

**HZDR-056**

# **LANGZEITSPEZIFISCHE ALTERUNGSEFFEKTE IN RDB-STAHL**

**Abschlussbericht**

**Frank Bergner, Andreas Ulbricht, Arne Wagner**

Wissenschaftlich-Technische Berichte  
HZDR-056 · ISSN 2191-8708

**WISSENSCHAFTLICH-  
TECHNISCHE BERICHTE**

**HZDR**



**HELMHOLTZ  
ZENTRUM DRESDEN  
ROSSENDORF**

Wissenschaftlich-Technische Berichte  
**HZDR-056**

Frank Bergner, Andreas Ulbricht, Arne Wagner

**LANGZEITSPEZIFISCHE ALTERUNGSEFFEKTE  
IN RDB-STAHL**

Abschlussbericht

**HZDR**

 **HELMHOLTZ**  
ZENTRUM DRESDEN  
ROSSENDORF

Druckausgabe: ISSN 2191-8708

Elektronische Ausgabe: ISSN 2191-8716

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

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

2014

Herausgegeben vom

Helmholtz-Zentrum Dresden - Rossendorf

Bautzner Landstr. 400

01328 Dresden

Germany

## **Abschlussbericht Final Report**

**Reaktorsicherheitsforschung - Vorhaben-Nr.: 1501393**

**Reactor Safety Research - project No.: 1501393**

Vorhabentitel / Project Title:

### **Langzeitspezifische Alterungseffekte in RDB-Stahl Long-term aging effects in RPV steel**

Autoren / Authors:

**Frank Bergner, Andreas Ulbricht, Arne Wagner**

Dienststelle des Autors / Performing Organisation:

**Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V.**

Berichtsdatum / Publication Date :

**11. November 2014**

Berichts-Nr. / Report - No.: HZDR-056

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter dem Förderkennzeichen 1501393 gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Hinweis:

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Das Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V. und die Berichtsteller übernehmen keine Haftung für Schäden, die aufgrund von weiterführenden fehlerhaften Anwendungen der in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse entstehen.

## Kurzfassung

Im Reaktorkern entstehen bei der Kernspaltung schnelle Neutronen, die im Reaktordruckbehälter Defekte auf der atomaren Skala hervorrufen und Diffusionsvorgänge begünstigen. Die sich über lange Zeiträume entwickelnden nm-skaligen Defekt-Fremdatom-Cluster beeinflussen die mechanischen Eigenschaften des Stahls auf der makroskopischen Skala: mit wachsender Bestrahlungsdosis verliert er an Zähigkeit. Dieser Versprödungseffekt spiegelt sich z.B. im Bruchverhalten von Materialproben wider.

Die Bewertung der Sprödbruchsicherheit des Reaktordruckbehälters erfolgt durch mechanische Prüfung vorausseilend – also bei erhöhtem Neutronenfluss – bestrahlter Proben. Noch höher ist der Neutronenfluss in Materialtestreaktoren. Vergleichende experimentelle Untersuchungen an Proben, die mit unterschiedlichem Neutronenfluss bestrahlt wurden, zeigen, dass die Defekte bei gleicher Neutronendosis durchaus unterschiedliche Größenverteilungen aufweisen können. Diesen sog. Flusseffekt muss man genau verstehen, um die Ergebnisse von Voreilproben oder Proben aus Materialtestreaktoren auf den RDB übertragen zu können. Dieser Effekt gewinnt mit längeren Laufzeiten an Bedeutung.

Cu-arme Stähle weisen im Vergleich zu Cu-reichen Stählen ein geringeres Wachstum der Bestrahlungsdefekte mit der Neutronenfluenz auf. Es gibt aber Hinweise darauf, dass es in Cu-armen Stählen zu einer plötzlichen Beschleunigung der Versprödung kommen kann, wenn die Neutronenfluenz einen bestimmten Schwellenwert übersteigt. Dieses Phänomen wird als „Late-Blooming-Effekt“ bezeichnet.

Ziel des Vorhabens ist es, durch den Einsatz von Untersuchungsmethoden auf der nm-Skala einen Beitrag zur Aufklärung von Flusseffekten und von Late-Blooming-Effekten zu leisten. Zur Untersuchung dieser Effekte wurde auf RDB-Stähle deutscher Reaktoren aus zwei bei der AREVA GmbH abgeschlossenen Vorhaben zurückgegriffen. Die Auswahl der Grundwerkstoffe und Schweißgüter erfolgte so, dass sich optimale Voraussetzungen für das Erreichen des Gesamtziels des Vorhabens ergeben. Die ausgewählten Untersuchungsmethoden umfassen mit der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS), der Atomsondentomographie (APT) und der Positronenannihilationsspektroskopie (PAS) solche Techniken, die die nm-skaligen bestrahlungsinduzierten Defekt-Fremdatom-Cluster bestmöglich und in komplementärer Weise zu detektieren und zu charakterisieren gestatten.

Hinsichtlich des Flusseffektes wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Der mittlere Radius der bestrahlungsinduzierten Defekt-Fremdatom-Cluster weist eine signifikante Abhängigkeit vom Neutronenfluss auf.
- Ein entsprechender Flusseffekt auf den Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Cluster lässt sich trotz hoher Empfindlichkeit der SANS-Experimente nicht nachweisen.
- Eine mögliche Flussabhängigkeit der bestrahlungsinduzierten Änderungen der mechanischen Eigenschaften liegt innerhalb der Messfehlergrenzen.
- Das angewendete ratentheoretische Modell stimmt hinsichtlich der Richtung, aber nicht hinsichtlich des absoluten Betrags mit dem Flusseffekt auf die Clustergröße überein.

Hinsichtlich des Late-Blooming-Effektes wurden niedrig-Cu-haltige Stähle untersucht, die bei ähnlichen Neutronenflüssen auf mindestens zwei verschiedene Fluenzen bestrahlt worden waren. Aus den Untersuchungsergebnissen lässt sich ableiten, dass dieser Effekt in der Minderheit der Fälle auftritt, aber gerade wegen der noch nicht vollständig geklärten Ursachen weiterhin erhöhter Aufmerksamkeit bedarf.

Die Untersuchungen lassen eine Reihe weiterer Schlussfolgerungen zu, deren wichtigste nachfolgend aufgeführt werden:

- Die mittels APT bestimmte mittlere Zusammensetzung der Cluster in Cu-armen RDB-Stählen entspricht übereinstimmend für Grundwerkstoff und Schweißgut ungefähr der Formel  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{25}\text{Si}_{25}\text{Cu}_5$ . Die Cluster enthalten auch Fe-Atome und Leerstellen. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung liefern APT, SANS und PAS zueinander komplementäre und in sich konsistente Ergebnisse.
- Die Korrelation zwischen Übergangstemperaturverschiebung, Streckgrenzen-erhöhung und Härtezunahme auf der einen Seite und Wurzel aus dem Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Defekt-Fremdatom-Cluster auf der anderen Seite wurde bestätigt.
- Die rathentheoretische Simulation der Entwicklung der bestrahlungsinduzierten Cu- und Ni-haltigen Cluster hat wesentlich zum Verständnis der Vorhabens-ergebnisse beigetragen. Dies betrifft insbesondere den Einbau von Ni-Atomen in Cu-reiche Cluster sowie die Rolle der Punktdefektsenken.

Das Vorhaben hatte eine Laufzeit von 2010 bis 2013.

## Abstract

Fast neutrons arising from the fusion reaction that takes place in the core of a reactor give rise to the formation of defects and defect clusters in the belt-line region of the pressure vessel and enhance diffusion processes. The long-term evolution of nm-scale defect solute clusters affects the macroscopic mechanical properties of the steel: an increasing exposure results in a loss of toughness. This kind of embrittlement manifests itself in the fracture behavior of material samples.

The evaluation of the safety of the pressure vessel with respect to brittle fracture is based on prematurely testing samples irradiated at a higher neutron flux in the framework of so-called embrittlement surveillance programs. Still higher fluxes are reached in material test reactors (MTR). Comparative investigations on samples irradiated at different fluxes show that the size distributions of defect clusters may differ considerably. It is important to understand this kind of flux effect in order to be able to transfer results based on surveillance samples or samples irradiated in MTR onto the pressure vessel material. The effect is getting the more important the longer the operation time of the reactor.

Low-Cu steels show a slower growth of irradiation-induced defect clusters than Cu-bearing steels. However, there are indications in some cases that embrittlement of low-Cu steels may accelerate significantly if the neutron fluence passes a certain threshold. This phenomenon is called late-blooming effect.

It is the objective of the project to contribute to the clarification of both flux effects and late-blooming effects by means of experimental techniques sensitive at the nm size scale. The material stock is based on RPV steels from German reactors investigated before with respect to the mechanical properties within two finished projects of AREVA GmbH. Both weld and base materials were selected such as to obtain best conditions to reach the main objective of the present project. The selected experimental techniques comprise techniques such as small-angle neutron scattering, atom probe tomography and positron annihilation spectroscopy that allow to detect and characterize the nm-scale defect-solute clusters best and in a complementary way.

With respect to flux effects, the following results were obtained:

- The average radius of the irradiation-induced defect-solute clusters exhibits a significant dependence of neutron flux.
- A corresponding flux effect on the volume fraction of the irradiation-induced clusters is not detectable despite the high sensitivity of SANS.
- A possible flux dependence of the irradiation-induced changes of the mechanical properties is inside the error bands.
- The applied rate theory model agrees on the direction but not on the magnitude of the measured flux effect on the cluster size.

With respect to the late-blooming effect, low-Cu steels irradiated at similar fluxes up to at least two different neutron fluences were investigated. It can be derived from the

results that this effect is operative in the minority of cases but deserves ongoing attention because of the not fully understood mechanism.

The investigations allow to draw a number of additional conclusions as summarized below:

- The cluster composition in low-Cu RPV steels obtained by means of APT can be represented by the formula  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{25}\text{Si}_{25}\text{Cu}_5$  for both base and weld material. The clusters also contain Fe-atoms and vacancies. With respect to the cluster composition, APT, SANS and PAS revealed both complementary and consistent results.
- The correlation between transition temperature shift, yield stress increase and hardness increase on the one hand and square root of the volume fraction of irradiation-induced defect-solute clusters on the other hand was confirmed.
- The rate theory simulation of the evolution of Cu- and Ni-bearing clusters has contributed essentially to the interpretation and understanding of the experimental results of the investigation. This is particularly true for the attachment of Ni-atoms to Cu-rich clusters and for the role of point defect sinks.

The project ran in the period from 2010 to 2013.

## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	3
Abstract .....	5
Abkürzungen .....	9
1 Einleitung.....	13
1.1 Motivation und Ziele .....	13
1.1.1 Motivation .....	13
1.1.2 Gesamtziel des Vorhabens.....	14
1.1.3 Wissenschaftlich-technische Arbeitsziele .....	14
1.2 Arbeitsplan .....	15
1.3 Stand von Wissenschaft und Technik zu Vorhabensbeginn.....	18
2 Experimentelle Untersuchungen .....	20
2.1 Werkstoffe .....	20
2.1.1 Chemische Zusammensetzung und Wärmebehandlung .....	20
2.1.2 Gefüge.....	22
2.1.3 Bestrahlungsbedingungen .....	23
2.1.4 Mechanische Eigenschaften .....	23
2.2 Methoden .....	25
2.2.1 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS).....	25
2.2.2 Atomsonden-Tomographie (APT).....	26
2.2.3 Positronenannihilationsspektroskopie (PAS) .....	29
2.2.4 Vickers-Härte .....	31
3 Ergebnisse .....	32
3.1 Chemische Zusammensetzung .....	32
3.2 SANS-Ergebnisse.....	33
3.3 APT-Ergebnisse .....	39
3.4 PAS-Ergebnisse .....	42
3.5 Ergebnisse der Härtemessungen .....	43
4 Diskussion.....	44
4.1 Einflussgrößen .....	44
4.1.1 Neutronenfluenz.....	44
4.1.2 Neutronenfluss.....	51
4.1.3 Chemische Zusammensetzung und Ausgangsgefüge.....	56
4.2 Gefüge-Eigenschafts-Korrelation .....	60
4.3 Modellierung.....	63

5	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	66
5.1	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....	66
5.2	Internationaler Fortschritt und Ausblick .....	71
6	Literatur .....	74
	Liste der vorhabensrelevanten Berichte .....	80
	Anlage Metallographie .....	81

## Abkürzungen

3D	dreidimensional
A	Bruchdehnung
A	Fläche
A-Verhältnis	Verhältnis der Streuintensität senkrecht und parallel zum Magnetfeld
A533B	Stahlbezeichnung
$A_g$	Gleichmaßdehnung
APT	Atomsonden-Tomographie
AREVA NP GmbH	Firmenname
ASTM	American Society for Testing and Materials
at.-%	Atom-Prozent
B	Magnetische Flussdichte
BaF <sub>2</sub>	Bariumfluorid
bcc	engl.: body centered cubic, dt.: kubisch raumzentriert
c	Volumenanteil
CARINA	Name eines BMWi-Forschungsvorhabens
CARISMA	Name eines MBWi-Forschungsvorhabens
cm <sup>-1</sup> sr <sup>-1</sup>	Einheit pro Zentimeter und Steradian
cm <sup>-2</sup>	Einheit pro Quadratzentimeter, Einheit der Fluenz
cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Einheit pro Quadratzentimeter und Sekunde, Einheit des Flusses
D11	Bezeichnung eines Instrumets am ILL
$\Delta$	Delta: Änderung einer Größe
$\Delta A_{Ni}$ , $\Delta B_{Ni}$ , $\Delta C_{Ni}$	MD-Koeffizienten
$d\Sigma/d\Omega_{mag,nuc}$	magnetischer bzw. nuklearer Streuwirkungsquerschnitt
$\varnothing$	Durchmesser
E	Energie
EDX	engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy, dt.: energiedispersive Röntgenspektroskopie
$E_f$	Bindungsenergie
ELBE	<u>E</u> lektronen- <u>L</u> inearbeschleuniger für Strahlen hoher <u>B</u> rillanz und niedriger <u>E</u> mittanz
EONY	Trend-curve model of the United States Nuclear Regulatory Commission, names of the authors: <u>E</u> ason, <u>O</u> dette, <u>N</u> anstad, and <u>Y</u> amamoto
°	Winkeleinheit Grad

°C	Einheit Grad Celsius
$\Phi$	Formelzeichen Neutronenfluenz
$\varphi$	Formelzeichen Neutronenfluss
fs	Einheit Femtosekunde
G	Vergrößerungsfaktor
GiPS	Gamma-induzierte Positronen-Spektroskopie
GMP	Group des Physique des Materiaux
GRASP	Name eines Auswerteprogramms: Graphical Reduction and Analysis SANS Program
GW	Grundwerkstoff
HSST03	Werkstoffbezeichnung
HV10	Härte nach Vickers mit einer Prüfkraft von 98,07 N
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf e.V.
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP-MS	engl.: inductivity-coupled-plasma mass-spectrometry, dt.: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IGRDM	International Group on Radiation Damage Mechanisms in Pressure Vessel Steels
ILL	Institut Laue-Langevin Grenoble (Frankreich)
J	Einheit Joule
JPB, JPC	Werkstoffbezeichnungen
K	Einheit Kelvin
KKW	Kernkraftwerk
kV	Einheit Kilovolt
KWO	Kernkraftwerk Obrigheim
KTA	Kerntechnischer Ausschuss
LA-WATAP	Laser Assisted - Wide Angle Tomographic Atom Probe
$\lambda$	Wellenlänge
LBE, LBP	Late Blooming Effect, Late Blooming Phases
LONGLIFE	Name eines EU-Projektes: Treatment of long term irradiation embrittlement effects in RPV safety assessment
m	Einheit Meter
m <sup>2</sup>	Einheit Quadratmeter
M.-%	Masseprozent
MBq	Einheit Megabecquerel
MD	Molekulardynamik
MeV	Einheit Megaelektronenvolt

min	Einheit Minute
Mio.	Million
mm	Einheit Millimeter
mm <sup>3</sup>	Einheit Kubikmillimeter
Mn	Mangan
MNP	Mn-Ni-reiche Ausscheidungen
mW	Einheit Milliwatt
µm	Einheit Mikrometer
N	Einheit Newton
$N$	Anzahldichte
n/cm <sup>2</sup>	Einheit Neutronenfluss: Neutronen pro Quadratzentimeter
nm	Einheit Nanometer
nm <sup>-1</sup>	Einheit reziproke Nanometer
$n, m, l$	Indizes, Anzahl von Atomen
PAS	Positronenannihilationsspektroskopie
$Q$	Streuvektor bei SANS
$Q$	Detektoreffizienz bei APT
$R$	Radius
$\bar{R}$	mittlerer Radius
RDB	Reaktordruckbehälter
$R_m$	Zugfestigkeit
$R_{p0.2}$	Streckgrenze
RSF	Reaktorsicherheitsforschung
RT <sub>NDT</sub>	Reference Nil-Ductility Transition Temperature
$S$	S-Parameter bei PAS
SANS	Small-Angle Neutron Scattering - Neutronenkleinwinkelstreuung
SG, SW	Schweißgut, Schweißwerkstoff
Si	Silizium
$S_{R,mag}$	engl.: Magnetic volume size distribution, dt.: Volumenanteil pro Radiusintervall in Vol.-% nm <sup>-1</sup> aus magnetischem SANS-Beitrag berechnet
$t$	Zeit
T	Einheit Tesla
$T_0$	Referenztemperatur im Master-Curve-Konzept
$T_{41}$	Sprödbbruchübergangstemperatur bei einer Kerbschlagarbeit von 41 J
$\theta$	Winkel

$\Theta_{\text{Cu}}$	Bedeckungsgrad binärer Leerstellen-Cu Cluster mit Cu-Atomen
UV	Ultraviolett
v	engl.: vacancy, dt.: Leerstelle
V3C-Modell	Bezeichnung eines ratentheoretischen Modells
VAK	Versuchsatomkraftwerk Kahl
$V_{\text{at}}$	Atomvolumen
Vol.-% nm <sup>-1</sup>	Einheit Volumenprozent pro Nanometer
(x, y, z)	Koordinaten
Z	Brucheinschnürung

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Ziele

### 1.1.1 Motivation

Im Reaktorkern entstehen bei der Kernspaltung schnelle Neutronen, die im Reaktordruckbehälter Defekte auf der atomaren Skala hervorrufen. Aufgrund der hohen Energie ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) kann ein Neutron ein Fe-Atom aus seinem Gitterplatz heraus schlagen. Dieses reagiert seinerseits wieder mit anderen Atomen in seiner Nachbarschaft, es kommt zu einer sogenannten Stoßkaskade (ähnlich wie beim Billard). Im Ergebnis solcher Stoßkaskaden bleiben in der Fe-Matrix Defektcluster zurück (Leerstellen, Zwischengitteratome, Fremdatomcluster). Diese Defektcluster beeinflussen die mechanischen Eigenschaften des Stahls auf der makroskopischen Skala: mit wachsender Bestrahlungsdosis verliert er an Zähigkeit. Dieser Versprödungseffekt spiegelt sich z. B. im Bruchverhalten von Materialproben wider.

Der Reaktordruckbehälter (RDB) ist das wichtigste Bauteil eines Leichtwasserreaktors, er ist nicht austauschbar. Da der RDB das radioaktive Inventar (die Brennelemente) umschließt, ist er zugleich auch von herausragender sicherheitstechnischer Bedeutung. Das heißt, die Integrität des RDB muss in allen betrieblichen Situationen aber auch bei hypothetischen Störfällen gewahrt bleiben. Daher ist die Überwachung der neutroneninduzierten Versprödung ein wichtiges Element des Sicherheitsmanagements.

Die Bewertung der Sprödbruchsicherheit des Reaktordruckbehälters erfolgt durch mechanische Prüfung vorausseilend – also bei erhöhtem Neutronenfluss – bestrahlter Proben. Der Neutronenfluss ist ein Maß für die Intensität der Bestrahlung. Noch höher ist der Neutronenfluss in Forschungsreaktoren, die eigens für die Bestrahlung von Materialproben eingerichtet wurden. Vergleichende experimentelle Untersuchungen an Proben, die mit unterschiedlichem Neutronenfluss bestrahlt wurden, zeigen, dass die Defekte bei gleicher Neutronendosis durchaus unterschiedliche Größenverteilungen aufweisen können. Es ist also nicht egal, ob das Material über eine lange Zeit mit niedriger Intensität oder über eine kurze Zeit mit hoher Intensität bestrahlt wird. Diesen sog. Flusseffekt muss man genau verstehen, um die Ergebnisse von Voreilproben oder Proben aus Forschungsreaktoren auf den RDB übertragen zu können. Dieser Effekt gewinnt mit längeren Laufzeiten an Bedeutung.

Cu-arme Stähle weisen im Vergleich zu Cu-reichen Stählen ein geringeres Wachstum der Bestrahlungsdefekte mit der Neutronenfluenz auf. Es gibt aber Hinweise darauf, dass es in Cu-armen Stählen zu einer plötzlichen Beschleunigung der Versprödung kommen kann, wenn die Neutronenfluenz einen bestimmten Schwellenwert übersteigt. Dieses Phänomen wird als „Late Blooming Effect“ bezeichnet. Die Bedingungen für das Auftreten des LBE (z. B. chemische Zusammensetzung und Bestrahlungstemperatur) sind noch nicht ausreichend erforscht. Im Projekt LONGLIFE wird untersucht, ob bei Langzeitbetrieb für in Europa laufende KKW ein solcher Effekt auftreten kann und wie er gegebenenfalls in den Versprödungsüberwachungsprogrammen zu berücksichtigen ist.

### 1.1.2 Gesamtziel des Vorhabens

Das übergreifende Gesamtziel des Vorhabens besteht darin, durch dedizierte Mikrostrukturuntersuchungen einen Beitrag zur Aufklärung langzeitspezifischer Bestrahlungseffekte in RDB-Stählen deutscher Reaktoren und ihrer sicherheitstechnischen Auswirkungen zu leisten.

Ein bisher singuläres und noch nicht vollständig verstandenes Ergebnis zum Einfluss des Neutronenflusses auf die Größenverteilung bestrahlungsinduzierter Defekt-Fremdatom-Cluster [RSF 2008, RSF 2010, Bergner 2008a] soll zuverlässig bestätigt werden. Hierzu werden durch Neutronenkleinwinkelstreu- (SANS-) Experimente an Probenpaaren mit jeweils ähnlichen Fluenzen, aber deutlich unterschiedlichen Neutronenflüssen Clustergrößenverteilungen gemessen und verglichen. Die Ergebnisse werden den im BMWi-Vorhaben CARINA gemessenen mechanischen Eigenschaften gegenübergestellt. Die Befunde sind durch begleitende Modellrechnungen zu erklären, wobei zu berücksichtigen sein wird, dass es mehrere unabhängige potenzielle Ursachen für Flusseffekte gibt. Die Auswirkungen der Befunde auf das Langzeitbestrahlungsverhalten von RDB-Stählen sind mit Bezug auf das KTA-Regelwerk zu beurteilen.

Ein zweites Ziel des Vorhabens besteht in der Charakterisierung und Bewertung sogenannter Late-Blooming-Phasen. Hierzu werden aus dem BMWi-Vorhaben CARINA [RSF 2012] speziell die auf höchste Fluenzen bestrahlten Zustände der niedrig Cu-haltigen RDB-Stähle mit moderaten bis hohen Ni- und Mn-Gehalten für Mikrostrukturuntersuchungen herangezogen. Es ist keineswegs gesichert, dass die Ni- und Mn-angereicherten Defekt-Fremdatom-Cluster allein mittels SANS zweifelsfrei identifiziert werden können. Deshalb sollen auch Ausheilbehandlungen der bestrahlten Materialzustände bei erhöhten Temperaturen vorgenommen und diese untersucht werden, was Erkenntnisse über die thermische Stabilität der Ausscheidungen und die Auflösungskinetik liefert. Außerdem sind an ausgewählten Materialzuständen Untersuchungen mit der tomographischen Atomsonde vorgesehen, um die chemische Zusammensetzung der Late-Blooming-Phasen aufzuklären.

### 1.1.3 Wissenschaftlich-technische Arbeitsziele

Die wissenschaftlich-technischen Arbeitsziele des Vorhabens untergliedern sich in zwei Gruppen. Die erste Gruppe bezieht sich auf die mikrostrukturelle Untersuchung von Neutronenflusseffekten. Materialauswahl, Methodenauswahl und Arbeitsplan sind so konzipiert, dass folgende Ziele erreicht werden können:

- Identifizierung der Abhängigkeit der Größenverteilung und Zusammensetzung von bestrahlungsinduzierten Clustern vom Neutronenfluss bei konstanter Neutronenfluenz,
- Bewertung der Relevanz der Ergebnisse durch Vergleich des Befundes mit den Ergebnissen entsprechender Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften (CARINA),
- Gegenüberstellung der nachgewiesenen Neutronenflusseffekte mit dem KTA-Regelwerk,

- Mechanistische Interpretation der experimentellen Befunde durch Anwendung existierender ratentheoretischer Modellierungssoftware.

Die zweite Gruppe von Arbeitszielen ist auf die Identifizierung von Late-Blooming-Phasen gerichtet. Dazu gehören:

- die Detektion und Charakterisierung der Größenverteilung von Late-Blooming-Phasen mittels SANS durch Auswahl einer repräsentativen Gruppe besonders aussichtsreicher Materialzustände, insbesondere hochbestrahlter sowie thermisch gealterter Zustände von Ni- und Mn-reichen, Cu-armen RDB-Stählen,
- die Aufklärung der chemischen Zusammensetzung und Morphologie der Late-Blooming-Phasen durch Untersuchungen mit der tomographischen Atomsonde an solchen Materialzuständen, die durch die SANS-Untersuchungen als erfolgversprechend vorausgewählt worden sind,
- die Beurteilung der Auswirkungen von Late-Blooming-Phasen durch Gegenüberstellung der experimentellen Befunde mit Ergebnissen mechanischer Prüfungen.

## 1.2 Arbeitsplan

### Arbeitspaket 1: Vorbereitung und SANS-Messungen

Wie im vorangegangenen Vorhaben [RSF 2010] gezeigt wurde, ist SANS ein geeignetes Verfahren zum Nachweis von Flusseffekten. Eine Studie zum Stand der Wissenschaft und Technik zeigte auch, dass Late-Blooming-Phasen mit SANS nachweisbar sind. Demzufolge waren gute Erfolgsaussichten gegeben, die Vorhabensziele weitgehend durch Anwendung dieses Verfahrens zu erreichen.

Die Aufgabe beinhaltete die Schaffung aller technischen Voraussetzungen inklusive Probenherstellung, -transport und -dokumentation sowie wissenschaftliche Recherchen. Die SANS-Messungen erfolgten an neutronenbestrahlten Zuständen gemäß folgender Aufstellung, außerdem an den unbestrahlten Referenzzuständen sowie an ausgewählten thermisch ausgeheilten Zuständen. Die thermischen Ausheilungen wurden in institutseigenen Labors ausgeführt.

Materialauswahl zur Untersuchung des Neutronenflusseffektes:

- P151: 22NiMoCr3-7, GW,  $\Phi = 3E19 \text{ n/cm}^2$  (normaler Fluss)
- P151: 22NiMoCr3-7, GW,  $\Phi = 3E19 \text{ n/cm}^2$  (~2fach höherer Fluss)
- P152: Schweißgut Molytherm,  $\Phi = 3E19 \text{ n/cm}^2$  (normaler Fluss)
- P152: Schweißgut Molytherm,  $\Phi = 3E19 \text{ n/cm}^2$  (~2fach höherer Fluss)
- P370: Schweißgut NiCrMo1 UP(mod)/LW320, LW340,  $\Phi = 2,21E19 \text{ n/cm}^2$  (122 Volllasttage)

- P370: Schweißgut NiCrMo1 UP(mod)/LW320, LW340,  $\Phi = 2,19E19 \text{ n/cm}^2$  (11,6 Vollastjahre)

Für das bereits im vorangegangenen Vorhaben untersuchte Schweißgut P370 (NiCrMo1 UP),  $\Phi = 2,2E19 \text{ n/cm}^2$  (niedriger und hoher Fluss), war eine Wiederholungsmessung vorgesehen, um statistische Faktoren und die Materialhomogenität zu erfassen.

Materialauswahl zur Untersuchung der Late-Blooming-Phasen:

- P142: 20MnMoNi5-5, GW,  $\Phi = 4,3E19 \text{ n/cm}^2$
- P142: Schweißgut S3 NiMo1/OP41 TT UP,  $\Phi = 4,7E19 \text{ n/cm}^2$

Die ebenfalls bereits im vorangegangenen Vorhaben untersuchten vergleichbaren Werkstoffe P141 GW und SG, die auf eine um eine Größenordnung niedrigere Neutronenfluss bestrahlt worden waren, dienten für das beantragte Vorhaben als Referenzmaterialien. Die vollständige Versuchsmatrix ist in Tabelle 1.1 wiedergegeben.

**Tabelle 1.1:** Versuchsmatrix (blau: Flusseffekt, gelb: LBP-Effekt) mit Probenanzahl

Werkstoff / Neutronenfluss	Methoden			
	SANS	Härte	Atomsonde	PAS
P151/unbestrahlt	1	1		
P151/niedrig	1	1		
P151/hoch	1	1		
P152/unbestrahlt	1	1		
P152/niedrig	1	1		
P152/hoch	1	1		
P370/unbestrahlt	1	1		
P370/niedrig	1	1		
P370/hoch	1	1		
P142GW/unbestr.	1	1		2
P142GW/bestrahlt	1	1	4	2
P142GW/ausgeheilt	1	1		
P142SW/unbestr.	1	1		2
P142SW/bestrahlt	1	1	4	2
P142SW/ausgeheilt	1	1		

Von jedem Materialzustand wurde eine SANS-Scheibe ( $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ ) benötigt, die auch für Härtemessungen zur Verfügung stand. Die Abmessungen der PAS-Scheiben betragen  $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ , als Ausgangsbasis für die Atomsonden-Proben dienten Stäbchen der Abmessungen  $0,3 \times 0,3 \times 15 \text{ mm}^3$ . Zusätzlich sollte von jedem unbestrahlten Referenzzustand ein Materialvolumen von ca.  $10 \times 10 \times 15 \text{ mm}^3$  zur Verfügung gestellt werden. Um die Gesamtaktivität der zu transportierenden

Proben zu minimieren, erfolgte die Fertigung der Proben beim Lieferanten AREVA GmbH. Probenfertigung, Transport und Dokumentation waren Gegenstand eines Unterauftrags.

### Arbeitspaket 2: Komplementäre Messungen

Wie jedes Verfahren besitzt auch SANS physikalisch bedingte Grenzen. Die untere Nachweisgrenze für Defekte beträgt ungefähr 0,5 nm hinsichtlich des Radius. Kleinere leerstellenartige Defekte können mittels PAS nachgewiesen werden. Zweitens liefert SANS keine elementspezifische Information über die Clusterzusammensetzung. Dieser Nachteil kann durch die Atomsondentomographie ausgeglichen werden. Im Rahmen des Vorhabens war vorgesehen, in zweckentsprechender Weise von diesem Verfahren Gebrauch zu machen, wobei die bis dahin durchgeführten SANS-Untersuchungen in die Entscheidungen einfließen. Wie oben beschrieben war es erforderlich, Atomsondenuntersuchungen im Rahmen mehrerer Auslandsaufenthalte an der Universität Rouen in Frankreich durchzuführen.

Um die Brücke von der Mikrostruktur zu den mechanischen Eigenschaften zu schlagen, waren Vickershärtemessungen an allen Materialzuständen durchzuführen, die auch mittels SANS untersucht wurden. Die Vickershärtemessungen erfolgten im institutseigenen Labor.

Die Aufgaben 1 und 2 erforderten Transporte von radioaktivem Probenmaterial an die SANS-Anlage sowie an die Universität Rouen (Frankreich).

### Arbeitspaket 3: Modellierung

Für ausgewählte Bestrahlungszustände der RDB-Stähle wurden ratentheoretische Simulationen der zeitlichen Entwicklung der Mikrostruktur durchgeführt. Nach entsprechender Kalibrierung des Modells ermöglichte es die Simulation, die Zeit- und Flussabhängigkeit der Mikrostruktur zu erfassen und dadurch Flusseffekte zu beschreiben und ursachenbezogen aufzuklären. Die ratentheoretischen Modelle für Cu-arme und Cu-reiche Stähle sowie entsprechende Simulationscodes standen im Ergebnis eines vorangegangenen Vorhabens [RSF 2010] grundsätzlich zur Verfügung, bedurften aber im Einzelfall einer Neukalibrierung. Abweichend von der ursprünglichen Aufgabenstellung, ratentheoretische Simulationen der Mikrostruktur bei thermischen Ausheilbehandlungen durchzuführen, wurden Trendkurven-Modelle implementiert. Entsprechende Rechnungen wurden den Messergebnissen gegenübergestellt.

#### Arbeitspaket 4: Mechanische Eigenschaften und Ergebnisbewertung

Im Rahmen dieses Aufgabenkomplexes wurden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente und Simulationen den mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe gegenübergestellt und bewertet. Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mit Ausnahme der Vickershärte war Gegenstand anderer Projekte. Die Übergabe der Datenbasis erfolgte im Rahmen des Unterauftrags an die AREVA GmbH. Eine Mittlerrolle bei der Bewertung spielten die Ergebnisse der Vickershärtemessungen, die direkt an jeder der unbestrahlten, bestrahlten und ausgeheilten SANS-Proben durchgeführt wurden. Dadurch konnte der störende Einfluss von eventuellen Materialinhomogenitäten von vornherein ausgeschlossen werden.

Ziel des Arbeitspaketes 4 war es zu bewerten, ob und inwieweit sich die nachgewiesenen Mikrostrukturveränderungen in den mechanischen Eigenschaften widerspiegeln und welche Erkenntnisse sich für die Bewertung der Sprödbruchsicherheit des RDB ergeben. Hierbei war der Bezug zum KTA-Regelwerk (speziell KTA-Regel 3203) herzustellen.

Im Rahmen der Bearbeitung des Vorhabens stellte sich heraus, dass einige Untersuchungen zu überraschenden Ergebnissen geführt haben. Solche „Ausreißer“ können nach Ausschluss aller Messfehler einerseits tatsächliche Bestrahlungseffekte widerspiegeln, andererseits aber auch auf reale Inhomogenitäten des Ausgangsmaterials zurückzuführen sein. Um letzteren Einflussfaktor bewerten zu können, wurden zusätzlich zum ursprünglichen Arbeitsprogramm Wiederholungsanalysen der chemischen Zusammensetzung durchgeführt. Der besondere Wert dieser Untersuchungen zusätzlich zur Vergleichsmöglichkeit beider Analysen lag darin, dass die Analysen direkt an den SANS-Proben durchgeführt wurden, so dass Inhomogenitätseinflüsse bei der Interpretation der SANS-Ergebnisse weitgehend ausgeschlossen werden konnten.

### **1.3 Stand von Wissenschaft und Technik zu Vorhabensbeginn**

Im derzeitigen kerntechnischen Regelwerk wird der Flusseffekt, d. h. der Unterschied zwischen dem Neutronenfluss, dem die RDB-Wand ausgesetzt ist, und jenem Neutronenfluss, dem die geprüften Voreilproben ausgesetzt waren, einzig durch die Begrenzung der zulässigen Voreilfaktoren berücksichtigt [NN 2001]. Die an den Voreilproben ermittelte Übergangstemperaturverschiebung wird dann unverändert auf das RDB-Wandmaterial übertragen, d. h. es wird vorausgesetzt, dass eventuelle Flusseffekte durch die empirischen Sicherheitsaufschläge abgedeckt sind. Die Zulässigkeit dieser Vorgehensweise ist nicht direkt experimentell überprüfbar, da hierfür Messungen von bis zu 40 Jahren Dauer erforderlich wären. Zwar konnte einerseits in deutschen Kernkraftwerken ein Flusseffekt bei der Übergangstemperaturverschiebung bisher nicht nachgewiesen werden, andererseits wurden vor allem international in den letzten Jahren verstärkt bisher nicht bekannte Flusseffekte identifiziert. Spätestens an diesem Punkt werden verständnisorientierte Voraussagemethoden bedeutsam und sind auch tatsächlich verstärkt in das Blickfeld aktueller wissenschaftlicher Entwicklungen gerückt [Stoller 2003, Odette 2005].

Es gibt eine Vielfalt von Neutronenflusseffekten. Diese sind dem Mechanismus nach unabhängig, sie überlagern sich aber in ihren Auswirkungen auf die Mikrostruktur

und die mechanischen Eigenschaften. Aus diesem Grunde ist es schwierig, einzelne Flusseffekte allein auf der Basis empirischer Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften zu identifizieren und zu separieren. Bei niedrigsten Flüssen sind thermisch bedingte Platzwechselforgänge im Kristallgitter von vergleichbarer Häufigkeit wie bestrahlungsinduzierte Platzwechsel [Soneda 2003]. An dieses thermische Regime schließt sich mit zunehmendem Neutronenfluss ein theoretisch flussunabhängiger Bereich an, in welchem die Vernichtung von bestrahlungsinduzierten Leerstellen in Leerstellensenken (z.B. Versetzungen) dominant ist [Odette 2005]. Hierauf folgt ein weiterer Bereich mit einer Dominanz der Vernichtung von bestrahlungsinduzierten Leerstellen infolge von Rekombination mit Zwischengitteratomen; in diesem Bereich verlangsamen sich Wachstumsvorgänge in Abhängigkeit vom Neutronenfluss  $\varphi$  wie  $1/\sqrt{\varphi}$  [Odette 2005]. Bei weiterer Flusserrhöhung schließen sich Regimes mit anderen Flusseffekten an, die für zukünftige kerntechnische Anwendungen sehr wohl von Interesse sind, jedoch über den für die Reaktorsicherheitsbewertung bestehender Reaktoren relevanten Bereich hinausgehen. Unglücklicherweise können Neutronenflüsse, wie sie für Voreilproben angewendet werden, in den  $1/\sqrt{\varphi}$ -Bereich fallen, d.h. die auf diesen Tests beruhenden Voraussagen wären hinsichtlich der Übertragbarkeit auf die RDB-Wand zu bewerten.

