



RESSORTFORSCHUNGSBERICHTE ZUR
SICHERHEIT DER NUKLEAREN ENTSORGUNG

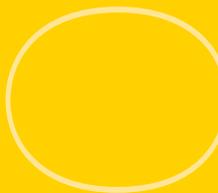
Zentrale Untersuchung und Auswertung von Herstellungsfehlern und Betriebsschäden im Hinblick auf druck- führende Anlagenteile von Kernkraftwerken – Los 2

Arbeitspaket 1 – Aufarbeitung und Bewertung des aktuellen
Kenntnisstandes bezüglich primärwasserinduzierter
Spannungsrisskorrosion (PWSCC)

Vorhaben 4713R01352

AUFTRAGNEHMER:IN
Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Stuttgart

Dr. Stefanie Kaesche
Dr. Karl-Heinz Herter
Xaver Schuler



Zentrale Untersuchung und Auswertung von Herstellungsfehlern und Betriebsschäden im Hinblick auf druckführende Anlagenteile von Kernkraftwerken – Los 2

Arbeitspaket 1 – Aufarbeitung und Bewertung des aktuellen Kenntnisstandes bezüglich primärwasserinduzierter Spannungsrissskorrosion (PWSCC)

Dieser Band enthält einen Ergebnisbericht eines vom Bundesamt für die Sicherheit der nuklearen Entsorgung im Rahmen der Ressortforschung des BMU (ReFoPlan) in Auftrag gegebenen Untersuchungsvorhabens. Verantwortlich für den Inhalt sind allein die Autor:innen. Das BASE übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie die Beachtung privater Rechte Dritter. Der Auftraggeber behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit seiner Zustimmung ganz oder teilweise vervielfältigt werden.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung der Auftragnehmer:innen wieder und muss nicht mit der des BASE übereinstimmen.

BASE-RESFOR-018/21

Bitte beziehen Sie sich beim Zitieren dieses Dokumentes immer auf folgende URN:
urn:nbn:de:0221-2021110329476

Berlin, November 2021

Impressum

**Bundesamt
für die Sicherheit
der nuklearen Entsorgung
(BASE)**

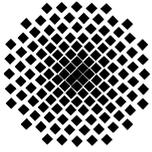
RESSORTFORSCHUNGSBERICHTE ZUR
SICHERHEIT DER NUKLEAREN ENTSORGUNG

Auftragnehmer:in
Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Stuttgart

Dr. Stefanie Kaesche
Dr. Karl-Heinz Herter
Xaver Schuler

030 184321-0
www.base.bund.de

Erscheinungsdatum: November 2021



BMUB-Vorhaben 3613R01352

**Zentrale Untersuchung und Auswertung von
Herstellungsfehlern und Betriebsschäden im Hinblick auf
druckführende Anlagenteile von Kernkraftwerken – Los 2**

Arbeitspaket 1 (AP1)

**Aufarbeitung und Bewertung des aktuellen Kenntnisstandes
bezüglich primärwasserinduzierter Spannungsrisskorrosion
(PWSCC)**

Technischer Bericht AP1

MPA-Auftrags-Nr. 845 3000 001

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz,
Bau und Reaktorsicherheit

Dezember 2014

Materialprüfungsanstalt (MPA) Universität Stuttgart

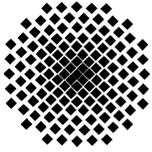
Anmerkungen:

Dieser Bericht ist von der Materialprüfungsanstalt (MPA) Universität Stuttgart im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) im Rahmen des Vorhabens 3613R01352 erstellt worden.

Die Auftraggeberin behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung der Auftraggeberin zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

Dieser Bericht gibt die Meinung und Auffassung der Auftragnehmerin wieder und muss nicht mit der Meinung der Auftraggeberin übereinstimmen.

Die MPA Universität Stuttgart und die Autoren übernehmen keine Haftung für Schäden, die aufgrund von weiterführenden oder fehlerhaften Anwendungen der in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse entstehen.



BMUB-Vorhaben 3613R01352

**Zentrale Untersuchung und Auswertung von Herstellungsfehlern
und Betriebsschäden im Hinblick auf druckführende Anlagenteile
von Kernkraftwerken – Los 2**

Arbeitspaket 1 (AP1)

Aufarbeitung und Bewertung des aktuellen Kenntnisstandes bezüglich
primärwasserinduzierter Spannungsrisskorrosion (PWSCC)

Technischer Bericht AP1

MPA-Auftrags-Nr. 845 1000 001

Verfasser: Dr.rer.nat Stefanie Kaesche
Dr.-Ing. Karl-Heinz Herter
Dipl.-Ing. Xaver Schuler

Projektleiter: Dipl.-Ing. Xaver Schuler

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz,
Bau und Reaktorsicherheit

