahlendefekte keine reinen Leerstellen-Cluster (Poren, Nanovoids) mehr sind bzw. dass sich die Zusammensetzung der Strahlendefekte im Mittel von Nanovoids zu leerstellenreichen Clustern mit Fremdatomen hin ändert.

Die Charge JRQ des Stahls A533B Cl.1 besitzt mit  $\Delta c = (0.2 - 0.5)$  Vol.-% um ein Vielfaches mehr an bestrahlungsinduzierten Clustern als das Material der Charge JFL vom Stahl A508 Cl.3. Die überwiegend auch durchschnittlich im Radius 1 nm großen Cluster haben aufgrund ihres  $A$ -Verhältnisses (Werte 2.1 bis 2.6) eine andere elementspezifische Zusammensetzung. Der rasche Anstieg des Clusteranteils nach Bestrahlung mit  $\Phi = 10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  im Vergleich mit dem Material JFL kann zunächst auf den erhöhten Cu-Gehalt der Matrix und der damit verbundenen bevorzugten Ausbildung von Cu-reichen Clustern zurückgeführt werden (analog zum Verhalten des WWER-440 Material Charge KAB). Der Clusteranteil im Material JRQ ist jedoch größer, als Cu in der Matrix mit 0.15 Masse-% zur Verfügung steht. Im Zusammenhang mit dem  $A$ -Verhältnis ist folglich anzunehmen, dass das Element Cu somit nicht Hauptbestandteil in der elementspezifischen Zusammensetzung der im Stahl JRQ bestrahlungsinduzierten Cluster ist. Das ansteigende  $A$ -Verhältnis mit der Neutronenfluenz und der relativ hohe Anteil an Strahlendefekten ist nicht mit dem binären Modell von Leerstellen-Cu-Clustern erklärbar. Bei der Bildung von Clustern sind folglich noch andere Legierungselemente neben Cu maßgeblich mit beteiligt.

Das SANS-Experiment mit polarisierten Neutronen am Material JRQ (Abb. 5.39) erbrachte den Nachweis, dass es sich bei den bestrahlungsinduzierten Clustern um Bereiche handelt, die gegenüber der Matrix eine geringere Kernstreuendichte ( $\Delta\eta_{\text{nuc}} < 0$ ) besitzen, denn neben den Streuamplitudenquadraten  $F_{\text{N}}^2$  und  $F_{\text{M}}^2$  von nuklearer (N) und magnetischer (M) Streuung, gestattet der Mischterm  $F_{\text{N}}F_{\text{M}}$  prinzipiell die Bestimmung des Vorzeichens der Streuamplitude. Es ist anzunehmen, dass das magnetische Moment der Cluster kleiner als das der Fe-Matrix ist, denn alle Fremdatome besitzen entweder kein bzw. ein geringeres magnetische Moment als Fe ( $\Delta\eta_{\text{mag}} < 0$ ). Der Mischterm der Streuamplituden ist positiv. Daraus folgt zum einen, dass es sich bei den Clustern nicht um reine Ni-Anreicherungen ( $\Delta\eta_{\text{nuc}} > 0$ ) handelt. Zum anderen lässt sich aus dem gleichen Vorzeichen von  $\Delta\eta_{\text{mag}}$  und  $\Delta\eta_{\text{nuc}}$  und dem  $A$ -Verhältnis von 2.6, d.h.  $\Delta\eta_{\text{mag}} = \sqrt{1.6} \Delta\eta_{\text{nuc}}$ , ableiten, dass im bestrahlten Material überwiegend Cluster geringerer Atomanzahl-dichte, also leerstellenreiche Cluster, und nicht Cluster von Zwischengitteratomen zu finden sind. Die Form und Größe, die die bestrahlungsinduzierten Cluster hinsichtlich ihrer Abweichung in der atomaren Zusammensetzung gegenüber der Fe-Matrix haben, zeigen sie auch in ihrem magnetischen Verhalten, denn die Streukurven in Abb. 5.39(c) vom Mischterm und den Amplitudenquadraten zeigen die gleiche Streuwinkel-Abhängigkeit ( $Q$ -Abhängigkeit) und unterscheiden sich lediglich in ihrer Intensität (Verschiebung auf der Ordinaten-Achse).

Die Streukurven in Abb. 5.39(a, b) enthalten noch den inkohärenten Streuanteil, deshalb sind die Kurven von  $F_{\text{N}}^2$  und  $F_{\text{M}}^2$  um einen konstanten Wert gegenüber denen des bestrahlten (0.139 dpa) und unbestrahlten Materialzustandes in Abb. 5.34(a, b) erhöht. Nach Abzug von  $0.0063 \text{ cm}^{-1}$  bei  $F_{\text{N}}^2$  bzw.  $0.0007 \text{ cm}^{-1}$  bei  $F_{\text{M}}^2$  sind die entsprechenden Streukurven identisch.

Die Modelllegierung JPA vom Stahltyp A533B Cl.1, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung nur im Cu- Gehalt vom Material JRQ unterscheidet (0.29 Masse-% statt 0.15 Masse-%), hat die gleiche Form der Größenverteilung bestrahlungsinduzierter Cluster wie die Charge JRQ. Der Volumenanteil der Cluster in JPA ist jedoch nach Bestrahlung mit einer Neutronenfluenz von  $80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  etwa doppelt so groß (0.75 statt 0.34 Vol.-%). Wegen des gleichen  $A$ -Verhältnisses ist es möglich, dass die bestrahlungsinduzierten Cluster beider Chargen im Mittel eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung besitzen. Da das  $A$ -Verhältnis jedoch keine ein-eindeutige Funktion von der elementspezifischen Zusammensetzung der Cluster ist, kann an dieser Stelle prinzipiell nicht ausgeschlossen werden, dass auch eine vom Material JRQ abweichende Clusterzusammensetzung in JPA auftritt, die zufälligerweise dasselbe  $A$ -Verhältnis hervorruft.

Die Modelllegierungen (JPB und -C) des gleichen Stahltyps sind Cu-arm (0.03 Masse-%). Volumenanteil und  $A$ -Verhältnis (Tab. 5.1 und Abb. 5.38) der bestrahlungsinduzierten Cluster sind kleiner. Das Verhalten beider Materialien nach Neutronenbestrahlungen bis  $\Phi = 80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  entspricht dem des ebenfalls Cu-armen Stahls A508 Cl.3 Charge JFL. Bei höheren Fluenzen ( $\Phi = 143 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) treten Unterschiede im Vergleich zu Material JFL auf. So wurden für die Modelllegierungen größere Volumenanteile und eine sich deutlich ändernde Zusammensetzung (Zunahme des  $A$ -Verhältnisses von 1.6 auf 2.5) der Cluster festgestellt. Der Zuwachs des Clusteranteils zwischen den Bestrahlungszuständen von  $\Phi = 80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  und  $\Phi = 143 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  ist identisch mit dem des Stahls A533B Cl.1 Charge JRQ ( $\Delta c = 0.16 \text{ Vol.-%}$ ). Dieser Sachverhalt kann so gedeutet werden, dass der weitere Entwicklungsprozess der Clusterbildung nach Bestrahlung mit  $\Phi > 80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  innerhalb des Stahltyp A533B Cl.1 für die verschiedenen Chargen sehr ähnlich verläuft, nachdem die Matrix im Fall der Materialien JRQ und JPA durch die Bildung Cu-reicher Cluster zunächst an Cu verarmt ist. Die Cluster, welche überwiegend im Anschluss an diesen ersten Prozess gebildet werden, sind aufgrund ihres  $A$ -Verhältnis keine Leerstellen-Cluster.

### 6.2.6 Schweißwerkstoff der ASTM-Stähle

Bei dem Material JWQ handelt es sich um einen Schweißwerkstoff des Stahltyps ASTM A508. Dieses Material hat nach Bestrahlung mit einer Neutronenfluenz von  $80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  den größten Volumenanteil an Strahlendefekten aller untersuchter Werkstoffe. Der mittlere Radius dieser Defekte beträgt 0.9 nm. Das binäre Modell von Leerstellen-Cu-Clustern versagt auch bei diesem Werkstoff. So würde mit vollständiger Verarmung der Matrix an Cu (0.26 Masse-%) nach diesem Modell der Volumenanteil an Clustern, deren  $A$ -Verhältnis dem Wert 2.4 entspricht, kleiner als 0.6 Vol.-% sein im Gegensatz zu den beobachteten 0.86 Vol.-%.

### 6.2.7 Eisenbasis-Modelllegierungen

Die Fe-Legierungen sind frei von Karbiden und haben ein homogenes Gefüge. Dies macht sich bereits im Streuverhalten der unbestrahlten Materialzustände bemerkbar. So sind die Streuwirkungsquerschnitte bei  $Q$ -Werten  $< 0.5 \text{ nm}^{-1}$  deutlich niedriger (Abbn. 5.44 und 5.46) als bei den Stählen.

Innerhalb dieser Materialgruppe wurde ein sehr unterschiedliches Bestrahlungsverhalten festgestellt. Die Modelllegierungen ML-A und ML-B standen in zwei Bestrahlungszuständen ( $\Phi = 10 \cdot 10^{18}$  und  $80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) zur Verfügung. Während die "reine" Legierung ML-A eine kontinuierliche Zunahme des Strahlendefektanteils mit der Neutronenbelastung zeigt (0.02 bzw. 0.10 Vol.-%) und das  $A$ -Verhältnis von 1.7 auf leerstellenreiche Cluster hindeutet, hat die Modelllegierung ML-B (0.42 Masse-% Cu) bereits nach der ersten Bestrahlung einen deutlich erhöhten Anteil an Clustern (0.31 Vol.-%), der im zweiten Bestrahlungszustand nur noch geringfügig ansteigt (auf 0.32 Vol.-%). Das  $A$ -Verhältnis dieser Cluster weist mit einem Wert  $\geq 5$  auf eine völlig andere Zusammensetzung hin. Die Modelllegierungen ML-C bis -F mit einem Ni-Gehalt von mehr als 1 Masse-% standen nur im ersten Bestrahlungszustand zur Verfügung. Sie haben einen geringen Anteil an Strahlendefekten (0 bis 0.1 Vol.-%), wobei die Legierung ML-F mit erhöhtem Cu-Gehalt (0.42 Masse-%) die obere Grenze markiert. Das  $A$ -Verhältnis dieser Cluster ist ebenfalls mit einem Wert von 5 das höchste in dieser Legierungsgruppe. Hingegen konnten bei der Legierung ML-C überhaupt keine bestrahlungsinduzierten Veränderungen mit SANS nachgewiesen werden. Ebenfalls nur geringe Anteile an Strahlendefekten wurden in den Legierungen ML-G und -H gefunden, die lediglich im zweiten Bestrahlungszustand vorlagen.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Bestrahlungsverhalten aller Werkstoffe wird ausführlich in Abschn. 6.3.2 diskutiert.

## 6.3 Einflussfaktoren auf das Bestrahlungsverhalten

### 6.3.1 Bestrahlungsbedingungen

Zu den Einflussfaktoren, die unter den Bestrahlungsbedingungen zusammengefasst werden, gehören die Neutronenfluenz, Flussdichte, Bestrahlungszeit und Temperatur.

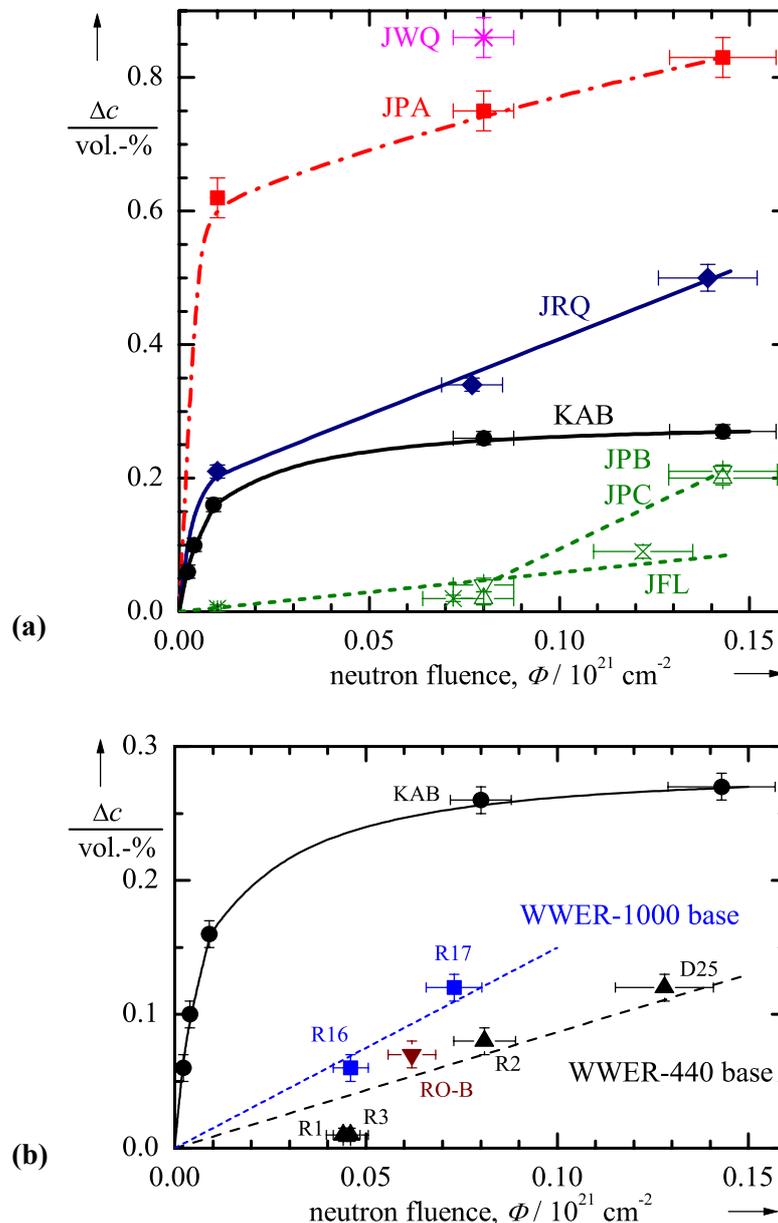
Der Einflussfaktor Temperatur wird in dieser Diskussion ausgeklammert, weil im Rahmen dieser Arbeit nur Bestrahlungstemperaturen realisiert werden konnten, die in einem engen Bereich variieren. Dieser Bereich ist durch die Kühlmitteltemperatur der jeweiligen Reaktoren festgelegt und entspricht im wesentlichen den in der Reaktordruckbehälterwand tatsächlich vorliegenden Bedingungen.

In der folgenden Diskussion wird zunächst angenommen, dass sich die Einflüsse der Neutronenflussdichte und der Bestrahlungszeit auf einen einzigen Einflussparameter, nämlich die Fluenz, reduzieren lassen.

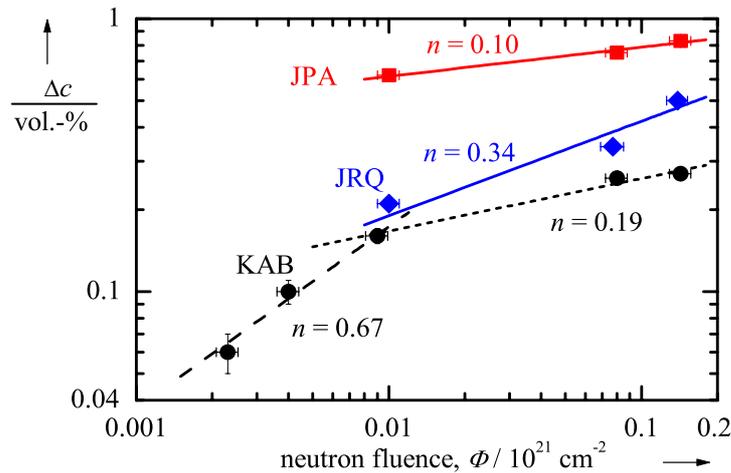
Bei allen untersuchten Werkstoffen wurde mit wachsender Neutronenfluenz  $\Phi$  eine Zunahme des Volumenanteils an bestrahlungsinduzierten Clustern  $\Delta c$  nachgewiesen, wobei sich ihre Größe nicht oder nur geringfügig ändert. Die Zunahme ist, wie in Abb. 6.3 dargestellt, stark materialabhängig. Werkstoffe, die insgesamt betrachtet einen hohen Anteil an Clustern haben (Materialien: JPA, JRQ und KAB), zeigen zunächst einen steilen Anstieg, hingegen bei weiterer Bestrahlung relativ dazu nur noch mäßige Zuwächse. Die Werkstoffe mit niedriger Anfälligkeit in bezug auf die Bildung von bestrahlungsinduzierten Clustern weisen eher ein direkt mit der Neutronenfluenz proportionales (Materialien: JFL, WWER-1000 Stähle und die Gruppe Cu-armed WWER-440 Stähle) bzw. überproportionales (Materialien: JPB, JPC) Verhalten auf. Der Ansatz

$$\Delta c \sim \Phi^n \quad (6.2)$$

wie er auch in Trendkurven zur Vorhersage der Spröbruchübergangstemperaturverschiebung (Gl. (2.3)) nach Neutronenbestrahlungen verwendet wird, erscheint außer zu rein empirischen Zwecken für eine allgemeine Beschreibung der Materialveränderungen ungeeignet. Abb. 6.4



**Abb. 6.3** (a) Volumenanteil bestrahlungsinduzierter Cluster  $\Delta c$  in Abhängigkeit von der Neutronenfluenz  $\Phi$  für verschiedene Materialien und (b) für WWER-Grundwerkstoffe.