Ein spezieller, erst in den 90er Jahren vorausgesagter und später zweifelsfrei nachgewiesener Flusseffekt ist dem Mechanismus nach durch die Bildung von „Late-Blooming-Phasen“ gegeben [Odette 2004, Miller 2007]. Umfangreiche Informationen zum Auftreten dieser Mn- und Ni-reichen Phasen wurden auf dem 13. Workshop der *International Group on Radiation Damage Mechanisms in Pressure Vessel Steels* (IGRDM-13) 2006 in Tsukuba (Japan) bekanntgegeben [NN 2006] sowie auf dem Nachfolgeworkshop [NN 2008], u. a. von japanischen, britischen und amerikanischen Autoren. Speziell wurde gezeigt, dass dieser Effekt begünstigt wird, wenn folgende Faktoren zusammenkommen:

- niedriger Cu-Gehalt,
- moderater oder hoher Mn- und Ni-Gehalt,
- vergleichsweise niedrige Bestrahlungstemperatur (im Bereich der Betriebstemperaturen der RDB),
- niedriger Neutronenfluss.

Es wurde nachgewiesen, dass der Effekt für bestehende Kernreaktoren bei Erreichen der ausgelegten Laufzeit und bei Laufzeitverlängerungen relevant sein kann.

## 2 Experimentelle Untersuchungen

### 2.1 Werkstoffe

#### 2.1.1 Chemische Zusammensetzung und Wärmebehandlung

Dem Ziel des Vorhabens entsprechend wurden die Untersuchungen an solchen Druckbehälterstählen durchgeführt, die für Druckwasserreaktoren deutscher Kernkraftwerke relevant sind und von der AREVA NP GmbH Erlangen im Rahmen der abgeschlossenen BMWi-Vorhaben CARISMA [RSF 2008] und CARINA [RSF 2012] (Reaktorsicherheitsforschung Vorhaben 1501284 und 1501357) bereits hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert worden sind.

Die bei der AREVA NP GmbH Erlangen im Rahmen eines Unterauftrags gefertigten und an das HZDR gelieferten unbestrahlten und bestrahlten Proben sind in Tabellen 2.1 bzw. 2.2 spezifiziert. Unbestrahltes Material des Schweißgutes P370 SG wurde in einem früheren BMWi-Vorhaben [RSF 2010] (Reaktorsicherheitsforschung Vorhaben 1501315) bereitgestellt.

Die Ergebnisse der Analysen der Werkstoffe P142 GW, P142 SG, P151 GW und P152 SG sind in Tabellen 2.3 bis 2.6 zusammengefasst [Heußner 2011].

**Tabelle 2.1:** Spezifikation der bereitgestellten unbestrahlten Proben.

Bezeichnung	Art	Werkstoff	Restabschnitt 10x10x15mm	Ursprungs- -probe	Probentyp
P142 GW	Grundwerkstoff	20MnMoNi5 5	1x	ADG8	ISO-V
P142 SG	Schweißgut	S3NiMo1/OP41TT	1x	ADS8	ISO-V
P151 GW	Grundwerkstoff	22NiMoCr3 7	1x	12B	PCCV
P152 SG	Schweißgut	Molytherme R	1x	42C	PCCV

**Tabelle 2.2:** Spezifikation der bereitgestellten bestrahlten Proben.

Werkstoff	Neutronenfluenz Zielwert [n/cm <sup>2</sup> ]	Bestrahlungs- bedingungen	Ursprungs- -probe	Probentyp	Neutronenfluenz Istwert [n/cm <sup>2</sup> ]
P142 GW	4,3E19	-	ADG74	ISO-V	3,87E19
P142 SG	4,7E19	-	ADS73	ISO-V	4,72E19
P151 GW	2,6E19	normaler Fluss	136B	PCCV	3,03E19
	2,6E19	2fach niedrigerer Fluss	38B	PCCV	2,99E19
P152 SG	2,6E19	normaler Fluss	2C	PCCV	3,02E19
	2,6E19	2fach niedrigerer Fluss	12C	PCCV	2,99E19
P370 SG	2,22E19	VAK 122 Volllasttage	D77	PCCV	2,21E19
	2,23E19	KWO 11,6 Volllastjahre	D161	ISO-V Verbund	2,23E19

**Tabelle 2.3:** Ergebnisse der chemischen Analyse von P142 GW.

P142 GW - 20MnMoNi5 5 (Ring II)													
[Gew. %]	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V	Ta	Co	Al
Außen	0,18	0,27	1,38	0,005	0,008	0,11	0,47	0,80	0,06	0,11	-	0,017	0,017
Mitte	0,18	0,26	1,38	0,006	0,008	0,12	0,46	0,80	0,06	0,11	-	0,017	0,016
Innen	0,19	0,26	1,38	0,005	0,009	0,12	0,46	0,80	0,06	0,11	-	0,017	0,018

**Tabelle 2.4:** Ergebnisse der chemischen Analyse von P142 SG.

P142 SG - S3NiMo1/OP41TT													
[Gew. %]	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V	Ta	Co	Al
Außen	0,04	0,23	1,27	0,012	0,005	-	0,55	0,90	0,06	0,011	-	0,016	0,015
Mitte	0,04	0,21	1,28	0,012	0,005	-	0,54	0,90	0,06	0,01	-	0,014	0,016
Innen	0,07	0,25	1,32	0,012	0,005	-	0,53	0,90	0,06	0,01	-	0,018	0,014

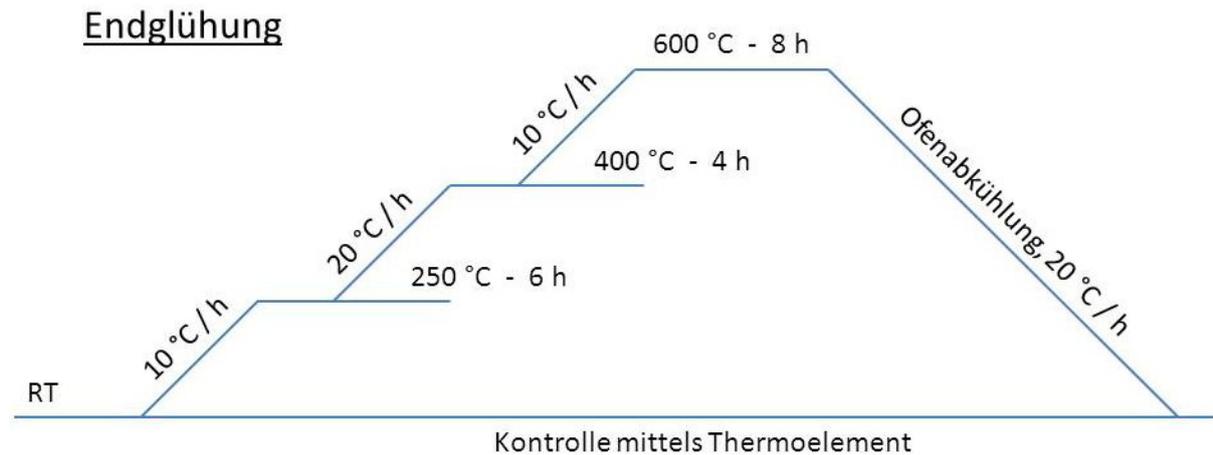
**Tabelle 2.5:** Ergebnisse der chemischen Analyse von P151 GW.

P151 GW - 22NiMoCr3 7 (Klöckner Schmelze)													
[Gew. %]	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V	Ta	Co	Al
Schmelzanalyse	0,18	0,15	0,82	0,005	0,008	0,39	0,54	0,96	0,08	<0,01	<0,01	0,014	0,016
Stückanalyse Fuß	0,18	0,15	0,81	0,006	0,008	0,4	0,52	0,97	0,09	<0,01	<0,01	0,017	0,2
Stückanalyse Kopf	0,18	0,15	0,81	0,007	0,007	0,41	0,53	0,96	0,09	<0,01	<0,01	0,13	0,016

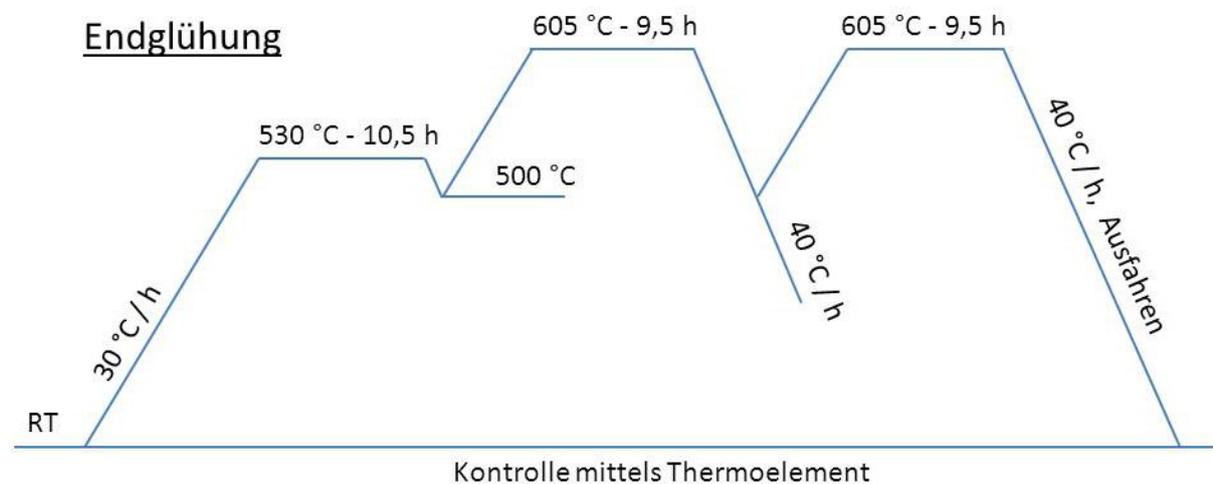
**Tabelle 2.6:** Ergebnisse der chemischen Analyse von P152 SG.

P152 SG - Molyherme R														
[Gew. %]	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V	Ta	Co	Al	Ti
reines SG	0,050	0,409	1,37	0,0140	0,0085	-	0,501	0,07	0,025	0,019	-	0,07	0,006	0,012
reines SG	0,048	0,365	1,39	0,0150	0,0097	-	0,490	0,08	0,023	0,018	-	0,07	0,006	0,012
reines SG	0,069	0,423	1,66	0,0145	0,0087	-	0,487	0,08	0,022	0,018	-	0,07	0,006	0,013
W (Decklage)	0,077	0,371	1,57	0,0131	0,0098	-	0,467	0,07	0,020	0,021	-	0,06	0,006	0,012
W-M (Wurzel)	0,079	0,378	1,60	0,0132	0,0095	-	0,482	0,08	0,022	0,021	-	0,06	0,006	0,013
W-W (Decklage)	0,074	0,353	1,46	0,0120	0,0089	-	0,488	0,14	0,032	0,020	-	0,06	0,006	0,011

Die unbestrahlten Ausgangswerkstoffe wurden bei der Herstellung vergütet und wärmebehandelt. Für die Einzelheiten der durchgeführten Vergütungs- und Wärmebehandlungsschritte wird auf [Heussner 2011] verwiesen. Die Endglühungen für die Werkstoffe P142 GW und P142 SG sind in Bild 2.1, für die Werkstoffe P151 GW und P152 SG in Bild 2.2 zusammengefasst [Heußner 2011].



**Bild 2.1:** Endglühung der Werkstoffe P142 GW und P142 SG.



**Bild 2.2:** Endglühung der Werkstoffe P151 GW und P152 SG.

### 2.1.2 Gefüge

Systematische Gefügeuntersuchungen an den gelieferten unbestrahlten Werkstoffen wurden im Rahmen des Vorhabens am HZDR vorgenommen. Für die Grundwerkstoffe P142 GW und P151 GW wurden ferritisch-bainitische Mischgefüge nachgewiesen. Das Schweißgut P142 SG besitzt ebenfalls ein Mischgefüge, während das Schweißgut P152 SG aus einem rein ferritischen Gefüge besteht. Die ermittelte Ferritkorngröße beträgt 9,5 µm. Die detaillierten Ergebnisse der Gefügeanalysen sowie ausgewählte Gefügebildungen sind in der Anlage "Metallographie" zusammengestellt. Die Anlage enthält auch EDX-Analysen, die mit dem EDX-Detektor eines Rasterelektronenmikroskops gewonnen worden sind. Die Lage der Schweißgut-Proben in der Schweißnaht ist in [Heussner 2011] spezifiziert. Für die Gefügeanalyse des Werkstoffs P370 SG wird auf [RSF 2010] verwiesen.

### 2.1.3 Bestrahlungsbedingungen

Die Bestrahlungsbedingungen der untersuchten Proben sind in Tabelle 2.7 angegeben. Die Werkstoffe P142 GW und P142 SG dienen der Untersuchung von Late-Blooming-Effekten. Zu diesem Zweck werden sie in der Diskussion gemeinsam mit den Werkstoffen P141 GW bzw. P141 SG [RSF 2010], die auf niedrigere Fluenzen bestrahlt worden sind, betrachtet. Die Werkstoffe P151 GW, P152 SG und P370 SG liegen jeweils in zwei Bestrahlungszuständen vor, bei denen die Fluenzen übereinstimmen, aber die Flüsse sich um einen Faktor 5 bis 35 unterscheiden. Diese Pärchen dienen der Untersuchung von Flusseffekten.

**Tabelle 2.7:** Bestrahlungsbedingungen des Probenmaterials [Heußner 2011].

Werkstoff	Probe	Typ	Bestrahlungskapsel	Bestrahlungstemperatur [°C]	Fluenz Istwert [n/cm <sup>2</sup> ]	Bestrahlungsdauer	Flussdichte [n/cm <sup>2</sup> /s]
P142 GW	ADG74	ISO-V	-	289	3,87E19	246,5 VLT	1,82E12
P142 SG	ADS73	ISO-V	-	286	4,72E19	246,5 VLT	2,22E12
P151 GW	136B	PCCV	Standardkapsel	300	3,03E19	1605 VLT	2,19E11
	38B	PCCV	Gradientenkapsel	300	2,99E19	22,87 VLJ	4,14E10
P152 SG	2C	PCCV	Standardkapsel	300	3,02E19	1605 VLT	2,18E11
	12C	PCCV	Gradientenkapsel	300	2,99E19	22,87 VLJ	4,14E10
P370 SG	D77	PCCV	-	285	2,21E19	122 VLT	2,10E12
	D161	ISO-V Verbund	-	288	2,23E19	11,6 VLJ	6,09E10

### 2.1.4 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften wurden mit Ausnahme der Vickers-Härte im Rahmen des Vorhabens CARINA (Förderkennzeichen 1501357 [RSF 2012]) bei der AREVA NP GmbH ermittelt. In Tabelle 2.8 sind die Kennwerte der Zugversuche und in Tabelle 2.9 die Werkstoffkennwerte aus den Kerbschlagbiegeversuchen zusammengefasst.

**Tabelle 2.8:** Werkstoffkennwerte aus Zugversuchen bei Raumtemperatur [Heußner 2011]  $R_{p0,2}$  Streckgrenze,  $R_m$  Zugfestigkeit,  $A_g$  Gleichmaßdehnung,  $A$  Bruchdehnung,  $Z$  Brucheinschnürung (VAK: 122 Volllasttage, KWO: 11,6 Volllastjahre).

Werkstoff	Fluenz in $\text{cm}^{-2}$	$R_{p0,2}$ in MPa	$R_m$ in MPa	$A_g$ in %	$A$ in %	$Z$ in %
P142 GW	0	451	589	11,0	23,0	72,0
	3,68E19	519	643	10,5	23,2	68,5
	4,46E19	531	649	10,6	24,9	69,2
P142 SG	0	566	624	9,0	23,0	74,0
	5,36E19	599	666	10,8	19,7	64,3
	5,49E19	610	691	11,0	20,9	73,5
P151 GW	0	430	597	10,0	22,9	70,3
	0	415	561	8,3	18,1	68,5
P151 GW	3,44E19	517	663	11,3	23,8	64,2
Standardkapsel	3,37E19	512	654	11,0	21,0	53,8
P151 GW Gradientenkapsel	-	-	-	-	-	-
P152 SG	0	481	582	9,5	18,9	64,2
	0	487	597	9,8	20,7	75,0
P152 SG	3,33E19	535	627	11,6	21,0	59,1
Standardkapsel	3,35E19	533	621	9,1	20,3	75,0
P152 SG Gradientenkapsel	-	-	-	-	-	-
P370 SG	0	604	696	10	-	70
P370 SG (VAK)	2,25E19	815	865	-	-	63
P370 SG (KWO)	1,85E19	800	855	-	-	60

**Tabelle 2.9:** Werkstoffkennwerte aus Kerbschlagbiegeversuchen und Bruchmechanikversuchen [Heußner 2011].

Werkstoff	mittlere Fluenz in $\text{cm}^{-2}$	$T_{41}$ in °C	$\Delta T_{41}$ in K	$RT_{NDT}$ in °C	Hochlage in J	$T_0$ in °C	$\Delta T_0$ in K
P142 GW	0	-37		-20	180	-60,5	
	3,82E19	-1	36	16	204		
	4,53E19					-3	57,5
P142 SG	0	-59		-60	179	-79	
	5,13E19	-13	46	-14	169	-38	41
P151 GW	0	-56		-15	150	-112	
Standardkapsel	3,23E19	-6	50	35	121	-93	19
Gradientenkapsel	3,17E19					-90,5	21,5
P152 SG	0	-50		-35	175	-79	
Standardkapsel	3,20E19	-14	36	1	152	-59	20
Gradientenkapsel	3,19E19					-46	33
P370 SG	0	-12		-34		-38	
P370 SG (VAK)	2,25E19	107	119	85		102	140
P370 SG (KWO)	2,22E19	99	111	77			

## 2.2 Methoden

### 2.2.1 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurden an der SANS-Anlage D11 des Instituts Laue-Langevin (ILL) Grenoble (Frankreich) durchgeführt [Lieutenant 2007, Lindner 2008]. Die Proben der Größe  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  befanden sich während der SANS-Messungen in einem Sättigungsmagnetfeld ( $B = 1,3\text{ T}$ ) senkrecht zur Richtung des Neutronenstrahls (Wellenlänge  $\lambda = 0,5\text{ nm}$ , Strahldurchmesser  $\varnothing 7,5\text{ mm}$ ), um magnetische und Kernstreuung voneinander zu trennen. Eine Aufbau-skizze der Anlage ist in Bild 2.3 zu sehen.

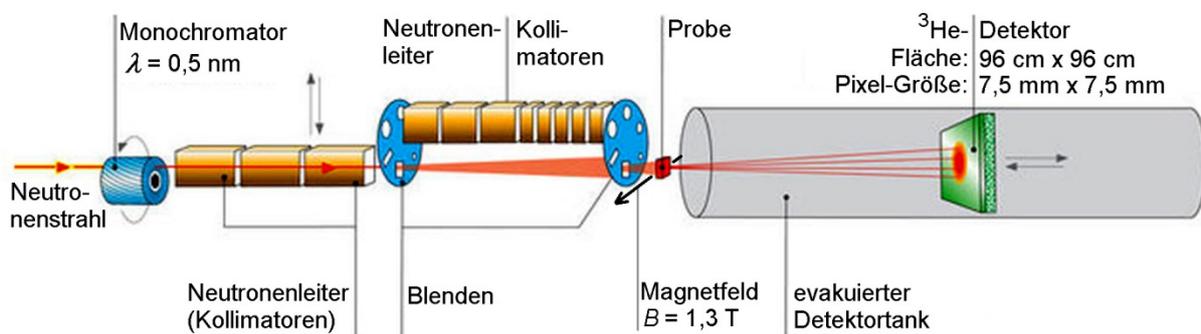


Bild 2.3: Aufbau-skizze der SANS-Anlage D11 des ILL Grenoble.

Die Kollimation des Neutronenstrahls vor der Probe erfolgte über eine Strecke von 2,5 m. Der Abstand des etwa  $1\text{ m}^2$  großen Flächendetektors vom Probenort betrug 2 m. Dadurch konnte ein Streuwinkelbereich  $\theta$  von etwa  $0,9^\circ < \theta < 12^\circ$ , ausgedrückt durch den Betrag des Streuvektors  $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ , von  $0,2\text{ nm}^{-1} < Q < 3\text{ nm}^{-1}$  gemessen werden. Je Probe waren etwa 45 min Messzeit erforderlich, um eine ausreichende Zählstatistik für die Auswertung zu erhalten. Des Weiteren waren Kalibrier-messungen zur Bestimmung der Proben-transmission, des Strahluntergrundes und der Detektorempfindlichkeit notwendig [Lindner 2002, Strunz 2000]. Zur Absolutkalibrierung diente eine Wasserstandard-Probe. Die Rohdaten-Behandlung erfolgte mit dem Softwarepaket GRASP [Dewhurst 2003]. Die weitere Datenauswertung, der nunmehr vorliegenden Streuwirkungsquerschnitte getrennt nach magnetischen  $d\Sigma/d\Omega_{\text{mag}}$  und nuklearen Anteil  $d\Sigma/d\Omega_{\text{nuc}}$  umfasste die Abtrennung des hier nicht interessierenden inkohärenten Streuanteils unter Ausnutzung des Porod-Gesetzes [Porod 1951, 1952], die Berechnung des A-Verhältnisses [Beaven 1986, Bergner 2008b] aus den kohärenten magnetischen und nuklearen Streubeiträgen als Maß für die mittlere Zusammensetzung der Streuer, und die Rekonstruktion der Größenverteilung der Streuer durch eine HZDR-eigene Analysesoftware [Wagner 2011, 2012] basierend auf einem Monte Carlo Algorithmus von [Martelli 2002]. Sowohl bei der Berechnung des A-Verhältnisses als auch bei der Rekonstruktion der Größenverteilung aus dem kohärenten Streuwirkungsquerschnitt wurde zunächst die Streukurve des jeweiligen unbestrahlten Referenzzustandes abgezogen, um die entsprechenden Charakteristika für die bestrahlungsinduzierten Defekt/Fremdatom-Cluster im Material zu erhalten.

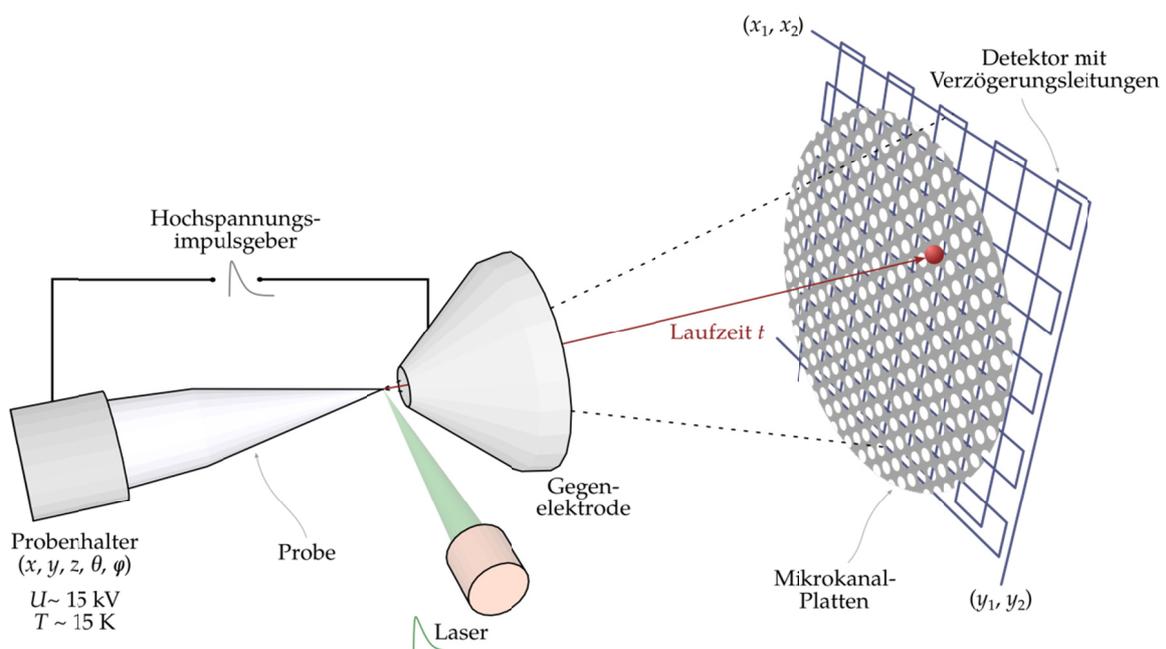
## 2.2.2 Atomsonden-Tomographie (APT)

Bei der dreidimensionalen Atomsonde-Tomographie handelt es sich um ein hochauflösendes Analyseverfahren, mithilfe dessen sich die räumliche Verteilung chemischer Elemente innerhalb des untersuchten Probenvolumens rekonstruieren lässt. Hierbei werden die Proben während des Experiments zerstört, d.h. das Probenvolumen wird mittels Hochspannung sukzessive „verdampft“ und die herausgelösten Ionen eingefangen und analysiert.

Trotz Verfügbarkeit von APT-Messplätzen innerhalb Deutschlands stellt die „Verdampfung“ radioaktiver Proben besondere Herausforderungen an Strahlenschutz und Laborsicherheit – insbesondere hinsichtlich Gerätekontamination. Unter diesen Gesichtspunkten war eine Durchführung der Experimente in Deutschlands nicht möglich. Daher wurden die Analysen in Kooperation mit der Universität Rouen in Frankreich durchgeführt. Das dort ansässige Institut für Materialphysik GPM verfügt über langjährige Erfahrung im Umgang und Analyse aktiver Proben (insbesondere neutronenbestrahlte RDB-Stähle) bei APT-Experimenten.

Experimenteller Aufbau: Im Folgenden werden Aufbau und Funktionsweise eines Atomsonde-Tomographen skizziert. Die zu untersuchende Probenadel wird am Probenhalter fixiert und in die Ultra-Hochvakuumkammer des APT eingebracht. Das Innere der Probenkammer wird nun auf einen Druck von etwa  $10^{-10}$  mbar evakuiert und auf eine Temperatur von 50 K heruntergekühlt. Der experimentelle Aufbau innerhalb der Vakuumkammer ist in Bild 2.4 dargestellt.

Zwischen Probenspitze und Gegenelektrode wird nun eine konstante Gleichspannung von 15 kV angelegt (Elektronenüberschuss an Gegenelektrode). Erst durch das zusätzliche Anlegen einer gepulsten Spannung und/oder der Bestrahlung

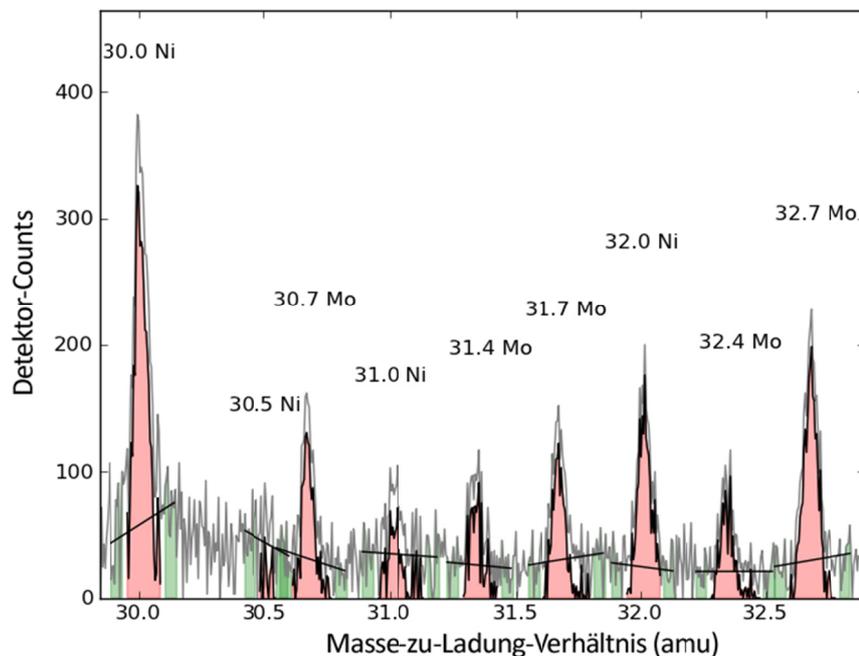


**Bild 2.4:** Schema des experimentellen Aufbaus eines Laser-gestützten Atomsonden-Tomographen.

der Probenspitze mittels eines gepulsten Laserstrahls, werden Atome an der Probenspitze ionisiert und abgelöst. Dieses Ablösen ist die sogenannte Feldverdampfung. Zu einer Erläuterung der physikalischen Mechanismen siehe dazu [Miller 2000].

Über die Gegenelektrode werden die herausgelösten Ionen in Richtung Detektor beschleunigt. Der ortssensitive (x, y) Detektor besteht aus mehreren Mikrokanal-Platten zur Signalverstärkung und dahinterliegenden Verzögerungsleitungen zur Positionserkennung. Über Kenntnis der elektrischen Feldverteilung, sowie der Laufzeit  $t$  lässt sich das Masse-zu-Ladungsverhältnis für ein herausgelöstes, auf den Detektor auftreffendes Ion bestimmen. [Miller 2000, Gault 2012]. Während des Experimentverlaufs wird nun sukzessive, von der Probenspitze ausgehend, die Nadel abgetragen und dabei Laufzeit, sowie Auftreffkoordinaten der freien Ionen, aufgezeichnet und in Masse-zu-Ladung-Verhältnissen gespeichert. Man erhält ein zweidimensionales, vergrößertes Abbild der Probenspitze. Der erreichte Vergrößerungsfaktor wird durch das Verhältnis von Radius der Probenspitze, sowie Detektorabstand und -größe bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise eines APT findet sich in [Miller 2000, Tsong 2005, Gault 2012].

Massenspektrum: Den gemessenen Masse-zu-Ladung-Verhältnisse werden nun manuell mittels Intervallen die jeweiligen Isotope zugeordnet, sowie Hintergrundeffekte subtrahiert. Ein vergrößerter Abschnitt eines Massenspektrums ist in Bild 2.5 dargestellt.



**Bild 2.5:** Ausschnitt eines Massenspektrums aus APT-Rohdaten. Rot eingefärbte Bereiche sind Atome, denen ein chemisches Element zugeordnet wurde. Die restlichen Counts werden als Hintergrundrauschen nicht für die weitere Datenauswertung verwendet.

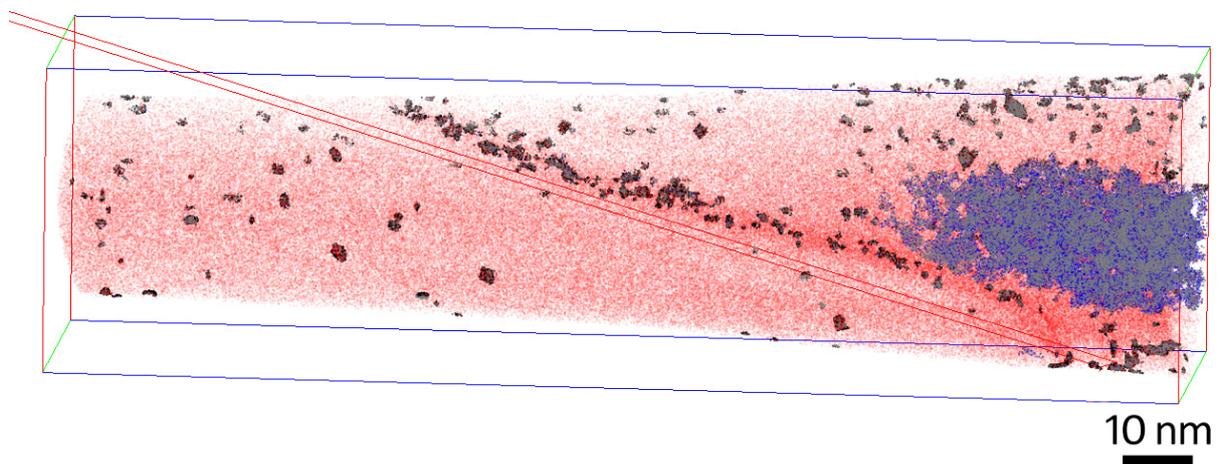
**3D-Rekonstruktion:** Um aus den gewonnenen Rohdaten eine dreidimensionale Rekonstruktion des untersuchten Probenvolumens zu erhalten, werden zusätzlich Tiefeninformationen benötigt. Zu diesem Zweck wird der Versatz in z-Richtung  $\Delta z$  für jedes Atom  $i$  mit Hilfe des Vergrößerungsfaktors  $G$ , des Atomvolumens  $V_{at}$  und der Detektoreffizienz  $Q$ , sowie -fläche  $A$  bestimmt:

$$\Delta z_i = G^2 \frac{V_{at}}{QA}$$

Hierfür ist eine dedizierte Analyse der gewonnenen Rohdaten erforderlich, welche im Anschluss an das Experiment durchgeführt wird.

**Clusteranalyse:** Ein rekonstruiertes Probenvolumen besteht aus 10-30 Mio. Atomen. Daher wird zur Erkennung bestrahlungsinduzierten Cluster innerhalb des rekonstruierten 3D-Volumens wurde ein sog. Isopositions-Algorithmus verwendet. Hierbei wird das zu analysierende Volumen in gleichgroße Subvolumina mit fester Kantenlänge eingeteilt. Die Gesamtkonzentration aller Cluster-relevanten Elemente (Cu, Mn, Ni, Si, P) wird innerhalb dieser Subvolumina bestimmt. Hieraus wird über lineare Interpolation jedem Atom eine Cluster-Elementkonzentration zugeordnet. Liegt diese Konzentration über einem festgelegten Schwellenwert, handelt es sich um ein Clusteratom. Anschließendes Filtern aller Clusteratome mittels eines gesetzten Minimalabstandes ergibt eine Zuordnung nach diskreten Clustern. Weiter Details zu dem an der Universität Rouen entwickelten Algorithmus finden sich in [Meslin 2013]. Ein rekonstruiertes Probenvolumen mit detektierten Clustern ist in Bild 2.6 dargestellt.

Experimentelle Durchführung: Die Probenpräparation und APT-Messungen wurden an zwei einwöchigen Messaufenthalten (30.01.–03.02.2012, 09.07.–13.07.2012) an der Universität Rouen durchgeführt. Die von AREVA gelieferten Probennadeln mit einer Größe von  $(10 \times 0.5 \times 0.5) \text{ mm}^3$  wurden elektrochemisch poliert (angespitzt), sodass der Radius der Probenspitze etwa 50 nm betrug. Als APT-Messapparatur



**Bild 2.6:** Dreidimensionale Rekonstruktion eines Probenvolumens mit angewendetem Cluster-Suchalgorithmus. Die ermittelten Cluster sind in Schwarz und Grau dargestellt.



**Bild 2.7:** Atomsonde-Messplatz, Cameca LA-WATAP. Im mittleren Bereich des Aufbaus sind die Vakuumschleusen zum Einbringen der Proben zu erkennen.

wurde ein sogenanntes LA-WATAP (Laser Assisted - Wide Angle Tomographic Atom Probe) [Cameca 2008] verwendet (siehe Bild 2.7).

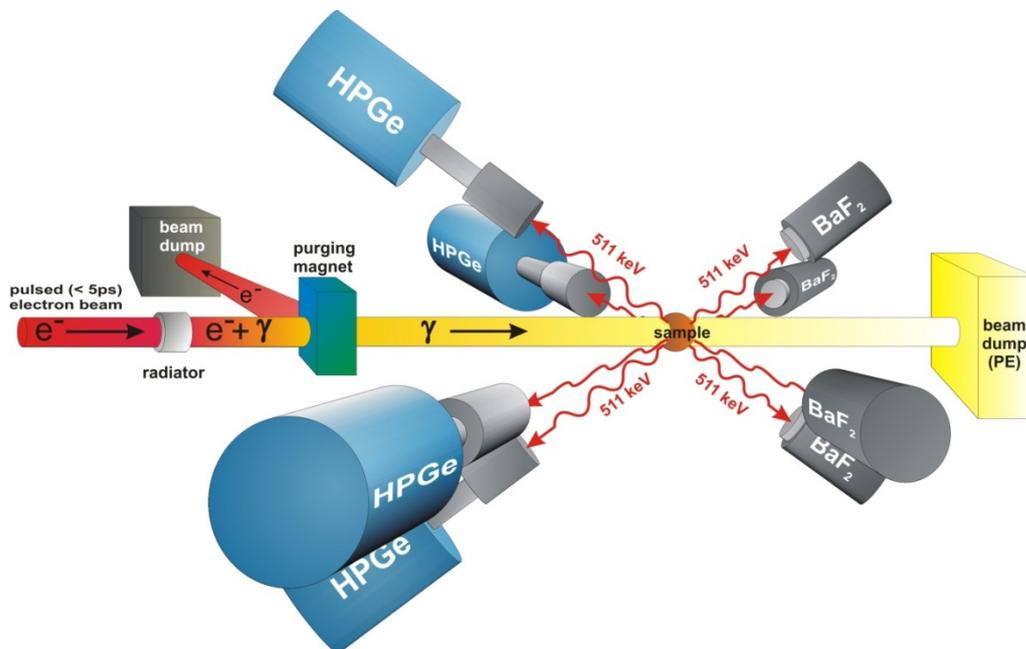
Dieses zeichnet sich durch eine gute Massenauflösung bei gleichzeitig großem Detektorwinkel ( $\sim 40^\circ$ ) aus, was zu einer hohen Ionen-Ausbeute führt. Die Feldverdampfung der Atome wurde hierbei durch einen gepulsten UV-Laser (Pulsdauer 400 fs) mit einer Leistung von 2.1 mW ausgelöst. Die Probertemperatur betrug dabei 50 K.