Stuttgart, Dezember 2014

BMUB-Vorhaben 3613R01352

Technischer Bericht 1

K u r z f a s s u n g

Problemstellung und Zielsetzung

In jüngster Vergangenheit wurden in ausländischen Anlagen mit Druckwasserreaktoren verschiedentlich Rissbildungen und zum Teil gravierende Schäden infolge primärwasserinduzierter Spannungsrisskorrosion (PWSCC) festgestellt. Betroffen waren Komponenten und Mischschweißnähte aus Nickelbasislegierungen ebenso wie Komponenten aus kaltverformten, austenitischen Cr,Ni-Stählen. Der Mechanismus der PWSCC ist nach derzeitigem Kenntnisstand noch nicht in vollem Umfang verstanden. Die vorliegende Literaturstudie leistet einen Beitrag, den aktuellen Kenntnissstand bezüglich primärwasserinduzierter Spannungsrisskorrosion (PWSCC) und der einflussnehmenden Parameter aufzuarbeiten und zu bewerten sowie eine Bewertung im Hinblick auf die deutschen Kernkraftwerke mit Druckwasserreaktor vorzunehmen.

Ergebnisse

Aufgrund des aktuellen nationalen und internationalen Kenntnisstandes bezüglich PWSCC und im Hinblick auf die deutschen Kernkraftwerke mit Druckwasserreaktoren ergibt sich folgender Sachstand:

- Nickelbasislegierungen mit niedrigen Cr-Gehalten sind besonders PWSCC anfällig. Dazu gehören: Alloy 600 und die zugehörigen Schweißgut- und Pufferwerkstoffe.
- An Legierungen mit höheren Cr-Gehalten traten bis jetzt keine Schäden im Betrieb auf.
- In Laborversuchen wurde auch für diese beständigeren, höher Cr-haltigen Legierungen eine generelle Anfälligkeit nachgewiesen.
- Die Anfälligkeit sinkt mit steigendem Cr-Gehalt, ebenso bei den Schweißgut- und Pufferwerkstoffen.
- In deutschen KKW kommt Alloy 600 weniger zum Einsatz als in ausländischen Anlagen.
- Mischschweißnähte aus Nickelbasislegierungen sind gefährdet.
- Fertigungsfehler, Fertigungsungenügen und Folgen von Reparaturmaßnahmen in Mischschweißnähten sind besonders problematisch.
- Austenitische Cr,Ni-Stähle zeigen ein hohes Maß an Beständigkeit gegenüber PWSCC.

- Alle Schadensfälle an Cr,Ni-Stählen traten in Zusammenhang mit Kaltverformung auf.
- Schadensfälle waren häufig auf regelwidrige Mediumsbedingungen (Verunreinigungen, erhöhte Sauerstoffkonzentrationen) zurückzuführen.
- Bisher existiert für den PWSCC-Schadensmechanismus kein allgemeingültiges, mechanistisches Modell, das Lebensdauervorhersagen zulässt.
- Ein möglicher versprödender Einfluss des Wasserstoffs, der sich unter Umständen über Jahre hinziehen kann, ist nach wie vor nicht geklärt.

Verschiedene Besonderheiten des Werkstoffkonzepts deutscher Anlagen führen dazu, dass die anfälligen Nickelbasislegierungen weit weniger eingesetzt werden und somit die Gefahr von Schäden infolge PWSCC im internationalen Vergleich geringer ist, was sich bei der Betrachtung der Gesamtzahl der an Nickelbasislegierungen aufgetretenen Schäden bestätigt.

Es wird empfohlen:

- Nickelbasislegierungen mit höheren Cr-Gehalten als Reparatur- und Austauschmaterial zu verwenden.
- Besonderes Augenmerk ist auf Mischschweißnähte zu legen.
- Regelmäßige Prüfung und Kontrolle aller sensiblen Bereiche ist entscheidend, da die Schäden oft erst nach langen Inkubationszeiten auftreten.
- Das zeitverzögerte Auftreten von PWSCC Schadensfällen und die Unzulänglichkeit der existierenden Modelle, den PWSCC Mechanismus umfassend zu beschreiben, legen es nahe, weitere mögliche Einflussfaktoren zu ermitteln. In diesem Zusammenhang ist vor allem die Untersuchung möglicher Wasserstoffeffekte zu nennen.

BMUB Project 3613R01352

Technical Report 1

S u m m a r y

Problem and General Aim

Recently, crack formation due to Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC) has occasionally been observed in foreign pressurized water reactors. As a consequence serious damages occurred. Components of Ni-base alloys and cold-worked, austenitic Cr,Ni-steels as well as Ni-base dissimilar metal welds were affected. The mechanism of PWSCC is not yet understood according to the current state of knowledge in its entirety. The present literature study contributes to assess and work up the current state of knowledge regarding PWSCC and the influencing parameters as well as perform an assessment with regard to the German nuclear power plants with pressurized water reactor.