**Abb. 6.4** Doppelt logarithmische Darstellung des Volumenanteil bestrahlungsinduzierter Cluster  $\Delta c$  in Abhängigkeit von der Neutronenfluenz  $\Phi$  zur Bestimmung des Exponenten  $n$  in Gl. (6.2).

zeigt den Sachverhalt der Abb. 6.3(a) für die Materialien JPA, JRQ und KAB in doppelt logarithmischer Skalierung. Der Wert für  $n$  schwankt nicht nur zwischen den verschiedenen Materialien. Selbst für einen Werkstoff (KAB) werden unterschiedliche Stadien der Clusterbildung festgestellt, in denen verschiedene Exponenten gelten.

Hohe Neutronenfluenzen erzeugen größere Cluster. Während bei Neutronenfluenzen bis  $\Phi = 143 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  im wesentlichen der Clusterradius einen Wert von 3 nm nicht übersteigt und der mittlere Radius 1 nm beträgt, treten bei Neutronenfluenzen oberhalb  $\Phi = 480 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (Material KO-B und AR-W) auch größere Cluster auf und ihr mittlerer Radius ist 1,3 nm groß.

Ein Einfluss der Neutronenflussdichte auf das Bestrahlungsverhalten lässt sich mit der vorliegenden Datenbasis (Tabn. 4.2 und 5.1) nicht explizit feststellen, da kein Material, das mit einer Neutronenfluenz bei unterschiedlichen Flussdichten bestrahlt wurde, vorlag. Wenn die Neutronenbestrahlung eines Materials bei verschiedenen Flussdichten erfolgte, waren damit gleichzeitig auch verschiedene Fluenzwerte verbunden (meist durch unterschiedliche Positionen relativ zum Reaktorkern realisiert).

Bei den Werkstoffen, die in drei oder mehr Bestrahlungszuständen zur Verfügung standen (Chargen JFL, JRQ, JPA, KAB) erfolgte die Neutronenbestrahlung bis zu einer Fluenz  $\Phi = 10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  mit einer Flussdichte von  $\varphi \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , also um eine Größenordnung niedriger als bei den Fluenzen  $\Phi = (80 - 143) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ , wo  $\varphi \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  groß war. Die Werkstoffe KAB, JRQ und JPA zeigen bei kleineren Neutronenflussdichten einen steileren Anstieg der Funktion  $\Delta c(\Phi)$  (Abb. 6.3(a)) als bei den höheren Flussdichten. Das Verhalten entspricht einerseits den Erwartungen, da mit zunehmender Anzahl an Atomplatzverschiebungen pro Zeit (d.h. Zunahme der Neutronenflussdichte) die Rekombinationsverluste primärer Punktdefekte (einzelne Leerstellen und Zwischengitteratome) zunehmen, andererseits unterscheiden sich die Anstiege der Funktionen  $\Delta c(\Phi)$  bei festem  $\Phi$  und  $\varphi$  für die einzelnen Materialien. Der offensichtlich sehr bedeutende Einflussfaktor der chemischen Zusammensetzung auf die Bildung bestrahlungsinduzierter Cluster übersteigt deutlich den Einfluss der Neutronenflussdichte im Untersuchungsbereich. So ordnet sich das Material RO-B ohne wesentliche Abweichung in die Trendkurve der WWER-440-Grundwerkstoffe (R1, R2, R3, D25) ein, die bei  $\varphi \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  bestrahlt wurden, währenddessen für RO-B die Flussdichte  $\varphi \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  betragen hat. Der Volumenanteil an Clustern im Material RO-B ist etwas höher als die Trendkurve anzeigt (Flussdichteeffekt). Jedoch kann dieses Verhalten auch auf die noch zusätzlich vorhandenen kleinen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zurückgeführt werden (Abschn. 6.3.2).

Die um das fünffache längere Bestrahlungszeit  $t$  der Werkstoffe aus dem russischen

Surveillance-Programm (Chargen RO-B, RO-W und KO-B sowie AR-W) ist ein wesentlicher Unterschied in den Bestrahlungsbedingungen gegenüber der aller übrigen Materialien aus dem Untersuchungsprogramm. Die Werkstoffe RO-B und -W wurden bei einer niedrigen, die Werkstoffe KO-B und AR-W bei einer hohen Flussdichte bestrahlt. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen zur Größe der Strahlendefekte deutet sich bei hohen Neutronenflussdichten mit der Bestrahlungszeit ein Teilchenwachstum an. Nach dem Gesetz der Lifshitz-Slyozov-Theorie (Ostwald-Reifung) [LIFSHITZ *et al.* 1961, GLEITER 1996]:

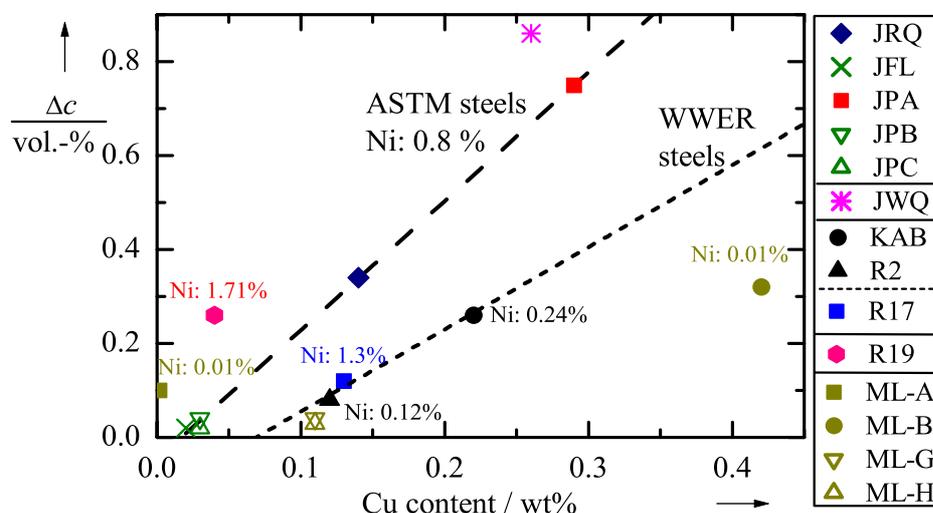
$$R \sim t^n \quad (6.3)$$

ist  $n = 1/3$ . Bei einem Teilchenwachstum der Strahlendefekte von 1.0 auf 1.3 nm Radius in der Zeit von einem Jahr bis nach 5 Jahren beträgt  $n = 0.163$ . Das Wachstum bestrahlungsinduzierter Cluster erfolgt demnach deutlich langsamer. Bei geringen Flussdichten tritt hingegen kein Teilchenwachstum auf, wie die Ergebnisse der Materialien RO-B und -W zeigen (Tab. 5.1).

### 6.3.2 Chemische Zusammensetzung und Gefüge

Aus der Abb. 6.3 und der Tab. 5.1 geht hervor, dass es beträchtliche Unterschiede im Ausmaß der bestrahlungsinduzierten Gefügeänderungen innerhalb der untersuchten Werkstoffe gibt. Die Bestrahlungsbedingungen sind für 14 bis zu einer Neutronenflussdichte von  $\Phi \approx 80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlten Materialien (dies sind im einzelnen die Eisenbasis-Modelllegierungen: ML-A, -B, -G, -H; WWER-440 Grundwerkstoffe: KAB, R2; WWER-1000 Grundwerkstoff: R17; Schweiße R19; ASTM Grundwerkstoffe: JPA, -B, -C, JFL, JRQ; Schweiße JWQ) nahezu identisch, wohingegen die mit Hilfe der SANS-Messungen bestimmten Volumenanteile an Strahlendefekten  $\Delta c = (0.02 - 0.86) \%$  stark variieren (etwa Faktor 40). Außerdem wurden unterschiedliche  $A$ -Verhältnisse in einem Wertebereich von 1.4 bis 5 gemessen. Dies bedeutet, dass sich die mittlere elementspezifische Zusammensetzung der Strahlendefekte in den verschiedenen Materialien ebenfalls unterscheidet. Der  $A$ -Wert von 1.4 entspricht reinen Leerstellen-Clustern. Abweichungen von 1.4 sind mit einem zunehmenden Gehalt an Fremdatomen verbunden.

Der Cu-Gehalt der Werkstoffe beeinflusst die Bildung bestrahlungsinduzierter Cluster am stärksten. In Abb. 6.5 ist zu erkennen, dass generell mit zunehmendem Cu-Gehalt der Clusteranteil innerhalb einer Werkstoffgruppe steigt. Da offensichtlich der Werkstofftyp einen zusätzlichen Einfluss auf die Strahlenanfälligkeit hat, sind folgende vier Gruppen zu unterscheiden: Modell-Legierungen, ASTM- und WWER-Grundwerkstoffe sowie die Schweißwerkstoffe.



**Abb. 6.5** Bestrahlungsinduzierter Clusteranteil  $\Delta c$  nach einer Neutronenflussdichte  $\Phi \approx 80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  für verschiedener Werkstoffe in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt der Matrix.

Anhand der vorliegenden Datenbasis kann eine lineare Abhängigkeit des Volumenanteils bestrahlungsinduzierter Cluster  $\Delta c$  vom Cu-Gehalt [Cu], gültig für [Cu]  $\geq$  0.02 Masse-%, für die Gruppe der ASTM-Grundwerkstoffe durch die Gleichung

$$\frac{\Delta c}{\text{Vol.-%}} = \frac{2.7[\text{Cu}]}{\text{Masse-%}} - 0.05 \quad (6.4)$$

angegeben werden (Abb. 6.5, gestrichelte Gerade). Dem gegenüber zeigt die Gruppe der WWER-Grundwerkstoffe geringere Volumenanteile bestrahlungsinduzierter Cluster bei ähnlichen Cu-Gehalten der Matrix. Auf der Grundlage der beiden WWER-440 Grundwerkstoffe R2 und KAB wurde in Analogie zu Gl.(6.4) eine Abhängigkeit des Clusteranteil vom Cu-Gehalt mit

$$\frac{\Delta c}{\text{Vol.-%}} = \frac{1.8[\text{Cu}]}{\text{Masse-%}} - 0.14 \quad (6.5)$$

gültig für [Cu]  $\geq$  0.08 Masse-% für diese Werkstoffgruppe ermittelt (Abb. 6.5, kurz gestrichelte Gerade). Der Ni-reiche WWER-1000 Grundwerkstoff R17 (1.3 Masse-%) liegt etwas oberhalb der Geraden-Gl.(6.5), womit sich als zweiter wichtiger chemischer Einflussfaktor der Ni-Gehalt herauskristallisiert. Im speziellen Fall des Werkstoffs R17 ist zu erwähnen, dass die Neutronenbestrahlung mit  $\Phi = 72 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  etwas niedriger war als bei den anderen Werkstoffen, die in der Abb. 6.5 dargestellt sind, so dass die Abweichung dieses Materials von der Gl.(6.5) bei gleicher Neutronenbestrahlung noch etwas deutlicher ausfallen würde. Im Gegensatz zum Verhalten des Legierungs- bzw. Verunreinigungselementes Cu ist eine Einzelwirkung von Ni anhand der vorliegenden Datenbasis nicht nachweisbar. Cu-arme Materialien (Cu < 0.02 Masse-%) mit unterschiedlichem Ni-Gehalt (bis 1.98 Masse-%) weisen nur einen geringen Anteil an bestrahlungsinduzierten Clustern auf (z.B. die Materialien JFL, JPB, JPC, ML-C, -D, -E). Der Einfluss des Ni-Gehaltes auf die Clusterbildung muss vielmehr als synergetischer Effekt der beiden Elemente Cu und Ni aufgefasst werden. Ni-reiche Werkstoffe (Ni > 0.5 Masse-%) weisen bei ähnlichen Cu-Gehalten mehr bestrahlungsinduzierte Cluster auf als Ni-arme Werkstoffe. Der synergetische Effekt ist abhängig vom Werkstofftyp. So ist der Ni-Gehalt der WWER-1000-Grundwerkstoffe größer als bei den ASTM-Grundwerkstoffen, der Clusteranteil jedoch geringer.

Ein zusätzlicher Einfluss von Phosphor auf die Strahlendefektbildung ist aus Sicht der SANS-Messungen eher marginal, vergleicht man die Ergebnisse für die Materialien JPB und JPC (siehe Tabn. 4.1 und 5.1 sowie Abb.6.3(a)).

Aus Abb. 6.5 geht ebenfalls hervor, dass Schweißwerkstoffe (R19, JWQ) im allgemeinen empfindlicher gegen Strahlendefektbildung sind als Grundwerkstoffe. Selbst geringe Gehalte an Cu können wie im Fall des Werkstoffs R19 zu relativ hohen Clusteranteilen führen. Schweißwerkstoffe sind durch eine insgesamt größere Heterogenität des Gefüges mit teilweise nadelförmig ausgeprägten ferritischen Anteilen entlang der Wärmeeinflussrichtung gekennzeichnet.

Bisher konnte noch kein charakteristischer Gefügeparameter gefunden werden, der die Unterschiede im Anteil bestrahlungsinduzierter Cluster verschiedener Werkstoffgruppen bei ansonsten gleicher chemischer Zusammensetzung zutreffend beschreibt.

## 6.4 Ausheil- und Wiederbestrahlungsverhalten

Prinzipiell können die metastabilen Strahlendefekte, die im thermodynamischen Nichtgleichgewicht zur Matrix stehen, durch eine sogenannte Ausheilwärmebehandlung bei 475 °C über 100 h wieder auflöst werden. Die Vollständigkeit der Auflösung richtet sich nach ihrer atomaren Zusammensetzung. Als charakteristischer Parameter der SANS-Untersuchungsmethode dient hierfür das *A*-Verhältnis. Da die Zusammensetzung der Strahlendefekte eine unmittelbare Folge der vorhandenen Legierungs- und Verunreinigungselemente ist, lassen sich die Werkstoffe bezüglich ihres Ausheilverhaltens im wesentlichen in die zwei Gruppen von Cu-armen (Cu

$\leq 0.2$  Masse-%) und Cu-reichen ( $\text{Cu} \geq 0.2$  Masse-%) Materialien einteilen.

Innerhalb der Gruppe der Cu-armen Materialien lösen sich bestrahlungsinduzierte Cluster mit einem  $A$ -Verhältnis kleiner 2 nach einer Ausheilwärmebehandlung nahezu vollständig auf, wie aus den Abbn. 5.9 und 5.10 sowie 5.32 und 5.33 zu den Grundwerkstoffen des WWER-440 Stahls D25 bzw. des ASTM-A508 Stahls JFL hervorgeht, und die bestrahlten Werkstoffe kehren aus Sicht der SANS-Ergebnisse in ihren ursprünglichen Gefügestand (unbestrahlter Materialzustand) zurück. Für Cu-arme Materialien, die bestrahlungsinduzierte Cluster mit einem  $A$ -Verhältnis größer als 2 besitzen, ist das Ausheilverhalten nicht einheitlich. Während sich in den Werkstoffen R19 (Abb. 5.26) und JRQ (Abb. 5.37) derartige Cluster zu über 90 % wieder auflösen, waren es im Werkstoff R17 (Abb. 5.23) nur etwa 75 %. Obwohl die Werte zum  $A$ -Verhältnis der Strahlendefekte in dem WWER-1000 Grundwerkstoff R17 und dem Schweißwerkstoff R19 sehr ähnlich sind (Tab. 5.1), kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Strahlendefekte ebenfalls eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen, da sich u.a. der Cu- und Ni-Gehalt in der Werkstoffmatrix beider Materialien deutlich unterscheidet (Tab. 4.1).