### 2.2.3 Positronenannihilationsspektroskopie (PAS)

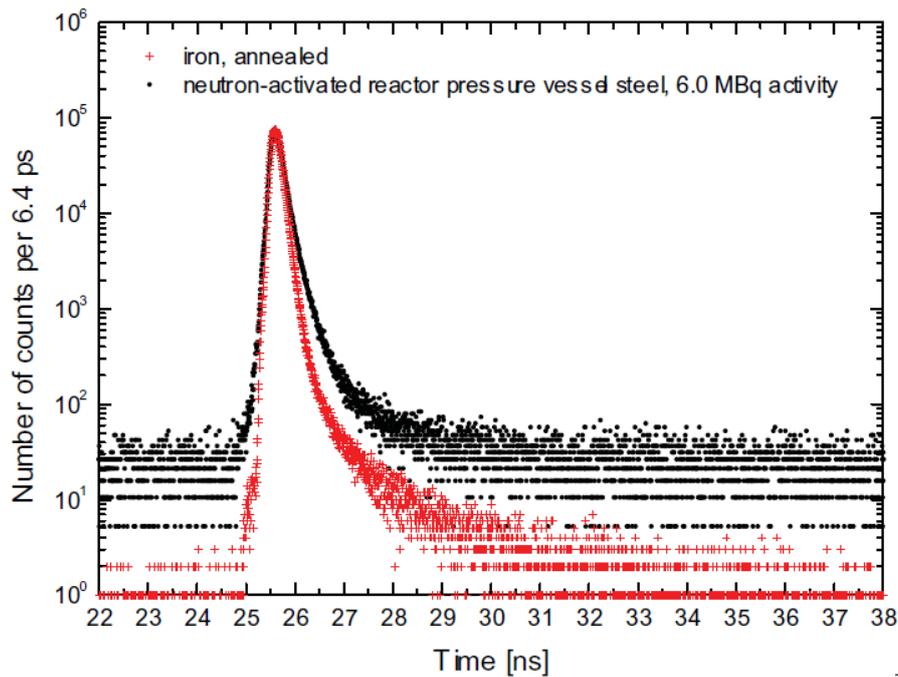
Für die Untersuchung der RDB-Stähle im Rahmen des Vorhabens wurde erstmals eine völlig neuartige Variante der Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS), die so-genannte Gamma-induzierte Positronen-Spektroskopie (GiPS) [Selim 2002, Butterling 2010], eingesetzt. Dieses Verfahren wurde am Institut für Strahlenphysik des HZDR entwickelt und erprobt. Es handelt sich hier, abgesehen von Vorversuchen [Butterling 2011], um die weltweit erste systematische Anwendung dieses Verfahrens für die Untersuchung von neutronenbestrahlten RDB-Stählen.

Die Versuchsanordnung benutzt Elektronenimpulse, die in der supraleitenden Strahlungsquelle ELBE (Elektronen-Linearbeschleuniger für Strahlen hoher Brillanz und niedriger Emittanz) erzeugt und beim Auftreffen auf eine Niob-Folie in Bremsstrahlung umgewandelt werden. Bremsstrahlungs-Gamma-Quanten mit Energien größer als  $2 \times 0,511$  MeV tragen zur Bildung von Elektron-Positron-Paaren und damit zur Positronenerzeugung direkt im Probenvolumen bei. Diese Positronen durchlaufen die gleichen Prozesse (Diffusion, Trapping, Annihilation) wie bei der

traditionellen PAS. Um bei der Detektion der Annihilationsphotonen den durch die gestreuten Bremsstrahlungsphotonen sowie die Radioaktivität der Probe verursachten Untergrund zu minimieren, wird mit einer Koinzidenzschaltung einander gegenüberliegender Detektoren gearbeitet. Eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung ist in Bild 2.8 wiedergegeben [Butterling 2011]. Vorteile des GiPS-Verfahrens im Vergleich zur traditionellen PAS sind die Eignung für radioaktives Material (Bild 2.9) und massive Proben mit geringem Präparationsaufwand sowie der wesentlich verbesserte Signal-Rausch-Abstand.



**Bild 2.8:** Versuchsanordnung für das GiPS-Verfahren in Koinzidenzschaltung. Jedes der vier Detektorpaare besteht aus einem energieempfindlichen Ge-Detektor (HPGe) und einem zeitempfindlichen Barium-Fluorid-Szintillationskristall auf einem Photonenvervielfacher ( $\text{BaF}_2$ ).



**Bild 2.9:** Positronenlebensdauerspektren für thermisch ausgeheiltes Fe und für einen RDB-Stahl mit einer Aktivität von 6 MBq.

#### 2.2.4 Vickers-Härte

Die Vickers-Härte HV10 ist ein technologischer Werkstoffkennwert. Sie wurde gemäß Norm DIN EN ISO 6507-1 ermittelt. Die Härtemessungen erfolgten unmittelbar an den bestrahlten SANS-Proben sowie an den entsprechenden unbestrahlten Referenzproben. Obwohl die Kennwerte des Zugversuchs bereits vorlagen, sind die Vickers-Härtemessungen wichtig, da sie am selben Probenvolumen gewonnen wurden wie die SANS-Daten, so dass jegliche mit eventuellen Materialinhomogenitäten oder marginalen Unterschieden in den Bestrahlungsbedingungen verbundenen Übertragbarkeitsprobleme entfallen.

Für die Bestimmung der Vickers-Härte wurden je 10 Einzelmessungen durchgeführt und die arithmetischen Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Chemische Zusammensetzung

Im Gliederungspunkt 1.2 (Arbeitsplan) wurde die Notwendigkeit eigener chemischer Analysen an den untersuchten unbestrahlten und bestrahlten RDB-Werkstoffen begründet. Hierzu wurde das massenspektrometrische Verfahren ICP-MS-Elementanalytik nach DIN EN ISO 17294-2 am Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V., Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik, angewendet (ICP-MS engl.: inductivity-coupled-plasma mass-spectrometry, dt.: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Zunächst ist festzustellen, dass die neuen Analyseergebnisse an unbestrahlten und bestrahlten Proben im Wesentlichen übereinstimmen. Marginale Ausnahmen sind die Mn- und Ni-Gehalte der Proben des Grundwerkstoffs P151 GW. Diese grundsätzliche Übereinstimmung zeigt, dass sich die Ausgangsblöcke, aus denen die Proben entnommen worden waren, durch eine gute Homogenität auszeichnen. Es bestätigt insbesondere, dass sich die unbestrahlten Zustände als Referenz für die Bestimmung der bestrahlungs-induzierten Unterschiede eignen.

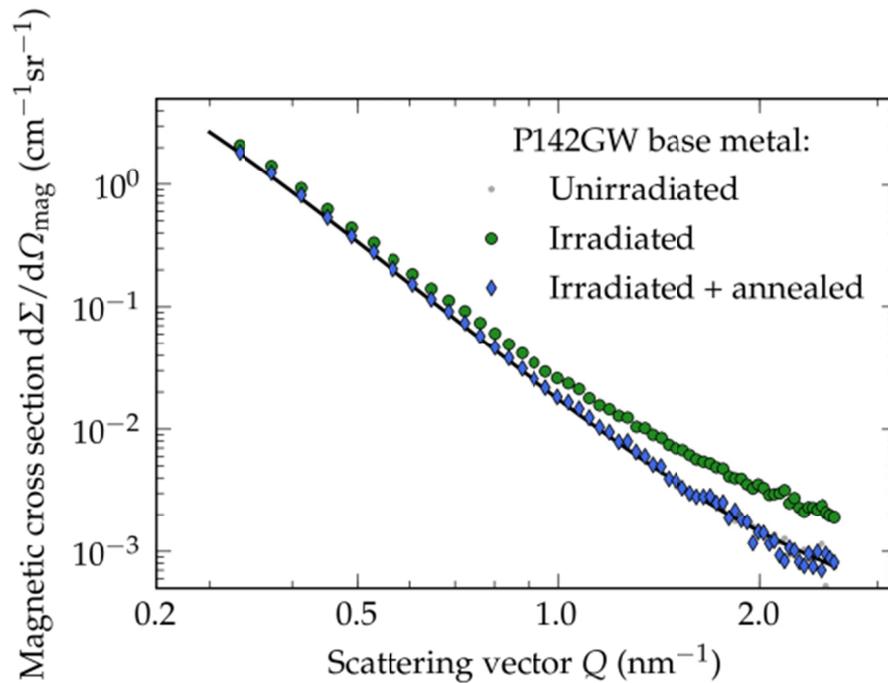
Weiterhin kann festgestellt werden, dass die neuen Analyseergebnisse hinsichtlich der wesentlichen Elemente Cu, Mn, Ni, Si und P auch mit den Analysen gemäß AREVA-Dokumentation [Heußner 2011] übereinstimmen. Daraus ergibt sich zusätzlich die Schlussfolgerung, dass keines der beiden Analyseverfahren mit methodischen Fehlern behaftet ist. Abweichungen treten bei den Elementen Al, V und Co auf. Dabei handelt es sich hier aber um Spurenelemente, die für die Versprödungsneigung der untersuchten Stähle irrelevant sind.

**Tabelle 3.1:** Chemische Analysen der untersuchten unbestrahlten und bestrahlten Proben und Vergleich mit den Analysen gemäß Dokumentation. Angaben in Masse-%, Fehler ca. 10 %, Buchstabe A – unbestrahlte Proben, B – bestrahlte Proben, rot – Analyse von AREVA

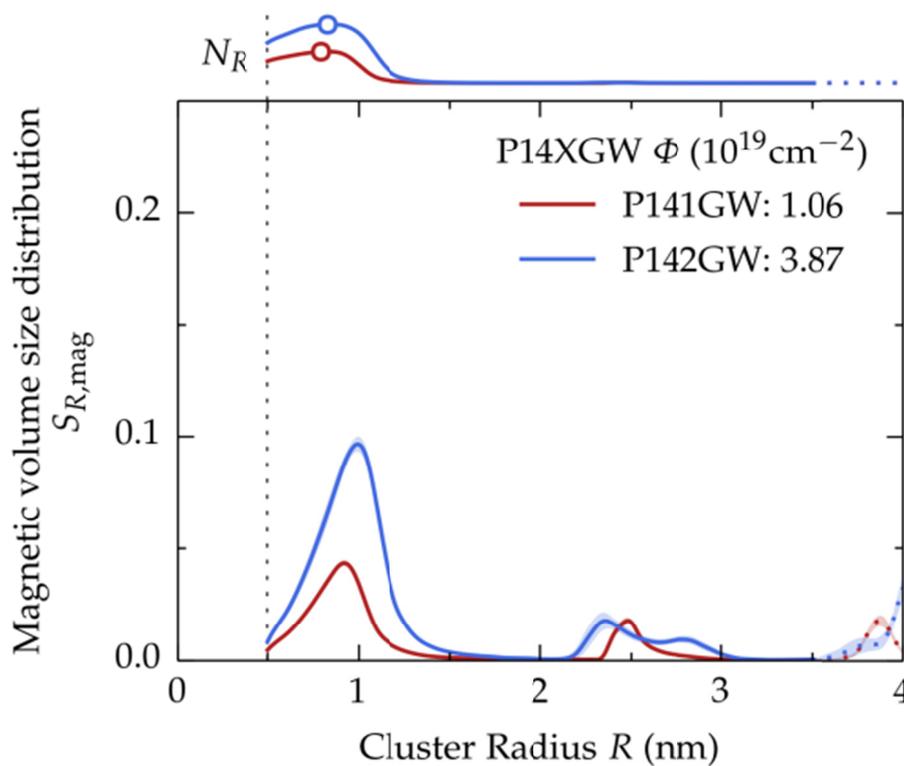
Material	Al	Si	P	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Mo
A06 - P142GW - ADG8	0.020	0.241	0.005	0.002	0.151	1.437	0.011	0.805	0.057	0.507
B03 - P142GW - ADG74	0.019	0.341	0.004	0.002	0.145	1.459	0.010	0.828	0.061	0.496
AREVA P142GW	0.017	0.260	0.005	0.110	0.120	1.380	0.017	0.800	0.060	0.460
A07 - P142SG - ADS8	0.014	0.239	0.001	0.002	0.044	1.327	0.007	0.857	0.056	0.567
B04 - P142SG - ADS73a	0.006	0.234	0.010	0.002	0.037	1.352	0.007	0.929	0.059	0.600
AREVA P142SG	0.015	0.230	0.012	0.010	n.b.	1.290	0.016	0.900	0.060	0.540
A08 - P151GW - 12B	0.019	0.150	0.003	0.001	0.429	0.876	0.015	1.062	0.083	0.619
B05 - P151GW - 38B	0.017	0.164	0.002	0.001	0.428	1.132	0.016	0.752	0.086	0.629
B06 - P151GW - 136B	0.018	0.167	0.002	0.001	0.436	0.894	0.015	1.052	0.084	0.623
AREVA P151GW	0.016	0.150	0.006	<0.01	0.400	0.810	0.016	0.960	0.090	0.530
A09 - P152SG - 42C	0.001	0.375	0.012	0.014	0.029	1.436	0.019	0.061	0.021	0.445
B07 - P152SG - 2C	0.001	0.297	0.011	0.015	0.035	1.502	0.020	0.077	0.023	0.476
B08 - P152SG - 12C	0.001	0.416	0.008	0.011	0.039	1.553	0.019	0.084	0.022	0.445
AREVA P152SG	0.006	0.400	0.014	0.020	n.b.	1.508	0.060	0.087	0.022	0.480
A10 - P370SG - CD1S1	0.008	0.142	0.013	0.004	0.765	1.088	0.007	1.138	0.225	0.599
B09 - P370SG - D77	0.006	0.151	0.013	0.004	0.793	1.260	0.006	1.187	0.230	0.624
B10 - P370SG - D161	0.007	0.174	0.012	0.004	0.805	1.257	0.006	1.254	0.236	0.625
AREVA P370SG	0.013	0.150	0.015	<0.001	0.740	1.100	n.b.	1.110	0.220	0.600

## 3.2 SANS-Ergebnisse

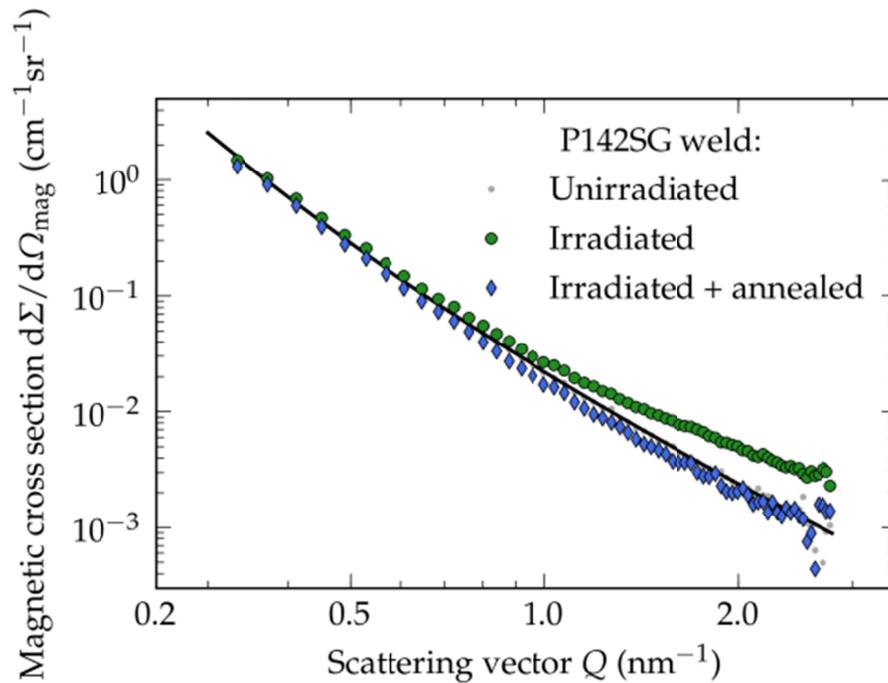
Alle im Rahmen des Vorhabens durchgeführten SANS-Messungen wurden auf absolute Einheiten kalibriert und einheitlich ausgewertet. Bilder 3.1, 3.3, 3.5, 3.7 und 3.9 zeigen die gemessenen magnetischen Streuwirkungsquerschnitte als Funktion des Streuvektors  $Q$  für die Werkstoffe P142 GW, P142 SG, P151 GW, P152 SG und P370 SG. Diese sogenannten Streukurven beschreiben die Fähigkeit nm-großer Defekte, Neutronenstrahlen unterschiedlich abzulenken. In allen Fällen ist eine durch die Bestrahlung verursachte Erhöhung der Streuwirkungsquerschnitte für  $Q > 0,8 \text{ nm}^{-1}$  festzustellen. Durch Fit der aus den gemessenen Streukurven bestimmten Differenzstreukurven (unbestrahlte Zustände als Referenz) wurden die Größenverteilungen der bestrahlungsinduzierten nm-großen Defekt-Fremdatom-Cluster berechnet. Diese sind in Bildern 3.2, 3.4, 3.6, 3.8 und 3.10 dargestellt. Während die  $y$ -Achsen der Bilder als Volumenanteil der Cluster im jeweiligen Radiusintervall interpretiert werden können, symbolisieren die Aufsätze auf den Grafiken die Größenverteilungen in Gestalt der Anzahldichten der Cluster sowie die mittleren Radien.



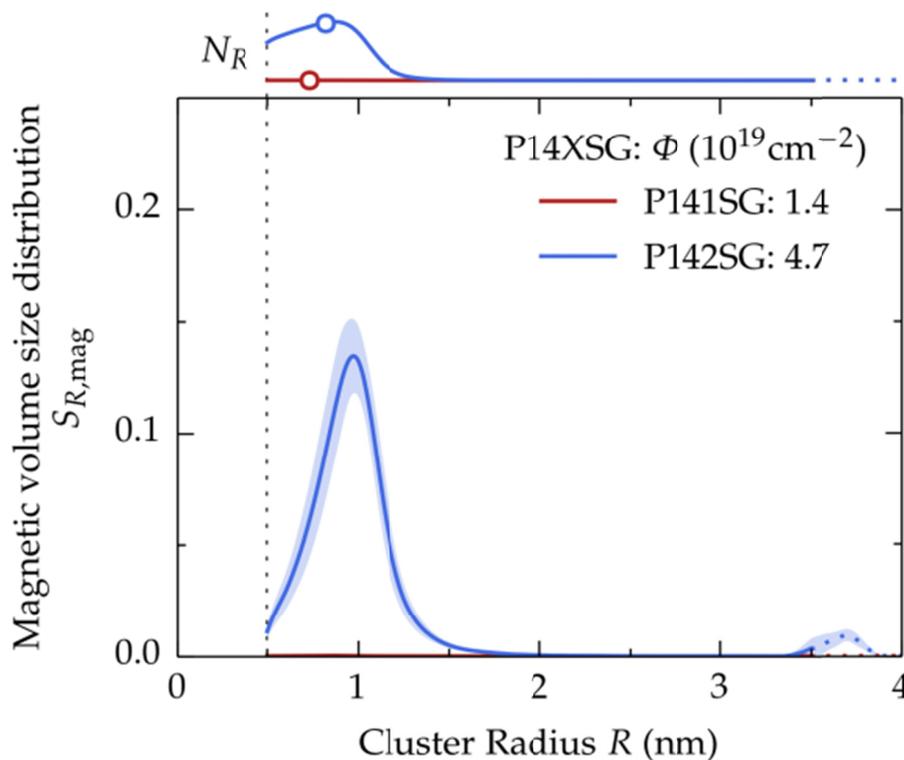
**Bild 3.1:** Kohärente magnetische Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff P142 GW.



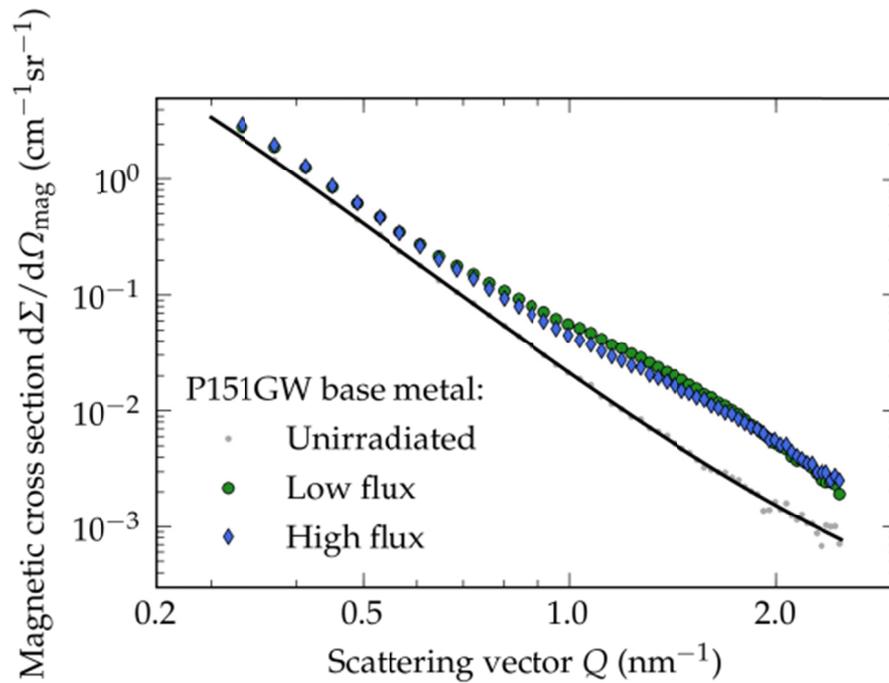
**Bild 3.2:** Rekonstruierte Größenverteilung bestrahlungsinduzierter Defekt/Fremdatom-Cluster für den Werkstoff P142 GW absolut skaliert für nicht-magnetische Teilchen.



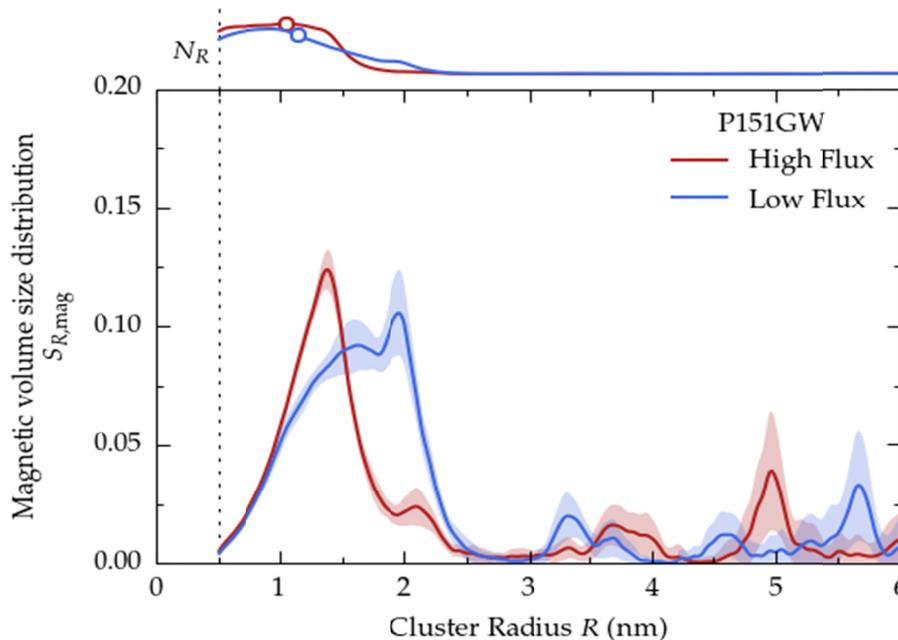
**Bild 3.3:** Kohärente magnetische Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff P142 SG.



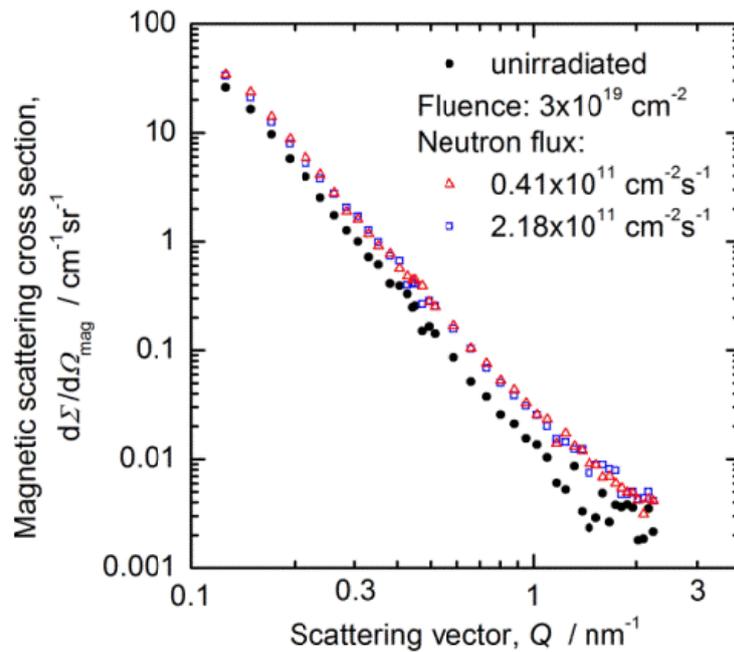
**Bild 3.4:** Rekonstruierte Größenverteilung bestrahlungsinduzierter Defekt/Fremdatom-Cluster für den Werkstoff P142 SG absolut skaliert für nicht-magnetische Teilchen.



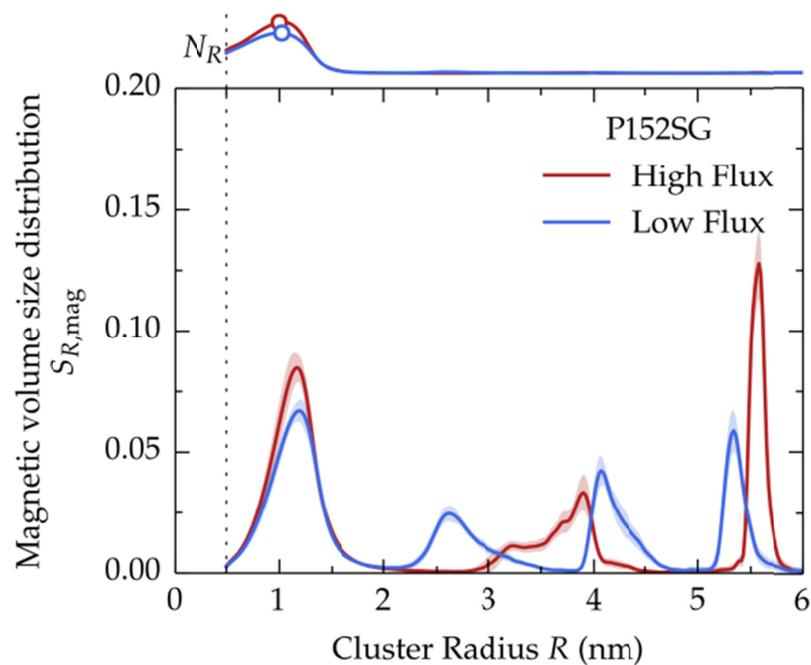
**Bild 3.5:** Kohärente magnetische Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff P151 GW.



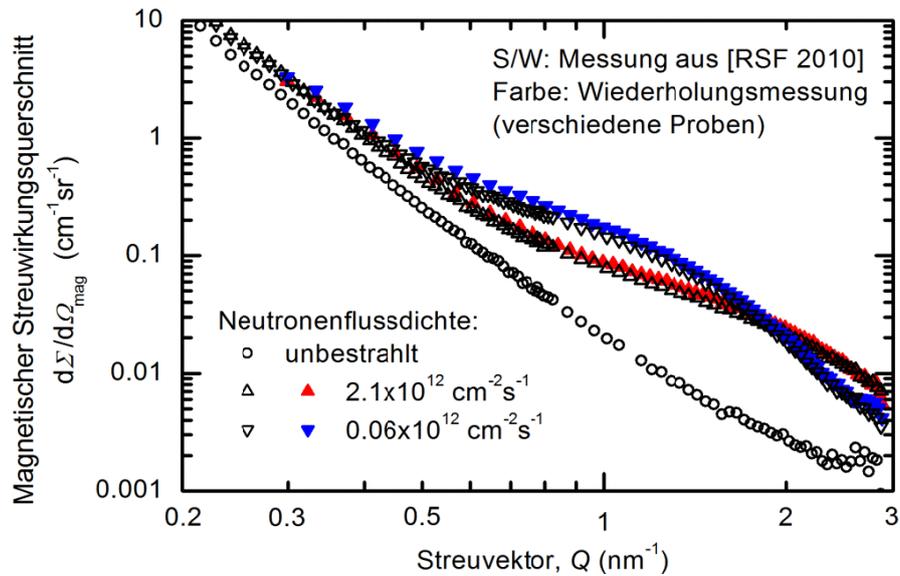
**Bild 3.6:** Rekonstruierte Größenverteilung bestrahlungsinduzierter Defekt/Fremdatom-Cluster für den Werkstoff P151 GW absolut skaliert für nicht-magnetische Teilchen.



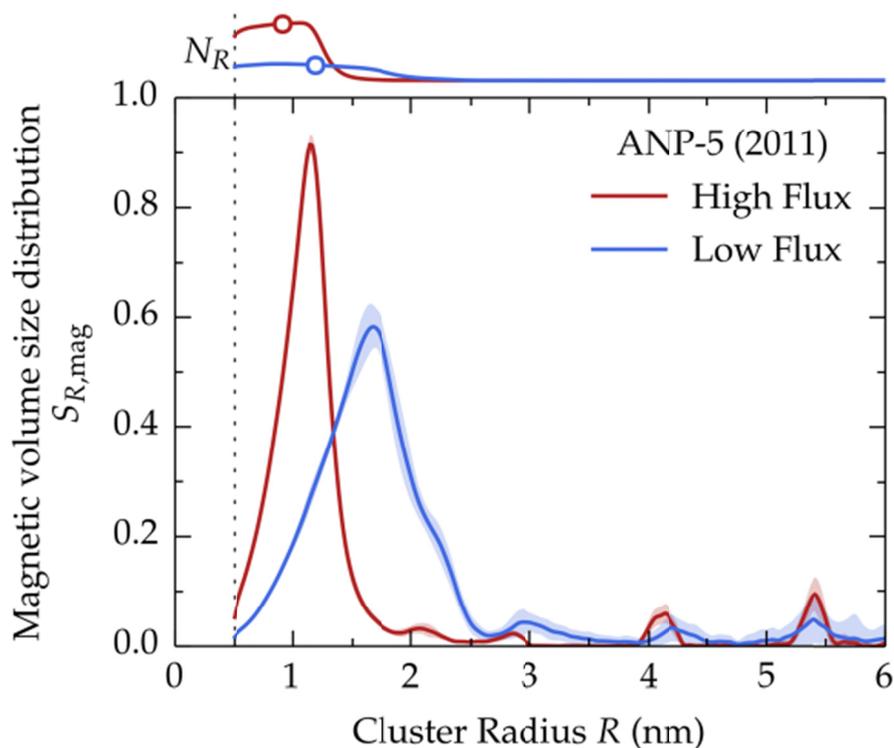
**Bild 3.7:** Kohärente magnetische Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff P152 SG.



**Bild 3.8:** Rekonstruierte Größenverteilung bestrahlungsinduzierter Defekt/Fremdatom-Cluster für den Werkstoff P152 SG absolut skaliert für nicht-magnetische Teilchen.



**Bild 3.9:** Kohärente magnetische Streuwirkungsquerschnitte für den Werkstoff P370SG (Farbe) mit Vergleich zu früheren Messungen (S/W) an verschiedenen Proben des jeweils gleichen Bestrahlungszustandes.



**Bild 3.10:** Rekonstruierte Größenverteilung bestrahlungsinduzierter Defekt/Fremdatom-Cluster für den Werkstoff P370 SG absolut skaliert für nicht-magnetische Teilchen.

In Tabelle 3.2 sind die aus den SANS-Experimenten gewonnenen Materialparameter für alle Werkstoffe und Bestrahlungsbedingungen zusammengefasst. Die Tabelle enthält auch die Mittelwerte des A-Verhältnisses als Maß für die chemische Zusammensetzung der Cluster.

**Tabelle 3.2:** Volumenanteil  $c$ , Anzahldichte  $N$ , mittlerer Radius  $\bar{R}$  und A-Verhältnis der bestrahlungsinduzierten Defekt/Fremdatom-Cluster der untersuchten Materialien.

Material	Fluenz $\Phi$ in $10^{19} \text{ cm}^{-2}$	Fluss $\phi$ in $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$c$ in Vol.-%	$N$ in $10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$\bar{R}$ in nm	A- Verhältnis
P142 GW	3,87	1,82	0,051±0,002	16±3	0,83±0,03	1,9±0,1
P142 SG	4,72	2,22	0,060±0,014	22±13	0,82±0,09	1,9±0,2
P151 GW	3,03	0,219	0,172±0,003	14±1	1,07±0,04	2,5±0,1
	2,99	0,0414	0,182±0,003	13±1	1,15±0,03	2,5±0,1
P152 SG	3,02	0,218	0,123±0,005	10±3	1,01±0,07	1,9±0,1
	2,99	0,0414	0,115±0,003	9±2	1,04±0,09	1,5±0,1
P370 SG	2,21	2,10	0,56±0,01	121±12	0,90±0,05	2,3±0,1
	2,23	0,0609	0,62±0,02	54±3	1,18±0,03	2,5±0,1

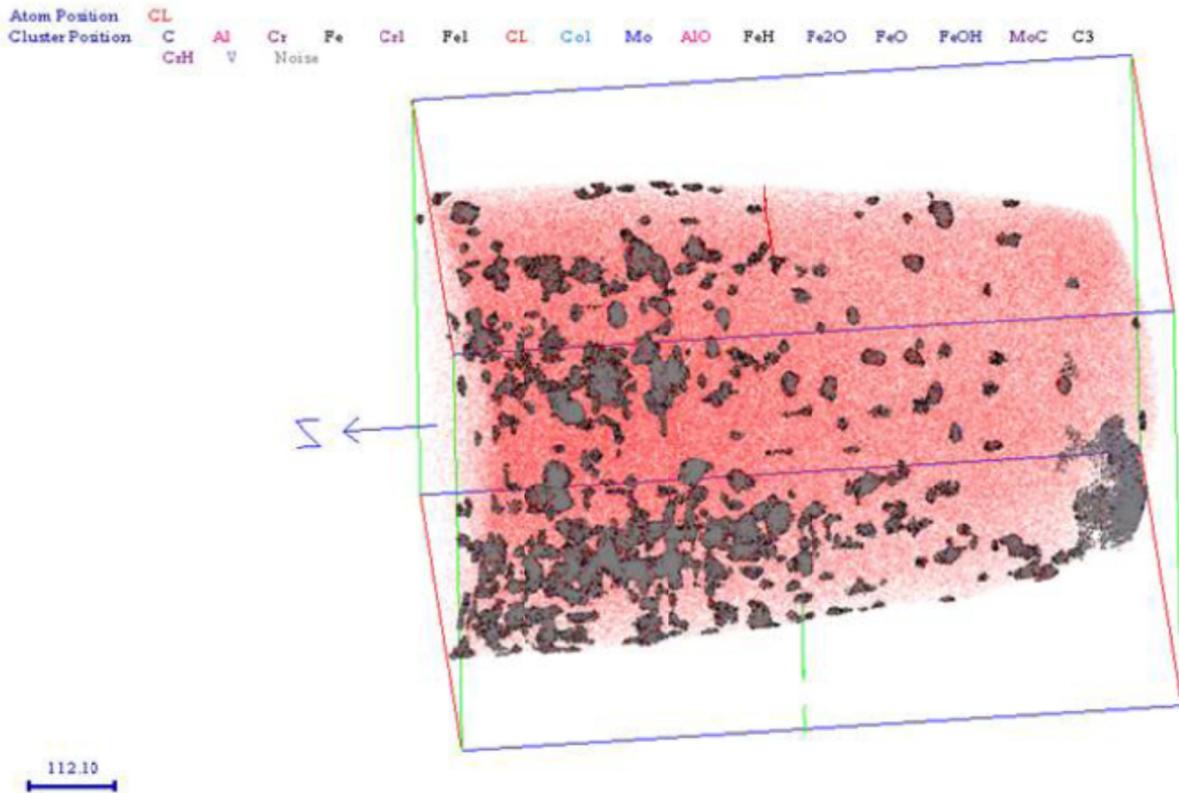
Für die Werkstoffe P142 GW und SG wurden thermische Ausheilbehandlungen bei 475°C/100 h durchgeführt. Die SANS-Messungen zeigen, dass die Streukurven auf das Niveau der unbestrahlten Ausgangszustände zurückgeführt werden (siehe Bilder 3.1 und 3.3), d.h. eine vollständige Ausheilung der bestrahlungsinduzierten Defekt-/Fremdatom-Cluster hat stattgefunden.

### 3.3 APT-Ergebnisse

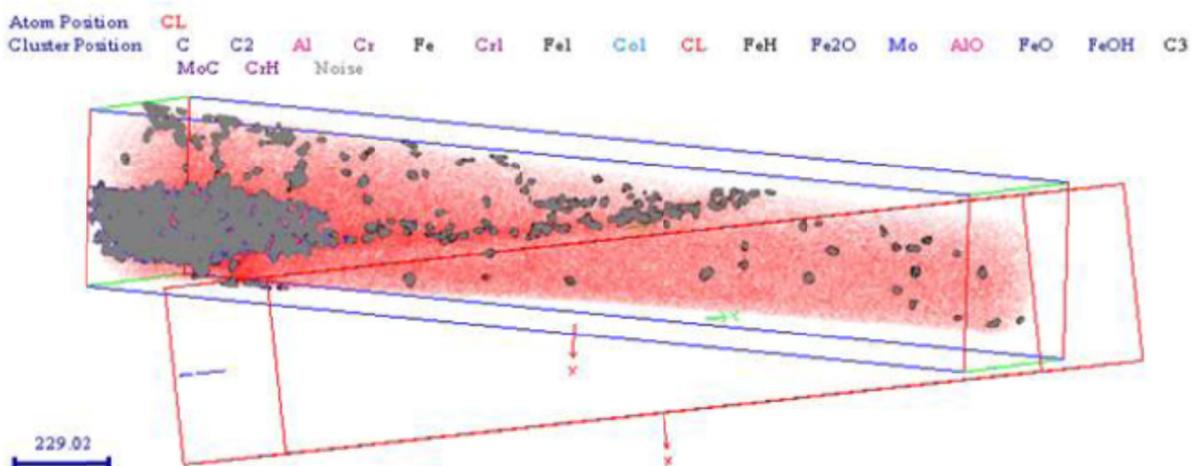
Als ein erstes hier nicht weiter ausgeführtes Ergebnis und gleichzeitig Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung der APT-Experimente wurde die Präparation der atomar scharfen Nadelspitzen der zu untersuchenden bestrahlten Werkstoffe erlernt. Die Präparation besteht aus aufwändigen Bearbeitungsschritten, die auch für erfahrene Anwender nicht immer erfolgreich verlaufen. Dies bedeutet, dass eine größere Anzahl von Nadelspitzen zu fertigen war, als sich letztendlich für die Untersuchungen als geeignet erwies.