Results

Due to the current national and international state of knowledge regarding PWSCC and in view of the German nuclear power plants with pressurized water reactors results in the following progress:

- Nickel-based alloys with low Cr contents are particularly susceptible to PWSCC. These include: Alloy 600 and its buttering and weld metals.
- In alloys with higher Cr contents were up to now no damage during operation.
- In laboratory tests, a general susceptibility was also detected for these more stable, higher-Cr alloys.
- The susceptibility decreases with increasing Cr content, as well as in the weld metal and buttering.
- In German NPPs Alloy 600 is used less frequently than in foreign plants.
- Dissimilar metal welds of nickel-based alloys are at risk.
- Manufacturing defects and consequences of repairs in dissimilar metal welds are particularly problematic.
- Austenitic Cr, Ni steels show a high degree of resistance to PWSCC.
- All damages of Cr, Ni steels occurred in the context of cold-worked.

- Causes for the damages were often irregular medium conditions (impurities, increased oxygen concentrations).
- So far, there is no universal, mechanistic model that allows for lifetime predictions for the PWSCC damage mechanism.
- A possible embrittlement effect of hydrogen that can last for years may have not been well investigated.

Various peculiarities of the material concept of German plants cause the vulnerable nickel-based alloys are widely used less and thus the risk of damage due to PWSCC in international comparison is lower, which is confirmed when looking at the total number of occurred nickel-based alloys damage.

It is recommended:

- Nickel-based alloys to be used with higher Cr contents as repair and replacement material.
- Special attention should be paid to dissimilar metal welds.
- Regular testing and inspection of all sensitive areas is critical because the damage often occur after long incubation times.
- The delayed appearance of PWSCC and the inadequacy of the existing models to describe the mechanism of PWSCC, it is suggested to identify other possible influencing factors. In this connection the investigation of possible hydrogen effects should be mentioned.

Inhalt

	Seite
Abkürzungen	11
Zusammenfassung	13
1 Einleitende Bemerkungen.....	15
2 Problemstellung und Zielsetzung	16
3 Schadensfälle unter Primärwasserbedingungen (PWSCC).....	20
4 Allgemeines zur Spannungsrisskorrosion	23
5 Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC).....	24
5.1 PWSCC-Modellvorstellungen.....	25
5.1.1 Film Rupture Anodic Dissolution-Modelle	25
5.1.2 Wasserstoffmodelle	26
5.1.3 Modell der Inneren Oxidation.....	29
5.2 PWSCC-Anfälligkeit von Cr,Ni-Stählen	30
5.3 PWSCC-Anfälligkeit von Ni-Basis-Legierungen	32
5.3.1 Werkstoffseitige Einflussfaktoren.....	32
5.3.2 Mediumseitige Einflussfaktoren	38
5.3.3 Spannungseinflüsse	43
6 Schlussfolgerungen	43
7 Empfehlungen	44
Literatur und Unterlagen.....	46

Abkürzungen

AIDE	Adsorption-Induced Dislocation Emission Mechanism
AP	Arbeitspaket
BMUB	Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
BPVC	Boiler & Pressure Vessel Code
CEF	Coupled Environment Fracture Modell
DE	Dampferzeuger
DWR	Druckwasserreaktor
ECP	Elektrochemisches Korrosionspotential
EPRI	Electric Power Research Institute
FRAD	Film Rupture/Anodic Dissolution Modell
GE	General Electric
GKN	Gemeinschaftskernkraftwerk Neckarwestheim
HEDE	Hydrogen Enhanced Decohesion-Theorie
HELP	Hydrogen Enhanced Local Plasticity Modell
ISpRK	Interkristalline Spannungsrisskorrosion
KKW	Kernkraftwerk
KTA	Kerntechnischer Ausschuss
KWU	Kraftwerkunion
LWR	Leichtwasserreaktor
MPA	Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart
MRP	Materials Reliability Program
NRC	U.S. Nuclear Regulatory Commission
PWSCC	Primary Water Stress Corrosion Cracking
RDB	Reaktordruckbehälter
SCC	Stress Corrosion Cracking
SWR	Siedewasserreaktor
SpRK	Spannungsrisskorrosion
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TSpRK	Transkristalline Spannungsrisskorrosion
W&T	Stand von Wissenschaft und Technik

Zusammenfassung

Im Rahmen von BMUB-Vorhaben 3613R01352 „Zentrale Untersuchung und Auswertung von Herstellungsfehlern und Betriebsschäden im Hinblick auf druckführende Anlagenteile von Kernkraftwerken – Los 2: Literaturrecherche zur primärwasserinduzierten Spannungsrisskorrosion, zu Auswirkungen von Erdbebenlasten und zur Absicherung der Integrität von druckführenden Komponenten über Dehnkriterien“ wurden von der Materialprüfungsanstalt (MPA) Universität Stuttgart Arbeiten zum Kenntnisstand der primärwasserinduzierten Spannungsrisskorrosion (Primary Water Stress Corrosion Cracking, PWSCC) durchgeführt.