Mit zunehmendem Cu-Gehalt verschlechtert sich im allgemeinen der Grad der Ausheilung. Cu-reiche Materialien zeigen nach einer anfänglichen Abnahme des Volumenanteils an Clustern (Material KAB – Abb. 5.5(b)) eine leichte Verbreiterung der Größenverteilung und einen Anstieg des  $A$ -Verhältnisses von ursprünglich 2.9 auf einen Wert von 5. Dies deutet auf eine allmähliche Ausscheidung von Cu hin. Dieser Prozess ist besonders deutlich bei der Modell-Legierung (ML-B) zu erkennen (Abb. 5.41), die mit 0.42 Masse-% ein sehr Cu-reiches Material verkörpert. Der Radius der Cluster hat sich nach der Ausheilwärmebehandlung vergrößert, denn das Maximum in der Größenverteilungsfunktion tritt jetzt bei 3 nm auf, und der Volumenanteil dieser Cluster ist mit 0.35% gegenüber 0.31% im bestrahlten Zustand sogar etwas angestiegen. Das  $A$ -Verhältnis dieser Cluster hat den Wert 5.

Die Ergebnisse einer stufenweisen Wärmebehandlung (Abbn. 5.5/5.6 – KAB, Abb. 5.29-5.31 – R19 und 5.37/5.38 – JRQ) im Temperaturbereich zwischen 350 und 475 °C über jeweils 10 h zeigen, dass der größte Anteil an Strahlendefekten bei einer Temperatur von  $T = (400 \pm 25)$  °C aufgelöst wird.

Für das Cu-arme Material JRQ lässt sich, wie in Abb. 5.38 dargestellt, die Auflösung der bestrahlungsinduzierten Cluster  $\Delta c_{\text{diss}}$  pro Zeit  $\Delta t$  durch einen kinetischen Prozess beschreiben, dem nach der Boltzmann-Statistik ( $k_B$  ist die Boltzmannkonstante)

$$\frac{\Delta c_{\text{diss}}}{\Delta t} \sim \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (6.6)$$

eine Aktivierungsenergie von  $E_A = (1.2 \pm 0.1)$  eV zugeordnet werden kann. Dieser Wert entspricht etwa der Migrationsenergie von Leerstellen  $E_M = 1.3$  eV [CHRISTIEN *et al.* 2004].

Für den Cu-armen Schweißwerkstoff R19 stützt sich die Ermittlung der Aktivierungsenergie aus der Arrhenius-Darstellung in Abb. 5.30 auf zu wenig Werte, um eine zuverlässige Aussage hierfür zu erhalten. So fehlt die Untersuchung des Bestrahlungszustandes nach 375 °C Wärmebehandlung. Erschwerend kommt bei der Charakterisierung des Ausheilprozesses von R19 hinzu, dass der Anteil an Strahlendefekten gegenüber dem des Materials JRQ nur etwa halb so groß und nach einer Wärmebehandlung von 425 °C über 10 h bereits  $\approx 90\%$  der Strahlendefekte wieder verschwunden waren. Offensichtlich ist der Frequenzfaktor (d.h. die Proportionalitätskonstante in Gl.(6.6) für den Auflösungsprozess im WWER-1000 Schweißwerkstoff R19 größer als im ASTM-A533B Grundwerkstoff JRQ. Werden alle zur Verfügung stehenden Wertepaare der stufenweisen Wärmebehandlung von R19 für eine Geradenanpassung genutzt, würde sich daraus eine Aktivierungsenergie von etwa 0.6 eV ergeben. Die Fehlergrenzen dieser Anpassung sind jedoch ebenso groß wie der bestimmte Energiewert selbst. In Analogie zum Material JRQ kann auch eine Aktivierungsenergie von  $\approx 1.2$  eV den Auflösungsprozess im Schweißwerkstoff R19 beschreiben (Abb. 5.30).

Für das Cu-reiche Material KAB ist in Abb. 5.6 zunächst ebenfalls eine rasche Abnahme von bestrahlungsinduzierten Clustern zu erkennen. Bei einer Wärmebehandlungstemperatur von

400 °C haben sich etwa 1/3 der ursprünglich vorhandenen Cluster wieder aufgelöst. Anschließend verringert sich der Volumenanteil der Clustern nur noch geringfügig und es kommt zur Bildung von Cu-Ausscheidungen. Demnach läßt sich jetzt das Ausheilverhalten nicht mehr nur durch einen kinetischen Prozess beschreiben. So spiegelt eine Geradenanpassung aller Messwerte in Abb. 5.6 mit  $E_A \approx 0.6$  eV die eigentliche Auflösung der Strahlendefekte bei Temperaturen bis einschließlich 400 °C nicht mit ausreichender Genauigkeit wider. Diese Auflösung kann auch hier besser durch einen thermisch aktivierten Prozess mit einer Energie von etwa 1.2 eV wiedergegeben werden, dem sich ein weiterer Prozess nämlich die Cu-Ausscheidung anschließt. Ohne die vorhandenen Strahlendefekte erfolgt bei einer Temperatur von 475 °C die Ausscheidung von Cu wesentlich langsamer. So ergab eine SANS-Messung des unbestrahlten Materialzustands mit der gleichen Wärmebehandlung vergleichend mit dem Zustand ohne Wärmebehandlung keine Unterschiede im magnetischen Streukurvenverlauf (Abb. 5.4(b)).

Erstmals konnten im Rahmen dieser Arbeit SANS-Messungen zur Untersuchung des Wiederbestrahlungsverhalten von RDB-Material durchgeführt werden. Hierfür stand der Cu-arme WWER-440 Schweißwerkstoff (Charge VTT) zur Verfügung, der nach einer Neutronenbelastung von 0.035 dpa ausheilwärmebehandelt und anschließend mit bis zu 0.038 dpa wiederbestrahlt wurde. Die infolge der ersten Bestrahlung gebildeten Cluster mit einem  $A$ -Verhältnis von 1.6 sind nach der Ausheilwärmebehandlung verschwunden (Abb. 5.17). Zusätzlich trat im ausgeheilten Zustand gegenüber dem Ausgangszustand eine geringfügige Änderung in der aus dem magnetischen Streubeitrag berechneten Größenverteilung von Streuzentren bei  $R \approx 3$  nm auf. Diese Veränderung war im Kernstreuanteil nicht nachweisbar. Es handelt sich dabei also um eine Population, die ein hohes  $A$ -Verhältnis hat. Es bleibt in dem Fall noch zu prüfen, ob eine entsprechende Wärmebehandlung des unbestrahlten Materials zu den gleichen SANS-Ergebnissen führt. Jedenfalls ist die Gefügestruktur nach der ersten Bestrahlung und Ausheilwärmebehandlung nicht exakt dieselbe wie die des unbestrahlten Referenzzustandes. Durch die erneute Bestrahlung kommt es wieder zur Bildung von Clustern mit Radien bis zu 2 nm. Ihr  $A$ -Verhältnis beträgt jetzt 2.2, woraus sich eine andere atomare Zusammensetzung ergibt. Im Vergleich zur ersten Bestrahlung bei ähnlicher Neutronenbelastung ist der Anteil dieser neu gebildeten Cluster aber wesentlich kleiner (Abb. 5.19). Eine abermalige Wärmebehandlung löst die Strahlendefekte ebenfalls wieder auf. Aus Sicht der SANS-Ergebnisse mit dem quantitativen Nachweis von bestrahlungsinduzierten Clusteranteilen, die größer als 0.5 nm im Radius sind, erscheint das RDB-Material nach einer Ausheilwärmebehandlung weniger strahlenanfällig.

## 6.5 Korrelationen mit mechanischen Eigenschaften

Den Tabn. 4.2 und 5.1, die jeweils eine Übersicht zu Änderungen mechanischer Eigenschaften und zu Gefügeänderungen infolge einer Neutronenbestrahlung geben, ist zu entnehmen, dass Neutronenfluenzen ab  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (mit  $E > 0.5$  MeV) einerseits eine messbare Härtung/Festigkeitssteigerung und Versprödung der Werkstoffe hervorrufen und andererseits Gefügeänderungen in Nanometergröße auftreten. Wenn die mit Hilfe der SANS-Experimente nachgewiesenen nanometergroßen bestrahlungsinduzierten Defekte die Ursache für die Änderung der mechanischen Eigenschaften sind, sollten Beziehungen zwischen repräsentativen Parametern dieser Eigenschafts- bzw. Zustandsänderungen abgeleitet werden können.

Als repräsentativer Gefügeparameter wurde der Volumenanteil an Strahlendefekten gewählt, weil im wesentlichen für die einzelnen Werkstoffe kaum Unterschiede im mittleren Radius und der Breite der Größenverteilung der Strahlendefekte beobachtet wurden und somit ihre Anzahl und Größe auf diesen einen Gefügewert reduzierbar sind.

### 6.5.1 Streckgrenze

Die fein verteilten bestrahlungsinduzierten Cluster wirken als Hindernisse auf Versetzungsbewegungen. Zur Beschreibung von Teilchen-Versetzungswechselwirkungen existieren verschiedene theoretische Näherungen für durch die Versetzungsbewegung nicht-schneidbare (Orowan-Mechanismus [GOTTSTEIN 1998]) und schneidbare Teilchen (Fleischer-Friedel-Modell [REPPICH 1993], Russell-Brown-Modell [RUSSELL *et al.* 1972], Schwarz-Labusch-Theorie [SCHWARZ *et al.* 1978]). All diesen Näherungen ist gemeinsam, dass die kritische Schubspannung  $\tau_k$ , bei der die Hindernisse überwunden werden können, zumindest näherungsweise proportional zur Quadratwurzel des Volumenanteils dieser Hindernisse (hier: Strahlendefektanteil  $\Delta c$ ) ist

$$\tau_k = \frac{F_k}{b_b L} \sim \sqrt{\Delta c}, \quad (6.7)$$

wenn sich die Hindernisse als einheitlich große Teilchen approximieren lassen. In Gl. (6.7) steht  $F_k$  für die notwendige Kraft zur Überwindung des Hindernisses durch die Versetzung mit dem Burgersvektorbetrag  $b_b$  und  $L$  für die freie Versetzungslänge, d.h. dem mittleren Abstand zwischen den einzelnen Hindernissen (Mittelpunktabstände der Hindernisse abzüglich der Hindernisgröße). Die gemessene Festigkeitssteigerung der bestrahlten Werkstoffe sollte deshalb eine Proportionalität mit  $\sqrt{\Delta c}$  aufweisen. In Abb. 6.6(a) ist die Streckgrenzenänderung  $\Delta R_{p0.2}$  (bzw.  $\Delta \sigma_y$ ) in Abhängigkeit von der Quadratwurzel des Volumenanteils bestrahlungsinduzierter Cluster  $\sqrt{\Delta c}$  für alle untersuchten Werkstoffe dargestellt. Die Messpunkte repräsentieren dabei unterschiedliche Materialtypen, Hersteller, Bestrahlungstemperaturen, Neutronenfluenzen und Flussdichten. In Anbetracht des weiten Parameterfeldes, das darin zusammengefasst ist, sollte das breit streuende Punktfeld nicht überraschen. Trotzdem ergibt sich eine statistisch signifikante Korrelation zwischen Streckgrenzenänderung und Volumenanteil von Strahlendefekten mit

$$\Delta \sigma_y / \text{MPa} = 448 \sqrt{\Delta c / \text{Vol.} - \%} \quad (6.8)$$

unter der Randbedingung, dass  $\Delta \sigma_y(\sqrt{\Delta c}=0) = 0$  ist (durchgezogene Linie). Ohne diese Randbedingung führt eine Linearkorrelation des gesamten Datenfeldes auf

$$\Delta \sigma_y / \text{MPa} = 362 \sqrt{\Delta c / \text{Vol.} - \%} + 43. \quad (6.9)$$

In Abb. 6.7(a) sind drei Werkstoffe (die Chargen JFL, JRQ und KAB), die mindestens in drei Bestrahlungszuständen vorlagen, aus dem Datenfeld der Abb. 6.6(a) herausgegriffen. Aus dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass es eine materialspezifische Abhängigkeit der Festigkeitszunahme in bezug auf den Anteil an Strahlendefekten im Werkstoff gibt.

Bei den bisherigen Betrachtung in den Abbn. 6.6(a) und 6.7(a) wurde von einer linearen Überlagerung des Festigungsbeitrages der bestrahlungsinduzierten Cluster mit dem Beitrag anderer Gefügemerkmale, die die Festigkeit des unbestrahlten Referenzzustandes bestimmen, ausgegangen. Für ein der vorliegenden Situation entsprechendes Modell mit Versetzungsbarrieren, die sich in ihrer Stärke, Konzentration und räumlichen Verteilung deutlich unterscheiden, ist ein Überlagerungsgesetz der Festigkeitsbeiträge,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  zur resultierenden Festigkeit  $\sigma$  in der Form

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad (6.10)$$

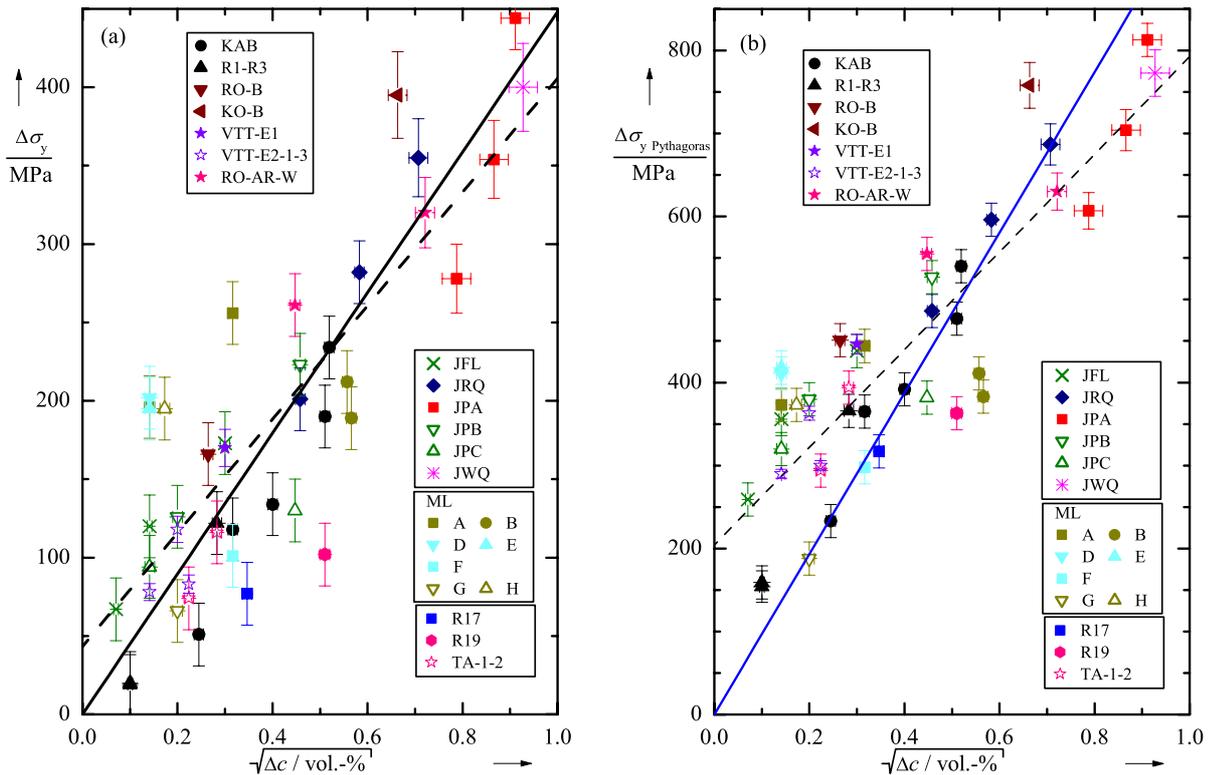
oder allgemein

$$\sigma^z = \sigma_1^z + \sigma_2^z \quad (6.11)$$

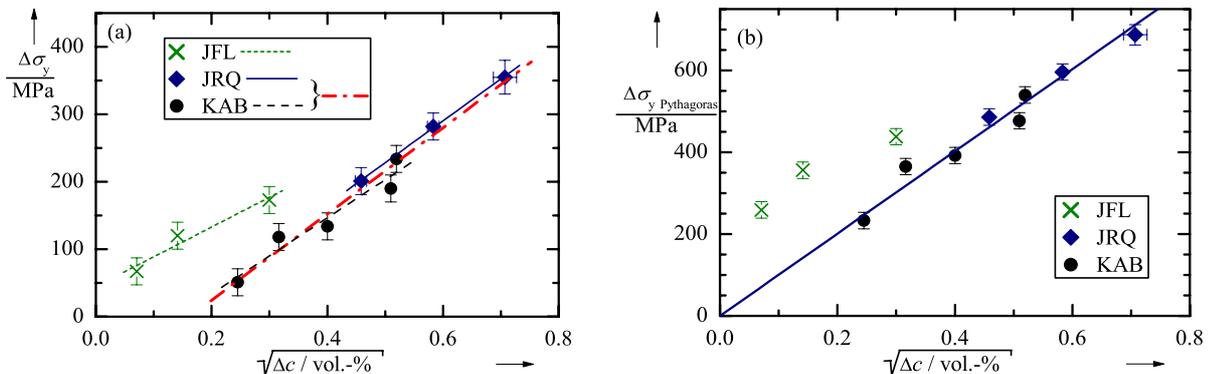
mit  $0.5 \leq z \leq 1.5$  oftmals besser mit experimentellen Ergebnissen und Modellrechnungen verträglich [REPPICH 1993]. Für den Fall einer Pythagoras-Überlagerung würde sich dann der Bestrahlungseffekt aus den Streckgrenzenwerten des bestrahlten und unbestrahlten Materials ( $\sigma_{irr}$  und  $\sigma_{unirr}$ ) zu

$$\Delta\sigma = \sqrt{\sigma_{\text{irr}}^2 - \sigma_{\text{unirr}}^2} \tag{6.12}$$

ergeben. In den Abb. 6.6(b) und 6.7(b) sind die so berechneten Streckgrenzenänderungen dargestellt. Mit dem Superpositionsprinzip nach Gl. (6.12) kann das Streufeld der Wertepaare nicht wesentlich eingeschränkt werden (vgl. Abb. 6.6(a, b) bzw. Abb. 6.7(a, b)). Offensichtlich sind werkstoffspezifische Unterschiede von größerem Einfluss als die Unterschiede, die aus der Änderung des Superpositionsprinzips der Festigkeitsbeiträge resultieren. Im Fall des Materials R19 verringert sich die Abweichung von der Korrelationsgeraden (Abb. 6.6), für die drei Bestrahlungszustände des Materials JFL bleibt die Abweichung aber nach wie vor erhalten (Abb. 6.7).