Bilder 3.11 und 3.12 zeigen Projektionen der unbearbeiteten dreidimensionalen Rohdaten für die Werkstoffe P142 GW bzw. P142 SG. Die grauen Flächen stellen Gebiete mit erhöhter Fremdatomkonzentration dar. Es handelt sich um Hardcopies der entsprechenden Instrumentanzeigen mit verminderter Bildqualität. Aus den Rohdaten wurden im Anschluss an die Experimente mittels aufwändiger und in der Entwicklung befindlicher Analysewerkzeuge die dreidimensionalen Atomverteilungen rekonstruiert. Diese sind in Bild 3.13 für eine Nadel des bestrahlten Werkstoffs P142 GW sowie drei Nadeln des bestrahlten Werkstoffs P142 SG dargestellt. Jeder Punkt der Grafik steht für ein Atom, die Farben repräsentieren die angegebenen Atomsorten. Die rekonstruierten nanodispersen Fremdatomcluster sind deutlich zu erkennen. Auf einem Monitor lassen sich die Daten beliebig rotieren, so dass ein

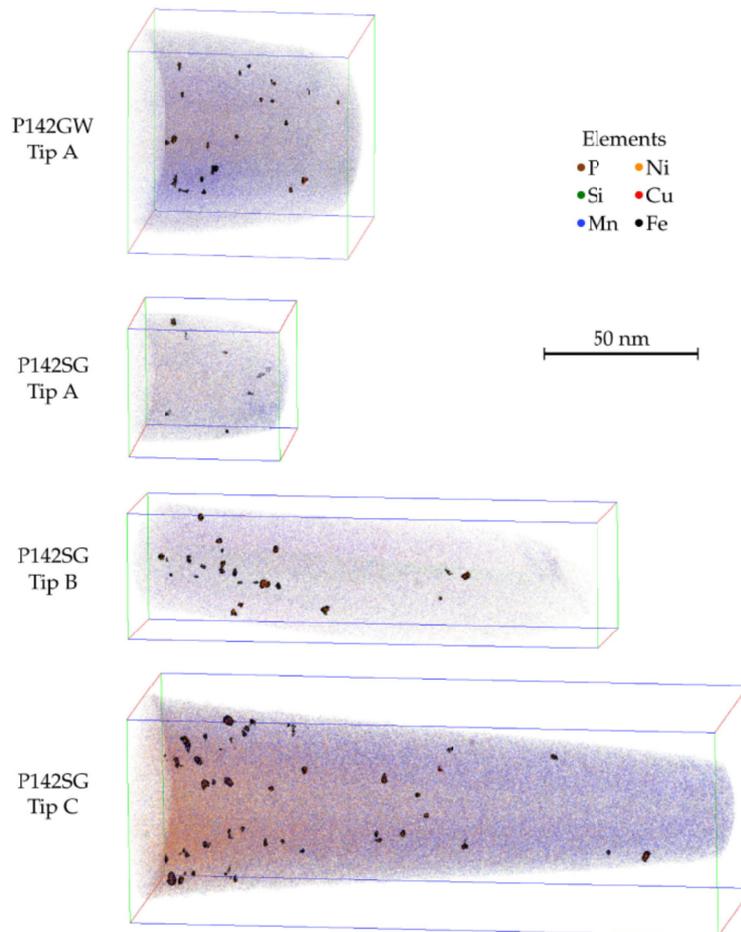
tatsächlicher 3D-Eindruck entsteht und beliebige Projektionen erzeugt werden können. Die weitere Analyse beinhaltet die Clustergrößenbestimmung. Die Größenverteilung der bestrahlungsinduzierten Cluster ist in Bild 3.14 für den Werkstoff P142 SG dargestellt.



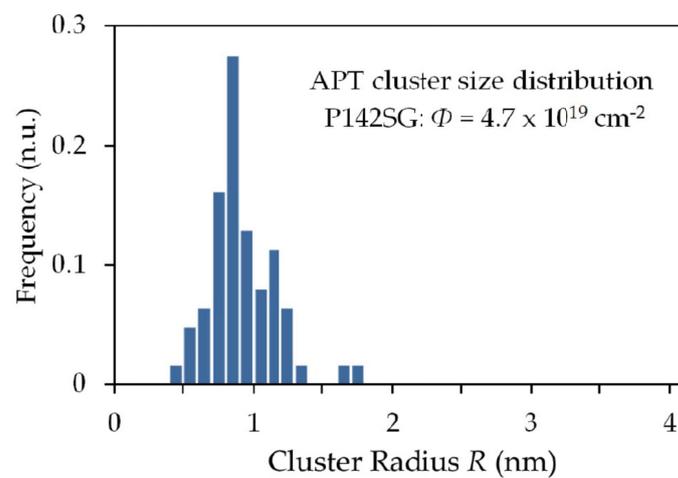
**Bild 3.11:** APT-Rohdaten für den bestrahlten Werkstoff P142 GW.



**Bild 3.12:** APT-Rohdaten für den bestrahlten Werkstoff P142 SG.



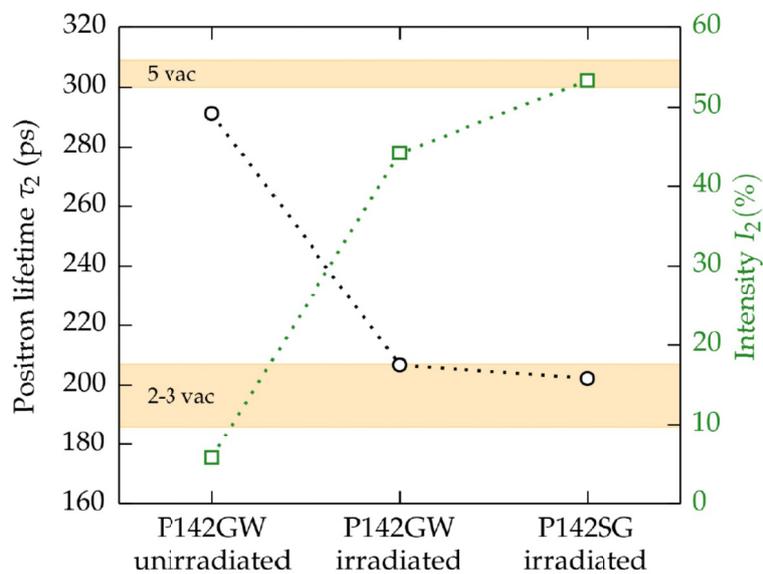
**Bild 3.13:** Aus den APT-Rohdaten rekonstruierte Elementverteilungen für den bestrahlten Werkstoff P142 GW sowie für drei APT-Spitzen des bestrahlten Werkstoffs P142 SG.



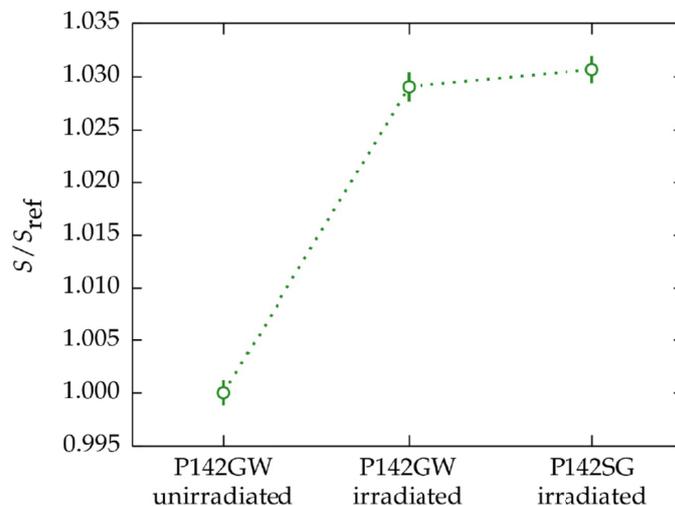
**Bild 3.14:** Rekonstruierte Clustergrößenverteilung für den bestrahlten Werkstoff P142 SG.

### 3.4 PAS-Ergebnisse

Lebensdauerspektren wurden für den unbestrahlten Zustand des Werkstoffs P142 GW sowie für die bestrahlten Zustände der Werkstoffe P142 GW und SG gemessen und über jeweils mehrere „Schüsse“ gemittelt (vergleiche Bild 2.9). Die Auswertung der gemessenen Positronenlebensdauerspektren erfolgte mit Hilfe eines Zwei-Komponenten-Fits, wobei die erste Lebensdauerkomponente Annihilationsereignisse in der Matrix beschreibt und die zweite Komponente Annihilationsereignisse in von vornherein vorhandenen oder bestrahlungsinduziert gebildeten leerstellenartigen Defektclustern widerspiegelt. Für beide Komponenten wurden die mittleren Lebensdauern und die relativen Intensitäten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Bild 3.15 dargestellt. Die Bereiche der Lebensdauer, die Annihilationsereignissen in Leerstellenclustern mit 2-3 Leerstellen sowie mit 5 Leerstellen entsprechen, sind im Bild als horizontale Balken veranschaulicht.



**Bild 3.15:** Mittlere Positronenlebensdauern und Intensitäten der Lebensdauerkomponente (2), die Annihilationsereignissen in Leerstellenclustern entspricht.



**Bild 3.16:** Normierter S-Parameter der untersuchten Werkstoffe.

An den selben Proben wurde auch der sogenannte S-Parameter der PAS gemessen. Bild 3.16 zeigt die auf den unbestrahlten Zustand normierten Ergebnisse dieser Messungen. Für alle drei Parameter, Lebensdauerkomponente 2, Intensität dieser Lebensdauerkomponente und S-Parameter wurde ein signifikanter Bestrahlungseffekt beobachtet.

### 3.5 Ergebnisse der Härtemessungen

Die Ergebnisse der Vickers-Härtemessungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Hierfür wurden jeweils 10 Einzelmessungen an den zuvor mit SANS untersuchten Scheiben durchgeführt. Die angegebenen Fehler sind die berechneten Standardabweichungen. Nach der Ausheilwärmebehandlung (475 °C / 100 h) fiel die Härte unter den Wert des unbestrahlten Referenzzustandes (P142 GW und P142 SG).

**Tabelle 3.3:** Gemessene Vickershärte HV10 gemittelt aus 10 Einzelmessungen mit Standardabweichung und Härteänderung bezüglich der unbestrahlten Referenz

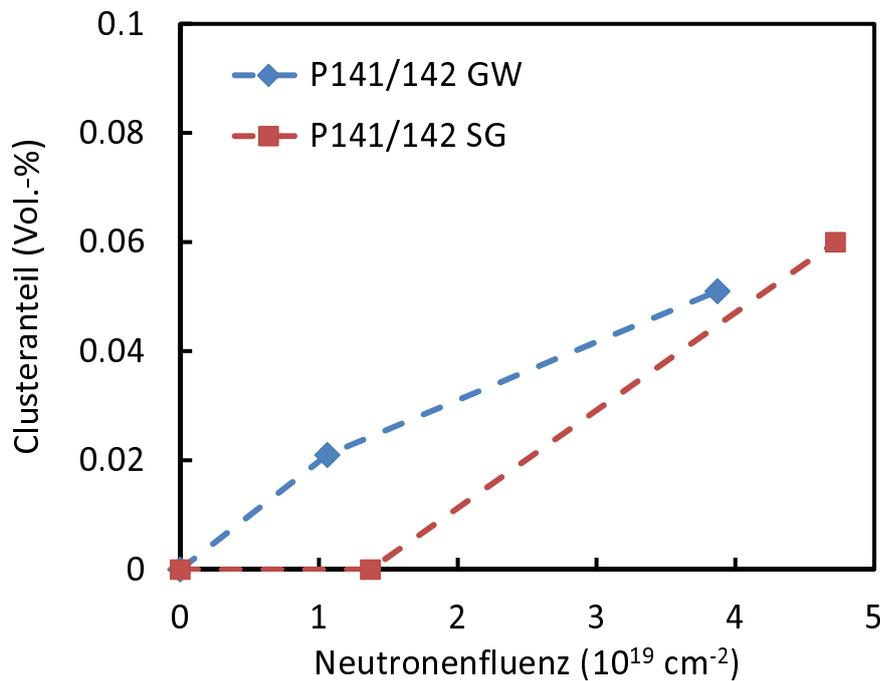
Werkstoff	Bestrahlungszustand	HV10	$\Delta$ HV10
P142 GW	unbestrahlt	201 $\pm$ 9	-
	$\Phi = 3,87 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , $\varphi = 1,81 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	208 $\pm$ 3	7 $\pm$ 9
	bestrahlt + ausgeheilt	186 $\pm$ 5	-
P142 SG	unbestrahlt	229 $\pm$ 7	-
	$\Phi = 4,72 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , $\varphi = 2,22 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	235 $\pm$ 7	6 $\pm$ 10
	bestrahlt + ausgeheilt	207 $\pm$ 4	-
P151 GW	unbestrahlt	194 $\pm$ 4	-
	$\Phi = 3,03 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , $\varphi = 0,219 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	228 $\pm$ 3	34 $\pm$ 5
	$\Phi = 2,99 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , $\varphi = 0,0414 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	217 $\pm$ 4	23 $\pm$ 6
P152 SG	unbestrahlt	202 $\pm$ 6	-
	$\Phi = 3,02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , $\varphi = 0,218 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	232 $\pm$ 5	30 $\pm$ 8
	$\Phi = 2,99 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , $\varphi = 0,0414 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	236 $\pm$ 7	34 $\pm$ 9
P370 SG	unbestrahlt	229 $\pm$ 9	-
	$\Phi = 2,21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , $\varphi = 2,10 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	290 $\pm$ 6	61 $\pm$ 11
	$\Phi = 2,23 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , $\varphi = 0,0609 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	295 $\pm$ 3	66 $\pm$ 9

## 4 Diskussion

### 4.1 Einflussgrößen

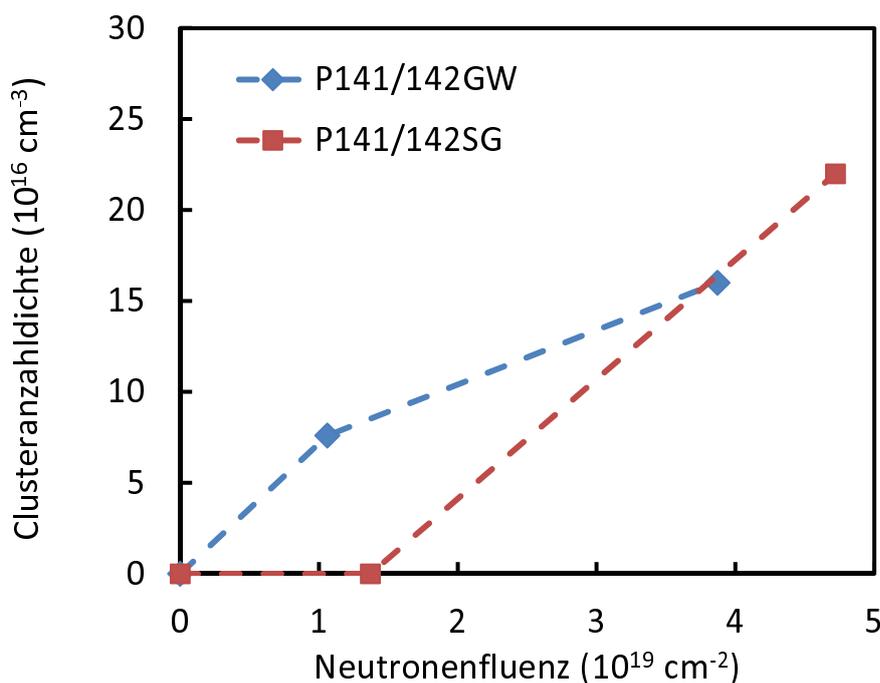
#### 4.1.1 Neutronenfluenz

Die Proben für die SANS-Messungen waren absichtsvoll so ausgewählt worden, dass sich zusammen mit entsprechenden Proben des Vorgängerprojektes (P141 GW und SG) [RSF 2010] Fluenzabhängigkeiten rekonstruieren lassen. Die Fluenzabhängigkeiten des Volumenanteils und der Anzahldichte der bestrahlungsinduzierten Fremdatomcluster sind in Bildern 4.1 und 4.2 dargestellt.



**Bild 4.1:**

Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Fremdatomcluster als Funktion der Neutronenfluenz.

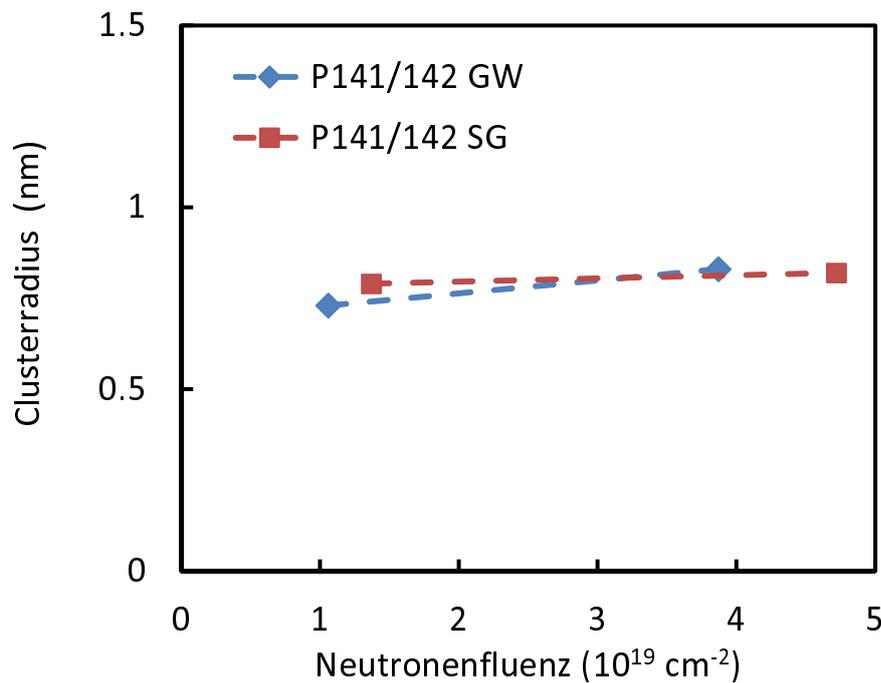


**Bild 4.2:**

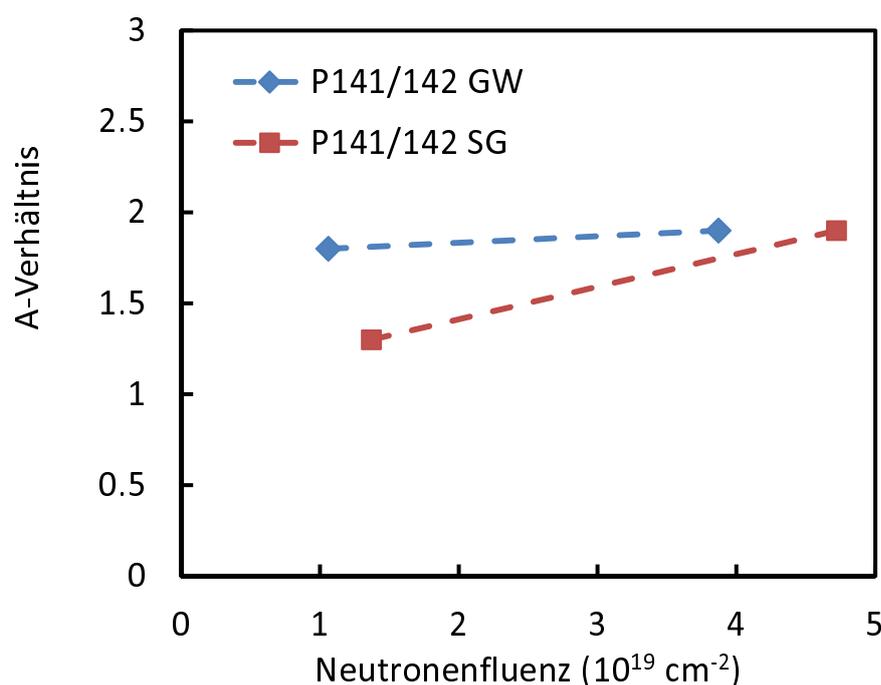
Anzahldichte der bestrahlungsinduzierten Fremdatomcluster als Funktion der Neutronenfluenz.

Wie man sieht, nehmen beide Konzentrationsmaße mit steigender Neutronenbelastung zu, wobei die Werte bis zur höchsten Fluenz immer noch vergleichsweise klein bleiben (vgl. hierzu Werkstoff P370 SG in Tabelle 3.2). Während der Anstieg für das Grundmaterial kontinuierlich verläuft, weist das Schweißgut eine deutlich ausgeprägte Zunahme des Anstiegs auf. Diese Anstiegszunahme kann aus mechanistischer Sicht mit einem sogenannten Late-Blooming-Effekt oder mit einer Schwellenfluenz in Zusammenhang stehen, was im Weiteren zu untersuchen sein wird.

Die Fluenzabhängigkeiten der mittels SANS bestimmten mittleren Clustergröße und des A-Verhältnisses sind in Bildern 4.3 und 4.4 dargestellt. In beiden Fällen sind nur marginale Fluenzabhängigkeiten zu beobachten, das heißt, Clusterzusammensetzung und -größe hängen nicht oder geringfügig von der Fluenz ab.

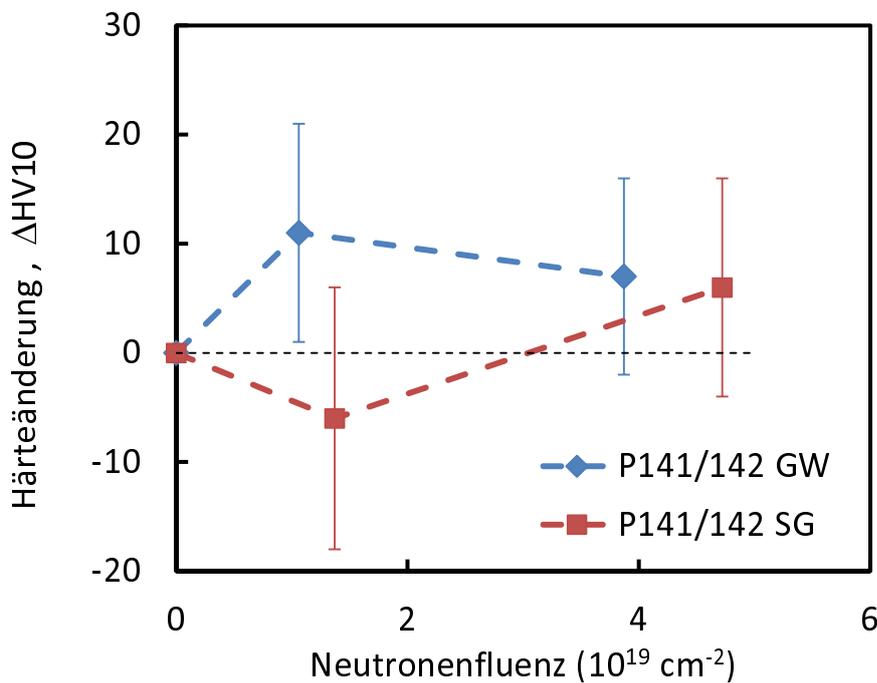
**Bild 4.3:**

Mittlerer Radius der bestrahlungsinduzierten Fremdatomcluster als Funktion der Neutronenfluenz.

**Bild 4.4:**

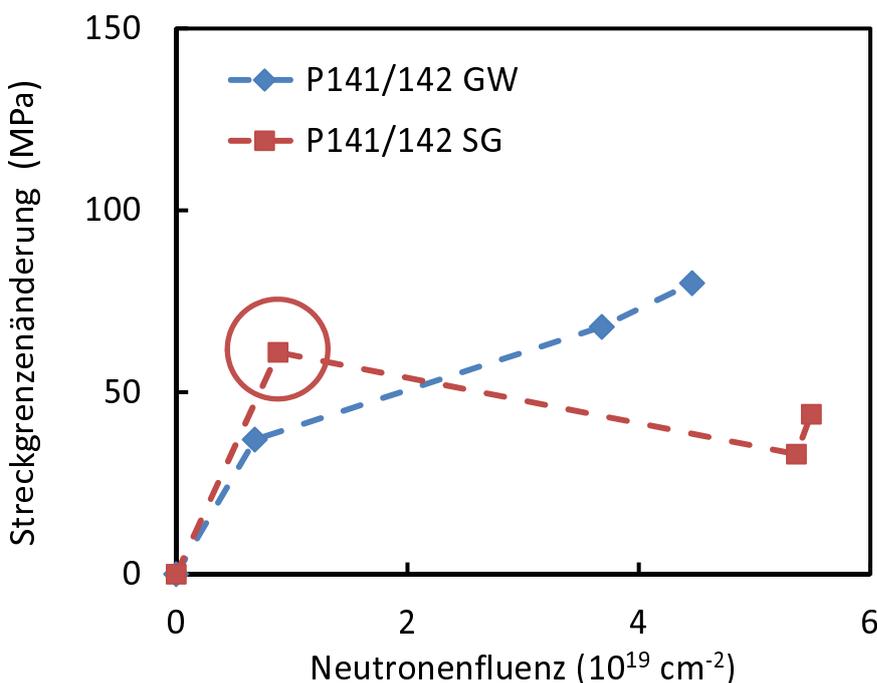
Mittleres A-Verhältnis der bestrahlungsinduzierten Fremdatomcluster als Funktion der Neutronenfluenz.

Die Fluenzabhängigkeiten der bestrahlungsinduzierten Vickers-Härte- und Streckgrenzenänderung sind in Bildern 4.5 und 4.6 dargestellt. Bei der Vickers-Härte handelt es sich um Messungen, die am HZDR an den SANS-Proben vorgenommen worden sind. Die vergleichsweise großen Standardabweichungen der Härtewerte deuten darauf hin, dass das Material Inhomogenitäten auf der mm-Skala aufweist, so dass benachbarte Härteeindrücke unterschiedliche Materialzustände repräsentieren. Berücksichtigt man diese Standardabweichungen, so ist eine mögliche Fluenzabhängigkeit der Härte als nicht signifikant zu bewerten. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass die Standardabweichungen der absoluten Härtewerte für den unbestrahlten Zustand größer oder gleich denen der bestrahlten Zustände sind. Die Inhomogenitäten sind demzufolge von vornherein vorhanden und keine Konsequenz der Bestrahlung.



**Bild 4.5:**

Vickers-Härteänderung als Funktion der Neutronenfluenz.

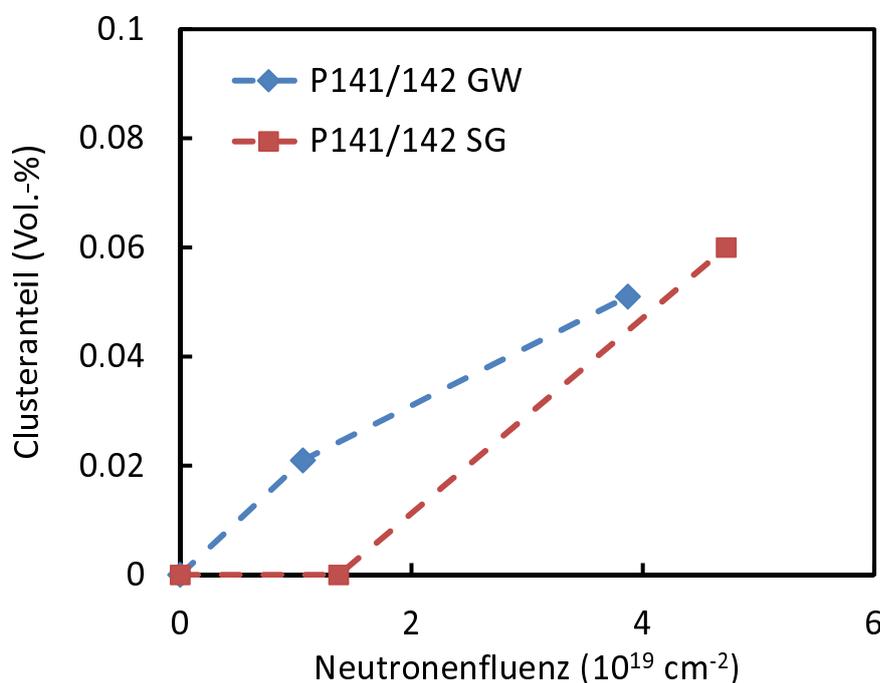


**Bild 4.6:**

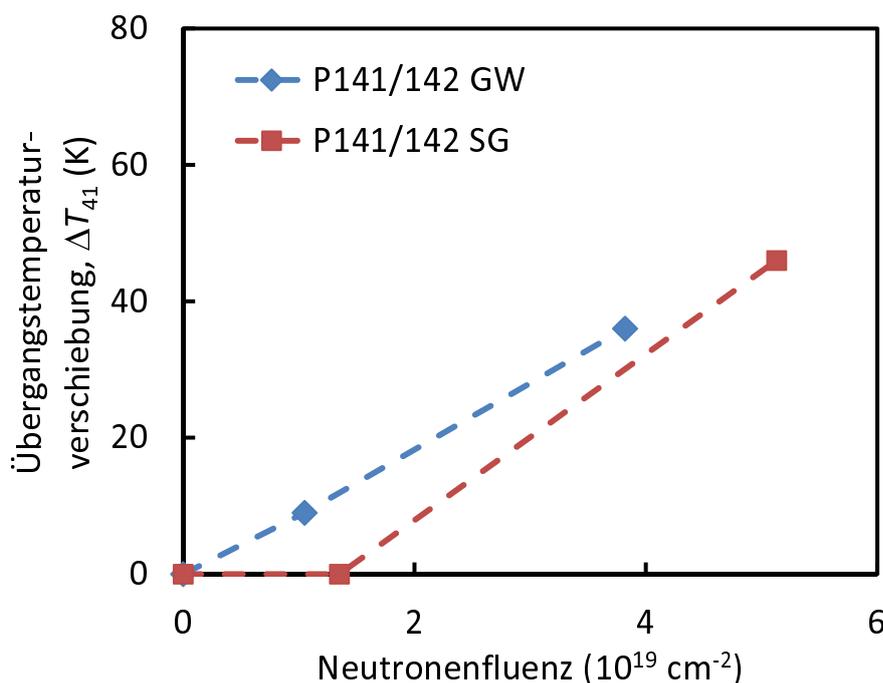
Streckgrenzenänderung als Funktion der Neutronenfluenz.

Die Zugversuche wurden bei AREVA GmbH an Proben durchgeführt [RSF 2008, Heußner 2011], die vor der Bestrahlung vom gleichen Material gefertigt und nachfolgend separat bestrahlt worden waren. Für ideal plastisches Materialverhalten (d.h. weder Ver- noch Entfestigung) sollte der Streckgrenzenwert dreimal so hoch wie der entsprechende Härtewert sein, so dass ein annähernder Gleichlauf der Kurven zu erwarten wäre. Der eingekreiste Punkt in Bild 4.6 weicht deutlich von dieser Erwartung ab.

Die Fluenzabhängigkeiten des Volumenanteils der bestrahlungsinduzierten Cluster und der Übergangstemperaturverschiebung sind in Bildern 4.7 und 4.8 dargestellt. Bei Bild 4.7 handelt es sich um eine Kopie von Bild 4.1 zu Vergleichszwecken mit Bild 4.8. Die SANS-Proben, die Bild 4.7 zu Grunde liegen, wurden aus je einer der Charpy-Proben für die Übergangstemperaturbestimmung gefertigt.

**Bild 4.7:**

Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Fremdatomcluster als Funktion der Neutronenfluenz (Kopie von Bild 4.1 zu Vergleichszwecken mit Bild 4.8).

**Bild 4.8:**

Übergangstemperaturverschiebung als Funktion der Neutronenfluenz.

Die bereits erwähnte Zunahme des Anstiegs der Fluenzabhängigkeit des Clusteranteils beim Schweißgut sowie das „normale“ Verhalten des Grundmaterials werden in der Fluenzabhängigkeit der Übergangstemperaturverschiebung eindrucksvoll reproduziert. Eine entsprechende Bestätigung der Anstiegszunahme in der Fluenzabhängigkeit des Clustervolumenanteils wurde für das Schweißgut auch durch Atomsondenmessungen an der Universität Rouen beigebracht (siehe [Hein 2013]).

Diese manchmal als Late-Blooming-Effekt (LBE) bezeichnete Beschleunigung der Werkstoffschädigung bei höheren Fluenzen ist derzeit Gegenstand von kontroversen Sichtweisen. Zunächst ist festzuhalten, dass im vorliegenden Fall eine Fluenz von etwa  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) bereits jenseits der entsprechenden End-of-Life-Fluenz liegt. Manche Autoren behaupten, dass ein solcher LBE nicht auftritt und dass es sich bei der beobachteten Anstiegszunahme um einen scheinbaren Effekt infolge von Materialinhomogenitäten oder Messfehler handeln muss, ohne dies freilich nachweisen zu können. Dieser Interpretation stehen jedoch im vorliegenden Fall die durchgeführten Fehleranalysen (Volumenanteil) sowie die Beobachtung des Effektes mit unterschiedlichen mikrostrukturellen Analyseverfahren und mechanischen Prüfmethoden entgegen.

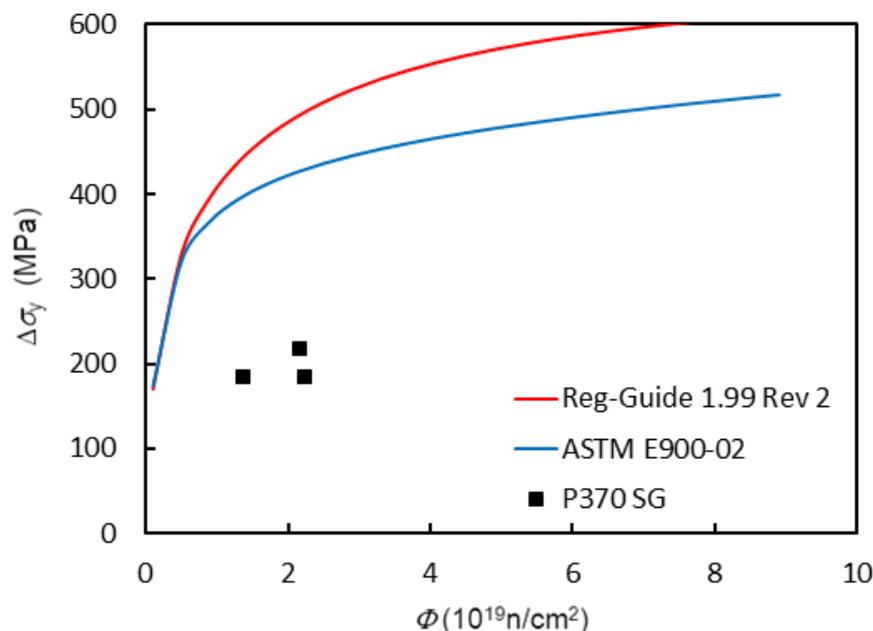
Bei der beschriebenen Beschleunigung der Materialschädigung handelt es sich nicht um die erste Beobachtung dieser Art. Bereits Pachur [Pachur 1982] berichtet von entsprechenden Beobachtungen für die Streckgrenzenzunahme und Übergangstemperaturverschiebung des Stahls A533B (HSST03), der bei der niedrigen Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  bis zu unterschiedlichen Fluenzen bestrahlt worden war. Bemerkenswerterweise zeigen entsprechende Untersuchungen des gleichen, bei der höheren Temperatur von  $270^\circ\text{C}$  bestrahlten Materials keinen solchen Effekt. Ein ähnlicher Befund liegt für den gleichen Stahltyp A533B vor, nämlich für die japanischen IAEA-Modellstähle JPB (niedriger Cu-, erhöhter P-Gehalt) und JPC (niedriger Cu- und niedriger P-Gehalt), die bei  $255^\circ\text{C}$  auf unterschiedliche Fluenzen bestrahlt worden waren [Bergner 2009, Wagner 2013, 2014]. Hier zeigen Streckgrenzenzunahme, Härteanstieg und SANS-Clustervolumenanteil eine Beschleunigung im Schädigungsablauf. Inzwischen durchgeführte Bestrahlungen von unbestrahltem Archivmaterial bei  $290^\circ\text{C}$  und wesentlich höheren Flüssen lieferten dagegen keinerlei Hinweis auf eine solche Beschleunigung. Beide erwähnte Arbeiten deuten darauf hin, dass neben niedrigen Cu-Gehalten sowie hohen Mn- und Ni-Gehalten niedrige Bestrahlungstemperaturen und/oder niedrige Flüsse das Auftreten eines LBE begünstigen. Von weiteren Indizien für eine beschleunigte Schädigung von RDB-Stählen bei hohen Fluenzen auch bei RPV-repräsentativen Bestrahlungstemperaturen wird in [Hein 2014] und [Brumovsky 2014] berichtet.

Die Anwendung von Modellierungs- und Simulationstechniken ergab ebenfalls kontroverse Hinweise auf die mögliche Beschleunigung der Schädigung von RDB-Stählen bei hohen Fluenzen. Odette [Odette 1995] sagte aufgrund von thermodynamischen Rechnungen das im Vergleich zu Cu-reichen Ausscheidungen verspätete Auftreten von Mn-Ni-reichen sogenannten Late-Blooming-Phasen voraus. Während das Auftreten von Mn-Ni-reichen Ausscheidungen (MNPs) experimentell breit bestätigt worden ist, wird auf der Basis von atomistischen Kinetic-Monte-Carlo-Rechnungen argumentiert, dass es sich bei den MNPs weder um späte („Late“), noch um Phasen handeln würde [Ngayam-Happy 2012]. Diese Sichtweise wurde kurz darauf durch Ergebnisse einer verbesserten Simulationsmethodik wieder relativiert [Bonny 2013].

Als Fazit ist festzuhalten, dass eine Beschleunigung der bestrahlungsinduzierten Schädigung von RDB-Stahl in mehreren Einzelfällen, die jedoch nicht die Mehrheit aller Fälle repräsentieren, festgestellt worden ist und dass dieser Effekt unter dem Aspekt der Laufzeitverlängerung von Reaktoren zumindest bis zur abschließenden Klärung als relevant bewertet werden muss. Die vorliegenden Ergebnisse tragen signifikant zu der erforderlichen Klärung bei.