Aufgrund des aktuellen nationalen und internationalen Kenntnisstandes bezüglich PWSCC und im Hinblick auf die deutschen Kernkraftwerke mit Druckwasserreaktoren ergibt sich folgender Sachstand:

- Nickelbasislegierungen mit niedrigen Cr-Gehalten sind besonders PWSCC anfällig. Dazu gehören: Alloy 600 und die zugehörigen Schweißgut- und Pufferwerkstoffe.
- An Legierungen mit höheren Cr-Gehalten (Alloy 800, Alloy 690 und zugehörige Schweißgut- und Pufferwerkstoffe) traten bis jetzt keine Schäden im Betrieb auf.
- In Laborversuchen wurde auch für diese beständigeren, höher Cr-haltigen Legierungen eine generelle Anfälligkeit nachgewiesen.
- Die Anfälligkeit sinkt mit steigendem Cr-Gehalt in folgender Reihenfolge Alloy 600 / Alloy 800 / Alloy 690, ebenso bei den Schweißgut- und Pufferwerkstoffen.
- Alloy 800 und Alloy 690 eignen sich aufgrund ihrer höheren Beständigkeit als Austauschmaterialien für Alloy 600.
- In deutschen KKW kommt Alloy 600 weniger zum Einsatz als in ausländischen Anlagen.
- Mischschweißnähte aus Nickelbasislegierungen sind gefährdet.
- Fertigungsfehler, Fertigungsunmengen und Folgen von Reparaturmaßnahmen in Mischschweißnähten sind besonders problematisch.
- Austenitische Cr,Ni-Stähle zeigen ein hohes Maß an Beständigkeit gegenüber PWSCC.
- Alle Schadensfälle an Cr,Ni-Stählen traten in Zusammenhang mit Kaltverformung auf.
- Schadensfälle waren häufig auf regelwidrige Mediumsbedingungen (Verunreinigungen, erhöhte Sauerstoffkonzentrationen) zurückzuführen.
- Bisher existiert für den PWSCC-Schadensmechanismus kein allgemeingültiges, mechanistisches Modell, das Lebensdauervorhersagen zulässt.
- Eine Reihe von Einflussfaktoren sind erkannt und ihre Wirkungsweise verstanden.

- Ein möglicher versprödender Einfluss des Wasserstoffs, der sich unter Umständen über Jahre hinziehen kann, ist nach wie vor nicht geklärt.

Die Anfälligkeit von Nickelbasislegierungen mit Chromgehalten zwischen 13 % und 17 % unter Primärwasserbedingungen von DWR gegen SpRK stellt in ausländischen Anlagen ein weit verbreitetes Problem dar. Durch die Verwendung von Legierungen mit höheren Cr-Gehalten von bis zu 31 % als Reparatur- und Austauschmaterialien sollen diese Schadensfälle in Zukunft vermieden werden.

Verschiedene Besonderheiten des Werkstoffkonzepts deutscher Anlagen führen dazu, dass die anfälligen Nickelbasislegierungen weit weniger eingesetzt werden und somit die Gefahr von Schäden infolge PWSCC im internationalen Vergleich geringer ist, was sich bei der Betrachtung der Gesamtzahl der an Nickelbasislegierungen aufgetretenen Schäden bestätigt. DE-Heizrohre werden beispielsweise in deutschen Anlagen typischerweise bereits seit Jahrzehnten aus der beständigeren Legierung Alloy 800 gefertigt. Bei RDB-Durchführungen kommt jedoch auch in deutschen Anlagen die anfällige Legierung Alloy 600 und ihre Puffer- und Schweißzusatzstoffe Alloy 82 und 182 zum Einsatz. Auch hier hat sich aber keine sehr hohe PWSCC Anfälligkeit gezeigt.

Es wird empfohlen:

- Nickelbasislegierungen mit höheren Cr-Gehalten als Reparatur- und Austauschmaterial zu verwenden.
- Besonderes Augenmerk ist auf Mischschweißnähte zu legen.
- Stellungnahme RSK 15./16.12.2005: Eine Reihe von Empfehlungen für die ZfP von Mischschweißnähten.

Was wurde in das Kerntechnische Regelwerk übernommen bzw. was ist noch einzufügen?

- Regelmäßige Prüfung und Kontrolle aller sensiblen Bereiche ist entscheidend, da die Schäden oft erst nach langen Inkubationszeiten auftreten.
- Das zeitverzögerte Auftreten von PWSCC Schadensfällen (teilweise erst nach mehreren Jahrzehnten) und die Unzulänglichkeit der existierenden Modelle, den PWSCC Mechanismus umfassend zu beschreiben, legen es nahe, weitere mögliche Einflussfaktoren zu ermitteln. In diesem Zusammenhang ist vor allem die Untersuchung möglicher Wasserstoffeffekte zu nennen. Aus anderen Bereichen ist das verzögerte Eintreten von Spannungsrisskorrosionsschäden in Folge der Einwirkung von Wasserstoff bekannt.