**Abb. 6.6** Streckgrenzenänderung  $\Delta\sigma_y$  aller bestrahlter Werkstoffe in Abhängigkeit von der Wurzel des Volumenanteils nichtferromagnetischer Cluster  $\sqrt{\Delta c}$  mit Korrelationsgeraden (gestrichelte Linie) der gesamten Datenbasis; Verlauf durch Koordinatenursprung (durchgezogene Linie): **(a)** lineare Superposition und **(b)** Pythagoras-Superposition des Festigkeitsbeitrages der Cluster.



**Abb. 6.7** Streckgrenzenänderung  $\Delta\sigma_y$  der bestrahlten Werkstoffe JFL, JRQ und KAB in Abhängigkeit von der Wurzel des Volumenanteils nichtferromagnetischer Cluster  $\sqrt{\Delta c}$  mit einer Korrelationsgeraden: **(a)** lineare Superposition und **(b)** Pythagoras-Superposition des Festigkeitsbeitrages der Cluster.

## 6.5.2 Härte

Härtemessungen sind ein gut geeignetes und zugleich auch, für den besonderen Fall aktivierter Materialproben, einfach zugängliches Prüfverfahren zur Verfolgung von Festigkeitsänderungen (bzw. Härteänderungen) oder zum Festigkeitsvergleich.

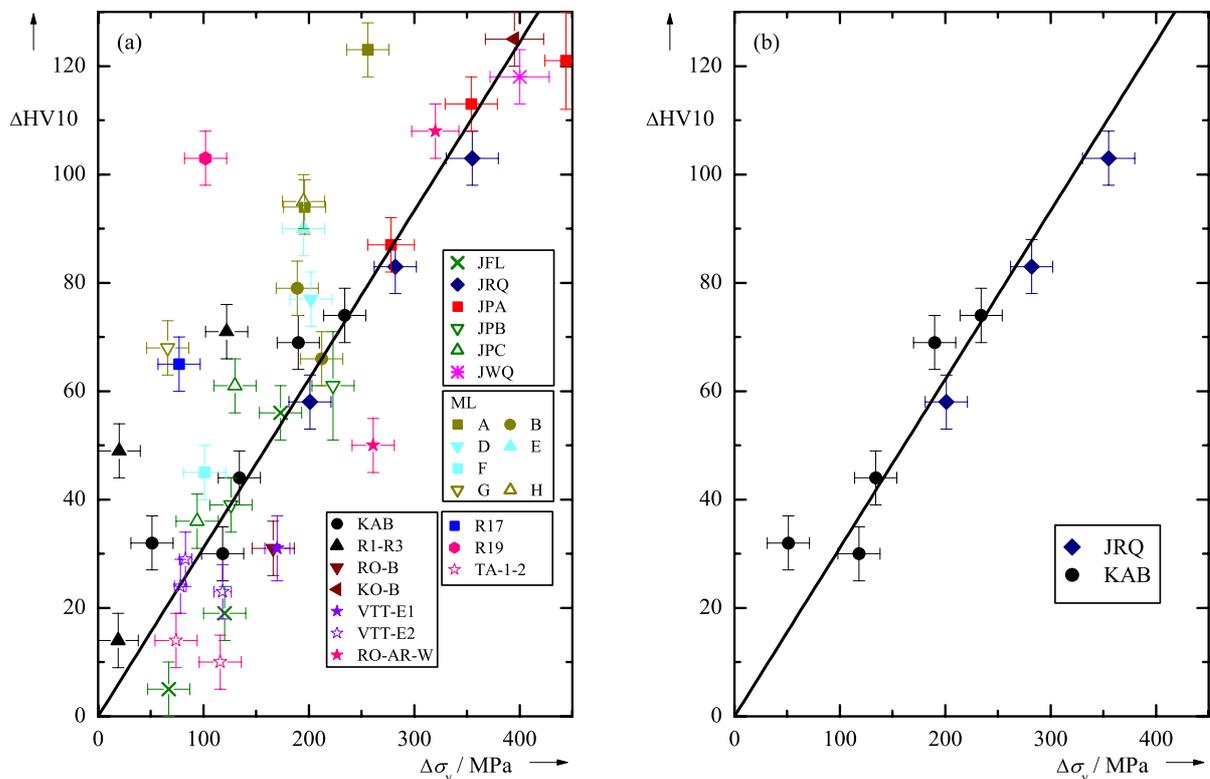
Aus der Literatur [BUSBY *et al.* 2005] ist bekannt, dass es Korrelationen von Härte- und Streckgrenzenänderung für verschiedene Werkstoffgruppen gibt. Entsprechend der hier zur Verfügung stehenden Datenbasis (Tab. 4.2) ist zur Ableitung eines solchen Zusammenhangs in Abb. 6.8(a) zunächst eine Gesamtübersicht dargestellt. Abhängig vom Materialtyp (RDB-Grundwerkstoff, Schweißwerkstoff, Eisenbasis-Modelllegierung) treten Abweichungen von der Korrelationsgeraden

$$\Delta HV10 = 0.31 \Delta \sigma_y / \text{MPa} \quad (6.13)$$

auf (durchgezogene Linie in Abb. 6.8). Die größte Abweichung wird für den Schweißwerkstoff R19 beobachtet. Der Korrelationsgeraden nach Gl. (6.13) folgen im wesentlichen alle RDB-Grundwerkstoffe. Abb. 6.8(b) verdeutlicht dies für die beiden Chargen JRQ und KAB. Eine der Gl. (6.13) entsprechende Korrelation wurde auch für neutronenbestrahlte US-amerikanische RDB-Stähle gefunden [BUSBY *et al.* 2005].

Die Abbn. 6.9 bis 6.12 zeigen getrennt für vier einzeln ausgewählte Werkstoffe die Härteänderung  $\Delta HV10$  in Abhängigkeit von der Quadratwurzel ihres Clustervolumenanteils  $\sqrt{\Delta c}$ . Die vollen Symbole repräsentieren hier die verschiedenen Bestrahlungszustände und die leeren Symbole die Ergebnisse der stufenweisen Wärmebehandlung des jeweils höchsten Bestrahlungszustandes, in deren Folge Volumenanteil und Härte wieder abgebaut werden. Für die beiden Cu-armen Werkstoffe R19 und JRQ kann eine lineare Korrelation nachgewiesen werden. Der Anstieg der Härte über  $\sqrt{\Delta c}$  ist für R19 mit

$$\Delta HV10 = (166 \pm 23) \sqrt{\Delta c / \text{Vol.}\%} + 10 \pm 8 \quad (6.14)$$



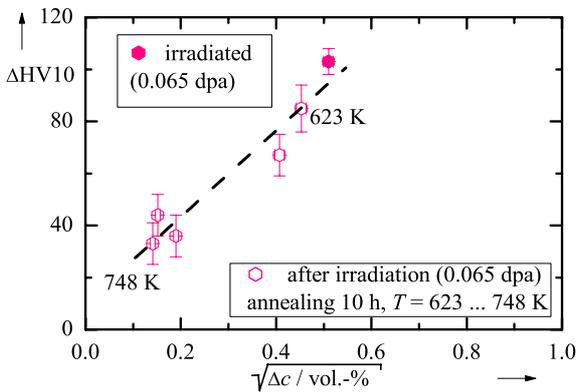
**Abb. 6.8** Abhängigkeit der Härteänderung  $\Delta HV10$  von der Streckgrenzenänderung  $\Delta \sigma_y$ : **(a)** für alle untersuchten Werkstoffe entsprechend Tab. 4.2 und **(b)** für die Werkstoffe JRQ und KAB mit Korrelationsgerade.

und für JRQ mit

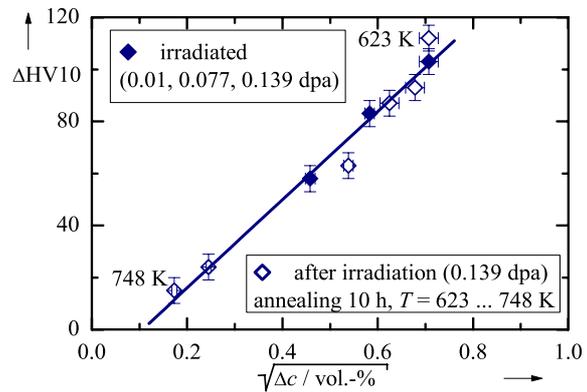
$$\Delta HV_{10} = (170 \pm 10) \sqrt{\Delta c / \text{Vol.}\%} - 18 \pm 6 \tag{6.15}$$

unter Berücksichtigung des Vertrauensbereiches der Regressionsgeraden gleich groß. Es treten jedoch deutliche Unterschiede in der absoluten Härtezunahme beider Werkstoffe auf, deren Ursache wohl im unterschiedlichen Ausgangsgefüge (Schweißwerkstoff R19, Grundwerkstoff JRQ) begründet liegt.

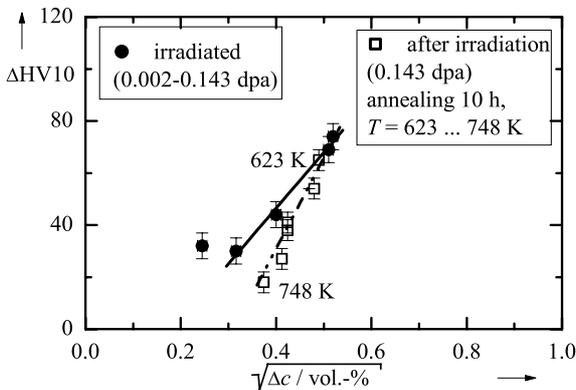
Bei den Cu-reichen Werkstoffe KAB und JPA lassen sich die bestrahlten und die daran anschließend wärmebehandelten Zustände nicht in einer linearen Korrelation von  $\Delta HV_{10}$  und  $\sqrt{\Delta c}$  zusammenfassen. So ist die relative Härtezunahme der bestrahlten Zustände von KAB (Abb. 6.11 durchgezogene Linie) kleiner als die relative Härteabnahme des nach der Bestrahlung stufenweise wärmebehandelten Materials (Strich-Punkt-Punkt-Linie). In den bestrahlten Zuständen haben die Cluster (gleicher Volumenanteil vorausgesetzt) einen größeren Einfluss auf die Härtung des Materials als nach der Wärmebehandlung. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch der Werkstoff JPA (Abb. 6.12). Wesentlicher Grund für die Abweichung von einer einheitlichen Korrelationsgeraden ist der nicht mehr als konstant mit 1 nm approximierbare Clusterradius der wärmebehandelten Zustände der Cu-reichen Materialien. Eine weitere Ursache für dieses Verhalten kann in der unterschiedlichen Zusammensetzung der Cluster begründet liegen, die sich bei Material KAB besonders deutlich in der Variation des  $A$ -Verhältnisses zwischen Werten von 2.9 für den bestrahlten Zustand (0.143 dpa) und 5.0 für den bestrahlten und anschließend ausheilwärmebehandelten Zustand widerspiegelt.



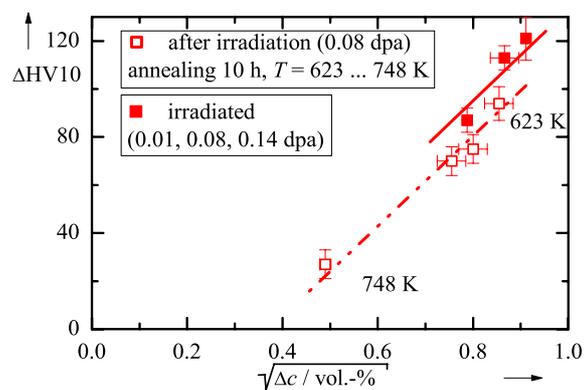
**Abb. 6.9** Härteänderung  $\Delta HV_{10}$  des Werkstoffs R19 in Abhängigkeit von der Wurzel des Volumenanteils nichtferromagnetischer Cluster  $\sqrt{\Delta c}$ .



**Abb. 6.10** Härteänderung  $\Delta HV_{10}$  des Werkstoffs JRQ in Abhängigkeit von der Wurzel des Volumenanteils nichtferromagnetischer Cluster  $\sqrt{\Delta c}$ .



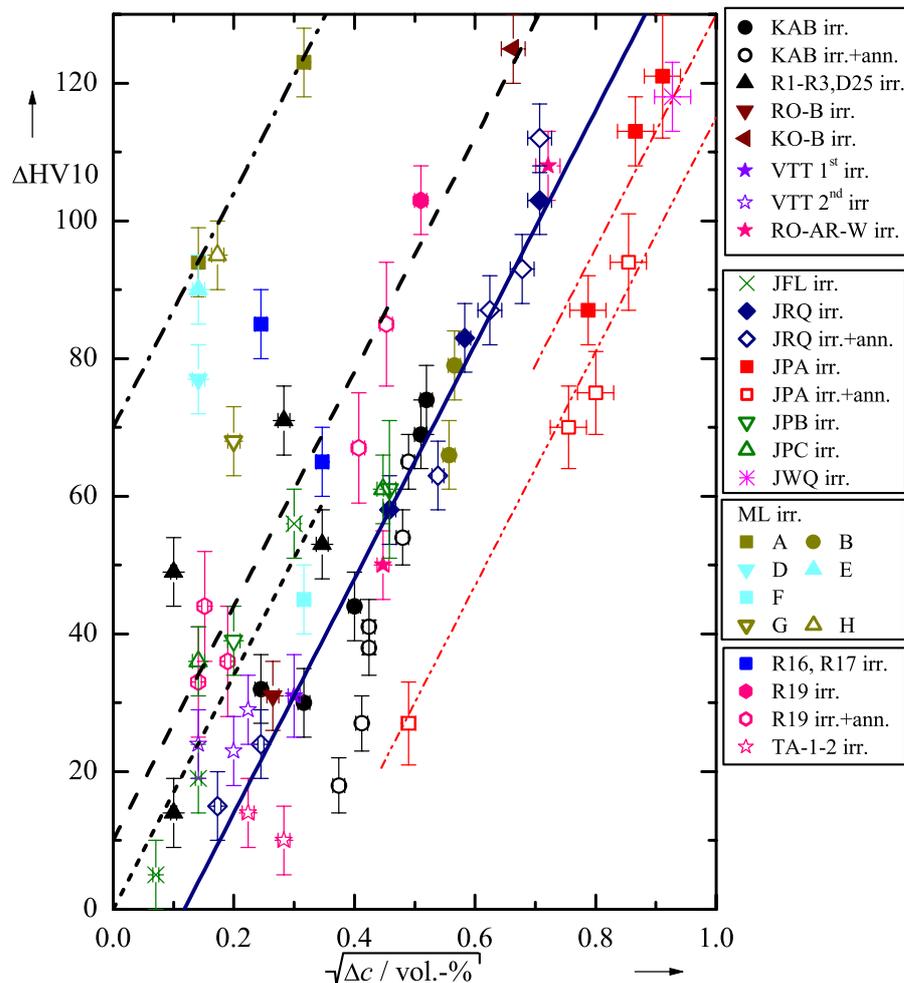
**Abb. 6.11** Härteänderung  $\Delta HV_{10}$  des Werkstoffs KAB in Abhängigkeit von der Wurzel des Volumenanteils nichtferromagnetischer Cluster  $\sqrt{\Delta c}$ .