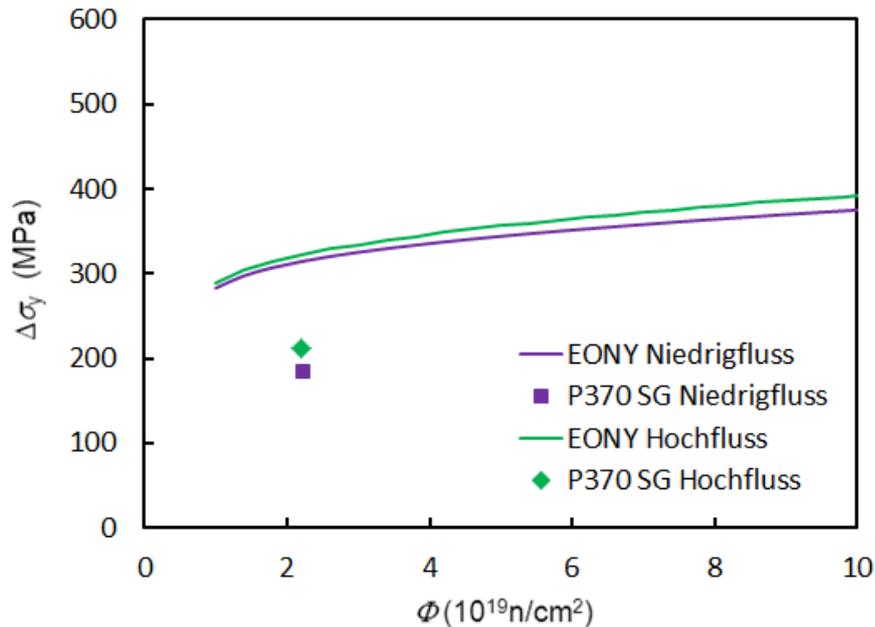
Zur Beschreibung der Fluenzabhängigkeit der Übergangstemperaturverschiebung und der Streckgrenzenzunahme wurden in den vorangegangenen Jahrzehnten eine Vielzahl von Trendkurvenmodellen entwickelt und kontinuierlich verbessert. Da im allgemeinen ausgeprägte Korrelationen zwischen Übergangstemperaturverschiebung und Streckgrenzenenerhöhung auf der einen Seite mit der Wurzel aus dem Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Defekt-Fremdatom-Cluster beobachtet werden, sind diese Trendkurvenmodelle auch im Rahmen des bearbeiteten Vorhabens von großem Interesse. Es erscheint daher nützlich, die Voraussagen ausgewählter Trendkurvenmodelle hinsichtlich der Streckgrenzenenerhöhung mit den entsprechenden Messergebnissen zu vergleichen.

Bilder 4.9 und 4.10 zeigen solche Vergleiche für das RDB-Schweißgut P370 SG. In Bild 4.9 sind die berechneten Voraussagen der Trendkurvenmodelle gemäß Regulatory Guide 1.99 Revision 2 [NN 1988] sowie gemäß Standard ASTM E900-02 [NN 2002] dargestellt. Beide überschätzen die Messergebnisse beträchtlich, und zwar in konservativer Weise. Bild 4.10 zeigt die entsprechenden Vergleiche für das EONY-Modell [Eason 2006]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Neutronenfluss in die Voraussagebeziehung des EONY Modells eingeht, so dass die Hoch- und Niederflussbestrahlungen des Materials P370 SG sowie die entsprechenden Voraussagen separat zu betrachten sind. Wie Bild 4.10 verdeutlicht, sind die Voraussagen des EONY-Modells für beide Flüsse des Schweißguts P370 SG besser, das heißt weniger stark konservativ, als es für die beiden anderen Trendkurvenmodelle der Fall ist. Der gemessene Flusseffekt ist vernachlässigbar klein und wird in dieser Hinsicht durch die Flussabhängigkeit der Trendkurven richtig wiedergegeben.



**Bild 4.9:**

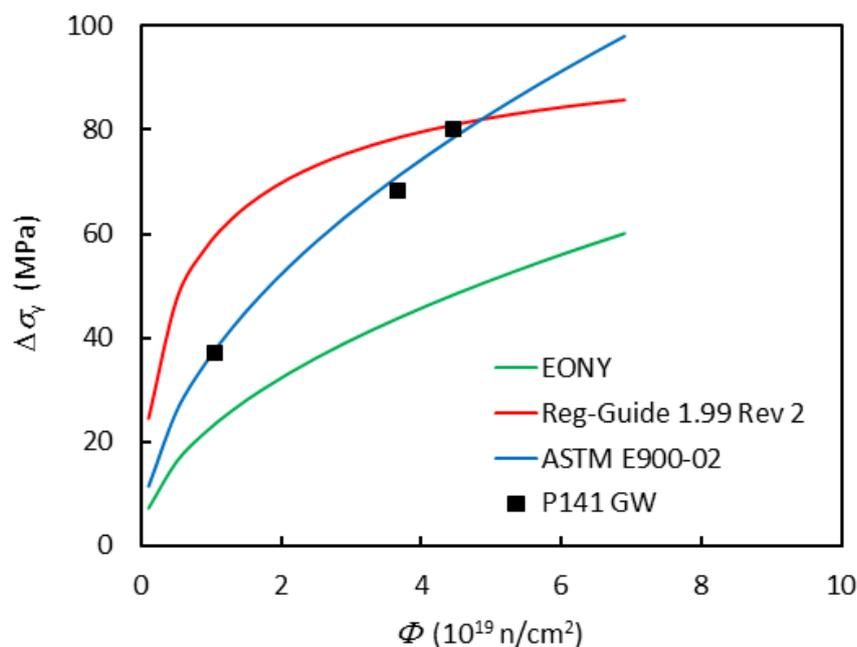
Vergleich der Trendkurven gemäß Regulatory Guide 1.99 Revision 2 und ASTM E900-02 mit Messergebnissen für RDB-Schweißgut P370 SG.

**Bild 4.10:**

Vergleich der Trendkurven gemäß EONY-Modell mit Messergebnissen für RDB-Schweißgut P370 SG.

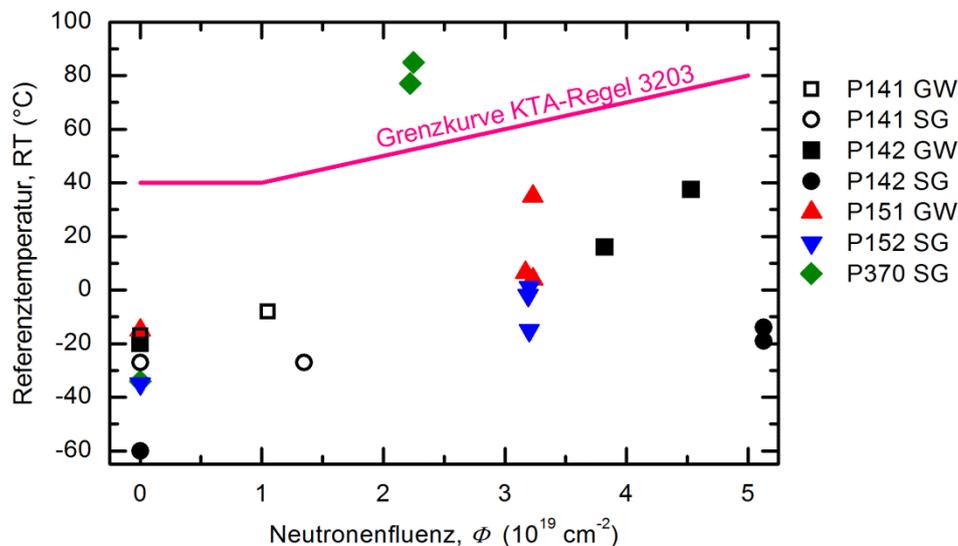
In Bild 4.11 sind die Voraussagen aller drei Trendkurvenmodelle den Messergebnissen für das RDB-Grundmaterial P141 GW gegenübergestellt. Grundsätzlich sind die Streckgrenzerhöhungen kleiner, was eine Folge des deutlich niedrigeren Cu-Gehaltes der Materials P141 GW im Vergleich zu P370 SG ist, und die Übereinstimmung ist besser. Die perfekte Übereinstimmung mit der Voraussage gemäß ASTM E900-02 muss als Zufall gewertet werden.

Eine pauschalisierende Aussage über die Qualität der Trendkurvenmodelle kann an Hand dieser wenigen Vergleiche nicht getroffen werden.

**Bild 4.11:**

Vergleich der Trendkurven gemäß EONY-Modell, Regulatory Guide 1.99 Revision 2 und ASTM E900-02 mit Messergebnissen für RDB-Stahl P141 GW.

Während in einigen Ländern für die Bewertung der Prüfergebnisse im Rahmen von Versprödungsüberwachungsprogrammen Trendkurven eine Rolle spielen, bezieht sich das deutsche Regelwerk [NN 2001] auf eine Grenzkurve der Referenztemperatur, die nicht überschritten werden darf. Die mechanischen Eigenschaften der im Rahmen des Vorhabens untersuchten RDB-Stähle sind in Bild 4.12 zusammen mit der Grenzkurve gemäß [NN 2001] dargestellt.



**Bild 4.12:** Referenztemperatur als Funktion der Neutronenfluenz für alle im Vorhaben untersuchten Werkstoffe sowie Grenzkurve gemäß [NN 2001].

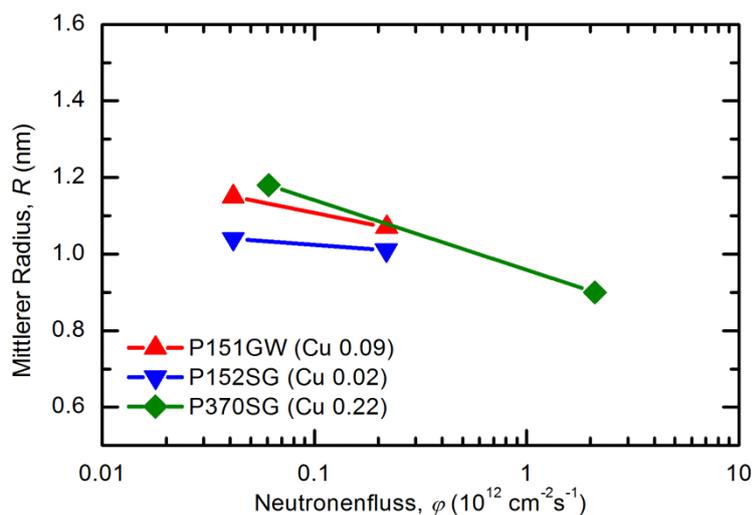
Es zeigt sich, dass alle Messwerte mit Ausnahme von P370 SG unterhalb der Grenzkurve liegen. Für P370 SG liegt der Cu-Gehalt von 0,22 % außerhalb des abgedeckten Bereiches gemäß [NN 2001] (0,03 – 0,15 %). Er müsste demzufolge separat bewertet werden, was nicht Gegenstand dieses Vorhabens ist.

#### 4.1.2 Neutronenfluss

Mit dem vorliegenden Datensatz konnte der Einfluss des Neutronenflusses auf das Bestrahlungsverhalten der RDB-Werkstoffe über etwa zwei Größenordnungen ( $4 \cdot 10^{10}$  bis  $3,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) untersucht werden. Hierzu wurden ebenfalls die Ergebnisse aus dem Vorgängerprojekt zu den Proben P141 GW und P141 SG [RSF 2010] integriert. Darüber hinaus wurden Wiederholungsmessungen für den Werkstoff P370 SG an neuen Probenpaaren durchgeführt, um den in [Bergner 2008a, RSF 2010] festgestellten ausgeprägten Flusseffekt zu verifizieren. Wie aus Bild 3.9 in Abschnitt 3.2 hervorgeht, sind die Streukurven von Erstmessung und Wiederholungsmessung sowohl für den Bestrahlungszustand mit niedrigem Fluss als auch für den mit hohem Fluss nahezu identisch. Dieses Ergebnis ist insofern bedeutsam, als es sich auf Proben bezieht, die von anderen Positionen der Schweißnaht entnommen

worden sind. Dadurch werden Inhomogenitäten der Schweißnaht als mögliche Ursache für eine Überschätzung des Flusseffektes weitgehend ausgeschlossen.

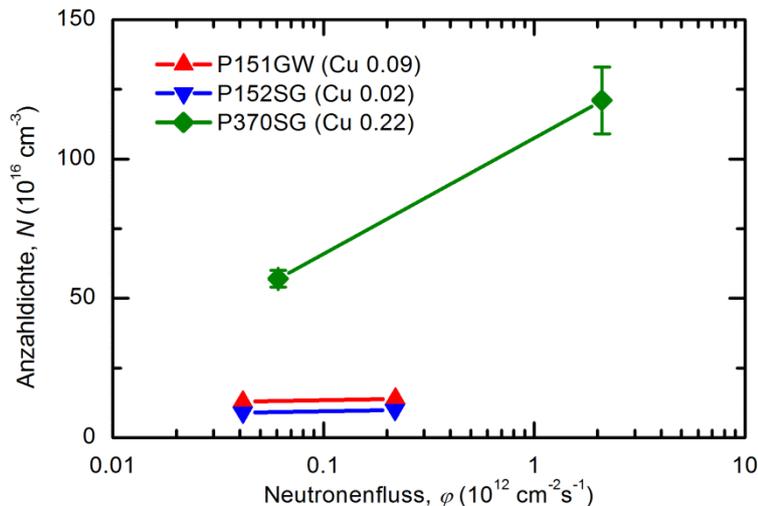
Die Abhängigkeit des mittleren Clusterradius vom Neutronenfluss ist für die drei im Rahmen des Vorhabens untersuchten Flusspärchen in Bild 4.13 dargestellt. Es ist zu betonen, dass für jedes der drei Flusspärchen die Fluenzen übereinstimmen, dass also der Flusseffekt isoliert vom Fluenzeffekt bewertet werden kann. Insgesamt ist eine tendenzielle Abnahme des Clusterradius mit zunehmendem Fluss festzustellen. Diese Abnahme ist für den höchste Cu-Gehalt (0,22%) am stärksten und für den niedrigsten Cu-Gehalt (0,02%) am schwächsten ausgeprägt und in letzterem Falle möglicherweise nicht signifikant. Überraschenderweise übt der Neutronenfluss einen stärkeren Einfluss auf den Clusterradius aus als der Cu-Gehalt.



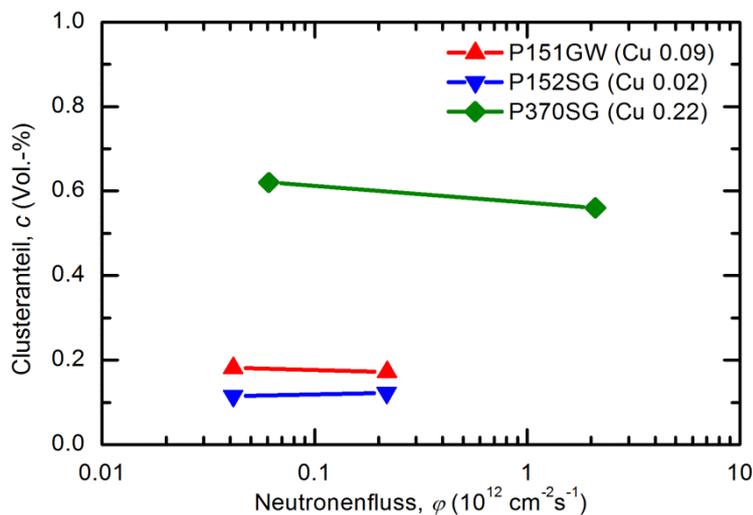
**Bild 4.13:**

Abhängigkeit des mittleren Radius der bestrahlungs-induzierten Cluster vom Neutronenfluss.

Die Abhängigkeiten der Anzahldichte und des Volumenanteils der Cluster vom Neutronenfluss sind für die gleichen drei Flusspärchen in Bildern 4.14 bzw. 4.15 dargestellt. Für die Anzahldichte wird keine einheitliche Tendenz beobachtet. Während für den höchsten Cu-Anteil eine signifikante Zunahme der Anzahldichte mit steigendem Fluss zu konstatieren ist, liegt in den anderen beiden Fällen keine signifikante Flussabhängigkeit vor. Für den Volumenanteil wird für keines der drei Flusspärchen eine signifikante Flussabhängigkeit beobachtet. Im Unterschied zum Clusterradius ist hier der Einfluss des Cu-Gehaltes dominant.

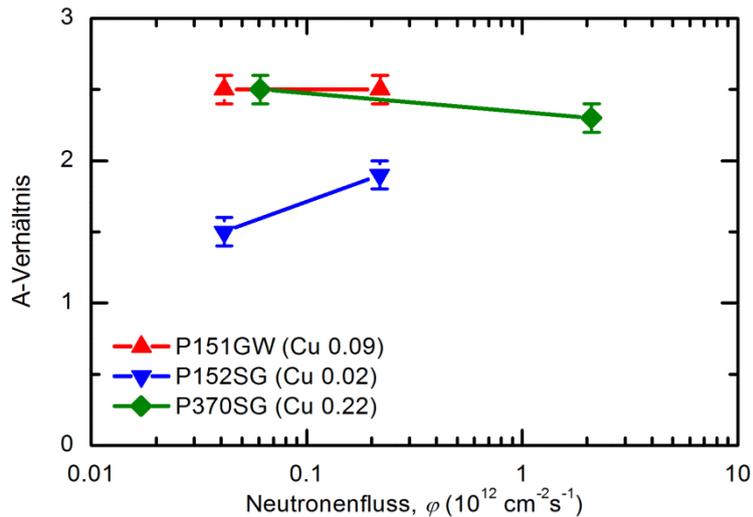
**Bild 4.14:**

Abhängigkeit der Anzahldichte der bestrahlungsinduzierten Cluster vom Neutronenfluss.

**Bild 4.15:**

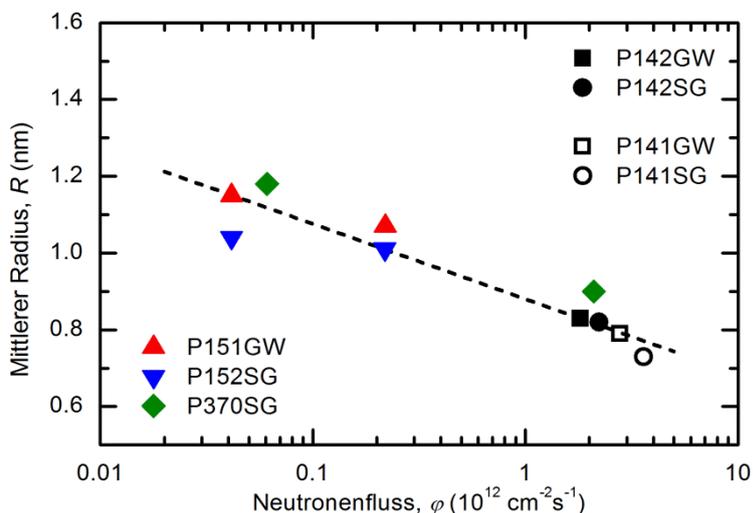
Abhängigkeit des Volumenanteils der bestrahlungsinduzierten Cluster vom Neutronenfluss.

Die Abhängigkeit des mittleren A-Verhältnis – als Maß für die chemische Zusammensetzung der Cluster – vom Neutronenfluss ist für die drei im Rahmen des Vorhabens untersuchten Flusspärchen in Bild 4.16 dargestellt. Es liegt keine einheitliche Tendenz vor. Die A-Verhältnisse der bestrahlungsinduzierten Cluster unterscheiden sich für die Proben-Pärchen P151 GW und P370 SG im Rahmen der Fehlergrenzen nicht. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich in beiden Fällen um Cu-reiche Cluster handelt. Die leichte Abnahme des A-Verhältnisses mit steigendem Fluss könnte von einer Zunahme des Leerstellenanteils in den Cu-reichen Clustern herrühren. Für das niedrig-Cu-haltige Flusspärchen P152 SG werden dagegen niedrigere A-Verhältnisse beobachtet, verbunden mit einer Erhöhung bei zunehmendem Fluss. Diese Ergebnisse sind mit der Annahme konsistent, dass es sich bei den bestrahlungsinduzierten Clustern um Ni-Mn-reiche Cluster handelt und dass der Ni-Anteil mit steigendem Fluss größer wird.

**Bild 4.16:**

Abhängigkeit des A-Verhältnisses der bestrahlungsinduzierten Cluster vom Neutronenfluss.

In den Diskussionen zu Bildern 4.3 und 4.13 wurde festgestellt, dass sowohl die Neutronenfluenz als auch die Stahlzusammensetzung (Cu-Gehalt) keinen oder nur einen geringen Einfluss auf den mittleren Clusterradius hat, wogegen eine deutliche Flussabhängigkeit vorliegt. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Clusterradien aller im Rahmen des Vorhabens untersuchten RDB-Stähle als Funktion des Neutronenflusses darzustellen (Bild 4.17). Es zeigt sich, dass alle Werkstoffe einem einheitlichen Trend folgen, der einer exponentiellen Abhängigkeit des Radius vom Fluss entspricht (gestrichelte Linie).

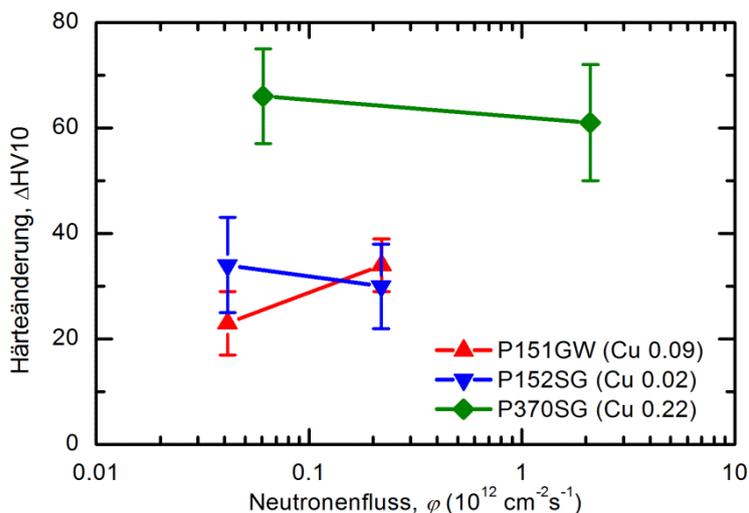
**Bild 4.17:**

Abhängigkeit der mittleren Größe der bestrahlungsinduzierten Cluster vom Neutronenfluss (gestrichelt: Regressionsgerade).

Bezüglich der Änderungen der mechanischen Eigenschaften weisen die Fluss-Pärchen keine oder nur marginale Unterschiede auf. Dies ist in Bild 4.18 für die an den SANS-Proben gemessene Vickershärteänderung und in Bild 4.19 für die Übergangstemperaturverschiebung dargestellt. Der Zusammenhang zwischen den bestrahlungsinduzierten Defekt/Fremdatom-Cluster mit den mechanischen

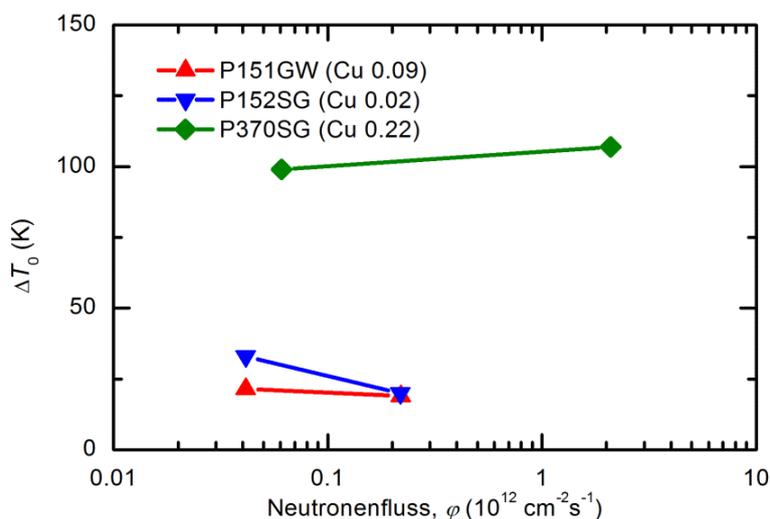
Eigenschaften wird in Abschnitt 4.2 behandelt. Insbesondere wird zu klären sein, warum keine Flussabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vorliegt, während Größe und Anzahldichte der Cluster sehr wohl vom Fluss abhängen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich der Einfluss der Neutronenflussdichte im untersuchten Bereich zwischen  $10^{10}$  und  $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  (Bestrahlungszeiten von etwa 23 Jahren bis 44 Tagen) hauptsächlich auf die Größe und Anzahldichte der bestrahlungsinduzierten Cluster beschränkt, wobei mit zunehmendem Neutronenfluss (kürzerer Bestrahlungszeit) die Clustergröße abnimmt.



**Bild 4.18:**

Abhängigkeit der Härteänderung  $\Delta HV_{10}$  vom Neutronenfluss.



**Bild 4.19:**

Abhängigkeit der Verschiebung der Übergangstemperatur  $\Delta T_0$  nach dem Master-Curve-Konzept vom Neutronenfluss. (Für P370 SG wurde  $\Delta T_{41}$  aufgetragen, da  $T_0$  nur für einen Flusswert vorlag, siehe Tab. 2.9.)

### 4.1.3 Chemische Zusammensetzung und Ausgangsgefüge

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung und des Ausgangsgefüges auf die bestrahlungsinduzierten Defekt/Fremdatomcluster steht im Gegensatz zur Fluenz- und Flussabhängigkeit nicht im Mittelpunkt des Vorhabens. Da es jedoch Kreuzabhängigkeiten zwischen diesen Einflussfaktoren geben kann, wird insbesondere der Einfluss der chemischen Zusammensetzung nachfolgend diskutiert. Die wichtigsten Legierungsbestandteile (Mn, Ni) und Verunreinigungen (Cu) sind in Tabelle 4.1 zusammen mit den SANS-Ergebnissen aufgeführt.

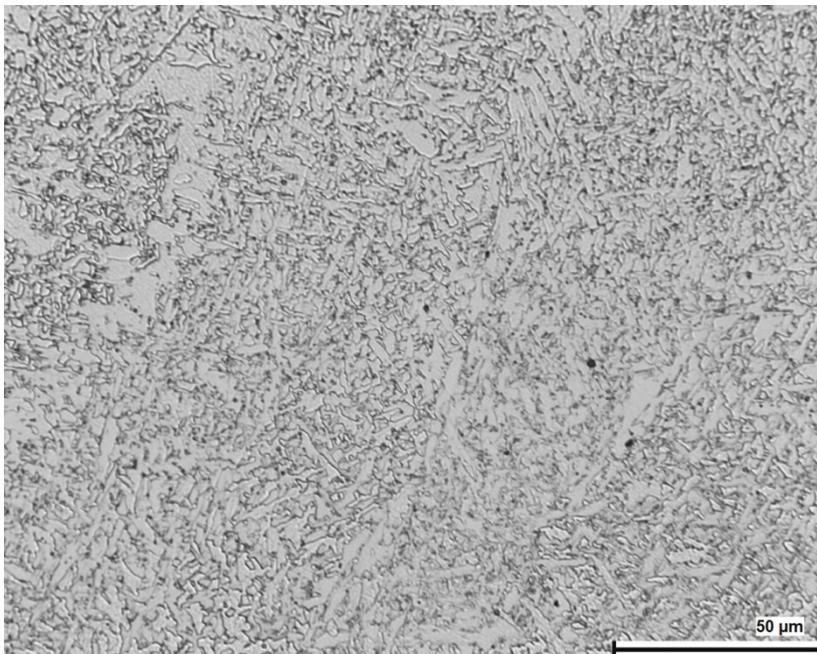
**Tabelle 4.1:** Ausgewählte Übersicht zu Bestrahlungsparametern, chemischer Zusammensetzung der Werkstoffe, Volumenanteil bestrahlungsinduzierter Cluster und deren mittlerer Radius

Material	Fluenz, $\Phi$ ( $10^{19} \text{ cm}^{-2}$ )	Fluss, $\phi$ ( $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	Cu (M.-%)	Mn (M.-%)	Ni (M.-%)	c (Vol.-%)	$\bar{R}$ (nm)
P142 GW	3,87	1,82	0,06	1,4	0,8	0,051±0,002	0,83±0,03
P142 SG	4,72	2,22	0,06	1,3	0,9	0,060±0,014	0,82±0,09
P151 GW	3,03	0,219	0,09	0,8	1,0	0,172±0,003	1,07±0,04
	2,99	0,0414				0,182±0,003	1,15±0,03
P152 SG	3,02	0,218	0,02	1,5	0,08	0,123±0,005	1,01±0,07
	2,99	0,0414				0,115±0,003	1,04±0,09
P370 SG	2,21	2,10	0,22	1,1	1,2	0,56±0,01	0,90±0,05
	2,23	0,0609				0,62±0,02	1,18±0,03

Im Einzelnen ist ersichtlich, dass:

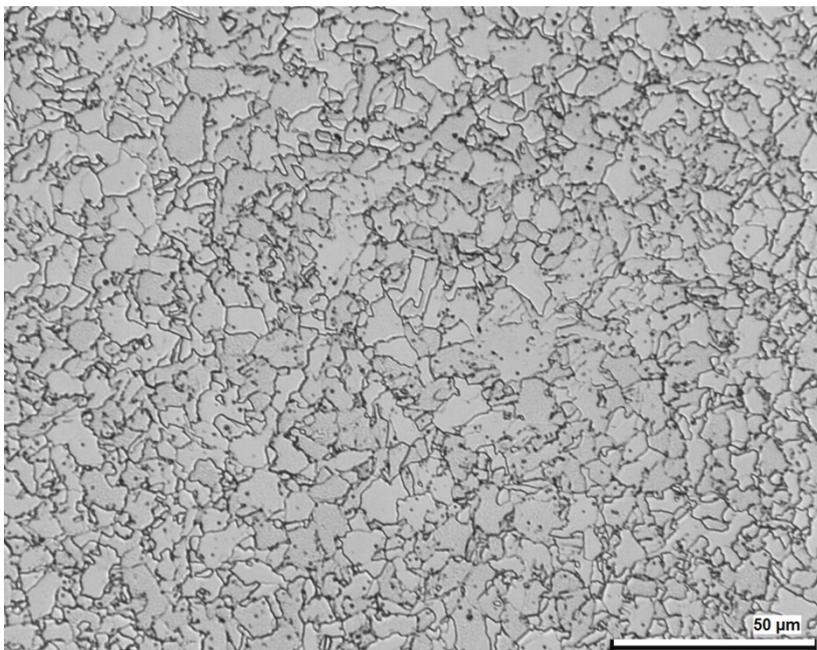
- der RDB-Stahl mit dem höchsten Cu-Gehalt (P370 SG) den höchsten Volumenanteil an bestrahlungsinduzierten Clustern aufweist,
- der RDB-Stahl mit dem zweithöchsten Cu-Anteil (P151 GW) auch dem zweithöchsten Volumenanteil entspricht,
- der RDB-Stahl mit dem niedrigsten Cu-Gehalt (P152 SG) von der Tendenz nach oben abweicht, obwohl dieser gleichzeitig den niedrigsten Ni-Gehalt hat,
- keine offensichtlichen Zusammenhänge des Clustervolumenanteils mit dem Mn- oder Ni-Gehalt bestehen, und
- keine offensichtlichen Zusammenhänge der Clustergröße mit dem Cu-, Mn- oder Ni-Gehalt vorliegen.

Die signifikante Abweichung des Volumenanteils der bestrahlungsinduzierten Cluster in der Legierung P152 SG vom Trend, kann weder mit der chemischen Zusammensetzung, noch an Hand der Bestrahlungsbedingungen erklärt werden. Daraus kann gefolgert werden, dass das Ausgangsgefüge die entscheidende Rolle für die Größe des Volumenanteils an Clustern spielen muss. Bild 4.20 zeigt einen Vergleich dieser Gefüge in lichtmikroskopischen Aufnahmen bei 500facher Vergrößerung. Unterschiede im Gefüge und in der Korngröße sind deutlich erkennbar. Insbesondere weist die Legierung P152 SG das gröbere Gefüge auf. Das kann bei ähnlichen Wärmebehandlungen nur auf die um den Faktor 10 unterschiedlichen Ni-Gehalte zurückzuführen sein. Die Tatsache, dass das Material mit dem gröberen Korn den größeren Anteil an bestrahlungsinduzierten Clustern aufweist, kann mit der geringeren spezifischen Korngrenzfläche, die als Senken für primäre Bestrahlungsdefekte fungieren, erklärt werden.



**Bild 4.20 a:**

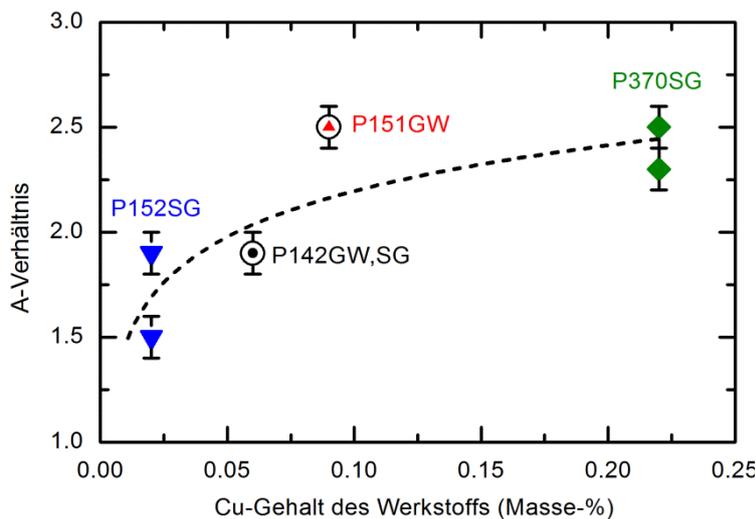
Lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges des RDB-Schweißguts P142 SG.



**Bild 4.20 b:**

Lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges des RDB-Schweißguts P152 SG.

Die mittlere Zusammensetzung der bestrahlungsinduzierten Defekt/Fremdatom-Cluster lässt sich aus SANS-Daten über das gemessene A-Verhältnis beschreiben. Insbesondere sind verschiedene A-Verhältnisse eindeutige Hinweise für Unterschiede in der Clusterzusammensetzung. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal der Werkstoffe ist der "Verunreinigungsgrad" an Kupfer. Das gemessene A-Verhältnis ist in Bild 4.21 als Funktion des Cu-Gehaltes der untersuchten RDB-Stähle dargestellt. Zwei Punktpaare liegen zufällig deckungsgleich, was durch Dreieckssymbole kenntlich gemacht worden ist. Je höher der Cu-Gehalt des Werkstoffs desto größer ist auch das gemessene A-Verhältnis der Cluster. Ein höheres A-Verhältnis entspricht tendenziell einem höheren Cu-Anteil in den Clustern. Dieser Anteil bleibt in allen hier untersuchten Fällen unter 50%. Dies ergibt sich aus theoretischen Betrachtungen zum A-Verhältnis und der im Material zur Verfügung stehenden Menge an Cu im Verhältnis zum ermittelten Volumenanteil an Clustern. Die beobachtete Abhängigkeit des A-Verhältnisses vom Cu-Gehalt ist stärker ausgeprägt als die Abhängigkeit von der Fluenz (Bild 4.4) und vom Fluss (Bild 4.16).



**Bild 4.21:**

Abhängigkeit des A-Verhältnisses vom Cu-Gehalt des Werkstoffs (gestrichelt: Trendkurve).

Die aus den APT-Untersuchungen am bestrahlten Werkstoff P142 SG bestimmten mittleren Zusammensetzungen der nanometerskaligen Cluster und die der clusterfreien Umgebung (Matrix) sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Zum Vergleich sind die chemischen Analysedaten aus Tabelle 3.1 mit aufgeführt.

Es ist wichtig festzustellen, dass der ermittelte Eisenanteil in den Clustern von 82 % im Vergleich zum tatsächlichen Anteil deutlich überschätzt wird. Das liegt an bekannten, noch nicht ausreichend korrigierbaren Aperturfehlern der Atomsondenmessungen. Dagegen ist davon auszugehen, dass die relativen Anteile der übrigen Clusterbestandteile weniger fehlerbehaftet sind.

**Tabelle 4.2:** Mittlere Zusammensetzung von Matrix und bestrahlungsinduzierten Clustern sowie Anreicherungsfaktoren im Werkstoff P142 SG aus APT-Untersuchungen (Rest Fe)

		Cr	Cu	Mn	Ni	P	Si
Atom-%	Matrix	0,0245	0,0240	0,8978	0,5153	0,0032	0,4423
	Cluster	0,0756	0,4964	4,2708	7,1251	0,0885	4,1313
Anreicherungsfaktor		3	20	5	14	27	9
Masse-%	Matrix	0,0228	0,0273	0,882	0,541	0,0018	0,223
	Cluster	0,0704	0,5644	4,198	7,488	0,049	2,078
Chem. Analyse (Masse-%)		0,037	0,059	1,352	0,929	0,010	0,234

Es ist festzustellen, dass insbesondere für die Elemente Phosphor und Kupfer sowie auch für Nickel, Mangan und Silizium Anreicherungen in den Clustern auftreten und gleichzeitig die Matrix an diesen Elementen verarmt. In der Tat liegen die Elementgehalte gemäß chemischer Analyse stets zwischen den mittels APT bestimmten Elementanteilen in den Clustern und in der Matrix. Die dominierenden Fremdatombestandteile in den bestrahlungsinduzierten Clustern des Werkstoffs P142 SG sind Nickel, Mangan und Silizium. Die Elemente Phosphor und Kupfer sind aufgrund ihrer geringen Gehalte im Ausgangsmaterial weniger häufig in den Clustern zu finden. Dennoch sind diese beiden Elemente von großer Bedeutung für die Bildung bestrahlungsinduzierter Cluster. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die mittels APT nachgewiesenen Elemente Si und Mn derzeit im Rahmen von molekular-dynamischen und ratentheoretischen Modellen nicht berücksichtigt werden können, da keine entsprechenden ternären Potentiale für die Systeme Fe-Mn-X und Fe-Si-X (X = Cu oder Ni) publiziert wurden.