1 Einleitende Bemerkungen

Im Rahmen von BMUB-Vorhaben 3613R01352 „Zentrale Untersuchung und Auswertung von Herstellungsfehlern und Betriebsschäden im Hinblick auf druckführende Anlagenteile von Kernkraftwerken – Los 2: Literaturrecherche zur primärwasserinduzierten Spannungsrisskorrosion, zu Auswirkungen von Erdbebenlasten und zur Absicherung der Integrität von druckführenden Komponenten über Dehnkriterien“ werden von der Materialprüfungsanstalt (MPA) Universität Stuttgart Arbeiten zum Kenntnisstand der primärwasserinduzierten Spannungsrisskorrosion (Primary Water Stress Corrosion Cracking, PWSCC), zum Kenntnisstand bezüglich der Auswirkung von Erdbebenlasten, insbesondere beim Auftreten von Mehrfacherdbeben, auf die Werkstoffschädigung und das Versagensverhalten sowie zum Kenntnisstand der Dehnungsabsicherung beim Nachweis des mechanischen Verhaltens eines Bauteils durchgeführt.

Die Ziele der einzelnen Arbeitspakete (AP) des Vorhabens sind:

- AP1:
Aufarbeitung des aktuellen nationalen und internationalen Kenntnisstandes bezüglich PWSCC (Literatúrauswertung, Erfahrungsaustausch mit anderen Forschungsstellen, Teilnahme an fachspezifischen Konferenzen) und eine zusammenfassende Bewertung im Hinblick auf die deutschen Kernkraftwerke (KKW) mit Druckwasserreaktoren (DWR).
- AP2:
Aufarbeitung des aktuellen nationalen und internationalen Kenntnisstandes bezüglich der Auswirkung von Erdbebenlasten (Auftreten von Mehrfacherdbeben) auf die Werkstoffschädigung und das Versagensverhalten von Rohrleitungskomponenten (Literatúrauswertung, Erfahrungsaustausch mit anderen Forschungsstellen, Teilnahme an fachspezifischen Konferenzen) und zusammenfassende Bewertung.
- AP3:
Aufarbeitung des aktuellen nationalen und internationalen Kenntnisstandes im Hinblick auf das Konzept der Dehnungsabsicherung (Literatúrauswertung, Erfahrungsaustausch mit anderen Forschungsstellen, Teilnahme an fachspezifischen Konferenzen) und numerische Anwendung sowie experimentelle Verifikation anhand einer Probe mit bauteilähnlicher Geometrie.

Nachfolgend sind als Technischer Bericht die im Rahmen zu AP1 durchgeführten Arbeiten und die dabei erzielten Ergebnisse zusammenfassend dargestellt.

2 Problemstellung und Zielsetzung

In der Vergangenheit ist es in Primärkreisläufen von DWR zu teilweise gravierenden Schäden in Folge von Spannungsrisskorrosion (PWSCC) gekommen. In erster Linie waren Komponenten aus Nickelbasislegierungen betroffen, jedoch traten auch Schäden an kaltverformten, austenitischen Cr,Ni-Stählen auf. Zu einem schwerwiegenden Schadensfall infolge PWSCC mit erheblichen Auswirkungen auf die Anlagensicherheit kam es im Jahr 2002 in den USA im KKW Davis-Besse. Als Folge von Rissbildung an einem Steuerstabstutzen (Nickelbasislegierung des Typs Alloy 600) und der damit verbundenen Leckage verursachte austretendes Primärwasser Borsäurekorrosion am ferritischen Deckel des Reaktordruckbehälters (RDB). Die Korrosion kam erst an der austenitischen Innenplattierung des Reaktordruckbehälters zum Stillstand [1].

Ursprünglich wurde das Auftreten von Spannungsrisskorrosion (SprK) bei der Konzeption von KKW nicht ausdrücklich berücksichtigt. Seit den 1970er Jahren kam es weltweit jedoch immer wieder zu Fällen von Spannungsrisskorrosion in DWR, die zu Beginn vor allem die Dampferzeuger (DE) Heizrohre aus Alloy 600 betrafen [2]. Diese Schadensfälle führten zu beträchtlichen ökonomischen Verlusten in den 1980er Jahren und dem vorzeitigen Austausch der DE in US-amerikanischen und anderen Anlagen. In den frühen 1980er Jahren kamen weitere Schadensfälle an Kerngerüstbolzen des Legierungstyps Alloy X-750GT hinzu. Schließlich dehnten sich die Ereignisse in den 1990er Jahren auf Knetlegierungs-Komponenten aus Alloy 600, wie bei Deckelstutzen der Steuerstabdurchführungen, aus. In [3] ist anhand eines Strahls die zeitliche Abfolge von Schadensfällen infolge PWSCC an Komponenten verschiedener Nickelbasislegierungstypen aufgezeigt, Bild 1.