**Abb. 6.12** Härteänderung  $\Delta HV_{10}$  des Werkstoffs JPA in Abhängigkeit von der Wurzel des Volumenanteils nichtferromagnetischer Cluster  $\sqrt{\Delta c}$ .

In Abb. 6.13 ist die Härteänderung  $\Delta HV_{10}$  in Abhängigkeit von der Wurzel des Volumenanteils von bestrahlungsinduzierten Clustern  $\sqrt{\Delta c}$  für alle bestrahlten und nach der Bestrahlung wärmebehandelten Werkstoffe dargestellt. Auf den ersten Blick erscheint die Streubreite der verschiedenen Materialien recht groß. Mit Hilfe der gestrichelten und der durchgezogenen Linie, die den Regressionsgeraden der Gln. (6.14) und (6.15) in Analogie zu den Abbn. 6.9 und 6.10 entsprechen, kann ein allgemeiner Trend herausgefiltert werden, der ebenfalls bei der Modelllegierung ML-A (strichpunktierte Linie, ■) und dem Stahl JFL (kurzgestrichelte Linie, ×) wiederzufinden ist sowie annähernd auch für die fünf bestrahlten Zustände des Materials KAB gilt. Daraus folgt, dass die mit SANS nachgewiesenen bestrahlungsinduzierten Cluster unabhängig von ihrer Zusammensetzung etwa die gleiche härtende Wirkung (gleiche kritische Widerstandskraft  $F_k$ ) haben. Diese Schlussfolgerung gilt nicht mehr, wenn irreversible Ausscheidungsprozesse dominieren (siehe Wärmebehandlungszustände des Cu-reichen Materials KAB, Abb. 6.11)

Den Werkstoffchargen ML-A, R16 und JFL ist gemeinsam, dass sie einen niedrigen Cu-Gehalt der Matrix und auch sonst wenig "Verunreinigungen" besitzen. Dazu korrespondierend weisen sie bestrahlungsbedingte Cluster mit einem  $A$ -Verhältnis kleiner 2 auf. Die Zusammensetzung der Cluster dieser Materialien sollte deshalb sehr ähnlich sein (leerstellenreiche Cluster). Trotzdem existieren große Unterschiede für  $\Delta HV_{10}$  bei entsprechenden Clustervolumenanteil. Die Härtezunahme infolge Neutronenbestrahlung richtet sich also nicht nur nach dem Volumenanteil, sondern wird im starken Maße auch von Parametern des Ausgangsgefüges, wie z.B. der Versetzungsdichte, im Zusammenwirken mit den Clustern bestimmt.



**Abb. 6.13** Härteänderung  $\Delta HV_{10}$  in Abhängigkeit von der Wurzel des Volumenanteils nichtferromagnetischer Cluster  $\sqrt{\Delta c}$  aller bestrahlter und nach der Bestrahlung wärmebehandelter Werkstoffe.

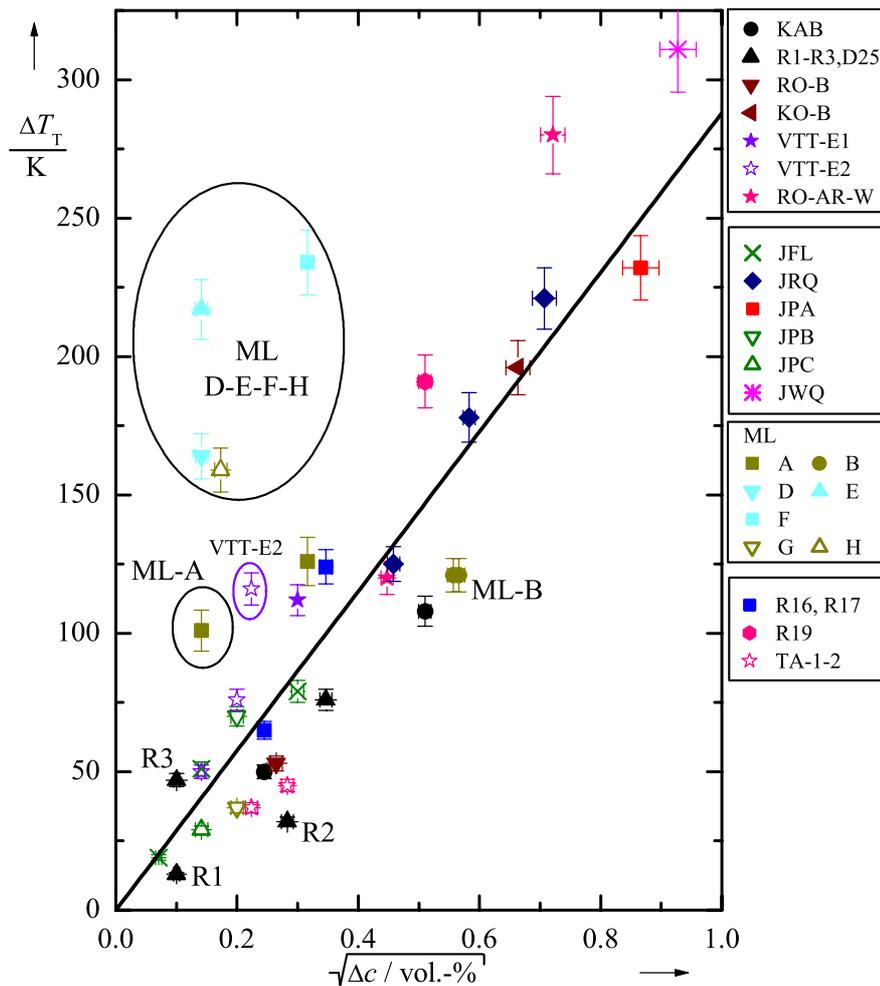
### 6.5.3 Spröbruchübergangstemperatur

Die Anfälligkeit eines RDB-Stahls gegen Neutronenversprödung wird sicherheitstechnisch hauptsächlich an dem Werkstoffkennwert Spröbruchübergangstemperatur  $T_T$  (Temperatur des Übergangs vom duktilen zum spröden Bruchverhalten) beurteilt. Nach Neutronenbestrahlung kommt es, wie bereits im Abschn. 2.2 beschrieben, zu einer Verschiebung dieser Übergangstemperatur  $\Delta T_T$  zu höheren Temperaturen hin. Mit Hilfe des in Abschn. 2.4 beschriebenen Davidenkov-Modells lässt sich die Änderung dieses Zähigkeitsparameters auf eine bestrahlungsbedingte Festigkeitssteigerung zurückführen. Nach Gl. (6.7) ist die Festigkeitssteigerung proportional zu  $\sqrt{\Delta c}$ , sodass  $\Delta T_T$  auch diese Abhängigkeit aufweisen sollte. Abb. 6.14 zeigt entsprechend der vorliegenden Datenbasis (Tabn. 4.2 und 5.1) diesen Zusammenhang.

Werden die Eisenbasis-Modelllegierungen gesondert betrachtet, so erhält man für die untersuchten RDB-Stähle eine Korrelation zwischen bestrahlungsinduziertem Clusteranteil und Verschiebung der Spröbruchübergangstemperatur der Form

$$\frac{\Delta T_T}{K} = 288 \sqrt{\Delta c / \text{Vol.}\%} \tag{6.16}$$

nachweisbar. Diese lineare Abhängigkeit finden auch [HIRANUMA *et al.* 2004] auf der Grundlage der japanischen Surveillance-Datenbasis. Etwas abseits dieser Beziehung befinden sich die Grundwerkstoffchargen R2 und R3 der WWER-440 Stähle. Die Charge R3 hat gegenüber allen



**Abb. 6.14** Spröbruchübergangstemperaturverschiebung  $\Delta T_T$  in Abhängigkeit von der Wurzel des Volumenanteils nichtferromagnetischer Cluster  $\sqrt{\Delta c}$ . (Die Eisenbasis-Modelllegierungen sind nicht mit in die Korrelation einbezogen).

anderen WWER-440 Grundwerkstoffen einen höheren Phosphorgehalt (0.024 statt typischen 0.01 Masse-%). Diese chemische Besonderheit hat keinen messbaren Einfluss auf die Clusterbildung, denn es wurde in R1 und R3 bei ähnlicher Neutronenbelastung der gleiche Anteil an Strahlendefekten mit SANS nachgewiesen (Tab. 5.1). Tritt Phosphor-Segregation an Korngrenzen auf, kann dies zu einer Verschiebung der Sprödbruchübergangstemperatur führen, ohne dass eine Festigkeitserhöhung auftritt. Dies scheint die Ursache für die beobachtete Korrelationsabweichung zu sein, denn tatsächlich unterscheiden sich die Streckgrenzenänderungen von R1 und R3 nicht. In gleicher Weise sind die Abweichungen des Schweißwerkstoffs (VTT) zu deuten (Phosphorgehalt 0.035 Masse-%).

Die niedrige Übergangstemperaturverschiebung des Materials R2 fällt ebenfalls aus dem Trend der Gl. (6.17) heraus. Für dieses Material ist offensichtlich das Davidenkov-Modell nicht anwendbar, denn mit dem Festigkeitsparameter Streckgrenzenänderung folgt es der Trendkurve (Gl. (6.8) und Abb. 6.6(a)).

Die beiden extrem unterschiedlichen Modelllegierungen, die quasi "reine" Eisenlegierung ML-A und die Cu-reiche Modelllegierung ML-B begrenzen den  $\Delta T_T(\sqrt{\Delta c})$ -Korrelationsbereich. Bemerkenswert ist, dass die ML-B nach Neutronenbestrahlung mit  $\Phi = 10 \cdot 10^{18}$  und  $80 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  die gleiche Übergangstemperaturverschiebung aufweist und innerhalb der Fehlergrenzen auch gleich große Volumenanteile an bestrahlungsinduzierten Clustern mit SANS nachgewiesen wurden. Weshalb die Modelllegierungen ML-D, -E, -F und -H weit oberhalb der  $\Delta T_T(\sqrt{\Delta c})$ -Korrelation der RDB-Stähle zu finden sind, bleibt bislang noch ungeklärt. Komplementäre Untersuchungsmethoden wie (FEGS)TEM oder APFIM müssen noch einbezogen werden, um die Ursachen für dieses Materialverhalten näher zu erforschen.

Die SANS-Ergebnisse dieser Arbeit fließen in das EU-Projekt "Prediction of Irradiation Damage Effects on Reactor Components" [PERFECT 2004] ein und werden durch o.g. ergänzende Gefügeuntersuchungsmethoden anderer international renommierter Institutionen vervollständigt.

## 7 Schlussfolgerungen

Mit den vorliegenden SANS-Untersuchungen wurde eine statistisch abgesicherte Datenbasis über bestrahlungsinduzierte Gefügeveränderungen in WWER-RDB-Stählen unter reaktor-typischen Bedingungen geschaffen. Die Einbeziehung der ASTM-RDB-Stähle in das Untersuchungsprogramm ermöglichte einerseits den direkten Vergleich der verschiedenen Werkstoffe untereinander und andererseits den nahtlosen Anschluss der Ergebnisse dieser Arbeit an Gefügeuntersuchungen von anderen Arbeitsgruppen, wobei auch für ASTM-Stähle über bereits Publiziertes hinausgegangen wurde.

1.) Dabei zeigte sich aus methodischer Sicht:

- Es treten bestrahlungsbedingt erhöhte SANS-Intensitäten bei Streuvektoren  $Q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$  auf, die durch nanodisperse Strukturinhomogenitäten hervorgerufen werden.
- SANS erweist sich als geeignete Technik, mit deren Hilfe eine statistisch abgesicherte Größenverteilung der bestrahlungsinduzierten, nanometergroßen Strukturdefekte (Cluster) ermittelt werden kann. Ein vergleichsweise in dieser Hinsicht kongruenzfähiges Verfahren ist gegenwärtig nicht bekannt.
- Zusätzliche Informationen über die Zusammensetzung der Cluster sind über das  $A$ -Verhältnis zugänglich. Vor allem können damit Unterschiede zwischen den Strahlen-defekten verschiedener Legierungen oder infolge unterschiedlicher Bestrahlungsbedingungen erfasst werden.
- Die Messungen sind reproduzierbar. Die Richtigkeit der absoluten Kalibrierung des Messsignals wurde durch die Verwendung ein und derselben Referenz-Probe bei jedem Experiment zusätzlich überprüft.

Die Interpretation der SANS-Daten beruht auf Annahmen hinsichtlich der Form (Kugeln) und des magnetischen Charakters (magnetische Löcher) der Streuer. Der integrale Volumenanteil ist unabhängig von der Form. Bisher gibt es keine schlüssigen Hinweise, dass diese Annahmen im vorliegenden Fall unzutreffend wären.

2.) Die wichtigsten Gefügeparameter sind integraler Volumenanteil und mittlerer Radius der Cluster. Hinsichtlich des Volumenanteils ist festzustellen, dass

- dieser mit zunehmender Strahlenbelastung (Neutronenfluenz) zunimmt,
- kein einheitlicher, allgemein gültiger, funktioneller Zusammenhang zwischen Clusteranteil und Neutronenbelastung existiert, sondern ein komplexer Einfluss der chemischen Zusammensetzung vorliegt, wobei Cu und Ni eine dominante Rolle zukommt.

Als Grenzfälle des funktionalen Zusammenhangs zwischen Volumenanteil und Fluenz treten die direkte Proportionalität (speziell bei niedrig Cu-haltigen Stählen) und ein steiler Anfangsanstieg mit nachfolgender Sättigung (speziell bei höher Cu-haltigen Stählen) in Erscheinung. Auch Mischformen werden beobachtet.

Hinsichtlich der mittleren Größe ergibt sich, dass

- monomodale Größenverteilungen beobachtet werden, wobei der maximale Radius der Cluster 3 nm nicht übersteigt,
- unabhängig vom Werkstoff und der Strahlenbelastung bis 0.14 dpa der mittlere Radius ( $1.0 \pm 0.1$ ) nm beträgt (d.h. nach Erreichen dieser Größe tritt im Rahmen der Messgenauigkeit kein weiteres Wachstum auf),
- bei sehr hoher Neutronenbelastung (von 0.63 dpa, was dem mehr als fünffachen der Strahlenbelastung eines WWER-440-RDB-Stahls innerhalb seiner ausgelegten Gesamtbetriebszeit entspricht) der mittlere Radius auf 1.3 nm anwächst.