Sowohl APT als auch SANS ermöglichen es, Aussagen über die Clusterzusammensetzung zu treffen. Insbesondere lässt sich aus der mittels APT abgeschätzten Zusammensetzung das A-Verhältnis berechnen. Der berechnete Wert beträgt  $A = 2,7$ . Dies liegt ungefähr im Bereich der mittels SANS gemessenen Werte, fällt aber für die Legierung P142 SG zu hoch aus. Eine plausible Erklärung hierfür ist ein möglicher Leerstellenanteil in den Clustern, welcher sich mit APT nicht nachweisen lässt. Wenn ein Leerstellenanteil von 5 % angesetzt wird, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem A-Verhältnis aus der SANS-Messung.

Der aus den APT-Messungen resultierende Fe-Anteil in den Clustern beträgt 78 %. Wie bereits zuvor, sind auch für die Legierung P142 GW die Elemente Cr, Cu, Mn, Ni, P und Si in den Clustern angereichert. Allerdings sind die Anreicherungsfaktoren für Cu und P im Gegensatz zu den anderen Elementen hier wesentlich größer. Dies kann zumindest teilweise aus den extrem geringen Matrixanteilen dieser Elemente resultieren. Es ist zu klären, ob es sich dabei um ein experimentelles Artefakt oder um einen tatsächlichen Effekt handelt. Betrachtet man anstelle der Anreicherungsfaktoren die absoluten Elementgehalte in den Clustern, so werden dagegen für Schweißgut und Grundwerkstoff ähnliche mittlere Clusterzusammensetzungen beobachtet. Normiert auf 100 %, entspricht das einer Clusterzusammensetzung von

$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{25}\text{Si}_{25}\text{Cu}_5$ . Wie bereits zuvor festgestellt, liegen die chemischen Analysen wieder zwischen den entsprechenden Matrix- und Clustergehalten.

**Tabelle 4.3:** Mittlere Zusammensetzung von Matrix und bestrahlungsinduzierten Clustern sowie Anreicherungsfaktoren im Werkstoff P142 GW aus APT-Untersuchungen (Rest Fe).

		Cr	Cu	Mn	Ni	P	Si
Atom-%	Matrix	0,098	0,001	1,018	0,480	0,0009	0,504
	Cluster	0,238	0,357	6,183	9,037	0,1189	5,351
Anreicherungsfaktor		2	350	6	19	120	11
Masse-%	Matrix	0,091	0,001	1,00	0,506	0,0005	0,254
	Cluster	0,226	0,414	6,20	9,689	0,0067	2,745
Chem. Analyse (Masse-%)		0,145	0,061	1,459	0,828	0,004	0,341

Der aus APT-Daten berechnete Wert des A-Verhältnisses beträgt  $A = 2,5$ . Dieser Wert liegt ungefähr im Bereich der mittels SANS gemessenen Werte, fällt aber für die Legierung P142 GW wiederum zu hoch aus. Übereinstimmung mit dem A-Verhältnis aus der SANS-Messung ergibt sich wie zuvor bei P142 SG für einen Leerstellenanteil von 5 %.

Insgesamt ist für die RPV-Werkstoffe P142SG und P142GW Übereinstimmung zwischen APT-Ergebnissen und SANS-Daten hinsichtlich der Clusterzusammensetzung gefunden worden, wenn man einen Leerstellenanteil in den Clustern berücksichtigt. Ein solcher bestrahlungsinduziert erhöhter Leerstellenanteil ist im Rahmen des Vorhabens mittels Positronen-Lebensdauer- und S-Parameter-Messungen für diese Proben tatsächlich nachgewiesen worden (siehe Bilder 3.16 und 3.17), so dass sich ein konsistentes Bild über die bestrahlungsinduzierten nm-skaligen Defekt-Cluster ergibt.

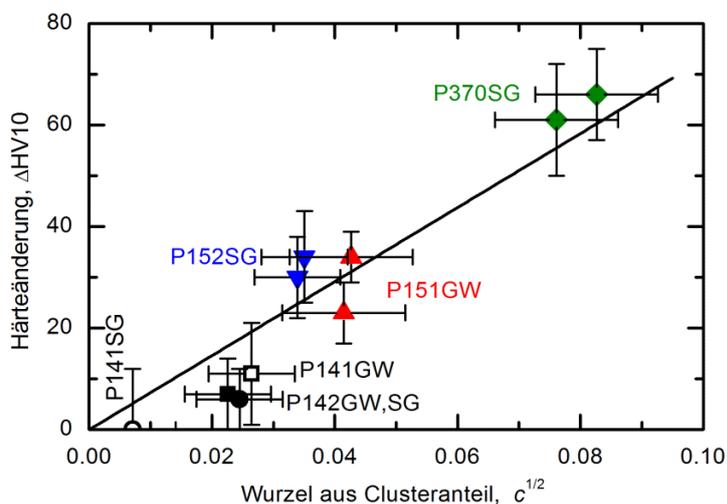
## 4.2 Gefüge-Eigenschafts-Korrelation

Wie bereits bei der Auswertung des Einflusses der Neutronenfluenz (Abschnitt 4.1.1) festgestellt wurde, hat dieser Bestrahlungsparameter zwar keinen Einfluss auf die mittlere Größe der bestrahlungsinduzierten Cluster (siehe Bild 4.3), aber sehr wohl einen Einfluss auf ihren Volumenanteil (Bild 4.7) sowie auf die Änderungen der mechanischen Eigenschaften (Bild 4.8). Die Untersuchungen zum Neutronenfluss haben dagegen ergeben, dass es einen Einfluss auf die mittlere Clustergröße gibt (Bilder 4.13 und 4.17), aber keinen signifikanten Einfluss auf den Volumenanteil der Cluster (Bild 4.15) sowie auf die Härtezunahme (Bild 4.18) und die Übergangstemperaturverschiebung (Bild 4.19). Hieraus ergibt sich zunächst die Frage, warum trotz unterschiedlicher Clustergrößen (als Funktion des Neutronenflusses) keine Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften erkennbar sind.

Andererseits kann der Beitrag des Clusterradius in den folgenden Betrachtungen zu Gefüge-Eigenschafts-Beziehungen im Vergleich zum Beitrag des Volumenanteils vernachlässigt werden. Außerdem wäre es redundant, die Anzahldichte  $N$  der Cluster einzubeziehen, da sich diese im Mittel als Kombination von Clusterradius  $R$  und Volumenanteil  $c$  gemäß  $N = c/(4\pi/3R^3)$  ergibt. Anstelle von Korrelationen der mechanischen Eigenschaftsänderungen mit  $c$  legen theoretische Betrachtungen über den mittleren Hindernisabstand für das Gleiten von Versetzungen eine Korrelation mit  $c^{1/2}$  nahe [Orowan 1948, Seeger 1958, Russell 1972, Bacon 1973, Schwarz 1978, Reppich 1993].

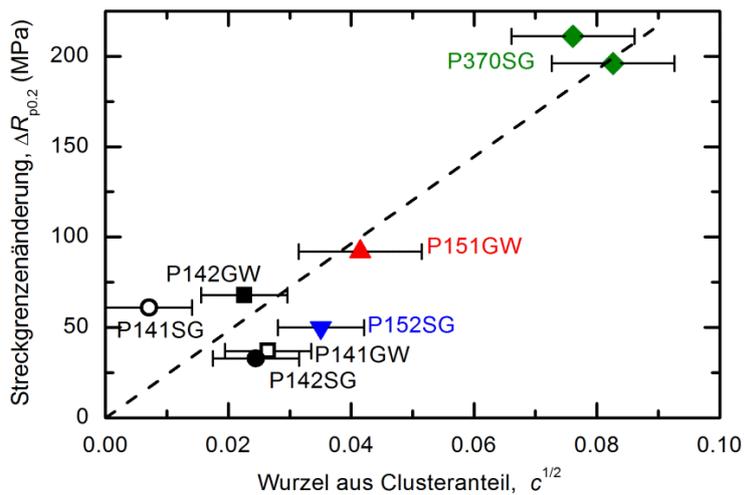
In Bildern 4.22 bis 4.24 sind die gemessenen Härteänderungen, Streckgrenzerhöhungen und Übergangstemperaturverschiebungen als Funktion der Wurzel aus den gemessenen Cluster-Volumenanteilen dargestellt.

Bei der Härteänderung ist darauf hinzuweisen, dass es sich um dieselben Proben handelt, an denen auch die SANS-Messungen durchgeführt worden waren. Für alle drei mechanischen Eigenschaften wurde eine Tendenz zur linearen Zunahme mit  $c^{1/2}$  beobachtet. Dieses Ergebnis impliziert, dass es sich bei den mittels SANS nachgewiesenen Fremdatomclustern tatsächlich um diejenigen Objekte handelt, die bestimmend auf die Eigenschaftsänderungen wirken. Kleinere Abweichungen vom mittleren Verhalten können auf einen Beitrag von bestrahlungsinduzierten Versetzungsringen zurückzuführen sein, welche mit den zugänglichen Messverfahren nicht beobachtbar sind.

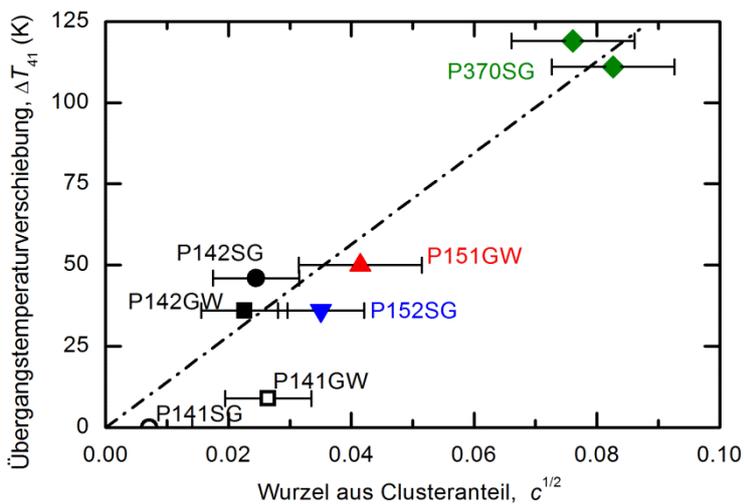


**Bild 4.22:**

Abhängigkeit der Härteänderung von der Wurzel aus dem Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Cluster (Linie: Regressionsgerade).

**Bild 4.23:**

Abhängigkeit der Streckgrenzenänderung von der Wurzel aus dem Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Cluster (Linie: Regressionsgerade).

**Bild 4.24:**

Abhängigkeit der Übergangstemperaturverschiebung von der Wurzel aus dem Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Cluster (Linie: Regressionsgerade).

Der Vollständigkeit halber ist festzuhalten, dass sich der im Einzelfall von RDB-Stahl P141/142 SG beobachtete Late-Blooming-Effekt für den Volumenanteil der Cluster auch in den mechanischen Eigenschaften niederschlägt (Bild 4.8), dass es sich also weder um ein Artefakt der SANS-Messung noch um Materialinhomogenitäten handelt.

### 4.3 Modellierung

Zur ratentheoretischen Bestimmung des Nickel- (und Mangan-) Anteils in kupferhaltigen Ausscheidungen ist es notwendig, die Energien zu kennen, mit der in der Eisenmatrix gelöste Nickelatome an solche Cluster binden. Zu diesem Zweck wurden zunächst umfangreiche molekulardynamische (MD) Simulationen zur Bildung von gemischten Kupfer-Leerstellen-Nickel-Clustern in bcc-Eisen durchgeführt [Al-Motasem 2011a, 2011b]. In diesen beiden umfangreichen MD-Studien wurden die energetisch günstigsten Strukturen von knapp 300 verschiedenen gemischten  $v_n\text{Cu}_m\text{Ni}_l$ -Clustern in bcc-Eisen bestimmt. Auf der Basis der in [Al-Motasem 2011b] zur Verfügung gestellten Energiedaten wurde ein analytischer Ausdruck für die Bildungsenergie  $E_f$  von  $V_n\text{Cu}_m\text{Ni}_l$ -Clustern angepasst, der den Erfordernissen einer ratentheoretischen Rechnung angemessen ist. Dieser ist in Gl. 4.1 bis 4.3 zusammengefasst. Er unterscheidet sich von dem in [Al-Motasem 2011b] vorgeschlagenen Ausdruck darin, dass er die thermodynamischen Randbedingungen der Bildungsenergien strikter erfüllt als der ursprüngliche Ansatz.

$$E_f(v_n\text{Cu}_m\text{Ni}_l) = E_f(v_n\text{Cu}_m) + \min(l, l_c \Theta_{\text{Cu}}) \cdot e_{\text{Ni}}(N) \quad (4.1)$$

$E_f(v_n\text{Cu}_m\text{Ni}_l)$  bezeichnet die Bildungsenergie von ternären Clustern in einer Fe-Matrix, die aus  $n$  Leerstellen,  $m$  Cu-Atomen und  $l$  Ni-Atomen bestehen. Entsprechend bezeichnet  $E_f(v_n\text{Cu}_m)$  die Bildungsenergie von binären Leerstellen-Cu-Clustern.  $\Theta_{\text{Cu}}$  bezeichnet den Bedeckungsgrad der binären Leerstellen-Cu-Cluster mit Cu-Atomen ( $\Theta_{\text{Cu}}=1$  für vollständige Bedeckung) und das in Gl. 4.1 auftretende Produkt  $l_c \cdot e_{\text{Ni}}(N)$  ist vermöge Gl. 4.2 als Funktion von  $N = n + m$  gegeben.

$$l_c(N) e_{\text{Ni}}(N) = \Delta E_{\text{Ni}}(N) := E_{\text{Ni coat}}(N) - E_{\text{Fe-Cu}}(N) = \Delta A_{\text{Ni}} N^{2/3} + \Delta B_{\text{Ni}} N^{1/3} + \Delta C_{\text{Ni}} \quad (4.2)$$

Die Koeffizienten in Gl. 4.2 beruhen letztendlich auf den erwähnten MD-Simulationen. Sie nehmen folgende Werte an:

$$\Delta A_{\text{Ni}} = -0.17305 \text{ eV} \quad , \quad \Delta B_{\text{Ni}} = 0.8963 \text{ eV} \quad \text{und} \quad \Delta C_{\text{Ni}} = -0.16959 \text{ eV} \quad (4.3)$$

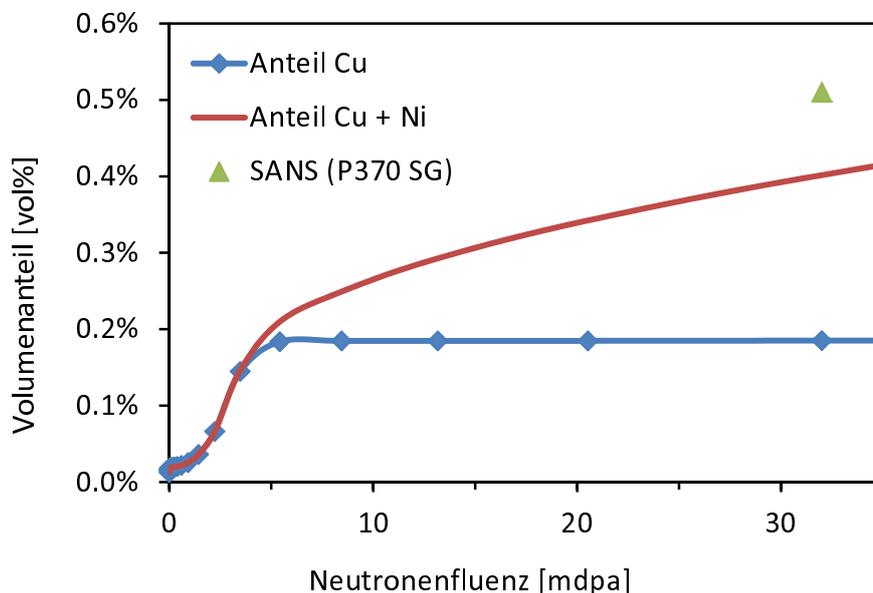
Der so erhaltene analytische Ausdruck für die Bindungsenergien  $E_f$  wurde speziell im Hinblick auf die Bindungsenergie von gelösten Nickelatomen an die Mischcluster analysiert. Entscheidend dabei ist nicht, ob Nickel überhaupt an die Cluster bindet, sondern, ob es stärker an die Mischcluster bindet als an reine Nickelausscheidung, denn Nickel ist in Eisen bei Konzentration bis zu etwa 3 at.-% löslich.

Das in einem vorherigen Forschungsvorhaben [RSF 2010] entwickelte ratentheoretische V3C-Modell wurde dahingehend erweitert, dass die individuellen Absorptions- und Emissionsraten von Nickelatomen an die Mischcluster eingeführt und daraus der Gesamtanteil an Ni in allen mehratomigen Clustern berechnet wurde. Der zuvor entwickelte analytische Ausdruck für die Bindungsenergie der Ni-Atome an diese Cluster ist dabei von zentraler Bedeutung.

Der so gewonnene Ausdruck erlaubt die analytische Berechnung der Bindungsenergie von in der Eisenmatrix gelösten Nickelatomen an die Mischcluster. Dabei wurde beobachtet, dass die Bindungsenergie pro Ni-Atom für kleine Mischcluster deutlich größer ist als die Bindungsenergie an Ni-Ausscheidungen, mit zunehmender Größe der Cluster aber immer kleiner wird und ab einer Größe von 124 den Wert für

Ni-Ausscheidungen unterschreitet. Erst bei Anwesenheit hinreichend großer kupferhaltiger Cluster kann Nickel also aus der Eisenmatrix auch bei Konzentrationen ausscheiden, die unterhalb der Löslichkeitsgrenze in reinem Eisen liegt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem „late blooming“-Verhalten nickelhaltiger Ausscheidung, die in kupferarmen Stählen erst bei sehr hohen Bestrahlungsdosen beobachtet werden. Unter Verwendung der Energiedaten aus den MD-Rechnungen [Al-Motasem 2011a, 2011b] findet man bei 285 °C eine Löslichkeitsgrenze von 2,84 at.-% für Ni in bcc-Eisen und einen asymptotischen Wert von 1,01 at.-% bei Anwesenheit von großen Mischclustern.

Das auf der Basis der Energetik der nickelhaltigen Kupfer-Leerstellen-Cluster entwickelte ratentheoretische Modell wurde auf das Schweißgut P370 SG angewandt. Unter der Annahme, dass sich Mangan ebenso wie Nickel an der Ausbildung von kupferhaltigen Ausscheidungen beteiligt, findet man für dieses 0,19 at.-% Cu enthaltende Material den in Bild 4.25 gezeigten Verlauf des Cu- und Ni(Mn)-Volumenanteils in den mehratomigen Ausscheidungsclustern. Während der Kupfergehalt bei 0,19 at.-% in die Sättigung geht, beginnt sich ab einer Fluenz von ca. 4 mdpa ein Nickelanteil auszubilden, der bis zur experimentell untersuchten Fluenz von 32 mdpa [RSF 2010] einen Wert von 0,22 at.-% erreicht und mit steigender Fluenz weiter zunimmt. Mit einem Gesamtvolumenanteil von 0,40 at.-% wird der mit SANS beobachtete Wert von 0,51 at.-% nahezu erreicht. Angesichts der Tatsache, dass keiner der ratentheoretischen Parameter dabei angepasst wurde, ist dies eine überraschend gute Übereinstimmung.



**Bild 4.25:** Ratentheoretisch bestimmter Volumenanteil von Cu und Ni in den kupferhaltigen Defektclustern in Fe-0.22%Cu-2.2%Ni im Vergleich zu dem mit SANS ermittelten Volumenanteil in Schweißgut P370 SG [RSF 2010].

In den Ausdrücken für die ratentheoretische Entwicklung des Clustervolumenanteils ist der Neutronenfluss explizit enthalten, und zwar in der Größe  $G_{\text{dpa}}$  (siehe Gl. 3.2 in [RSF 2010]). Das Schweißgut P370SG wurde mit zwei unterschiedlichen Neutronenflüssen bestrahlt. Rechnungen für diese beiden Bestrahlungsbedingungen ergaben keinen sichtbaren Unterschied für die in Bild 4.25 dargestellte Fluenzabhängigkeit des Volumenanteils der bestrahlungsinduzierten Cu- bzw. Cu-Ni-reichen Cluster, d.h., die entsprechenden Kurven verlaufen deckungsgleich. Dieses Resultat stimmt mit dem nicht vorhandenen Flusseffekt auf den gemessenen Clustervolumenanteil überein. Dagegen wurde, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, ein signifikanter Flusseffekt auf den mittleren Clusterradius beobachtet. Die ratentheoretischen Rechnungen bestätigen zwar die Richtung der Flussabhängigkeit des Radius, nicht aber die Größenordnung. Der berechnete ist viel kleiner als der gemessene Flusseffekt.

Die durchgeführte Statusanalyse zur Anwendung ratentheoretischer Modelle hat gezeigt, dass die Möglichkeiten der Ratentheorie hinsichtlich der realistischen Wiedergabe der Clusterzusammensetzung in neutronenbestrahlten RDB-Stählen unter den gegenwärtigen Gegebenheiten erschöpft sind. Insbesondere erfolgte auf der Grundlage der Atomsonden-Tomographie der Nachweis, dass Si und Mn nicht zu vernachlässigende Bestandteile der bestrahlungsinduzierten Cluster in niedrig-Cu-haltigen Druckbehälterstählen sind (siehe Abschnitt 4.1.3) und dass Mn in der Anfangsphase der Clusterbildung eine entscheidende Rolle spielt. Derzeit existieren nur interatomare Potentiale für das ternäre System Fe-Cu-Ni, jedoch nicht für die Systeme Fe-(Cu)-Ni-Mn und Fe-(Cu)-Ni-Si. Solche Potentiale bilden die Voraussetzung für die Bestimmung der ratentheoretischen Modellparameter. Für komplexere Systeme ist es deshalb erforderlich, zu (ratentheoretisch gestützten) empirischen Modellen überzugehen. Solche Modelle werden unter dem Begriff "Trendkurven" zusammengefasst, sie unterliegen derzeit auf internationaler Ebene einer rasanten Neubewertung und Weiterentwicklung. Im Ergebnis dieser Analyse wurde entschieden, Trendkurven-Modelle zu implementieren und auf die Ergebnisse des Vorhabens anzuwenden (siehe Abschnitt 4.1.1).

## 5 Schlussfolgerungen und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Das übergreifende Gesamtziel des Vorhabens besteht darin, durch dedizierte Mikrostrukturuntersuchungen einen Beitrag zur Aufklärung langzeitspezifischer Bestrahlungseffekte in RDB-Stählen deutscher Reaktoren und ihrer sicherheitstechnischen Auswirkungen zu leisten. Zwei Bestrahlungseffekte stehen im Fokus:

- (1) der Einfluss des Neutronenflusses auf die bestrahlungsinduzierten Änderungen der mechanischen Eigenschaften sowie auf Größe, Konzentration und Zusammensetzung der bestrahlungsinduzierten Defekt-Fremdatom-Cluster, kurz als Flusseffekt bezeichnet und
- (2) eine spezielle Form des Einflusses der Neutronenfluenz auf die bestrahlungsinduzierten Änderungen der mechanischen Eigenschaften sowie auf den Clustervolumenanteil, der gelegentlich für niedrig-Cu-haltige RDB-Stähle und unter bestimmten Bestrahlungsbedingungen beobachtet wird, und der sich in einer unerwarteten Beschleunigung der Versprödung nach überschreiten einer Schwellenfluenz äußert, kurz als Late-Blooming-Effekt bezeichnet.

Beide Effekte gelten als langzeitspezifisch, da sie wesentlich nach Akkumulation einer relativ hohen Neutronenfluenz und demzufolge nach Ablauf einer relativ langen Betriebsdauer des RDB zum Tragen kommen. Zur Untersuchung dieser Effekte wurde auf RDB-Stähle deutscher Reaktoren aus zwei bei der AREVA GmbH abgeschlossenen Vorhaben zurückgegriffen. Die Auswahl der Grundwerkstoffe und Schweißgüter erfolgte so, dass sich optimale Voraussetzungen für das Erreichen des Gesamtziels des Vorhabens ergeben. Die ausgewählten Untersuchungsmethoden umfassen mit der Neutronenkleinwinkelstreuung, der Atomsondentomographie und der Positronenannihilationsspektroskopie solche Techniken, die die nm-skalierten bestrahlungsinduzierten Defekt-Fremdatom-Cluster bestmöglich und in komplementärer Weise zu detektieren und zu charakterisieren gestatten. Die Einbeziehung der Transmissionselektronenmikroskopie zum Nachweis von Versetzungsringen hätte die Möglichkeiten des Vorhabens überschritten, sollte aber für weiterführende Vorhaben in Betracht gezogen werden.

Bei den RDB-Stählen der neuesten Generation handelt es sich um Cu-arme RDB-Schweißgüter bzw. Grundwerkstoffe. Einerseits haben die entsprechenden Druckbehälter inzwischen laufzeitbedingt relativ hohe Neutronenfluenzen akkumuliert. Andererseits ist über das Verhalten dieser Stähle im Vergleich zu Cu-reichen Stählen der ersten Generation noch vergleichsweise wenig bekannt.

- (3) Deshalb kommt auch der Spezifik niedrig-Cu-haltiger RDB-Stähle im Rahmen des Vorhabens besondere Bedeutung zu.

Hinsichtlich des Late-Blooming-Effektes wurden niedrig-Cu-haltige Stähle untersucht, die bei ähnlichen Neutronenflüssen auf mindestens zwei verschiedene Fluenzen bestrahlt worden waren. Aus den Untersuchungsergebnissen lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

- Der RDB-Grundwerkstoff P141/P142 GW (0,06 Masse-% Cu) weist im erfassten Fluenzbereich keinen Late-Blooming-Effekt auf, sondern zeigt in allen untersuchten Größen einen normalen, kontinuierlichen Verlauf der Fluenzabhängigkeit.
- Für das RDB-Schweißgut P141/P142 SG (0,06 Masse-% Cu) wurde ein Late-Blooming-Effekt beobachtet. Dieser äußert sich in einer vernachlässigbaren Übergangstemperaturverschiebung und ausbleibender Bildung bestrahlungsinduzierter Cluster bis zu einer Fluenz von etwa  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ), gefolgt von einer rasanten Zunahme beider Größen zwischen  $2$  und  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ .
- Die Signifikanz des Effektes wird durch die Parallelität der Verläufe der Übergangstemperaturverschiebung und des Volumenanteils bestrahlungsinduzierter Cluster deutlich verstärkt. Außerhalb des Vorhabens wurde der Effekt auch anhand von Atomsondenmessungen bestätigt.
- Die Ursachen der unterschiedlichen Beobachtungen für Grundwerkstoff und Schweißgut konnten noch nicht aufgeklärt werden, zumal beide Werkstoffe ähnliche Zusammensetzungen aufweisen und ähnlich bestrahlt worden sind. Die Ursachen sind also am ehesten in Gefügedetails zu suchen.
- Die Beobachtung eines Late-Blooming-Effektes für das Schweißgut P141/P142 SG hat in Verbindung mit Literaturstudien den Blick hinsichtlich des Auftretens anormaler Fluenzabhängigkeiten im Versprödungsverhalten von RDB-Stählen anderer Herkunft (im internationalen Rahmen) geschärft. Insgesamt ist festzustellen, dass dieser Effekt in der Minderheit der Fälle auftritt, aber gerade wegen der ungeklärten Ursachen weiterhin erhöhter Aufmerksamkeit bedarf.
- Hinsichtlich der Mechanismen, die zu einer späten Beschleunigung der Übergangstemperaturverschiebung als Funktion der Fluenz führen, besteht kein Konsens. Insbesondere wird die Bildung sogenannter Late-Blooming-Phasen kontrovers diskutiert. Die im Rahmen des Vorhabens durchgeführten ratentheoretischen Untersuchungen liefern Hinweise auf einen neuartigen Mechanismus. Diesem zufolge ist die Anreicherung bestehender Cu-reicher Keime mit Ni-Atomen erst nach Überschreiten einer Mindestgröße der Keime möglich (d.h. energetisch vorteilhaft).

Die Betrachtung des Flusseffektes beruhte auf der Untersuchung von Probenpärchen des gleichen Werkstoffs, die bei unterschiedlichen Neutronenflüssen auf etwa gleiche Fluenzen bestrahlt worden waren. Diese Herangehensweise gestattet es, bei vertretbarem Aufwand den sekundären Einflussfaktor Neutronenfluss vom primären Einflussfaktor Fluenz zu separieren. Hinsichtlich des Flusseffektes wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Der mittlere Radius der bestrahlungsinduzierten Defekt-Fremdatom-Cluster weist eine signifikante Abhängigkeit vom Neutronenfluss auf. Eine Erhöhung des Flusses um den Faktor 10 (bei gleichen Neutronenfluenzen) entspricht einer Abnahme des mittleren Clusterradius um etwa 0,2 nm.
- Ein entsprechender Flusseffekt auf den Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Cluster lässt sich trotz hoher Empfindlichkeit der SANS-Experimente nicht nachweisen. Das gleiche gilt für die Clusterzusammensetzung, ausgedrückt durch das Verhältnis von magnetischer und nuklearer SANS-Intensität.
- Die beobachtete Abnahme des Clusterradius bei gleichzeitiger Konstanz des Volumenanteils entspricht einer Zunahme der Anzahl-dichte der Cluster mit steigendem Neutronenfluss. Diese Zunahme wird für hoch-Cu-haltige RDB-Stähle tatsächlich beobachtet. Bei niedrig-Cu-haltigen Stählen ist der Effekt gering oder nicht vorhanden.
- Die schwache oder nicht vorhandene Flussabhängigkeit des Cluster-volumenanteils steht in Übereinstimmung mit der beobachteten schwachen oder nicht vorhandenen Flussabhängigkeit der bestrahlungsinduzierten Änderungen der mechanischen Eigenschaften, wenn man die Korrelation zwischen mechanischer Eigenschaftsänderung mit der Wurzel aus dem Volumenanteil zu Grunde legt.
- Andererseits gibt es Härtungsmodelle (Orowan-Modell [Orowan 1948], Dispersed-Barrier-Modell [Seeger 1958, Bacon 1973], Russell-Brown-Modell [Russell 1972]), die neben dem Zusammenhang mit dem Volumenanteil auch einen solchen mit der Clustergröße herstellen. Warum aus der beobachteten Flussabhängigkeit des mittleren Clusterradius keine Unterschiede in den mechanischen Eigenschaftsänderungen resultieren, ist noch nicht restlos geklärt.
- Das angewendete ratentheoretische Modell stimmt hinsichtlich der Richtung, aber nicht hinsichtlich des absoluten Betrags mit dem Flusseffekt auf die Clustergröße überein.

Über die beiden zentralen Aspekte des Vorhabens (d. h. Late-Blooming-Effekt und Flusseffekt) hinaus wurden eine Reihe weiterer neuer Erkenntnisse gewonnen, die die Spezifik niedrig-Cu-haltiger RDB-Stähle der neuesten Generation betreffen.

- Die mittels APT bestimmte mittlere Zusammensetzung der Cluster in Cu-armen RDB-Stählen entspricht übereinstimmend für Grundwerkstoff und Schweißgut ungefähr der Formel  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{25}\text{Si}_{25}\text{Cu}_5$ . Laut APT-Befund enthalten die Cluster einen Fe-Anteil, der aber aufgrund verfahrensspezifischer Artefakte als fehlerbehaftet aufzufassen ist. Übereinstimmung mit den SANS-Befunden ergibt sich, wenn man für die Cluster einen Leerstellenanteil von etwa 5 % ansetzt, der sich nicht mittels APT nachweisen lässt. Ein solcher Leerstellenanteil wird aber durch die PAS-Ergebnisse bestätigt.
- Die hier zusammengefassten Ergebnisse hinsichtlich der Clusterzusammensetzung bestätigen nachträglich die der Vorhabensidee zu Grunde liegende Komplementarität von SANS, APT und PAS.
- Die aus der Literatur und eigenen Voruntersuchungen bekannte Korrelation zwischen Übergangstemperaturverschiebung, Streckgrenzenerhöhung und Härtezunahme auf der einen Seite und Wurzel aus dem Volumenanteil der bestrahlungsinduzierten Defekt-Fremdatom-Cluster auf der anderen Seite wurde weitgehend bestätigt. Da Cu-haltige und Cu-arme RDB-Stähle dem gleichen Trend genügen, kann gefolgert werden, dass die Hindernisstärken Cu-reicher Ausscheidungen und Mn-Ni-reicher Ausscheidungen näherungsweise übereinstimmen.
- Die für zwei unter vergleichbaren Bedingungen bestrahlte niedrig-Cu-haltige Schweißgüter (P142 SG und P152 SG) beobachteten Unterschiede im Clustervolumenanteil können nur durch Gefügeunterschiede erklärt werden. In der Tat haben eigene Gefügeuntersuchungen deutliche Unterschiede in der Korngröße ergeben. Der Einfluss der Korngröße beruht auf deren Wirkung als Senken für bestrahlungsinduzierten Punktdefekte und stehen mit dem verwendeten ratentheoretischen Modell in Übereinstimmung.

Abschließend sollen eine Reihe weiterer Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen des Vorhabens gezogen werden, bevor ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten gegeben werden kann:

- Ein neues Verfahren der Analyse der SANS-Daten wurde im Rahmen des Vorhabens entwickelt und erprobt. Dies machte sich erforderlich, da insbesondere für niedrig-Cu-haltige RDB-Stähle, die bei hohen Neutronenflüssen bestrahlt worden sind, die Clustergröße nahe an die untere Auflösungsgrenze für SANS heranrückt, was mit dem ursprünglichen Verfahren nicht mehr adäquat aufgelöst werden konnte. Das neue Monte-Carlo-Verfahren gestattet es, Messfehler zu bestimmen. Wo sowohl das alte als auch das neue Verfahren anwendbar sind, besteht Übereinstimmung.

- Für das Cu-haltige RDB-Schweißgut P370 SG, für das in einem vorangegangenen Vorhaben ein zu dieser Zeit unerwartet starker Flusseffekt beobachtet worden war, wurde das SANS-Experiment an anderen Proben desselben Materials wiederholt. Die neuen Messungen bestätigen die zuvor erhaltenen Ergebnisse. Dies bestätigt das Auftreten des Flusseffektes, schließt einen Einfluss des Probenentnahmeortes in Verbindung mit einer Materialinhomogenität aus und erhöht die Konfidenz in die Fehlerfreiheit der SANS-Experimente und Datenanalyse.
- Um den Einfluss möglicher Materialinhomogenitäten weiter auszuschließen, wurden zusätzlich zu der durch die AREVA GmbH gelieferten Material- und Probendokumentation chemische Analysen und Vickershärtemessungen direkt an den SANS-Proben durchgeführt. Die Materialzusammensetzungen gemäß Dokumentation und die neuen Analyseergebnisse stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein, was einer ausgeprägten Materialinhomogenität entgegensteht. Dennoch zeigten die Vickershärtemessungen deutliche Schwankungen innerhalb ein und derselben Probe.
- Die angewendeten Trendkurvenmodelle überschätzen die Übergangstemperaturverschiebungen für Cu-reiche RDB-Stähle in konservativer Weise. Für die niedrig-Cu-haltigen RDB-Stähle ist die Voraussage weniger konservativ (Regulatory Guide 1.99 Revision 2) oder sogar nicht-konservativ (EONY-Modell). Wegen der Korrelation der Übergangstemperaturverschiebung mit der Wurzel aus dem Cluster-volumenanteil überträgt sich diese Aussage auch auf letztere Größe.
- Alle untersuchten RDB-Stähle, deren Zusammensetzung im Belegungsbereich der Grenzkurve gemäß KTA-Regel 3203 liegt, weisen eine Referenztemperatur unterhalb der Grenzkurve auf. Der Wert für das Schweißgut P370 SG liegt über der Grenzkurve, der Cu-Gehalt ist jedoch mit 0,22% außerhalb des Belegungsbereichs (0,03 % - 0,15 %) der KTA-Grenzkurve.
- Wie bereits mehrfach erwähnt, haben die rathentheoretische Simulationen der Entwicklung der bestrahlungsinduzierten Cu- und Ni-haltigen Cluster wesentlich zum Verständnis der Vorhabensergebnisse beigetragen. Dies betrifft insbesondere den Einbau von Ni-Atomen in Cu-reiche Cluster sowie die Rolle der Punktdefektsenken.
- Grenzen der Ratentheorie ergeben sich aus der derzeitigen Unmöglichkeit, die Elemente Mn und Si, die durch APT-Untersuchungen als wesentliche Clusterbestandteile nachgewiesen worden sind, in adäquater Weise zu berücksichtigen. Dies liegt neben konzeptionellen Problemen bei der Anwendung der Ratentheorie auf ternäre und quarternäre Systeme auch am Fehlen der entsprechenden interatomaren Potentiale, die für die Bestimmung der erforderlichen Bildungs- und Bindungsenergien gebraucht werden.

## 5.2 Internationaler Fortschritt und Ausblick

Auf dem vorhabensrelevanten Gebiet wurden während der Projektlaufzeit wesentliche wissenschaftlich-technische Fortschritte auf internationaler Ebene erzielt. Diese Entwicklungen wurden intensiv verfolgt und, wenn möglich, in die Diskussion der Projektergebnisse einbezogen. Die wichtigsten über den Stand der Wissenschaft und Technik zu Vorhabensbeginn (siehe Abschnitt 1.3) hinausgehenden neuen Erkenntnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die wahrscheinlich größten Fortschritte wurden auf dem Gebiet der Modellierung und Simulation der bestrahlungsinduzierten Schädigungsprozesse erreicht. Hierzu zählt insbesondere die Entwicklung eines interatomaren Potentials für das quarternäre System Fe-Mn-Ni-Cu [Bonny 2013]. Mit Hilfe dieses Potentials lassen sich erstmalig molekulardynamische und Monte-Carlo-Simulationen der zeitlichen Entwicklung der bestrahlungsinduzierten Fremdatomcluster in komplexeren Materialien durchführen [Bonny 2014]. Solche Rechnungen können neben den direkten Aufschlüssen über die Rolle der Elemente Cu, Ni und Mn hinausgehend auch angewendet werden, um Eingabeparameter für zukünftige ratentheoretische Simulationen abzuleiten. Damit würde es möglich, die Einschränkung der oben genannten Methoden hinsichtlich der simulierten Zeitintervalle und Werkstoffvolumina zu überwinden.
- Kontinuierliche methodische Weiterentwicklungen sind auf den Gebieten der Atomsondentomographie und der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie zu verzeichnen. Diese Entwicklungen gestatten es in zunehmendem Maße, die chemische Zusammensetzung der bestrahlungsinduzierten Fremdatomcluster detailliert aufzuklären. An der Universität Rouen befindet sich ein Forschungszentrum im Aufbau, das diese Methoden und die dazugehörigen Präparationsmethoden für bestrahlte Werkstoffe unter einem Dach vereint. Es gilt nunmehr als gesichert, dass sich Mn-Ni-reiche Ausscheidungen über heterogene Keimbildung an bestrahlungsinduzierten Versetzungsringen bilden können [Meslin 2013]. Die direkte bestrahlungsbeschleunigte Bildung thermodynamisch stabiler Mn-Ni-haltiger Phasen wird dagegen noch kontrovers diskutiert [Wells 2014].