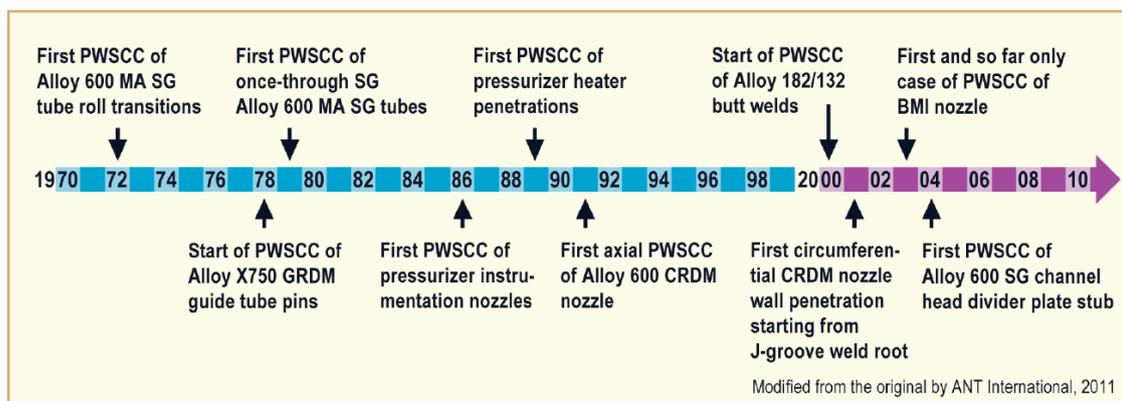


Bild 1 : Zeitlicher Verlauf des Auftretens von PWSCC Schadensereignissen [3]

Komponenten der Nickelbasislegierung Alloy 600 waren und sind am häufigsten betroffen, so dass das Hauptaugenmerk der Forschungsaktivitäten lange auf diesem Legierungstyp lag. In

[4] und [5] werden von den Autoren Erkenntnisse zu Schadensfälle infolge PWSCC an Komponenten gefertigt aus Alloy 600 zusammenfassend dargestellt.

Bild 2 bietet einen Überblick über die Bereiche des Primärwasserkreislaufs, in denen Nickelbasislegierungen zum Einsatz kommen und in denen es teilweise zu Fällen von Rissbildung aufgrund von PWSCC gekommen ist [6]. Die Einsatzbereiche für Nickelbasislegierungen lassen sich in drei Hauptkategorien [3] unterteilen:

- DE-Heizrohre
- Befestigungselemente aus hochfestem Werkstoff, Federn
- Schweißwerkstoff für Mischschweißnähte zwischen ferritischen, niedriglegierten Kohlenstoffstählen und austenitischen (Cr,Ni)-Stählen.

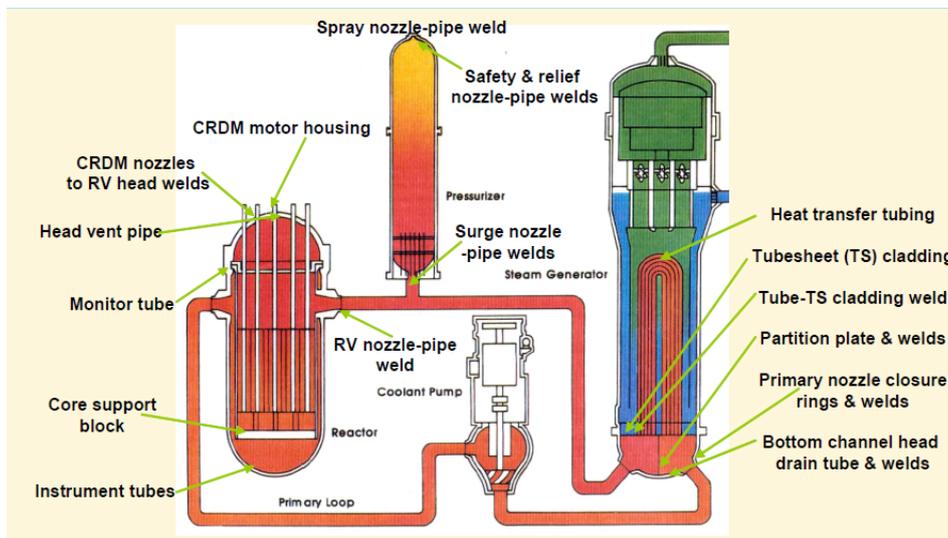


Bild 2 : Einsatzbereiche von Nickelbasislegierungen in DWRs [6]