- 3.) Das  $A$ -Verhältnis und damit die mittlere atomare Zusammensetzung der Cluster ist uneinheitlich und in starkem Maße von den Legierungs- und Verunreinigungselementen des Werkstoffs abhängig. Es ändert sich darüber hinaus bei einigen Stählen auch mit der Fluenz. Werkstoffe mit hohem Cu-Gehalt tendieren zu den höchsten  $A$ -Verhältnissen.
- 4.) Über die Rolle einzelner chemischer Elemente können die folgenden Aussagen getroffen werden:
- Der Cu-Gehalt des Werkstoffs hat den größten Einfluss auf den Volumenanteil von bestrahlungsinduzierten Clustern.
  - Ni-reiche Stähle ( $> 0.7$  Masse-%) und insbesondere Schweißwerkstoffe weisen im allgemeinen einen höheren Clusteranteil als Ni-arme Stähle bei vergleichbarem Gehalt an Cu auf.
  - Das Element P hat auch bei einem Gehalt außerhalb der Spezifikation der RDB-Stähle keinen Einfluss auf das SANS-Messsignal. Obwohl empirisch ein P-Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften bekannt ist, spiegelt sich dieser nicht in einem erhöhten Anteil an bestrahlungsinduzierten Clustern wider. Diese scheinbare Diskrepanz lässt sich damit erklären, dass die bestrahlungsinduzierten Eigenschaftsänderungen im Falle vom P über einen anderen Mechanismus hervorgerufen werden, nämlich durch P-Segregation an Korngrenzen.
- 5.) Durch thermisches Glühen bei Temperaturen oberhalb der Bestrahlungstemperatur ( $\geq 350^\circ\text{C}$ ) können Strahlenschäden wieder teilweise oder vollständig beseitigt werden. Dabei zeigte sich::
- Der Auflösungsprozess ist thermisch aktiviert und durch einen Prozess beschreibbar, dem eine Aktivierungsenergie von 1.2 eV zukommt. Dieser Wert stimmt annähernd mit der Aktivierungsenergie für Leerstellendiffusion in Eisen überein [HARDOUIN DUPARC *et al.* 2002]. Bei der Leerstellendiffusion könnte es sich also um den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des Auflösungsprozesses handeln. Dieser Hypothese wäre bei zukünftigen mechanismenorientierten Untersuchungen nachzugehen.
  - Bei relativ hohen Cu-Gehalten ( $\geq 0.2$  Masse-%), hohen Ausheiltemperaturen ( $\geq 450^\circ\text{C}$ ) bzw. langen Ausheilzeiten tritt Vergrößerung von Clustern in Konkurrenz mit deren Auflösung auf.
  - Die Vergrößerung geht mit einer deutlichen Erhöhung des  $A$ -Verhältnisses einher. Es ist davon auszugehen, dass sich Cu in den verbleibenden Clustern anreichert und schließlich zur Bildung stabiler Cu-Ausscheidungen führt. Für einen eindeutigen experimentellen Nachweis sind APFIM-Untersuchungen geeignet.
- 6.) Durch Wiederbestrahlung von einem WWER-440 Schweißwerkstoff nach Ausheilwärmebehandlung wird ein geringerer Anteil an Clustern erzeugt und diese wiederum weisen gegenüber den Clustern der ersten Bestrahlung eine andere atomare Zusammensetzung ( $A$ -Wert) auf. Die SANS-Messeffekte vom unbestrahlten sowie vom bestrahlten und ausgeheilten Material sind in ihrer Streuwinkelabhängigkeit nicht identisch. Dies sind Hinweise, dass der unbestrahlte Ausgangszustand durch die Ausheilwärmebehandlung nicht wieder hergestellt wurde.
- 7.) Es können Korrelationen mit mechanischen Eigenschaften festgestellt werden:
- Für Werkstoffe, wo Datenmaterial in ausreichendem Umfang zur Verfügung stand, wurden starke Korrelationen der bestrahlungsbedingten Streckgrenzenerhöhung mit dem Volumenanteil  $\Delta c$  der Cluster beobachtet. Die entsprechenden Wertepaare können durch eine  $\sqrt{\Delta c}$ -Abhängigkeit am besten beschrieben werden. Dies steht unabhängig von der Schneidbarkeit der Cluster in Übereinstimmung mit der bei konstanter Teilchengröße zu

erwartenden Abhängigkeit. Gleichzeitig stützt dieses Ergebnis die Gültigkeit der bei der Auswertung der SANS-Daten getroffenen Annahmen.

- Die entsprechende werkstoffübergreifende Korrelation ist deutlich schwächer, was auf das Vorliegen weiterer Einflussfaktoren hindeutet. Hierzu zählen die Stärke der Behinderung der Versetzungsbewegung durch einzelne Cluster und ihr Zusammenwirken mit anderen Härtungsmechanismen.
- Da Härte und Streckgrenze stark korreliert sind, können Härtemessungen zur Vervollständigung der Datenbasis herangezogen werden. Dies ist unverzichtbar, wenn, wie im Fall der schrittweisen Ausheilbehandlungen, nicht genügend bestrahltes Material zur Verfügung steht.
- Auch die Übergangstemperaturverschiebung folgt tendenziell einer  $\sqrt{\Delta c}$ -Abhängigkeit, was im Rahmen des Davidenkov-Modells aufgrund der Korrelation mit der Streckgrenzerhöhung zu erwarten ist.

8.) Die Resistenz gegen bestrahlungsinduzierte Materialalterung läßt sich wie folgt einschätzen:

- Niedriger Cu-Gehalt hat unabhängig vom Ni-Gehalt eine geringe Strahlenanfälligkeit zur Folge.
- Bei erhöhtem Cu-Gehalt spielt auch der Ni-Gehalt eine wichtige Rolle.
- WWER-440-Stähle haben bei gleichem Cu-Gehalt eine geringere Strahlenanfälligkeit als WWER-1000-Stähle, da sie einen geringeren Ni-Gehalt besitzen.
- Schweißwerkstoff weist bei vergleichbarem Cu-Gehalt eine höhere Strahlenanfälligkeit auf als Grundwerkstoff. Dies spiegelt sich sowohl in der Festigkeitssteigerung als auch im Anteil bestrahlungsinduzierter Cluster wider.
- Das Bestrahlungsverhalten von ASTM- und WWER-RDB-Stählen ist prinzipiell ähnlich hinsichtlich der Art der Gefügeänderungen. Aufgrund des erhöhten Ni-Gehaltes weisen ASTM-RDB-Stähle bei gleichem Cu-Gehalt eine höhere Strahlenanfälligkeit als WWER-440-RDB-Stähle auf.
- Die Strahlenanfälligkeit wird durch eine Ausheilwärmebehandlung beeinflusst. Der wiederbestrahlte WWER-440-Schweißwerkstoff zeigte eine deutliche Verringerung der Strahlenanfälligkeit nach der Ausheilwärmebehandlung. Durch SANS steht eine Methodik zur Verfügung, mit der – im Fall von großtechnischen Ausheilungen – der Ausheileffekt für das entsprechende RDB-Material nachgewiesen werden kann.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass SANS-Experimente wesentliche Beiträge zur Aufklärung der Mechanismen der Neutronenversprödung und zur sicherheitstechnischen Bewertung kerntechnischer Anlagen leisten.

## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen bedingte Materialalterung von RDB-Stählen untersucht. SANS-Experimente zeigten einen ausgeprägten Einfluss der Bestrahlung des Materials mit schnellen Neutronen auf die gemessene Streuintensität. Aus der bestrahlungsbedingten Erhöhung der Streuintensität wurden die Größenverteilung und der Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Cluster als Funktion der Neutronenfluenz abgeleitet. Streuende Objekte mit Radien ab etwa 0.5 nm lassen sich nachweisen. Dabei arbeitet das SANS-Messverfahren volumenintegrierend, d.h. es ergeben sich für das Material repräsentative, statistisch abgesicherte Mittelwerte. Außerdem können durch Messungen im Sättigungsmagnetfeld magnetische und nukleare Streubeiträge getrennt werden, woraus sich zusätzliche Informationen über die Natur der Cluster ergeben. Um den Informationsgehalt zu erhöhen, wurden Werkstoffe mit einer breiten Variation der chemischen Zusammensetzung und der Bestrahlungsbedingungen sowie Ausheil- und Wiederbestrahlungsexperimente in die Untersuchungen einbezogen. Die Werkstoffauswahl beinhaltete WWER- und ASTM bezogene RDB-Stähle sowie Eisenbasis-Modelllegierungen.

Nahezu unabhängig vom Werkstofftyp treten im wesentlichen Strahlendefekte mit Radien bis zu 3 nm auf. Bei einjähriger Expositionszeit mit Neutronenfluenzen bis max.  $\Phi(E > 0.5 \text{ MeV}) = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  ( $\approx 0.14 \text{ dpa}$ ) beträgt der mittlere Radius 1.0 nm. Längere Expositionszeiten und höhere Neutronenfluenzen können zu einem Clusterwachstum führen, das langsamer verläuft, als die Lifshitz-Slyozov-Theorie der Ostwald-Reifung voraussagt, aber in Übereinstimmung mit Berechnungen auf der Basis der Clusterdynamik und der Monte-Carlo-Simulation steht.

Der Gehalt an Defekten steigt mit der Strahlenbelastung monoton, aber im allgemeinen nicht linear an. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung wurden bei vergleichbarer Strahlenbelastung deutliche Unterschiede im Volumenanteil von 0.005% (Nachweisgrenze) bis 0.86% festgestellt. Der Cu-Gehalt der Werkstoffe beeinflusst den Volumenanteil am stärksten, was die besondere Rolle dieses Elements bei der bestrahlungsbedingten Materialalterung bestätigt. Darüber hinaus hat Nickel Einfluss. Dagegen hängt der gemessene Volumenanteil nicht vom P-Gehalt ab, was eine versprödende Wirkung dieses Elementes auf anderem Wege jedoch nicht ausschließt (Korngrenzensegregation).

Die Befunde hinsichtlich des Verhältnisses von magnetischem und nuklearem Streubeitrag lassen sich nicht mit der Bildung einer einzigen Art von Strahlendefekten erklären. Stattdessen sind mindestens zwei Defektypen anzunehmen, die sich in ihrer Zusammensetzung und in ihrer Bildungskinetik unterscheiden, zwischen denen aber auch fließende Übergänge möglich sind. Das Vorliegen von reinen Cu-Ausscheidungen kann definitiv ausgeschlossen werden.

Eine Wärmebehandlung oberhalb der Bestrahlungstemperatur reduziert den Volumenanteil an bestrahlungsinduzierten Clustern, im allgemeinen bis hin zu deren vollständiger Auflösung. In diesem Sinne handelt es sich um thermodynamisch metastabile Gebilde. Die Aktivierungsenergie für den die Kinetik der Clusterauflösung hauptsächlich bestimmenden Prozess beträgt etwa 1.2 eV. Bei extremen Cu-Gehalten der RDB-Stähle (über 0.2 Masse-%) wurde andererseits Teilchenwachstum beobachtet. Nach der Wärmebehandlung wurde bei erneuter Bestrahlung mit schnellen Neutronen eine geringere Strahlenanfälligkeit in bezug auf den Anteil an neu gebildeten Defekten festgestellt.

Die hier dargestellten SANS-Ergebnisse ergänzen in sinnvoller Weise APFIM-, TEM- und PAS-Resultate und leisten damit einen wertvollen Beitrag für ein besseres Verständnis über die Mechanismen der strahleninduzierten Alterung und deren Auswirkungen auf RDB-Stähle.

Des Weiteren wurden Korrelationen zwischen den Defekten und den mechanischen Eigenschaftsänderungen nachgewiesen. Härtung und Versprödung lassen sich als linear abhängige Funktionen von der Wurzel des Volumenanteil an Strahlendefekten darstellen. Die Korrelationen sind materialspezifisch. Sie können als Hilfsmittel zur Vorhersage des Materialverhaltens bei fortgeschrittener Betriebsdauer von Leistungsreaktoren mit herangezogen werden.

## Literatur

- AHLSTRAND, R. and M. VALO (1992). Experience of irradiation embrittlement in the Loviisa reactor pressure vessels, *Nucl. Eng. Des.* **137**, 433-436.
- AMAEV, A. D. – A. M. KRYUKOV, I. L. VLADIMIR and M. A. SOKOLOV (1993). Radiation Stability of WWER-440 Vessel Materials, in "Radiation Embrittlement of Nuclear RPV Steels: An Int. Rev." (ed. L. E. Steele), Vol. 4, ASTM STP 1170, pp. 9-29, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- AMAEV, A. D. – A. M. KRYUKOV, V. I. LEVIT, P. A. PLATONOV and M. A. SOKOLOV (1996). Mitigation of Irradiation Embrittlement by Annealing, in "Effects of Radiation on Materials: 17<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. D. S. Gelles, R. K. Nanstad, A. S. Kumar, E. A. Little), ASTM STP 1270, pp. 232-247, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- AMAEV, A. D. – D. Y. ERAK and A. M. KRYUKOV (1999a). Recovery of mechanical properties of irradiated WWER-1000 pressure vessel materials, in "Irradiation Effects and Mitigation", Proc. of the IAEA Specialist Meeting in Madrid, IWG-LMNPP-99/2, p. 106, IAEA Vienna.
- AMAEV, A. D. – D. Y. ERAK and A. M. KRYUKOV (1999b). Radiation embrittlement of WWER-1000 pressure vessel materials, in "Irradiation Effects and Mitigation", Proc. of the IAEA Specialist Meeting in Madrid, IWG-LMNPP-99/2, p. 374, IAEA Vienna.
- AUGER, P. – P. PAREIGE, M. AKAMATSU and J.-C. VAN DUYSSEN (1994). Microstructural characterization of atom clusters in irradiated pressure vessel steels and model alloys, *J. Nucl. Mater.* **211**, 194-201.
- BACON, G. E. (1975). "Neutron Diffraction", Clarendon Press, Oxford.
- BACON, D. J. – A. F. CALDER, F. GAO, V. G. KAPINOS and S. J. WOODING (1995). Computer simulation of defect production by displacement cascades in metals, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **102**, 37-46.
- BARZ, H. U. – B. BÖHMER, J. KONHEISER und I. STEPHAN (1995). Ermittlung der Neutronendosis von bestrahlten WWER-Reaktordruckbehältermaterialien, Wiss.-techn. Berichte, FZR-87, Forschungszentrum Rossendorf e.V., Dresden.
- BEAVEN, P. A. – F. FRISIUS, R. KAMPMANN and R. WAGNER (1986). SANS/TEM studies of the defect microstructure of test reactor irradiated Fe-Cu alloys and Cu containing RPV steels, in Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Symp. on "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors" (eds. J. T. A. Roberts, J. R. Weeks, G. J. Thens), pp. 385-399, American Nuclear Society, Illinois.
- BEAVEN, P. A. – F. FRISIUS, R. KAMPMANN, R. WAGNER and J. R. HAWTHORNE (1989). SANS investigation of irradiated A533-B steels doped with phosphorus, in "Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels: An International Review" (ed. L. E. Steele), Vol. 3, ASTM STP 1011, pp. 243-256, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- BÖHMER, B. – J. KONHEISER, H. KUMPF, K. NOACK und P. VLADIMIROV (2002). Einfluss der Gammastrahlung auf die Schädigung von Druckbehältermaterialien und auf reaktordosimetrische Messungen, Wiss.-techn. Berichte, FZR-356, Forschungszentrum Rossendorf e.V., Dresden.
- BÖHMERT, J. – A. KRYUKOV, Y. A. NIKOLAEV, Y. KOROLEV, D. ERAK und S. GERASHENKO (1999). Einfluss der Zusammensetzung auf die Strahlenversprödung von Eisenlegierungen, Wiss.-techn. Berichte, FZR-255, Forschungszentrum Rossendorf e.V., Dresden.
- BÖHMERT, J. – H.-W. VIEHRIG and A. ULBRICHT (2001). Irradiation effects on toughness behaviour and microstructure of VVER-type pressure vessel steels, *J. Nucl. Mater.* **297**, 251-261.
- BÖHMERT, J. – H.-W. VIEHRIG und A. ULBRICHT (2002). Einfluss des Gefüges auf die Neutronenversprödung von Reaktordruckbehälterstählen, 7. Tagung "Gefüge und Bruch", April 2002, Montanuniversität Leoben.
- BOUZID, N. – C. SERVANT and O. LYON (1988). Anomalous small-angle X-ray scattering from a maragin alloy during martensite unmixing, *Phil. Mag.* **57**, 343-359.
- BRAUER, G. and K. POPP (1987). Neutron Embrittlement of Reactor Pressure Vessel Steels: A Challenge to Positron Annihilation and other Methods, *Phys. Stat. Sol. A* **102**, 79.
- BRAUER, G. – W. MATZ and C. FETZER (1990). Experience with neutron irradiated reactor pressure vessel steels - a Mössbauer study, *Hyperfine Interaction* **56**, 1563-1568.
- BRAUER, G. – L. LISZKAY, B. MOLNAR and R. KRAUSE (1991). Microstructural aspects of neutron embrittlement of reactor pressure vessel steels - A view from positron annihilation spectroscopy, *Nucl. Eng. Des.* **127**, 47-68.
- BRAUER, G. – M. J. PUSKA, M. SOB and T. KORHONEN (1995). Positron Affinity for Precipitates in Reactor Pressure Vessel Steels, *Nucl. Eng. Des.* **158**, 149-156.
- BRUMOVSKY, M. (1987). Service life of VVER-type reactor pressure vessels, Skoda Works, Research Report, ZJE-277, Plzen.
- BRUMOVSKY, M. (1993). Lifetime and reliability of VVER-type reactor pressure vessel from the point of view of materials properties, *Nucleon* **3-4**, 4.
- BRUMOVSKY, M. and T. PAV (1993). Surveillance of WWER-440 Reactor Pressure Vessel, in "Radiation Embrittlement of Nuclear RPV Steels: An Int. Rev." (ed. L. E. Steele), Vol. 4, ASTM STP 1170, pp. 57-70, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