Als Ausblick kann zunächst festgestellt werden, dass das Vorhaben einen signifikanten Beitrag zur Wissensbasis und zum Verständnis des langzeitspezifischen Bestrahlungsverhaltens von RDB-Stählen geleistet hat. Nichtsdestoweniger kann der Problemkreis der versprödungsbestimmenden nm-skalierten bestrahlungsinduzierten Veränderungen nicht als erschöpfend beantwortet betrachtet werden. Zukünftige Arbeiten sollten sowohl innovative neue Lösungsansätze als auch die inkrementelle Weiterführung bestehender erfolgversprechender Konzepte umfassen.

Zu den innovativen Lösungsansätzen (aus Sicht des Vorhabens) zählen:

- die Einbeziehung der auf die Versetzungsringe in RDB-Stählen gerichteten Transmissionselektronenmikroskopie,
- der Einsatz neuer Möglichkeiten der hochauflösenden analytischen Transmissionselektronenmikroskopie,

- die systematische Anwendung der gamma-induzierten Positronen-annihilationsspektroskopie (wie im Vorhaben demonstriert),
- die gezielte Behandlung inhomogener räumlicher Verteilungen von Versetzungsringen und Defekt-Fremdatom-Clustern und entsprechender Härtungsmodelle.

Zur inkrementellen Weiterführung bestehender erfolgversprechender Konzepte gehören:

- die Vervollständigung der aus SANS- und APT-Experimenten beruhenden Datenbasis unter Einbeziehung einsetztypischer RDB-Stähle einerseits und Materialpaare bzw. -gruppen, die auf einen Erkenntnisgewinn hin ausgewählt werden, andererseits,
- die Bereitstellung einer APT-Anlage und entsprechender Präparationstechnik (FIB) für bestrahltes Material in Deutschland,
- Die Verknüpfung ratentheoretischer Modellierungsansätze mit vereinfachten, die Befunde auf der nm-Skala berücksichtigenden Trendkurvenmodellen.

**Dank:**

Die Autoren bedanken sich beim BMWi für die Förderung des Forschungsvorhabens. Unser Dank gilt den technischen Mitarbeitern der Abteilung Strukturmaterialien des HZDR, insbesondere bei Michaela Roßner und Dr. Gudrun Müller für die Metallografie und Rasterelektronenmikroskopie, Henry Richter und Jens Pietzsch für die Unterstützung bei der Probenpräparation. Weiterhin gilt unser Dank den wissenschaftlichen Mitarbeitern Dr. Uwe Birkenheuer und Prof. Alexander Gokhman für ihre Beiträge zur Raten­theorie. Die Autoren bedanken sich bei Frau Elvira Oñorbe Esparraguera vom Forschungszentrum CIEMAT Madrid für ihre Unterstützung bei der Trendkurvenanalyse anlässlich eines Arbeitsaufenthaltes am HZDR. Die Autoren danken der AREVA NP GmbH für die Bereitstellung der Werkstoffe und Prüfdaten sowie für aufschlussreiche Diskussionen, insbesondere bei Dr. Hieronymus Hein und Stefan Heußner. Für die Unterstützung bei der Durchführung der SANS Experimente danken wir Dr. Peter Lindner vom ILL Grenoble, für die Unterstützung bei den APT-Experimenten Prof. Bertrand Radiguet von der Universität Rouen und für die Unterstützung bei den PAS-Experimenten Dr. Maik Butterling. Schlussendlich gilt unser Dank Stefan Mohr von der GRS für das Interesse und die Begleitung des Vorhabens.

## 6 Literatur

[Al-Motasem 2011a]

A.T. Al-Motasem, M. Posselt, F. Bergner, U. Birkenheuer; Structure, energetics and thermodynamics of copper-vacancy clusters in bcc-Fe: An atomistic study; *Journal of Nuclear Materials* 414 (2011) 161-168.

[Al-Motasem 2011b]

A.T. Al-Motasem, M. Posselt, F. Bergner; Nanoclusters in bcc-Fe containing vacancies, copper and nickel: Structure and energies; *Journal of Nuclear Materials* 418 (2011) 215-222.

[Bacon 1973]

D.J. Bacon, U.F. Kocks, R.O. Scattergood, The effect of dislocation self-interaction on the orowan stress, *Philos. Mag.* 28 (1973) 1241–1263.

[Beaven 1986]

P. A. Beaven, F. Frisius, R. Kampmann, R. Wagner, Analysis of defect microstructures in irradiated ferritic alloys, in *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering*, C. Janot, W. Petry, D. Richter, T. Springer, eds., Springer Proceedings in Physics, Vol. 10, Springer Verlag, Berlin, 1986, S228.

[Bergner 2008a]

F. Bergner, A. Ulbricht, H. Hein, M. Kammel, Flux dependence of cluster formation in neutron-irradiated weld material, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 104262 (6pp).

[Bergner 2008b]

F. Bergner, A. Ulbricht, A. Gokhman, D. Erak, Nature of defect clusters in neutron-irradiated iron-based alloys deduced from small-angle neutron scattering, *J. Nucl. Mater.* 373 (2008) 199-205.

[Bergner 2009]

F. Bergner, A. Ulbricht, H.-W. Viehrig, Acceleration of irradiation hardening of low-copper reactor pressure vessel steel observed by means of SANS and tensile testing, *Phil. Mag. Lett.* 89 (2009) 795–805.

[Bonny 2013]

G. Bonny, D. Terentyev, A. Bakaev, E.E. Zhurkin, M. Hou, D. Van Neck, L. Malerba, On the thermal stability of late blooming phases in reactor pressure vessel steels: An atomistic study, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 282–291.

[Bonny 2014]

G. Bonny, D. Terentyev, E.E. Zhurkin, L. Malerba, Monte Carlo study of decorated dislocation loops in FeNiMnCu model alloys, *J. Nucl. Mater.* 452 (2014) 486–492.

[Brumovsky 2014]

M. Brumovsky, R. Kopriva, Test results within LONGLIFE, LONGLIFE Final International Workshop, Dresden, 15.-16. Januar 2014, Workshop Proceedings (auf CD).

## [Butterling 2010]

M. Butterling, W. Anwand, G. Brauer, T.E. Cowan, A. Hartmann, M. Jungmann, K. Kosev, R. Krause-Rehberg, A. Krille, R. Schwengner, A. Wagner, Positron annihilation spectroscopy using high-energy photons, *Phys. Status Solidi A* 207, (2010) 334–337.

## [Butterling 2011]

M. Butterling, W. Anwand, T.E. Cowan, A. Hartmann, M. Jungmann, R. Krause-Rehberg, A. Krille, A. Wagner, Gamma-induced Positron Spectroscopy (GiPS) at a superconducting electron linear accelerator, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011) 2623–2629.

## [Cameca 2008]

Cameca Inc, LA-WATAP product information sheet (2008), Gennevilliers Cedex, France (6pp), <http://gpm.labos.univ-rouen.fr/spip.php?article84>

## [Dewhurst 2003]

C. D. Dewhurst, GRASP: Graphical Reduction and Analysis SANS Program, Report ILL03DE01T, 2003, ILL Grenoble, France.

## [Eason 2006]

E. D. Eason, G. R. Odette, R. K. Nanstad, T. Yamamoto, A Physically Based Correlation of Irradiation-Induced Transition Temperature Shifts for RPV Steels, NUREG/CR-XXXX, Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-2006/530, 2006.

## [Gault 2012]

B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, *Atom Probe Microscopy: Atomic Resolution Microscopy and Microanalysis in Three Dimensions*, 2012th ed., Springer, 2012.

## [Hein 2013]

H. Hein, E. Keim, H. Schnabel, J. Barthelmes, Ch. Eiselt, F. Obermeier, J. Ganswind, M. Widera, Final Results from the CARINA Project on Crack Initiation and Arrest of Irradiated German RPV Steels for Neutron Fluences in the Upper Bound, 26th Symposium on Effects of Radiation on Nuclear Materials, 12-13 June 2013, JW Marriott Indianapolis, IN (USA).

## [Hein 2014]

H. Hein, Practical issues of RPV irradiation surveillance for LTO, LONGLIFE Final International Workshop, Dresden, 15.-16. Januar 2014, Workshop Proceedings (auf CD).

## [Heußner 2011]

S. Heußner, H. Schnabel, Arbeitsbericht PTCM-G/2011/de/0043, AREVA NP GmbH, Erlangen, 2011.

## [Lieutenant 2007]

K. Lieutenant, P. Lindner, R. Gahler, A new design for the standard pinhole small-angle neutron scattering instrument D11, *J. Appl. Cryst.* 40 (2007) 1056-1063.

[Lindner 2002]

P. Lindner, 'Scattering experiments: experimental aspects, initial data reduction and absolute calibration' in "Neutron, X-ray and light scattering methods applied to soft condensed matter, eds. P. Lindner, Th. Zemb, Elsevier - North Holland Delta Series, Amsterdam (2002).

[Lindner 2008]

P. Lindner, A. Perillo-Marcone, R. Schweins, D. Bowyer, D11 reborn - a new benchmark for SANS, ILL Annual Report 2008, pp.79-79, Grenoble.

[Martelli 2002]

S. Martelli, P. E. Di Nunzio, Particle size distribution of nanospheres by Monte Carlo fitting of small angle X-ray scattering curves, Part. Part. Syst. Charact. 19 (2002) 247-255.

[Meslin 2013]

E. Meslin, B. Radiguet, M. Loyer-Prost, Radiation-induced precipitation in a ferritic model alloy: An experimental and theoretical study, Acta Materialia. 61 (2013) 6246–6254

[Miller 2000]

M.K. Miller, Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level, 1st ed., Springer US, 2000.

[Miller 2007]

M.K. Miller, K.F. Russell, Embrittlement of RPV steels: An atom probe tomography perspective, Journal of Nuclear Materials 371 (2007) 145–160.

[Ngayam-Happy 2012]

R. Ngayam-Happy, C.S. Becquart, C. Domain, L. Malerba, Formation and evolution of MnNi clusters in neutron irradiated dilute Fe alloys modelled by a first principle-based AKMC method, J. Nucl. Mater. 426 (2012) 198–207.

[NN 1988]

U.S. Nuclear Regulatory Commission, Regulatory Guide 1.99, Radiation Embrittlement of Reactor Vessel Materials, Revision 2, 1988.

[NN 2001]

Sicherheitstechnische Regel des KTA, KTA 3203, Überwachung des Bestrahlungsverhaltens von Werkstoffen der Reaktordruckbehälter von Leichtwasserreaktoren, KTA, 2001.

[NN 2002]

Standard ASTM E900-02, "Standard Guide of Predicting Neutron Radiation Damage to Reactor Vessel Materials," E706 (IIF), E900-02, Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, 2002.

[NN 2006]

Vorträge des 13. Workshops der International Group on Radiation Damage Mechanisms in Pressure Vessel Steels (IGRDM-13), 2006, Tsukuba (Japan)

[NN 2008]

Vorträge des 13. Workshops der International Group on Radiation Damage Mechanisms in Pressure Vessel Steels (IGRDM-13), 2008, Pittsburgh (USA)

[Odette 1995]

G. R. Odette, Radiation induced microstructural evolution in Reactor Pressure Vessel steels, Materials Research Society Symposium Proceedings 373 (1995) 137-148.

[Odette 2004]

G.R. Odette, T. Yamamoto, B.D. Wirth, in: N.M. Ghoniem (Ed.), Proceedings of the Second International Conference on Multiscale Materials Modeling, University of California, 2004, p. 355.

[Odette 2005]

G.R. Odette, T. Yamamoto, D. Klingensmith, On the effect of dose rate on irradiation hardening of RPV steels, Phil. Mag. 85 (2005) 779–797.

[Orowan 1948]

E. Orowan, Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, The Institute of Metals, London, 1948.

[Pachur 1982]

D. Pachur, Radiation annealing mechanisms of low-alloy reactor pressure vessel steels dependent on irradiation temperature and neutron fluence, Nucl. Technol. 59 (1982) 463-475.

[Porod 1951]

G. Porod, Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen I. Teil, Kolloidzeitschrift und Zeitschrift für Polymere 124 (1951) 83-114.

[Porod 1952]

G. Porod, Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen II. Teil, Kolloidzeitschrift und Zeitschrift für Polymere 125 (1952) 108-122.

[Reppich 1993]

B. Reppich, 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, 1993.

[RSF 2008]

Reaktorsicherheitsforschung - Vorhaben-Nr.: 1501284 (CARISMA), Abschlussbericht, 2008.

[RSF 2010]

Reaktorsicherheitsforschung - Vorhaben-Nr.: 1501315 (Schädigung von RDB-Stahl), Abschlussbericht, 2010.

[RSF 2012]

Reaktorsicherheitsforschung - Vorhaben-Nr.: 1501357 (CARINA),  
Abschlussbericht, 2012.

[Russell 1972]

K. C. Russell, L. M. Brown, A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system, *Acta Met.* 20 (1972) 969-974.

[Schwarz 1978]

R. B. Schwarz, R. Labusch, Dynamic simulation of solution hardening, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5174-5187.

[Seeger 1958]

A.K. Seeger, On the theory of radiation damage and radiation hardening, in: *Proceedings of the Second United Nations International Conference on The Peaceful Uses of Atomic Energy*, vol. 6, pp. 250–273, Geneva, September 1958, United Nations, New York.

[Selim 2002]

F.A. Selim, D.P. Wells, J.F. Harmon, J. Kwofie, R. Spaulding, G. Erickson, T. Roney, Bremsstrahlung-induced highly penetrating probes for nondestructive assay and defect analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 495 (2002) 154–160.

[Soneda 2003]

N. Soneda, S. Ishino, A. Takahashi, K. Dohi, Modeling the microstructural evolution in bcc-Fe during irradiation using kinetic Monte Carlo computer simulation *J. Nucl. Mater.* 323 (2003) 169–180.

[Stoller 2003]

R.E. Stoller, The effect of neutron flux on radiation-induced embrittlement in reactor pressure vessel steels, in: *Effects of Radiation on Materials: 21st Int. Symp.*, ed. M.L. Grossbeck, T.R. Allen, R.G. Lott and A.S. Kumar, ASTM STP 1447, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003, pp 326–338.

[Strunz 2000]

P. Strunz, J. Saroun, U. Keiderling, A. Wiedenmann, R. Przenioslo, General formula for determination of cross-section from measured SANS intensities, *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 829-833.

[Tsong 2005]

T.T. Tsong, *Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Ion Emission, and Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution*, Cambridge University Press, 2005.

[Wagner 2011]

A. Wagner, A. Ulbricht, F. Bergner, E. Altstadt, Influence of the copper impurity level on the irradiation response of reactor pressure vessel steels investigated by SANS, 5th European Conference on Neutron Scattering, Prag, Tschechien, 17.-22. Juli 2011.

[Wagner 2012]

A. Wagner, A. Ulbricht, F. Bergner, Robust Monte-Carlo fitting of small-angle neutron scattering curves for determining cluster-size distributions, Proceedings of the German Neutron Scattering Conference 24.-26.09.2012, Bonn, Schriften des Forschungszentrums Jülich 2012, Reihe Schlüsseltechnologien, Band 46, S.146

[Wagner 2013]

A. Wagner, R. Chaouadi, F. Bergner, H.-W. Viehrig, On the acceleration of the microstructure evolution detected by SANS in low-Cu RPV steels, 17th Meeting of the IGRDM, Les Embiez, Frankreich, 19.-24. Mai 2013.

[Wagner 2014]

A. Wagner, F. Bergner, A. Ulbricht, C. D. Dewhurst, Long-Term Irradiation Effects on Reactor Pressure Vessel Steels, 45. Jahrestagung Kerntechnik / 45th Annual Meeting on Nuclear Technology, Frankfurt am Main, 6. - 8. Mai 2014.

[Wells 2014]

P.B. Wells, T. Yamamoto, B. Miller, T. Milot, J. Cole, Y. Wua, G.R. Odette, Evolution of manganese–nickel–silicon-dominated phases in highly irradiated reactor pressure vessel steels, *Acta Materialia* 80 (2014) 205–219.

**Liste der vorhabensrelevanten Berichte**

- Bericht 1 M. Roßner, A. Wagner, Gefügeuntersuchung an RDB-Stählen des Vorhabens 1501393, Report FWIK-C-1/2011, HZDR, 2011.
- Bericht 2 A. Ulbricht, A. Wagner, Analysis of small-angle neutron scattering experiments on neutron irradiated, low copper reactor pressure vessel steels, Abteilungsseminar FWIK, 29.02.2012, HZDR, 2012
- Bericht 3 U. Birkenheuer, F. Bergner, A. Gokhman, M. Posselt, Rate theoretical simulation of the nickel content in irradiation-induced copper-containing precipitates in iron, Report FWIK-C-3/2012, HZDR, 2012.
- Bericht 4 A. Wagner, APT vs. SANS: Overview of Data Analyses, Report FWIK-C-7/2012, HZDR, 2012.
- Bericht 5 A. Wagner, Internationale Tagung NuMat 2012: The Nuclear Materials Conference, Osaka, Japan, 22. - 25. Oktober 2012 und Arbeitsaufenthalt Central Research Institute for Electrical Power Industry, Tokio, Japan, 15. – 19. Oktober 2012, Reisebericht, HZDR, 2012.
- Bericht 6 A. Ulbricht, A. Wagner, F. Bergner, Langzeitspezifische Alterungseffekte in RDB-Stahl, Status-Bericht, Arbeitsgruppenseminar, 08.01.2013, HZDR, 2013.
- Bericht 7 B. Gleisberg, A. Ulbricht, Elementanalytik von aktiven Metallproben, Prüfbericht 2521.1\_2, VKTA Dresden, Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik, 2013.
- Bericht 8 M. Butterling, A. Wagner, Long-term ageing effects in reactor pressure vessel steels investigated by complementary microstructural methods - Positron Annihilation Spectroscopy Results, Report FWIK-C-6/2013, HZDR, 2013.

## **Anlage Metallographie**

Gefügeuntersuchung an RDB-Stählen des Vorhabens 1501393

Arbeitsgruppenbericht FWIK-C-01-2011

A. Wagner, M. Rossner, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, FWIK-C

31. Januar 2011

## Materialien

Kennzeichnung	Material	Cu [%]	P [%]	Ni [%]
P142 GW, ADG8	20MnMoNi5-5	0.06	0.009	0.8
P142 SG, ADS8	S3NiMo1/OP41TT	0.06	0.012	0.9
P151 GW, 12B	22NiMoCr3-7	0.09	0.007	0.97
P152 SW, 42C	Molytherme Electrode	0.03	0.015	0.08

Dateien unter <T:\fws\FWSM\Wagner\AREVA>

## Wärmebehandlung

Temperaturregime wird mit bestrahlten Proben geliefert.

Ähnliche (?) Temperaturbehandlung bei P141 SW:

- RT bis 250 °C mit 10 K/h, 6 h halten
- 250 bis 400 °C mit 20 K/h, 4 h halten
- 400 bis 600 °C mit 10 K/h, 8 h halten
- 600 °C bis RT mit 20 K/h

## Probenpräparation

Trennung der Proben mit Drahterosion

Ausrichtung dokumentiert

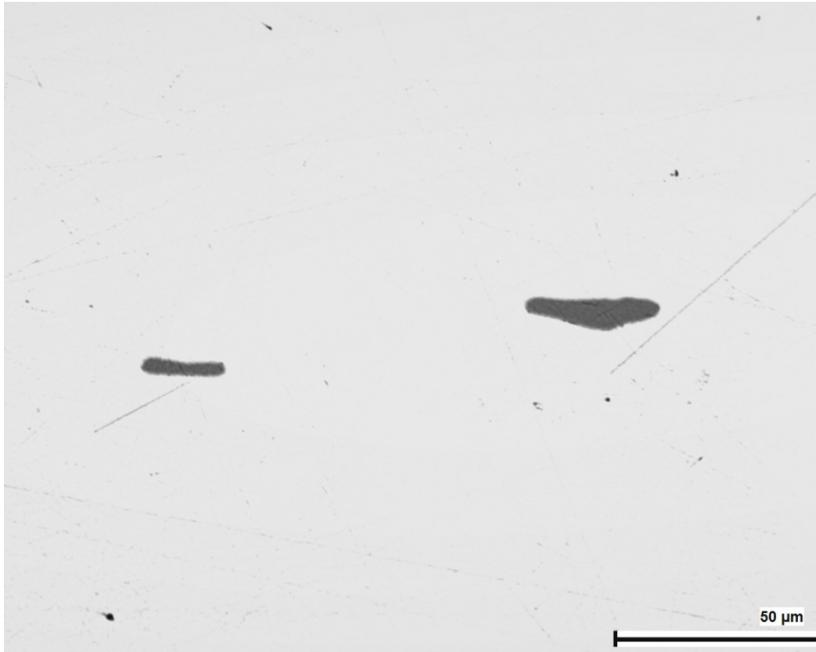
Kalteinbettung mit Epoxidharz

Nassschliff mit 80er...1000er Körnung für 2 min bei  $F = 20 \text{ N}$

Korngrenzenätzung mit 3 %iger  $\text{HNO}_3$

## Metallographie

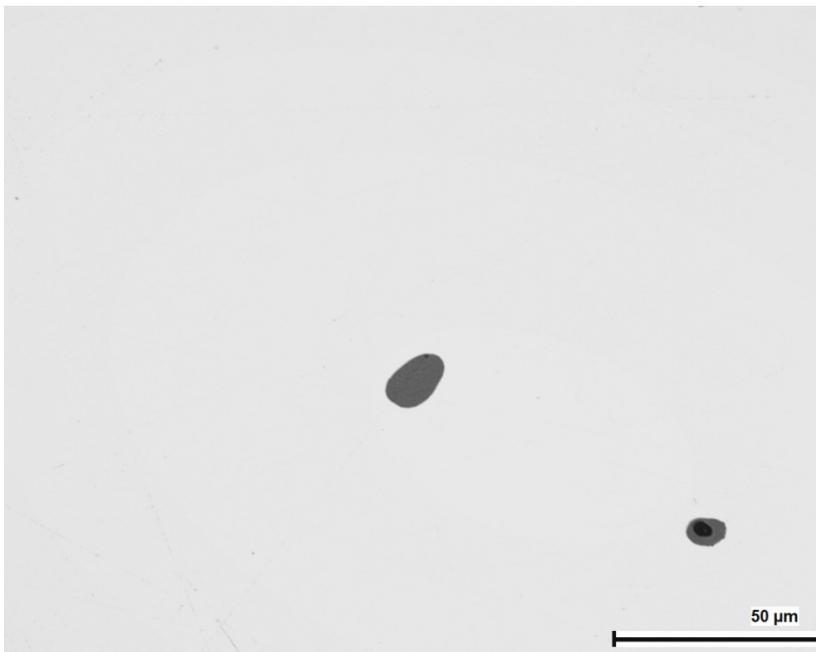
### P142 GW, ADG8



**Bild A1-1:**

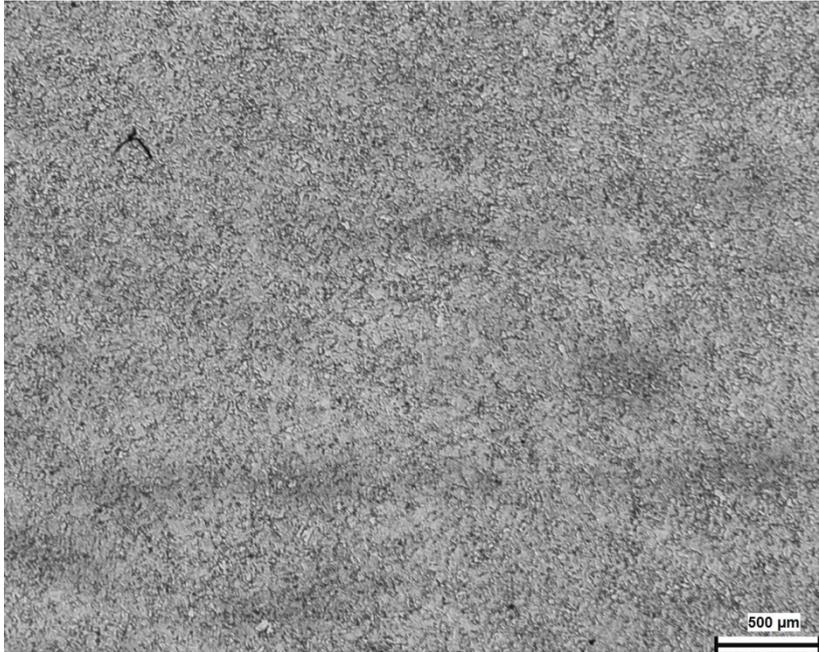
P142 GW, ADG8  
(Datei:  
adg8\_ungeätzt\_500x\_1.  
JPG)

Sulfide

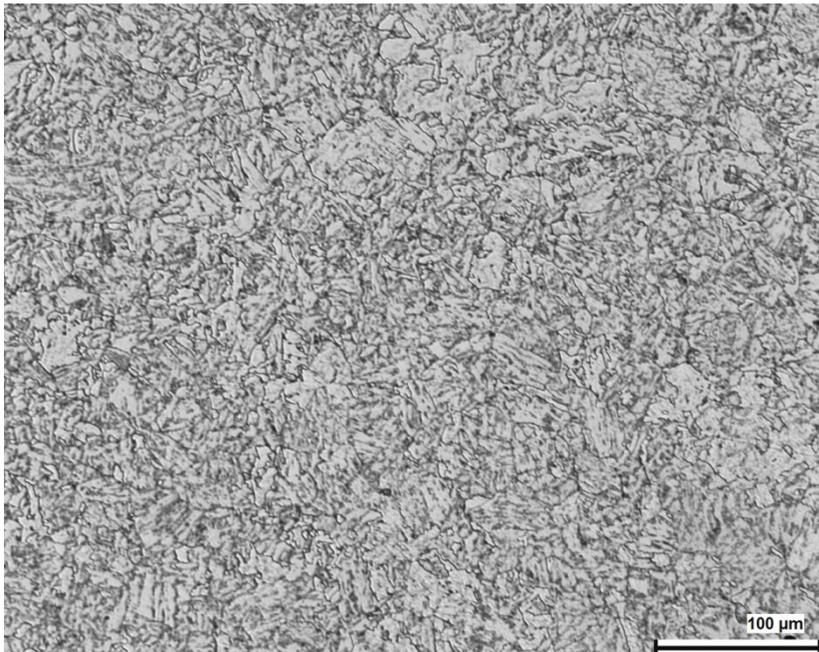


**Bild A1-2:**

P142 GW, ADG8  
(Datei:  
adg8\_ungeätzt\_500x\_2.  
JPG)

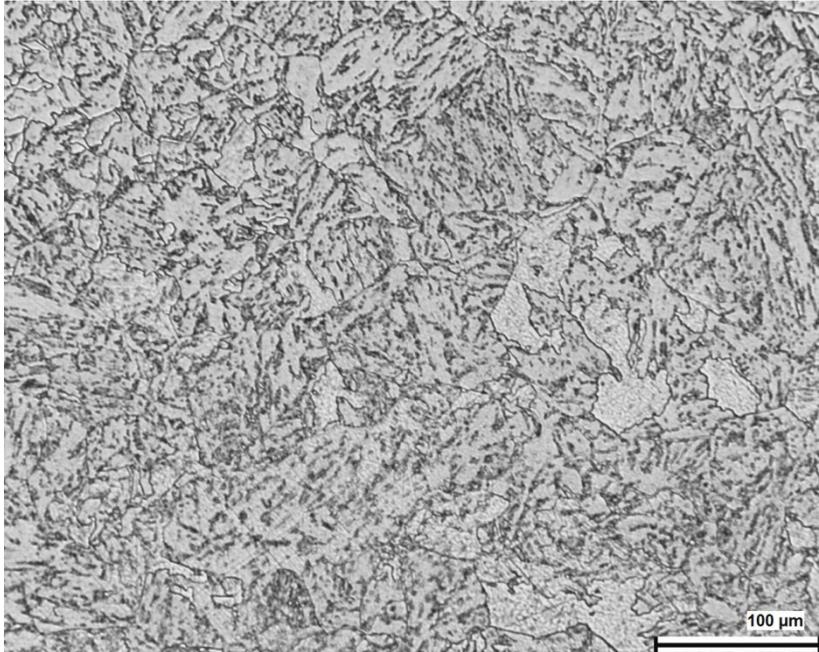


**Bild A1-3:**  
P142 GW, ADG8  
(Datei:  
adg8\_geätzt\_25x\_2.JPG  
G)

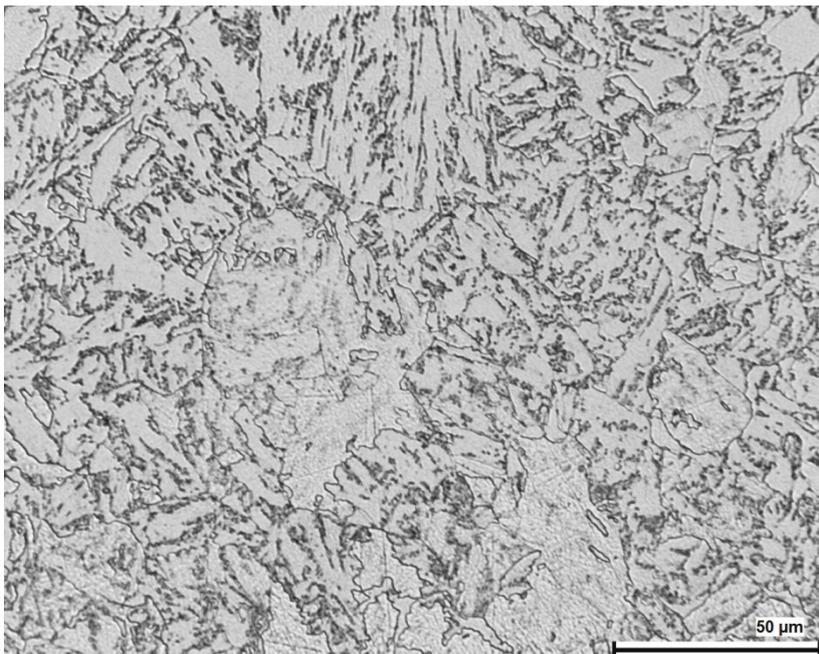


**Bild A1-4:**  
P142 GW, ADG8  
(Datei:  
adg8\_geätzt\_200x\_2.JPG  
G)

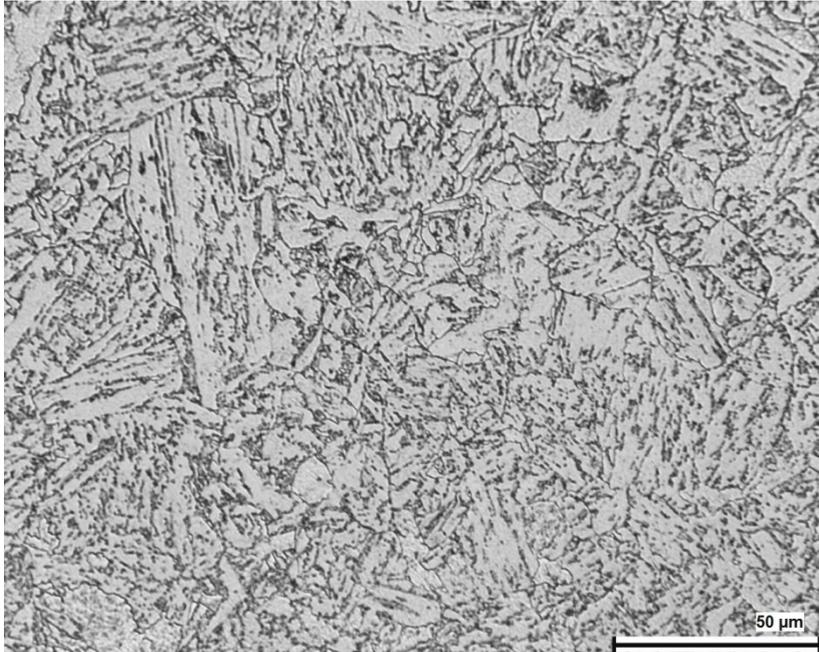
Mischgefüge



**Bild A1-5:**  
P142 GW, ADG8  
(Datei:  
adg8\_geätzt\_200x\_3.JPG)

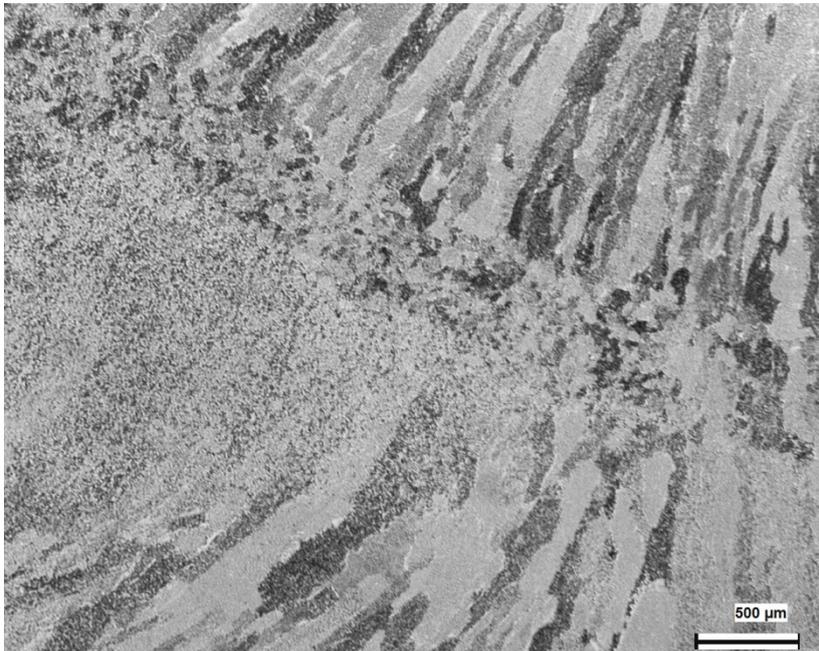


**Bild A1-6:**  
P142 GW, ADG8  
(Datei:  
adg8\_geätzt\_500x\_1.JPG)



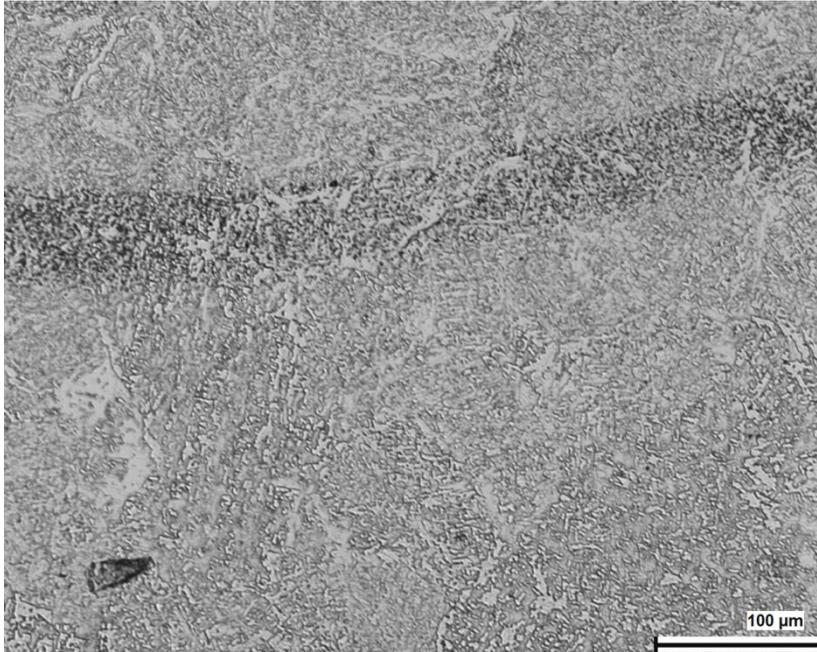
**Bild A1-7:**  
P142 GW, ADG8  
(Datei:  
adg8\_geätzt\_500x\_2.JPG  
G)