Neben Komponenten des Legierungstyps Alloy 600 sind auch die zugehörigen Puffer- und Schweißzusatzwerkstoffe (Alloy 82 / Alloy 182) von PWSCC betroffen. Diese Legierungstypen kommen besonders häufig in DWRs amerikanischer, französischer und japanischer Bauart zum Einsatz. Verwendung finden sie z.B. bei RDB-Deckelstützen und DE-Heizrohren. Im Vergleich dazu kommt Alloy 600 in deutschen Anlagen weit seltener zur Anwendung. In [7] sind wesentliche Aspekte des Werkstoffkonzepts deutscher LWR Anlagen zusammengestellt, in denen es sich von dem in ausländischen Anlagen bestehenden Werkstoffkonzept unterscheidet, wodurch Schadensfällen infolge PWSCC vermieden werden. Deutsche Anlagen der Siemens/KWU-Baureihe weisen beispielsweise eine andere Ausführung der RDB-Deckeldurchführungen auf. Die Stützen des RDB-Deckels in vielen ausländischen Anlagen sind aus Alloy 600 Rohren gefertigt, die über Kehlnähte mit der Plattierung des ferritischen RDB-Deckels

verschweißt sind. Es hat sich gezeigt, dass der Stutzenwerkstoff bei dieser Bauweise eine systematische Anfälligkeit gegenüber PWSCC aufweist, so dass es, wie oben bereits erwähnt, zu Primärwasserleckage mit anschließender Borsäurekorrosion gekommen ist. In deutschen Anlagen werden die Durchführungen durch den RDB-Deckel aus ferritischem Werkstoff - entsprechend dem RDB Grundwerkstoff - mit einer austenitischen Innenplattierung gefertigt. Zudem sind die Stutzen über ein Gewinde mit dem RDB-Deckel verschraubt und über eine innere Dichtnaht mit der Plattierung verschweißt [7]. Auch beim Werkstoff der DE-Heizrohre wird in deutschen Anlagen ein anderes Werkstoffkonzept wie in vielen ausländischen Anlagen verfolgt. Bereits 1960 wurden Laborversuche veröffentlicht [8], die eine generelle Anfälligkeit von Alloy 600 gegenüber interkristalliner Spannungsrisskorrosion zeigten. Erste auf diesen Mechanismus zurückzuführende Schadensfälle traten in den frühen 1970er Jahren unter Primärwasser-Betriebsbedingungen auf [9]. Zuerst waren stark kaltverformte Bauteile, wie DE-Heizrohre im Bereich der U-Biegung, betroffen. Aufgrund dieser Tatsache wurden in deutschen Anlagen ab 1972 die DE-Heizrohre aus der korrosionsbeständigeren Legierung Alloy 800 und ihrer zugehörigen Puffer- und Schweißgutwerkstoffe gefertigt [7].

Eine generelle Gefährdung besteht jedoch auch in deutschen Anlagen für Mischschweißnähte aus anfälligen Nickelbasislegierungstypen. Mischschweißnähte werden verwendet, um zwei verschiedene Stahlsorten, in der Regel niedriglegierte, ferritische Kohlenstoffstähle auf der einen Seite mit austenitischen Cr,Ni-Stählen auf der anderen Seite zu verbinden. Nickelbasislegierungen weisen einen zwischen dem von niedriglegiertem C-Stahl und nichtrostendem Cr,Ni-Stahl gelegenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, so dass die thermischen Spannungen, die sich bei Schweißprozessen oder infolge des Aufheizens oder Abkühlens zu oder von der Betriebstemperatur aufbauen können, minimiert werden.

Im Rahmen der wiederkehrenden Prüfung wurde in der deutschen Anlage GKN II in einer solchen Mischschweißnaht eines Entleerungsstutzens eines DEs Korrosionsrissbildung infolge von PWSCC festgestellt. Schadensverursachend waren Fertigungsungängen im Schweißwurzelbereich, ein lokal hoher Heißrissanteil über die gesamte Schweißnahthöhe in Kombination mit lokalen Beanspruchungen [10].

Mischschweißnähte bestehen typischerweise aus Alloy 182 und Alloy 82 und treten vornehmlich an Schnittstellen zwischen dem ferritischen RDB und den Leitungen des Kühlmittelkreislaufs auf. In [Bild 3](#) ist die typische Ausführung der Schweißnähte des Hauptkühlmittelkreislaufs in deutschen DWRs dargestellt [6]. Mischschweißnähte existieren an Verbindungsstellen zwischen den ferritischen Hauptkühlmittelleitungen und den austenitischen Stutzen ([Bild 3](#), untere

rechte Darstellung). Die Rundnähte der Hauptkühlmittelleitungen sind keine Mischschweißnähte, da die Rohre wie der RDB aus niedriglegierten Kohlenstoffstählen mit einer Plattierung aus austenitischem Cr,Ni-Stählen gefertigt sind (Bild 3, obere rechte Darstellung).