- BUSBY, J. T. – M. C. HASH and G. S. WAS (2005). The relationship between hardness and yield stress in irradiated austenitic and ferritic steels, *J. Nucl. Mater.* **336**, 267-278.
- BUSWELL, J. T. – C. A. ENGLISH, M. G. HETHERINGTON, W. J. PHYTHIAN, G. D. W. SMITH and G. M. WORRALL (1990). An analysis of small clusters formed in thermally aged and irradiated FeCu and FeCuNi model alloys, in "Effects of Radiation on Materials: 14<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. N. H. Packan, R. E. Stoller, A. S. Kumar), ASTM STP 1046, pp. 127-153, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- BUSWELL, J. T. – P. J. E. BISCHLER, S. T. FEUTON and A. E. WARD (1993). Microstructural developments in neutron-irradiated mild steel submerged-arc weld metal, *J. Nucl. Mater.* **205**, 198-205.
- BUSWELL, J. T. – W. J. PHYTHIAN, R. J. MCELROY, S. DUMBILL, P. H. N. RAY, J. MACE and R. N. SINCLAIRE (1995). Irradiation-induced microstructural changes and hardening mechanism in model PWR reactor pressure vessel steels, *J. Nucl. Mater.* **225**, 196-214.
- BUSWELL, J. T. – E. A. LITTLE and R. N. SINCLAIR (1999). An analysis of radiation effects in model A533B pressure vessel steels containing copper, phosphorus and nickel additions, in "Effects of Radiation on Materials: 18<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. R. K. Nanstad, M. L. Hamilton, F. A. Garner, A. S. Kumar), ASTM STP 1325, pp. 30-51, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- CARTER, R. G. – N. SONEDA, K. DOHI, J. M. HYDE, C. A. ENGLISH and W. L. SERVER (2001). Microstructural characterization of irradiation-induced Cu-enriched clusters in reactor pressure vessel steels, *J. Nucl. Mater.* **298**, 211-224.
- CHRISTIEN, F. and A. BARBU (2004). Modelling of copper precipitation in iron during thermal aging and irradiation, *J. Nucl. Mater.* **324**, 90-96.
- COHEN, L. (1980). "Application of Mössbauer spectroscopy", Vol. II, Academic Press, New York.
- CUMBLIDGE, S. E. – G. L. CATCHEN, A. T. MOTTA, G. BRAUER and J. BÖHMERT (2001). Effects of neutron irradiation and thermal annealing on model alloys using positron annihilation techniques, in "Effects of Radiation on Materials: 20<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. S. T. Rosinski, M. L. Grossbeck, T. R. Allen, A. S. Kumar), ASTM STP 1405, pp. 247-261, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- CUMBLIDGE, S. E. – A. T. MOTTA, G. L. CATCHEN, G. BRAUER and J. BÖHMERT (2003). Evidence for neutron irradiation-induced metallic precipitates in model alloys and pressure-vessel weld steel, *J. Nucl. Mater.* **320**, 245-257.
- DAVIES, L. M. (1997). A comparison of Western and Eastern nuclear reactor pressure vessel steels, AMES Report No. 10, EUR 17327 EN, European Commission, Brussel.
- DE BAKKER, P. – V. SLUGEN, E. DE GRAVE, E. VAN WALLE and A. FABRY (1997). Differences between eastern and western-type nuclear reactor pressure vessel steels as probed by Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interaction* **110**, 11.
- ENGLISH, C. A. – W. J. PHYTHIAN, J. T. BUSWELL, J. R. HAWTHORNE and P. H. N. RAY (1992). Investigations of Grundremmingen RPV archive material irradiated in light-water and heavy-water reactors, in "Effects of Radiation on Materials: 15<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. R. E. Stoller, A. S. Kumar, D. S. Gelles), ASTM STP 1125, pp. 93-116, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- ENGLISH, C. A. – S. R. ORTNER, G. GARETH, W. L. SERVER and S. T. ROSINSKI (2001). Review of phosphorus segregation and intergranular embrittlement in reactor pressure vessel steels, in "Effects of Radiation on Materials: 20<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. S. T. Rosinski, M. L. Grossbeck, T. R. Allen, A. S. Kumar), ASTM STP 1405, pp. 151-173, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- FABRY, A. – J. VAN DE VELDE, J. L. PUZZOLANTE, T. VAN RANSBEEK, A. VERSTREPEN, E. C. BIEMILLER, R. G. CARTER and T. PETROVA (1996). Research to understand the embrittlement behaviour of Yankee/BR3 surveillance plate and other outlier RPV steels, in "Effects of Radiation on Materials: 17<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. D. S. Gelles, R. K. Nanstad, A. S. Kumar, E. A. Little), ASTM STP 1270, pp. 138-187, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- FALCNIK, M. – M. BRUMOVSKY and T. PAV (1993). Analysis and results from Standard Surveillance Programmes of WWER 440/V-213 Reactor Pressure Vessels, in "Irradiation Embrittlement and Optimization of Annealing", Spec. Meeting in Paris, IWG-LMNPP 93/03, p. 129, IAEA Vienna.
- FALCNIK, M. (1995). Influence of neutron irradiation on static fracture toughness of WWER reactor pressure vessels, in "Irradiation Effects and Mitigation", Proc. of the IAEA Specialists Meeting in Espoo, IWG-LMNPP 95/5, Vol. 1, IAEA Vienna.
- FISHER, S. B. and J. T. BUSWELL (1987). A model for PWR pressure vessel embrittlement, *Int. J. Pres. Ves. & Piping* **27**, 91-135.
- FOREMAN, A. J. E. and M. J. MAKIN (1966). Dislocation movement through random arrays of obstacles, *Phil. Mag.* **14**, 911-924.
- FOREMAN, A. J. E. and M. J. MAKIN (1967). Dislocation movement through random arrays of obstacles, *Can. J. Phys.* **45**, 511-517.
- FRISIUS, F. and M. NARAGHI (1977). Untersuchungen von strahlengeschädigten Stahlproben mit der Neutronenkleinwinkelstreuung, *Atomkernenergie* **29**, 139-144.

- FRISIUS, F. – R. KAMPMANN, P. A. BEAVEN and R. WAGNER (1983). Influence of copper on the defect microstructure and radiation strengthening of iron, in Proc. BNES Conference on "Dimensional stability and mechanical behaviour of irradiated materials and alloys", British Nuclear Energy Society, London, Vol. 1, pp. 171-174.
- FUKUYA, K. – K. OHNO, H. NAKATA, S. DUMBILL and J. M. HYDE (2003). Microstructural evolution in medium copper low alloy steels irradiated in a pressurized water reactor and a material test reactor, *J. Nucl. Mater.* **312**, 163-173.
- GIFT (2002). Generalized Indirect Fourier Transformation, Routine der lizenzierten PCG Software, Version 1.01.02, Institut für Chemie der Universität Graz, Austria.
- GILLEMOT, F. – P. TRAMPUS and J. RITTINGER (1989). Evaluation of WWER-440 surveillance at Paks NPS, in "Radiation Embrittlement of Nuclear RPV Steels: An Int. Rev. (ed. L. E. Steele), Vol. 3, ASTM STP 1011, pp. 73-82, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- GLATTER, O. (1977). A new method for the evaluation of small angle scattering data, *J. Appl. Cryst.* **10**, 415-421.
- GLATTER, O. (1980). Determination of particle-size distribution functions from small angle scattering data by means of the indirect transformation method, *J. Appl. Cryst.* **13**, 7-11.
- GLATTER, O. (2002). The Inverse Scattering Problem in Small-Angle Scattering, in "Neutron, X-ray and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter" (eds. P. Lindner, Th. Zemb), ch. 4, pp. 73-102, North-Holland Elseviers, Amsterdam.
- GLEITER, H. (1996). Microstructure, in "Physical Metallurgy" (eds. R. W. Cahn, P. Haasen), Vol. 1, ch. 9, pp. 843-942, North-Holland, Amsterdam.
- GORYNIN, I. V. – E. V. NESTEROVA, V. A. NIKOLAEV and V. V. RYBIN (1996). Microstructure and mechanical properties of WWER-440 reactor vessel metal after service life expiration and recovery anneal, in "Effects of Radiation on Materials: 17<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. D. S. Gelles, R. K. Nanstad, A. S. Kumar, E. A. Little), ASTM STP 1270, pp. 248-259, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- GOTTSTEIN, G. (1998). "Physikalische Grundlagen der Materialkunde", Springer Verlag, Berlin.
- GROBE, M. – F. EICHHORN, J. BÖHMERT, G. BRAUER, H.-G. HAUBOLD and G. GOERIGK (1995). ASAXS and SANS investigations of the chemical composition of irradiation-induced precipitates in nuclear pressure vessel steels, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **97**, 487-490.
- GROBE, M. – F. EICHHORN, J. BÖHMERT and G. BRAUER (1996). Characterization of irradiation-induced precipitates by small angle X-ray and neutron scattering experiments, in "Effects of Radiation on Materials: 17<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. D. S. Gelles, R. K. Nanstad, A. S. Kumar, E. A. Little), ASTM STP 1270, pp. 1123-1133, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- GROBE, M. – A. GOKHMAN and J. BÖHMERT (2000a). Dependence of the ratio between magnetic and nuclear small angle neutron scattering on the size of the heterogeneities, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **160**, 515-520.
- GROBE, M. – V. DENNER, J. BÖHMERT and M.-H. MATHON (2000b). Irradiation-induced structural changes in surveillance material of VVER 440-type weld metal, *J. Nucl. Mater.* **277**, 280-287.
- GUINIER, A. and G. FOURNET (1955). "Small-Angle Scattering of X-rays", Wiley Press, New York.
- GUROVICH, B. A. – E. A. KULESHOVA, Y. I. SHTROMBAKH, O. O. ZABUSOV and E. A. KRASIKOV (2000). Intergranular and intragranular phosphorus segregation in Russian pressure vessel steels due to neutron irradiation, *J. Nucl. Mater.* **279**, 259-272.
- HARDOUIN DUPARC, A. – C. MOINGEON, N. SMETNIANSKY-DE-GRANDE and A. BARBU (2002). Microstructure modelling of ferritic alloys under high flux 1 MeV electron irradiations, *J. Nucl. Mater.* **302**, 143-155.
- HAUBOLD, H.-G. – K. GRUENHAGEN, M. WAGENER, H. JUNGBLUTH, H. HEER, A. PFEIL, H. RONGEN, G. BRANDENBERG, R. MOELLER, J. MATZERATH, P. HILLER and H. HALLING (1989). JUSIFA - A new user-dedicated ASAXS beamline for materials science, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1943-1946.
- HAUBOLD, H.-G. (1992). Röntgenkleinwinkelstreuung an Synchrotronstrahlungsquellen, in "Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie", Vorlesungsmanuskripte des 23. IFF-Ferienkurses, S. 29.1-29.31, Forschungszentrum Jülich GmbH.
- HAUBOLD, H.-G. (1996). Einführung in die Röntgenkleinwinkelstreuung, in "Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie", Vorlesungsmanuskripte des 27. IFF-Ferienkurses, S. C6.1-C6.29, Forschungszentrum Jülich GmbH.
- HAWTHORNE, J. R. – M. A. SOKOLOV and W. L. SERVER (2000). Exploratory test of 288 °C radiation resistance of two USSR-produced reactor pressure vessel steels, in "Effects of Radiation on Materials: 19<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. M. L. Hamilton, A. S. Kumar, S. T. Rosinski, M. L. Grossbeck), ASTM STP 1366, pp. 16-32, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- HIRANUMA, N. – N. SODEDA, K. DOHI, S. ISHINO, N. DOHI and H. OHATA (2004). Mechanistic Modeling of Transition Temperature Shift of Japanese RPV Materials, Proc. of the 30<sup>th</sup> MPA-Seminar in conjunction with 9<sup>th</sup> German-Japanese Seminar 'Safety and Reliability in Energy Technology', Vol. 1, pp. 3.1-3.20, MPA Stuttgart.
- HUNGER, H.-J. und C. PIETZSCH (1995). Mössbauer-Spektroskopie, in "Werkstoffanalytische Verfahren - Eine Auswahl" (Hrsg. H.-J. Hunger), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

- KAMPMANN, R. – F. FRISIUS, H. HACKBARTH, P. A. BEAVEN, R. WAGNER and J. R. HAWTHORNE (1991). SANS investigation of low alloy steels in neutron irradiated, annealed and re-irradiated conditions, in Proc. 5<sup>th</sup> Int. Symp. on "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors" (eds. D. Cubicciotti, E. P. Simonon, R. E. Gold), pp. 679-688, American Nuclear Society, Illinois.
- KOČIK, J. and E. KEILOVA (1992). Radiation Damage Microstructure of Cr-Mo-V-Type Ferritic Steel, *Materials Science Forum* **97-99**, 337.
- KOČÍK, J. – E. KEILOVÁ, I. PROCHÁZKA and J. ČÍŽEK (2000). Microstructure of the neutron irradiated VVER-type reactor pressure vessel steels, in "Effects of Radiation on Materials: 19<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. M. L. Hamilton, A. S. Kumar, S. T. Rosinski, M. L. Grossbeck), ASTM STP 1366, pp. 354-365, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- KOČÍK, J. – E. KEILOVÁ, J. ČÍŽEK and I. PROCHÁZKA (2002). TEM and PAS study of neutron irradiated VVER-type RPV steels, *J. Nucl. Mater.* **303**, 52-64.
- KOUTSKÝ, J. and J. KOČÍK (1994). "Radiation Damage of Structural Materials", Academia, Prague, co-published with Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- KOESTER, L. – H. RAUCH and E. SEYMANN (1991). Neutron scattering length: A survey of experimental data and methods, *At. Data Nucl. Data Tabl.* **49**, 65-120.
- KOSTORZ, G. (1979). "Neutron scattering", Treatise on materials science and technology (ed. H. Herman), Vol. 15, Academic Press, New York.
- KOSTORZ, G. (1996). X-ray and neutron scattering, in "Physical Metallurgy" (eds. R. W. Cahn, P. Haasen), Vol. 2, ch. 12, pp. 1115-1199, North-Holland, Amsterdam.
- KRYUKOV, A. M. – V. I. LEVIT and P. A. PLATONOV (1994). On the mechanisms of the radiation embrittlement of VVER-440 type pressure vessel steel and the effect of phosphorus, Proc. of the 5. Deutsch-Russisches Seminar 'Komponentensicherheit und Qualitätssicherung', p. 25, Stuttgart.
- KRYUKOV, A. M. (1997). Basic results of the Russian WWER-1000 surveillance program, *Nucl. Eng. Des.* **173**, 333-339.
- KRYUKOV, A. M. – Y. A. NIKOLAEV and A. V. NIKOLAEVA (1998). Behavior of mechanical properties of nickel-alloyed reactor pressure vessel steel under neutron irradiation and post-irradiation annealing, *Nucl. Eng. Des.* **186**, 353-359.
- KULESHOVA, E. A. – B. A. GUROVICH, Y. I. SHTROMBAKH, D. Y. ERAK and O. V. LAVRECHUK (2002). Comparison of microstructural features of radiation embrittlement of VVER-440 and VVER-1000 reactor pressure vessel steels, *J. Nucl. Mater.* **300**, 127-140.
- KUPCA, L. and P. BENO (1993). Analysis of the results from the surveillance specimen program for reactor pressure vessel of nuclear power plant W-2 in Jaslovske Bohunice, in "Radiation Embrittlement of Nuclear RPV Steels: An Int. Rev." (ed. L. E. Steele), Vol. 4, ASTM STP 1170, pp. 147-160, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- LEVIT, V. I. – Y. N. KOROLEV, P. TIPPING and R. N. T. LESSA (1999). Empirical correlation of observed three stages of fast neutron irradiation hardening and embrittlement in WWER-440 pressure vessel materials, in "Effects of Radiation on Materials: 18<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. R. K. Nanstad, M. L. Hamilton, F. A. Garner, A. S. Kumar), ASTM STP 1325, pp. 541-555, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- LIFSHITZ, I. M. and V. V. SLYOZOV (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35-50.
- LITTLE, E. A. (1985). Strain aging and neutron scattering studies on irradiated PWR pressure vessel steels, in "Effects of Radiation on Materials: 12<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. F. A. Garner, J. S. Perrin), ASTM STP 870, pp. 1009-1026, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- LOPES GIL, C. – A. P. DE LIMA, N. AYRES DE CAMPOS, J. V. FERNANDES, G. KÖGEL, P. SPERR, W. TRIFTSHÄUSER and D. PACHUR (1989). Neutron-irradiated reactor pressure vessel steels investigated by positron annihilation, *J. Nucl. Mater.* **161**, 1-12.
- MATHON, M.-H. – A. BARBU, F. DUNSTETTER, F. MAURY, N. LORENZELLI and C.-H. DE NOVION (1997). Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys, *J. Nucl. Mater.* **245**, 224-237.
- MAURY, F. – N. LORENZELLI and C.-H. DE NOVION (1991). Influence of Mn and Ni on Cu precipitation in dilute iron alloys during electron irradiation: A small-angle neutron scattering study, *J. Nucl. Mater.* **183**, 217-220.
- MAUSSNER, G. – L. SCHARF, R. LANGER and B. GUROVICH (1999). Microstructure alterations in the base material, heats affected zone and weld metal of a 440-VVER-reactor pressure vessel caused by high fluence irradiation during long term operation, *Nucl. Eng. Des.* **193**, 359-376.
- MILLER M. K. – R. JAYARAM, P. J. OTHEN and G. BRAUER (1994). APFIM characterization of 15Kh2MFA Cr-Mo-V and 15Kh2NMFA Ni-Cr-Mo-V type steels, *Appl. Surf. Sci.* **76/77**, 242.
- MILLER, M. K. – R. JAYARAM and K. F. RUSSELL (1995). Characterization of phosphorus segregation in neutron-irradiated Russian pressure vessel steel weld, *J. Nucl. Mater.* **225**, 215-224.
- MILLER, M. K. – K. F. RUSSELL, J. KOČIK and E. KEILOVA (2000). Embrittlement of low copper VVER 440 surveillance samples neutron-irradiated to high fluences, *J. Nucl. Mater.* **282**, 83-88.