## P142 SG, ADS8

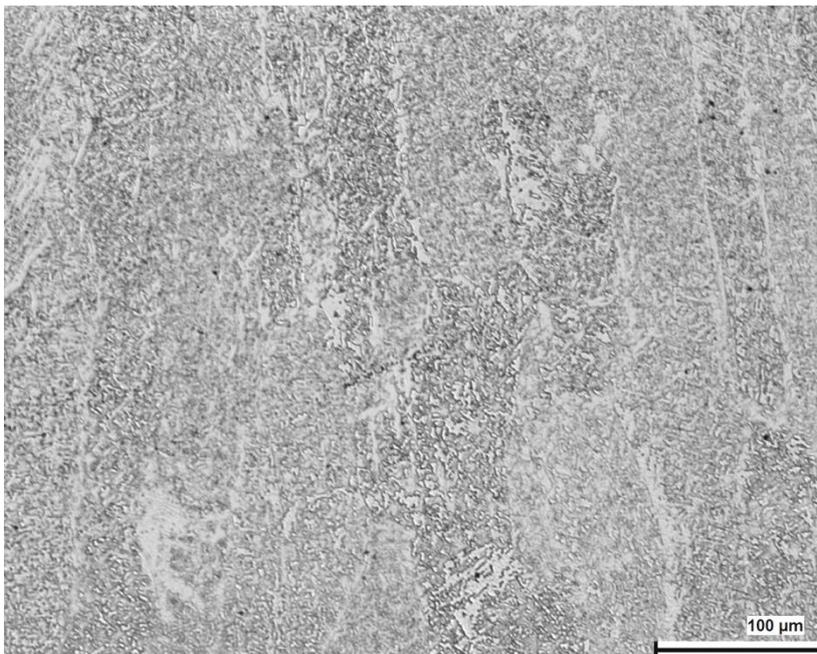


**Bild A1-8:**  
P142 SG, ADS8  
(Datei:  
ads8\_geätzt\_25x\_1.JPG)

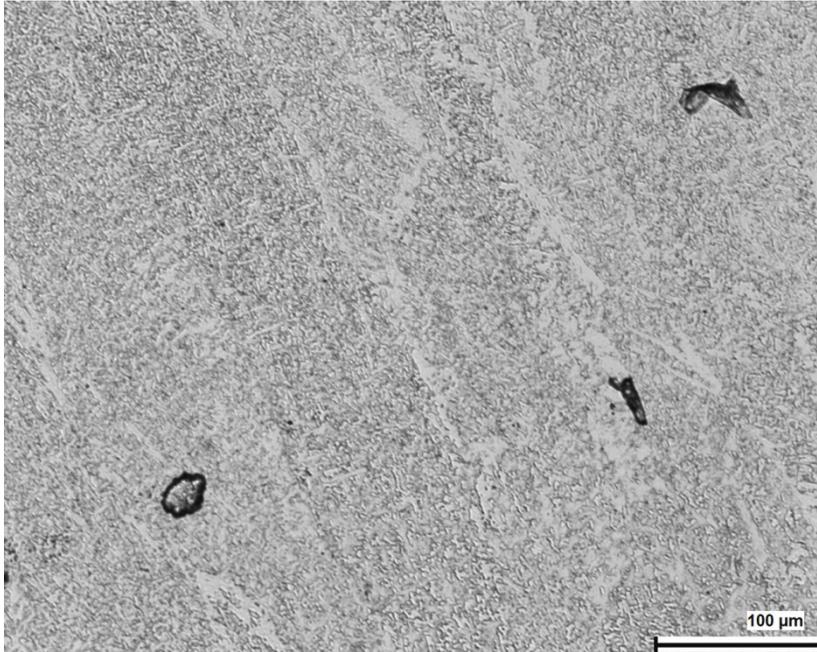
Lamellen der  
Schweißnaht



**Bild A1-9:**  
P142 SG, ADS8  
(Datei:  
ads8\_geätzt\_200x\_1.JPG  
)

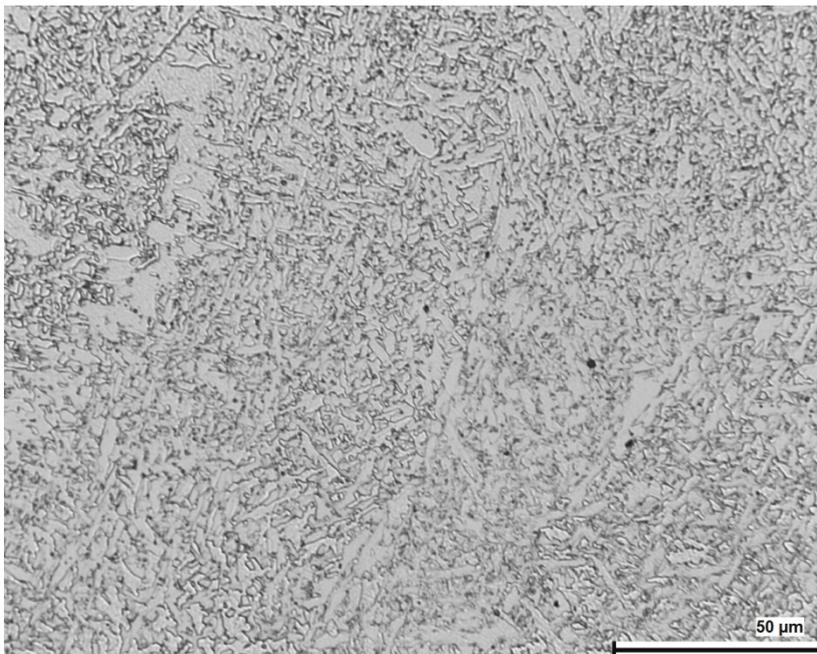


**Bild A1-10:**  
P142 SG, ADS8  
(Datei:  
ads8\_geätzt\_200x\_3.JPG  
)

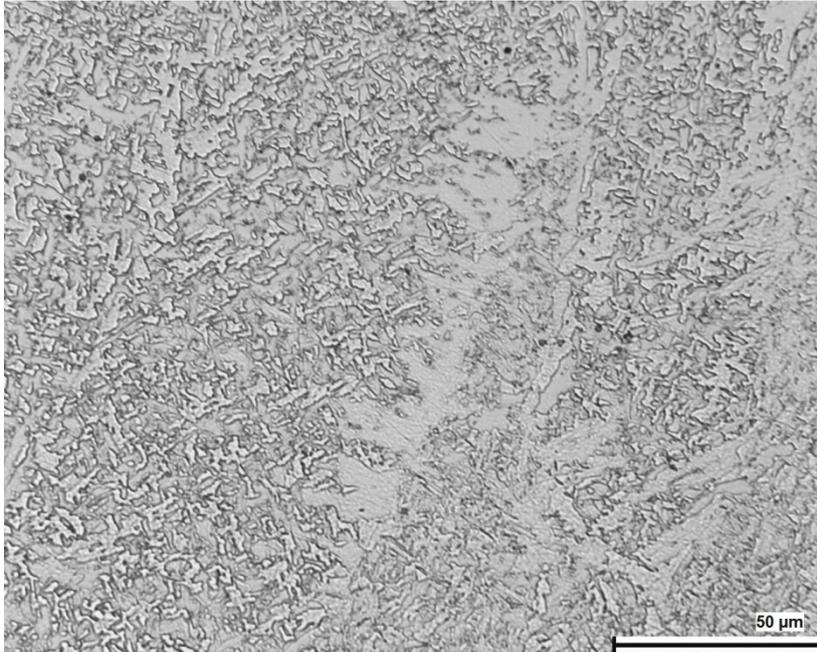


**Bild A1-11:**  
P142 SG, ADS8  
(Datei:  
ads8\_geätzt\_200x\_4.JPG  
)

Pore in Schweißnaht



**Bild A1-12:**  
P142 SG, ADS8  
(Datei:  
ads8\_geätzt\_500x\_1.JPG  
)



**Bild A1-13:**  
P142 SG, ADS8  
(Datei:  
ads8\_geätzt\_500x\_4.JPG  
)

## P151 GW, 12B



**Bild A1-14:**  
P151 GW, 12B  
(Datei: 12B\_1.JPG)

Ungeätzt  
 $v = 200 \times$

P151 GW  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 12B

Sulfide



**Bild A1-15:**  
P151 GW, 12B  
(Datei: 12B\_2.JPG)

Ungeätzt  
 $v = 200 \times$

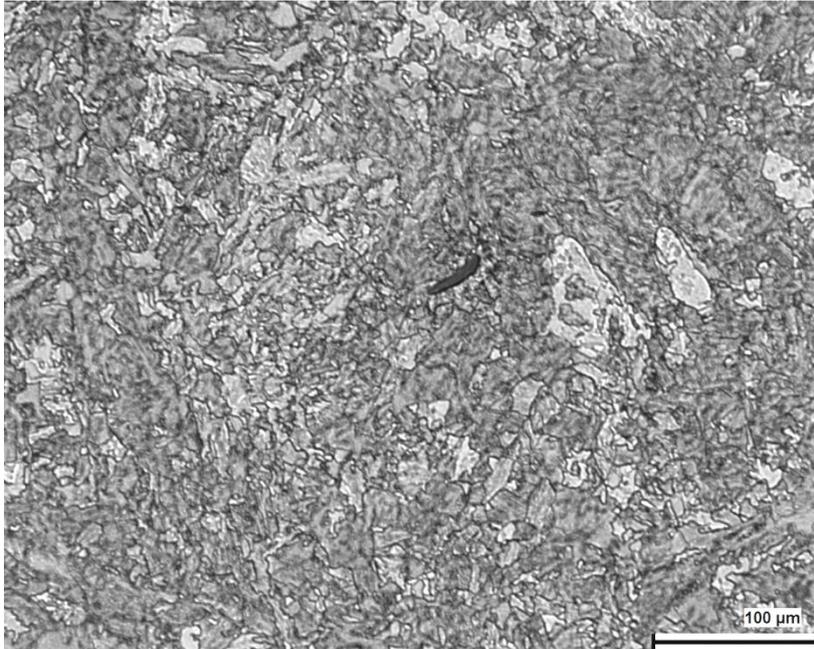
P151 GW  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 12B



**Bild A1-16:**  
P151 GW  
(Datei: 12B\_3.JPG )

Ungeätzt  
 $v = 200 \times$

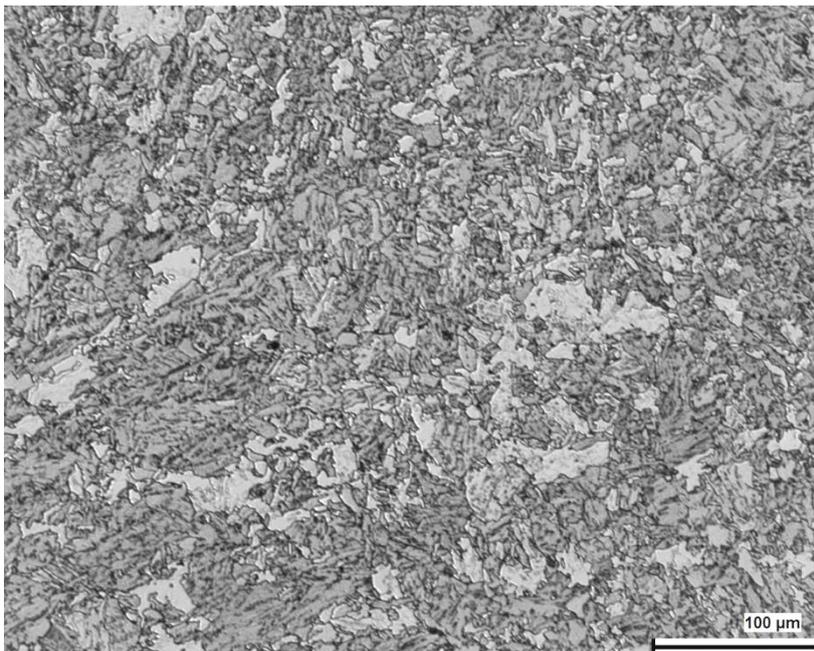
P151 GW  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 12B



**Bild A1-17:**  
P151 GW  
(Datei: 12B\_4.JPG)

Geätzt: 3 % HNO<sub>3</sub>  
v = 200 x

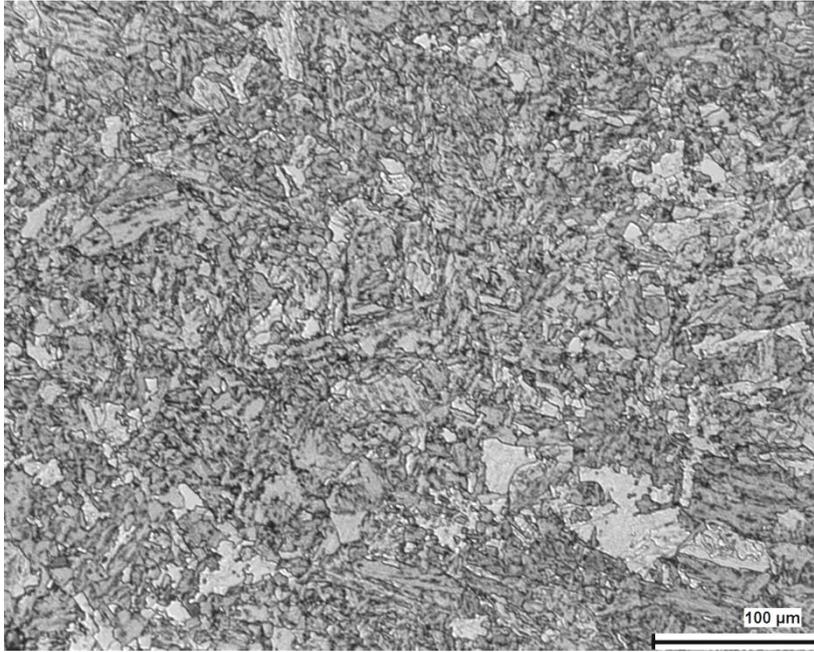
P151 GW  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 12B



**Bild A1-18:**  
P151 GW  
(Datei: 12B\_5.JPG)

Geätzt: 3 % HNO<sub>3</sub>  
v = 200 x

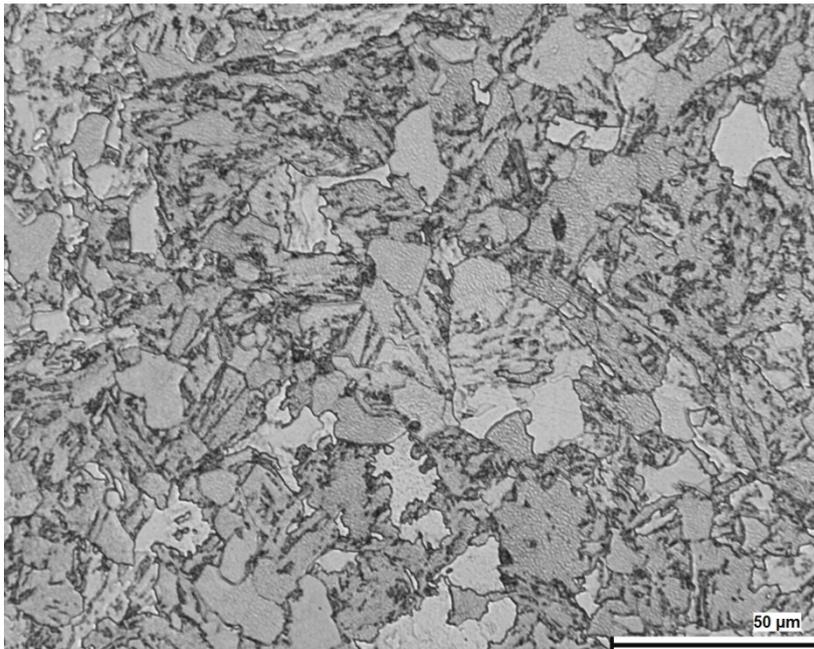
P151 GW  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 12B



**Bild A1-19:**  
P151 GW  
(Datei: 12B\_6.JPG)

Geätzt: 3 %  $\text{HNO}_3$   
 $v = 200 \times$

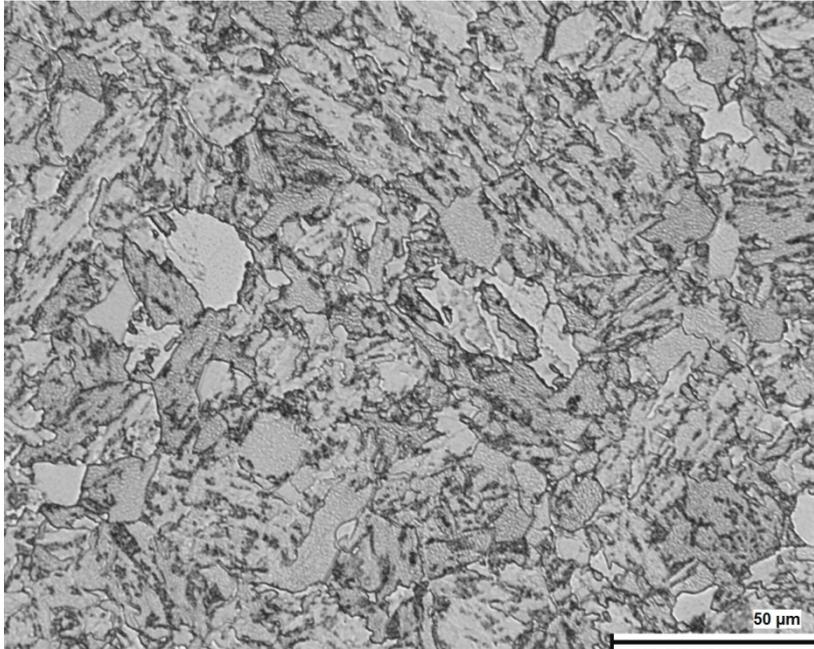
P151 GW  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 12B



**Bild A1-20:**  
P151 GW  
(Datei: 12B\_7.JPG)

Geätzt: 3 %  $\text{HNO}_3$   
 $v = 500 \times$

P151 GW  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 12B

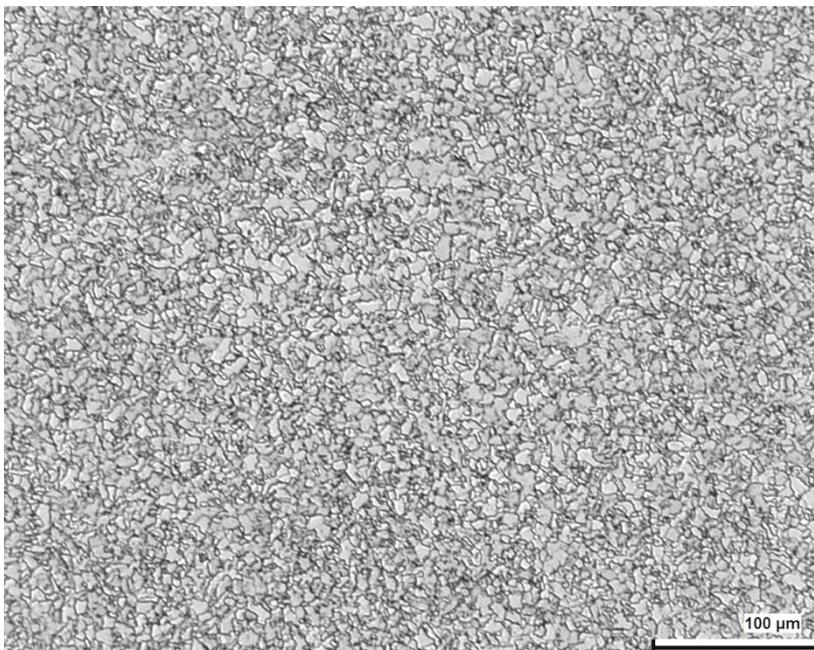


**Bild A1-21:**  
P151 GW  
(Datei: 12B\_8.JPG)

Geätzt: 3 %  $\text{HNO}_3$   
 $v = 500 \times$

P151 GW  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 12B

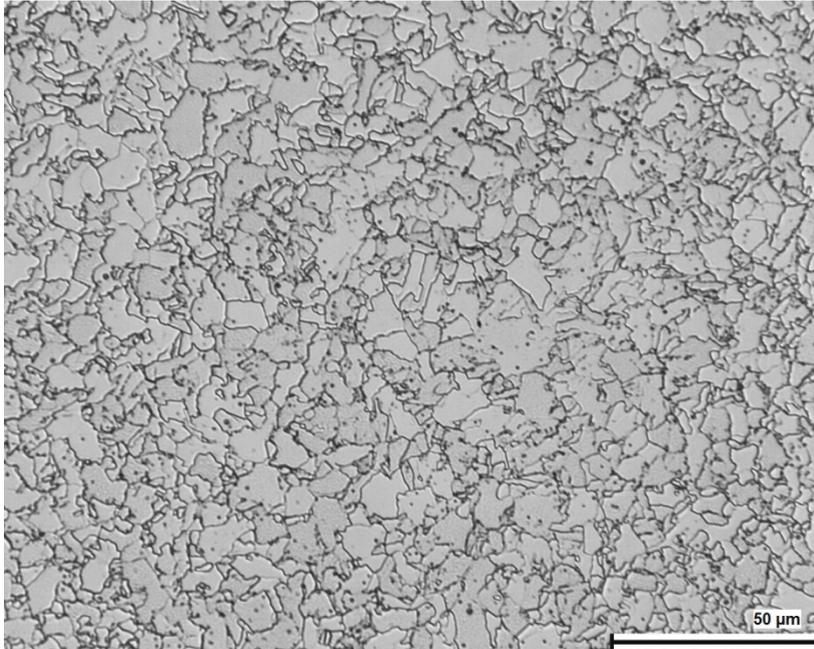
## P152 SG, 42C



**Bild A1-22:**  
P152 SG, 42C  
(Datei: 42C\_1.JPG)

Geätzt: 3 %  $\text{HNO}_3$   
 $v = 200 \times$

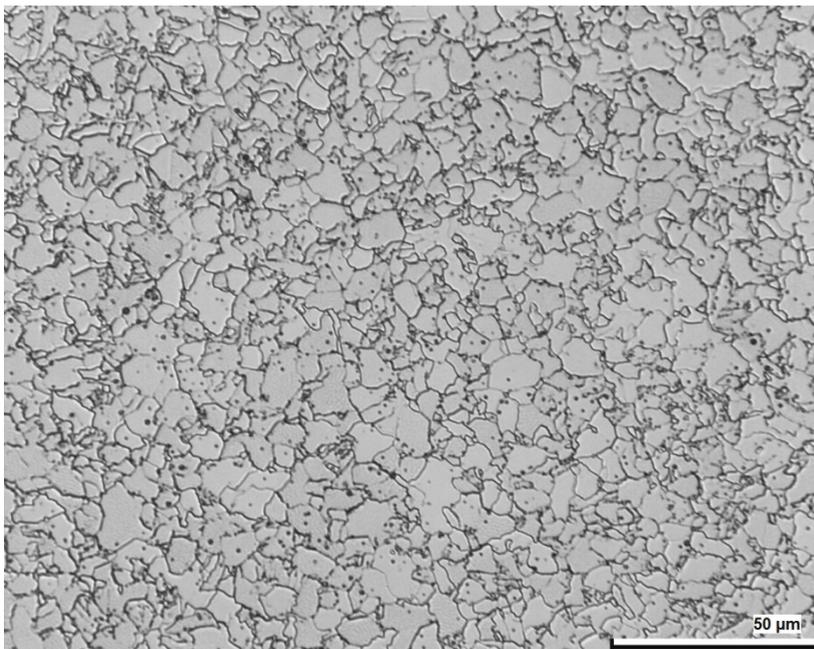
P152 SG  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 42C



**Bild A1-23:**  
P152 SG, 42C  
(Datei: 42C\_2.JPG)

Geätzt: 3 % HNO<sub>3</sub>  
v = 500 x

P152 SG  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 42C



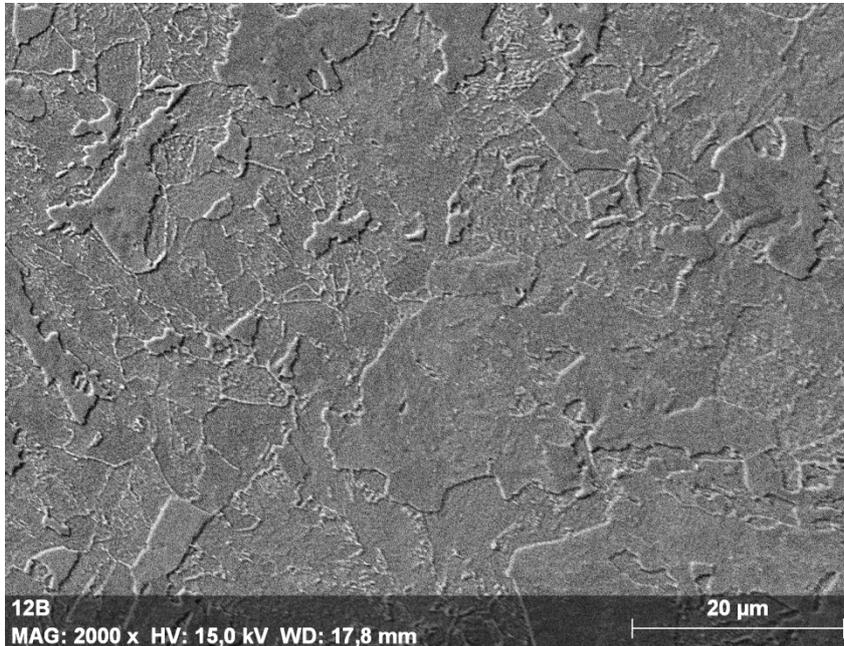
**Bild A1-24:**  
P152 SG, 42C  
(Datei: 42C\_3.JPG)

Geätzt: 3 % HNO<sub>3</sub>  
v = 500 x

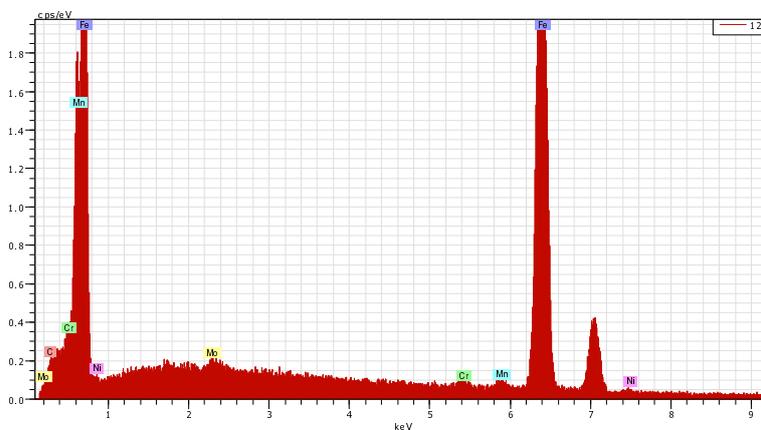
P152 SG  
Ursprungsprobe PCCV  
Bezeichnung 42C

## EDX

## P151 GW, 12B

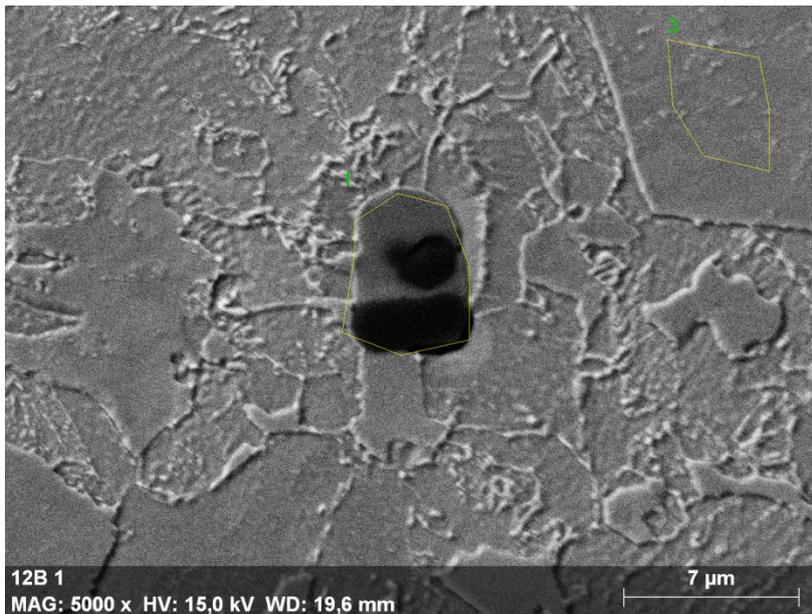


**Bild A1-25:**  
Rasterelektronen-  
mikroskop-Aufnahme  
für P151 GW, 12B

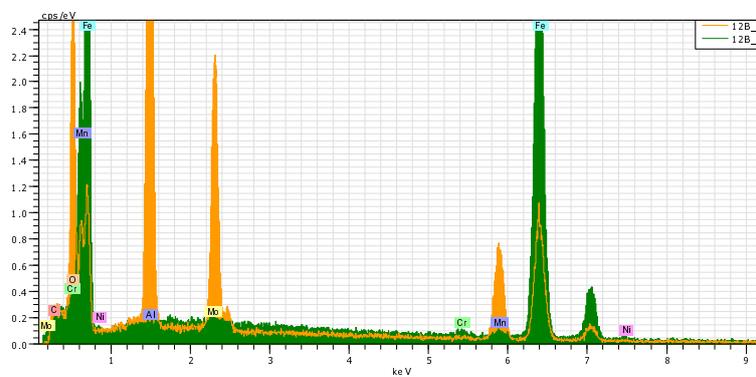


Elementanalyse

El	OZ	Serie	unn. C [Gew. %]	norm. C [Gew. %]	Atom. C [At. %]	Fehler [Gew. %]
C	6	K-Serie	3,61	3,59	14,77	0,8
Cr	24	K-Serie	0,50	0,50	0,47	0,1
Mn	25	K-Serie	0,23	0,23	0,20	0,0
Fe	26	K-Serie	95,09	94,49	83,71	2,8
Ni	28	K-Serie	0,68	0,68	0,57	0,1
Mo	42	L-Serie	0,52	0,52	0,27	0,1
Summe:			100,64	100,00	100,00	



**Bild A1-26:**  
Rasterelektronen-  
mikroskop-Aufnahme  
für P151 GW, 12B

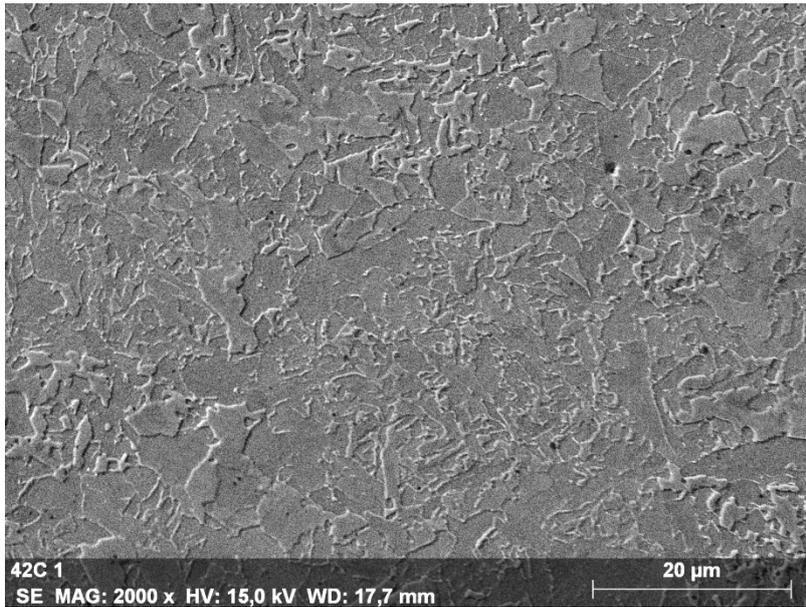


Markierung (1):  
Al-, Mo-, Mn-Peaks

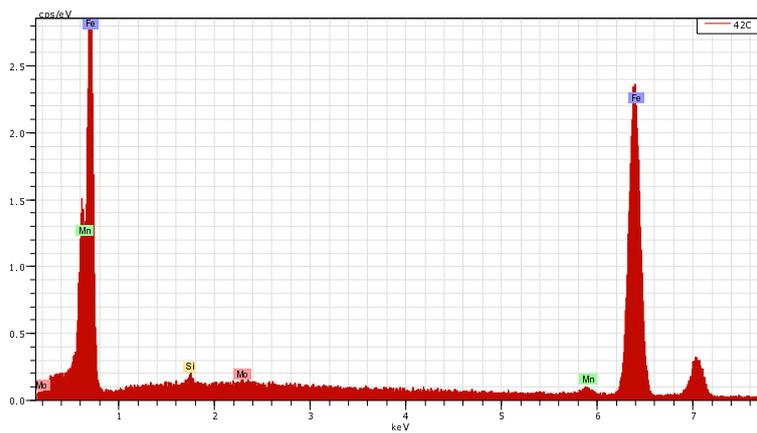
Massenprozent, norm. (%)

Spektrum	C	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
12B_1	8,27	23,58	0,04	18,29	30,24	-	19,58
12B_3	3,29	-	0,47	0,04	94,97	0,82	0,41

## P152 SG, 42C

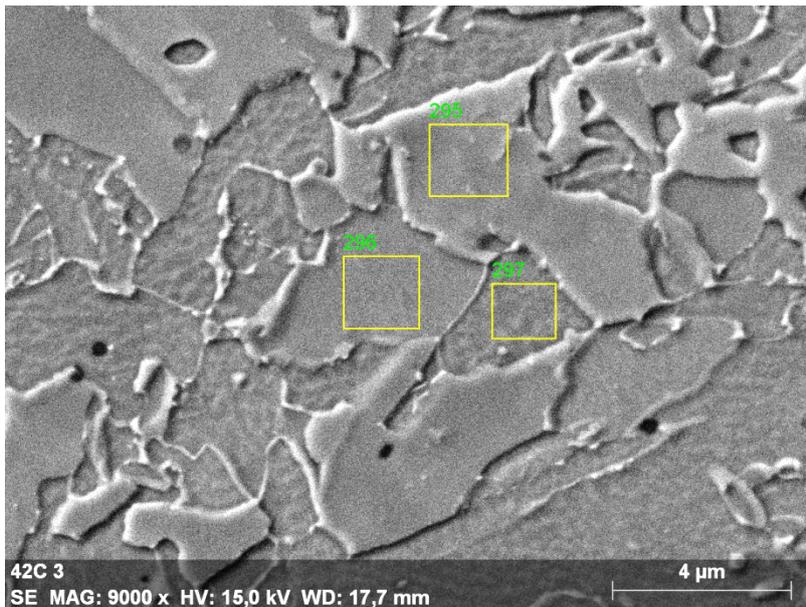


**Bild A1-27:**  
Rasterelektronen-  
mikroskop-Aufnahme  
für P152 SG, 42C

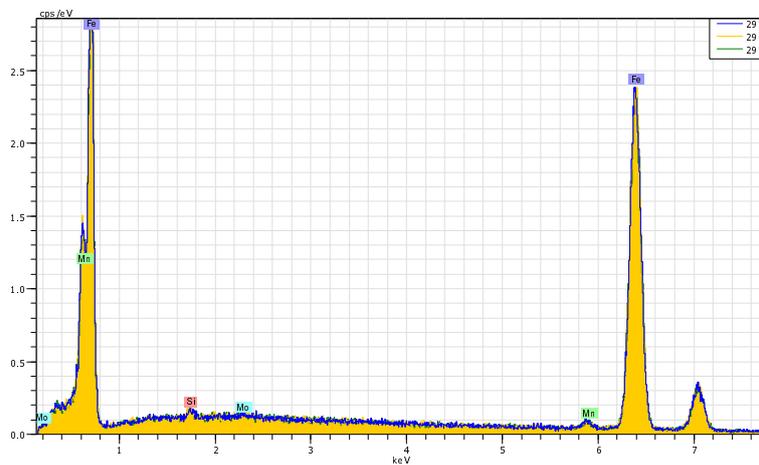


Elementanalyse

El	OZ	Serie	unn. C [Gew. %]	norm. C [Gew. %]	Atom. C [At. %]	Fehler [Gew. %]
Si	14	K-Serie	0,35	0,36	0,70	0,0
Mn	25	K-Serie	0,72	0,73	0,75	0,1
Fe	26	K-Serie	97,09	98,60	98,37	2,9
Mo	42	L-Serie	0,30	0,31	0,18	0,0
Summe:			98,46	100,00	100,00	



**Bild A1-28:**  
Rasterelektronen-  
mikroskop-Aufnahme  
für P152 SG, 42C



Keine signifikanten  
Unterschiede zu  
Markierung (1) und (2)

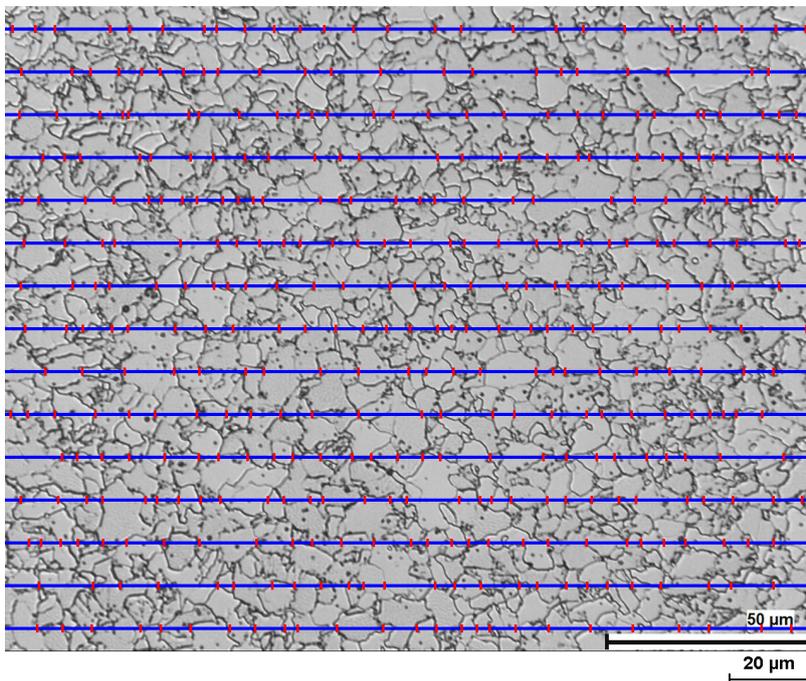
Massenprozent, norm. (%)

Spektrum	Si	Mn	Fe	Mo
295	0,29	0,60	98,80	0,31
296	0,32	0,61	98,81	0,25
297	0,32	0,74	98,58	0,36
Mittelwert	0,31	0,65	98,73	0,31
Sigma:	0,02	0,08	0,13	0,05

## Korngrößenbestimmung

### P152 SG, 42C

ASTM-Korngröße [ $\mu\text{m}^2$ ]	10,75
Mittlere Sehnenlänge [ $\mu\text{m}$ ]	7,75
StdAbw. Sehnenlänge [ $\mu\text{m}^2$ ]	6,56
Minimale Sehnenlänge [ $\mu\text{m}^2$ ]	1
Maximale Sehnenlänge [ $\mu\text{m}^2$ ]	25
Mittlere Kornfläche [ $\mu\text{m}^2$ ]	87,25
Mittlerer Korndurchmesser [ $\mu\text{m}^2$ ]	9,5
Anzahl Körner pro Fläche [ $1/\text{mm}^2$ ]	11558,75



**Bild A1-29:**  
Korngrößenbestimmung  
P152 SG, 42C