- MILLER, M. K. – K. F. RUSSELL, J. KOCIK and E. KEILOVA (2001). *Micron* **32**, 749.
- NIKOLAEV, Y. A. and A. V. NIKOLAEVA (2000). Application of the floating curve model for estimation of re-irradiation embrittlement of VVER-440 RPV steels, in "Effects of Radiation on Materials: 19<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. M. L. Hamilton, A. S. Kumar, S. T. Rosinski, M. L. Grossbeck), ASTM STP 1366, pp. 460-470, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- NIKOLAEVA, A. V. – Y.R. KEVORKYAN and Y. A. NIKOLAEV (2000). Comparison of observed and predicted data on radiation induced grain boundary phosphorus segregation in VVER type steels, in "Effects of Radiation on Materials: 19<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. M. L. Hamilton, A. S. Kumar, S. T. Rosinski, M. L. Grossbeck), ASTM STP 1366, pp. 399-411, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- ODETTE, G. R. (1995). Radiation induced microstructural evolution in reactor pressure vessel steels, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* **373**, 137-148.
- ODETTE, G. and B. D. WIRTH (1997). A computational microscopy study of nanostructural evolution in irradiated pressure vessel steels, *J. Nucl. Mater.* **251**, 157-171.
- ODETTE, G. R. and G. E. LUCAS (1998). Recent progress in understanding reactor pressure vessel steel embrittlement, *Rad. Eff. Def. Solids* **144**, 189-231.
- OSZWALD, F. and P. TRAMPUS (1993). Analysis of the surveillance results at Paks nuclear power plant, in "Radiation Embrittlement of Nuclear RPV Steels: An Int. Rev. (ed. L. E. Steele), Vol. 4, ASTM STP 1170, pp. 49-56, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- PAREIGE, P. – J. C. VAN DUYSSEN and P. AUGER (1993). An APFIM study of the microstructure of a ferrite alloy after high fluence neutron irradiation, *Appl. Surf. Sci.* **67**, 342-347.
- PAREIGE, P. and M. K. MILLER (1996). Characterization of neutron-induced copper-enriched clusters in pressure vessel steel weld: an APFIM study, *Appl. Surf. Sci.* **94/95**, 370-377.
- PELLI, R. and K. TÖRRÖNEN (1994). State of the art review on thermal annealing, AMES-Report No. 2, EUR 16278 EN, Brüssel.
- PERFECT (2004). Web-Site: <http://coscient.edf-labs.net/perfect-synergy>.
- PETREQUIN, P. (1996). A review of formulas for predicting irradiation embrittlement of reactors vessel materials, AMES Report No. 6, EUR 16455 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- PHYTHIAN, W. J. – A. J. E. FOREMAN, C. A. ENGLISH, J. T. BUSWELL, M. HETHERINGTON, K. ROBERTS and S. PIZZINI (1992). The structure and hardening mechanism of copper precipitation in thermally aged or irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Ni model alloys, in "Effects of Radiation on Materials: 15<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. R. E. Stoller, A. S. Kumar, D. S. Gelles), ASTM STP 1125, p. 131, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- PHYTHIAN, W. J. and C. A. ENGLISH (1993). Microstructural evolution in reactor pressure vessel steels, *J. Nucl. Mater.* **205**, 162-177.
- PIZZINI, S. – K. J. ROBERTS, W. J. PHYTHIAN, C. A. ENGLISH and G. N. GREAVES (1990). A fluorescence EXAFS study of the structure of copper-rich precipitates in Fe-Cu and Fe-Cu-Ni alloys, *Phil. Mag. Letters* **61**, 223.
- PLANMAN, T. – R. PELLI and K. TÖRRÖNEN (1995). Irradiation embrittlement mitigation, AMES Report No 1, EUR 16072 EN, Brüssel.
- PLATONOV, P. – Y. I. SHTRONBAKH, A. KRYUKOV, B. GUROVICH, J. KOROLEV and J. SCHMIDT (1999). Results on research of templates from Kozloduy-1 reactor pressure vessel, *Nucl. Eng. Des.* **191**, 313-325.
- POROD, G. (1982). General Theory, in "Small-Angle X-ray Scattering" (eds. O. Glatter, O. Kratky), p. 17, Academic Press, London.
- POTTEN, J. A. – G. J. DANIELL and B. D. RAINFORD (1988). Particle size distributions from SANS data using the maximum entropy method, *J. Appl. Cryst.* **21**, 663-668.
- REPPICH B. (1993). Particle strengthening, in "Materials Science and Technology" (eds. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer), Vol. 6 'Plastic Deformation and Fracture of Materials' (ed. H. Mughrabi), pp.315-357, VCH Verlag, Weinheim.
- RUSSELL, K. C. and L. M. BROWN (1972). A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system, *Acta Met.* **20**, 969-974.
- SCHATT, W. (1972). "Einführung in die Werkstoffwissenschaft", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- SCHILLING, W. (1992). Fehlordnung in Kristallen, in "Bergmann/Schaefer - Lehrbuch der Experimentalphysik" (Hrsg. W. Raith), Bd. 6 'Festkörper', S. 297-355, Walter de Gruyter Verlag, Berlin.
- SCHMATZ, W. – T. SPRINGER and J. SCHELLEN (1974). Neutron Small-Angle Scattering: Experimental Techniques and Applications, *J. Appl. Cryst.* **7**, 96-116.
- SCHMATZ, W. (1978). Disordered Structures, in "Neutron Diffraction" (ed. H. Dachs), ch. 5, Springer Verlag, Berlin.
- SCHWARZ, R. B. and R. LABUSCH (1978). Dynamic simulation of solution hardening, *J. Appl. Phys.* **49**, 5174-5187.
- SEEGER, A. und M. RÜHLE (1963). Zur Theorie der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen und Neutronen durch Versetzungsringe, *Ann. Physik* **11**, 216-229.

- SERVANT, C. – O. LYON and J. P. SIMON (1989). Anomalous small-angle X-ray scattering determination of the partial structure factors of an aged Fe-Ni-W alloy: a synchrotron radiation study, *Acta Met.* **37**, 2403-2411.
- SERVER, W. – C. ENGLISH, D. NAIMAN and S. ROSINSKI (2001). Charpy embrittlement correlations-status of combined mechanistic and statistic bases for U. S. RPV steels (MRP-45), PWR Materials Reliability Program (PWRMRP), Final Report, Palo Alto, CA.
- SLUGEN, V. and V. MAGULA (1998). The microstructural study of 15Kh2MFA and 15Kh2NMFA reactor pressure vessel steels using positron annihilation spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and transmission electron microscopy, *Nucl. Eng. Des.* **186**, 323-342.
- SLUGEN, V. – D. SEGERS, P. M. A. DE BAKKER, E. DE GRAVE, V. MAGULA, T. VAN HOECKE and B. VAN WAEYENBERGE (1999). Annealing behaviour of reactor pressure vessel steels studied by positron annihilation spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and transmission electron microscopy, *J. Nucl. Mater.* **274**, 273-286.
- SOKOLOV, M. A. – S. SPOONER, G. R. ODETTE, B. D. WIRTH and G. E. LUCAS (1999). SANS study of high-copper RPV welds in irradiated and annealed conditions, in "Effects of Radiation on Materials: 18<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. R. K. Nanstad, M. L. Hamilton, F. A. Garner, A. S. Kumar), ASTM STP 1325, pp. 333-345, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- SOLT, G. – F. FRISIUS and W. B. WAEBER (1989). Defect particles in an irradiated RPV steel studied by a systematic variation of irradiation and annealing conditions: preliminary results by small angle neutron scattering, in "Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels: An Int. Review" (ed. L. E. Steele), Vol. 3, ASTM STP 1011, pp. 229-242, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- SOLT, G. – F. FRISIUS, W. B. WAEBER and W. BÜHRER (1990). SANS and DENS study of irradiation damage in a reactor pressure vessel material with a systematic variation of irradiation dose and heat treatments, in "Effects of Radiation on Materials: 14<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. N. H. Packan, R. E. Stoller, A. S. Kumar), ASTM STP 1046, pp. 154-164, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- SOLT, G. – W. B. WAEBER, F. FRISIUS and U. ZIMMERMANN (1992). Radiation induced phase separation in Fe-based copper containing alloys, *Materials Science Forum* **97-99**, 273-298.
- SOLT, G. – F. FRISIUS, W. B. WAEBER and P. TIPPING (1993). Irradiation induced precipitation in model alloys with systematic variation of Cu, Ni and P content: a small angle neutron scattering study, in "Effects of Radiation on Materials: 16<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. A. S. Kumar, D. S. Gelles, R. K. Nanstad, E. A. Little), ASTM STP 1175, pp. 444-461, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- SPOONER, S. (1997). Small angle neutron scattering modeling of copper-rich precipitates in steel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **439**, 489-494.
- STEELE, L. E. (1975). Neutron irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steels, Technical Reports Series No. 163, IAEA Vienna.
- STEPHAN, I. und B. BÖHMER (2002). Neutronendosimetrie im Bestrahlungsprogramm Rheinsberg II, Wiss.-techn. Berichte, FZR-360, Forschungszentrum Rossendorf e.V., Dresden.
- STEPHAN, I. – F. PROKERT, A. SCHOLZ und J. BÖHMERT (2003). Bestimmung der Bestrahlungstemperatur im Bestrahlungsprogramm Rheinsberg II, Wiss.-techn. Berichte, FZR-376, Forschungszentrum Rossendorf e.V., Dresden.
- STOLLER, R. E. (2000a). Evaluation of neutron energy spectrum effects and RPV thin-wall attenuation based on molecular dynamics cascade simulations, *Nucl. Eng. Des.* **195**, 129-136.
- STOLLER, R. E. (2000b). The role of cascade energy and temperature in primary defect formation in iron, *J. Nucl. Mater.* **276**, 22-32.
- STRUNZ, P. – J. SAROUN, U. KEIDERLING, A. WIEDENMANN and R. PRZENIOSLO. (2000). General formula for determination of cross-section from measured SANS intensities, *J. Appl. Cryst.* **33**, 829-833.
- TÖRRÖNEN, K. (1979). Microstructural parameters and yielding in a quenched and tempered Cr-Mo-V pressure vessel steel, Materials and Processing Technology Publication **22**, Technical Research Centre of Finland.
- VALO, M. – B. BÄRS and R. AHLSTRAND (1993). Irradiation embrittlement of some 15KhMFA pressure vessel steels under varying neutron fluence rates, Proc. of the IAEA Specialists Meeting on Irradiation Embrittlement and Optimization of Annealing in Paris, IWG-LMNPP 93/03, p. 109, IAEA Vienna.
- VAN DUYSSEN, J. C. – J. BOURGOIN, C. JANOT and J. M. PENISSON (1992). Evolution of the microstructure of PWR pressure vessel steels from the CHOOZ a reactor surveillance program after long-term irradiations, in "Effects of Radiation on Materials: 15<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. R. E. Stoller, A. S. Kumar, D. S. Gelles), ASTM STP 1125, pp. 117-130, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- VIHRIG, H.-W. – H.-U. BARZ, J. BÖHMERT and B. BÖHMER (1997). Consideration of Neutron Flux Gradients for Sophisticated Evaluation of Irradiation Experiments, Proc. of the IAEA Specialists Meeting on Irradiation Effects and Mitigation in Vladimir, IWG-LMNPP 97/2, p. 230, IAEA Vienna.
- VIHRIG, H.-W. und H. RICHTER (2000). Untersuchung des Zusammenhangs zwischen bruchmechanischen und mechanisch-technologischen Kennwerten bei bestrahlten Reaktordruckbehälterstählen, Wiss.-techn. Berichte, FZR-FWSM **6/2000**, Forschungszentrum Rossendorf e.V., Dresden.

- VISHKAREV, O. M. – Y. I. ZVEZDIN, V. K. SHAMARDIN and G. A. TULYAKOV (1993). Embrittlement of Soviet 1000-MW pressurized water reactor vessel steel 15Kh2NMFAA, in "Radiation Embrittlement of Nuclear RPV Steels: An Int. Rev. (ed. L. E. Steele), Vol. 4, ASTM STP 1170, pp. 218-226, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- WALTHER, H. and P. PIZZI (1980). Small angle neutron scattering for nondestructive testing, in "Research Techniques in Nondestructive Testing" (ed. R. S. Sharpe), Vol. IV, pp. 341-387, Academic Press, London.
- WILLIAMS, T. J. and W. J. PHYTHIAN (1996). Electron microscopy and small angle neutron scattering study of precipitation in low alloy steel submerged-arc welds, in "Effects of Radiation on Materials: 17<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. D. S. Gelles, R. K. Nanstad, A. S. Kumar, E. A. Little), ASTM STP 1270, pp. 191-205, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- WIRTH, B. D. – G. R. ODETTE, W. A. PAVINICH, G. E. LUCAS and S. E. SPOONER (1999). Small angle neutron scattering study of Linde 80 RPV welds, in "Effects of Radiation on Materials: 18<sup>th</sup> Int. Symp." (eds. R. K. Nanstad, M. L. Hamilton, F. A. Garner, A. S. Kumar), ASTM STP 1325, pp. 102-121, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- WOLLENBERGER, H. J. (1996). Point defects, in "Physical Metallurgy" (eds. R. W. Cahn, P. Haasen), Vol. 2, pp. 1621-1721, North-Holland, Amsterdam.
- WORRALL, G. M. – J. T. BUSWELL, C. A. ENGLISH, M. G. HETHERINGTON and G. D. W. SMITH (1987). A study of the precipitation of copper particles in a ferrite matrix, *J. Nucl. Mater.* **148**, 107-114.

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit ist am Institut für Sicherheitsforschung im Forschungszentrum Rossendorf e.V. entstanden und wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit unter den Förderkennzeichen 150 1012, 150 1256, 150 1260 sowie im Rahmen des EU-Projektes PERFECT unter Kennzeichen F6O-CT-2003-508840 gefördert.

Herrn Prof. Dr. H. Oettel danke ich für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die wertvollen Hinweise zur Verbesserung des Manuskriptes. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. P. Scheller für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme eines Gutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Böhmert für die stetige Unterstützung bei der Planung und Realisierung der Untersuchungen sowie für die ausdauernde Bereitschaft zur Diskussion der Ergebnisse und die zahlreichen fachlichen Anregungen.

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimente danke ich Frau Dr. M.-H. Mathon (LLB Saclay), Herrn Dr. C. Dewhurst (ILL Grenoble) und Herrn Dr. A. Heinemann (HMI Berlin).

Ich danke allen Kollegen der Abteilung Material- und Komponentensicherheit am Forschungszentrum Rossendorf, die mir geholfen haben, insbesondere Herrn Dr. F. Bergner für fachliche Hinweise zur Verbesserung der Arbeit, Herrn Dr. H.-W. Viehrig, Herrn W.-D. Leonhardt und Frau S. Behrens für die Bereitstellung der Werkstoffe und der mechanischen Prüfergebnisse.