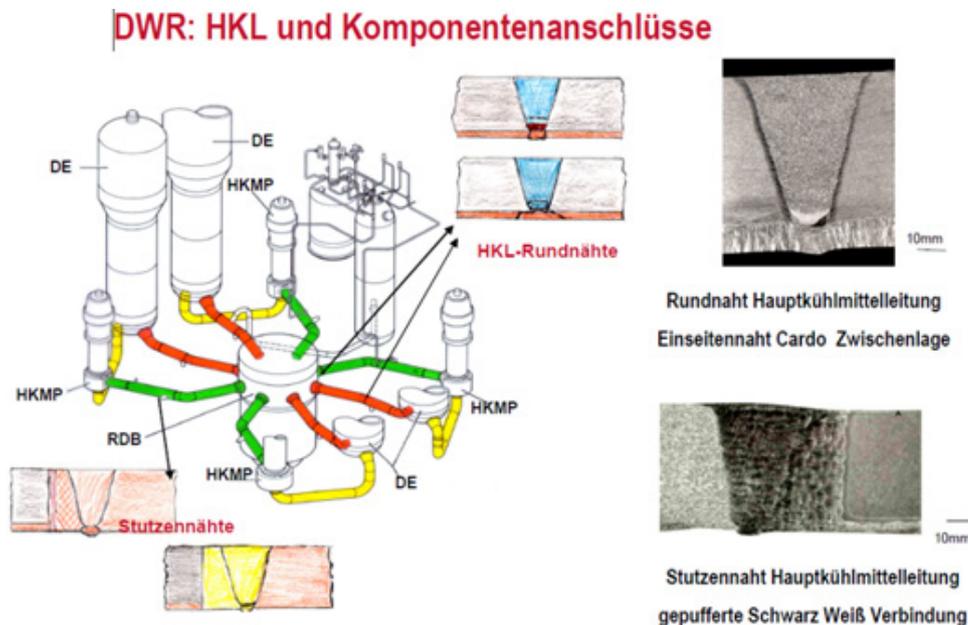


Bild 3 : Design der Schweißnähte in deutschen Druckwasserreaktoren [6]

In letzter Zeit wurde im Bereich der Mischschweißnähte vermehrt die höher chromhaltigen, beständigeren Legierungen Alloy 152/52 für neue Konstruktionen und Reparaturmaßnahmen verwendet. Durch den Einsatz dieser widerstandsfähigeren Legierung hofft man, die Kosten für die zerstörungsfreie Prüfung der Mischschweißnähte zu reduzieren. Bisher sind nicht alle Parameter, die auf die Rissanfälligkeit der Schweißgutwerkstoffe Einfluss nehmen, verstanden. Es ist jedoch eindeutig, dass Schweißnaht-Reparaturen die Anfälligkeit erhöhen, z.B. durch die Erhöhung von Eigenspannungen im Material. Schweißdefekte spielen eine Rolle für die Rissinitiierung [6].

Generell geht man in ausländischen Anlagen den Weg, Alloy 600 durch die beständigere Alloy 690 und die zugehörigen höherwertigen Schweißzusatzstoffe zu ersetzen. Im Betrieb ereigneten sich bis jetzt keine Schadensfälle infolge PWSCC an diesen Werkstoffen. Mehrere Berichte im Rahmen des Materials Reliability Programs (MRP) des Electric Power Research Institutes (EPRI) und der United States Nuclear Regulatory Commission (U.S. NRC) beschäftigen sich mit dem PWSCC-Verhalten dieser beständigeren Legierungstypen [11]. Diese Untersuchungen sind vor allem vor dem Hintergrund der Verwendung dieser Werkstoffe bei Austauschmaßnahmen von besonderem Interesse, da sich die Frage erhebt, ob auf lange Sicht auch Schäden an diesen Werkstoffen zu erwarten sind [11]. Ergebnisse zeigen, dass die Risswachstumsraten der Legierungstypen Alloy 690/152/52 um den Faktor 100 niedriger sind als

die von Alloy 600/182 unter denselben Versuchsbedingungen, [12] und [13]. Auch die Zeiten bis zur ersten Rissbildung sind für Alloy 690/152/52 um den Faktor 20 länger als für Alloy 600/182 [12]. In [13] wird zusätzlich der negative Einfluss von Kaltverformung auf das PWSCC-Verhalten beschrieben. Durch Kaltverformung des Werkstoffs steigen die Risswachstumsraten an.

PWSCC wurde, wenn auch in weitaus geringerem Umfang, auch an austenitischen Cr,Ni-Stählen beobachtet. Bei diesem Werkstofftyp ist das Auftreten von PWSCC an das Vorhandensein von Kaltverformung gebunden. In den Jahren 2005 und 2006 wurden im Zuge von Revisionen im KKW GKN1 Anrisse an austenitischen, kaltverformten Kernbehälterschrauben erkannt, die auf diesen Schadensmechanismus zurückzuführen sind.

Der Mechanismus der PWSCC ist weder für Ni-Basislegierungen noch für kaltverformte, austenitische Cr,Ni-Stähle geklärt, deshalb soll die vorliegende Literaturstudie den aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik (Stand von W&T) hinsichtlich des Verständnisses des Mechanismus, der unterschiedlichen Einflussfaktoren und der möglichen Vermeidungsstrategien von PWSCC beleuchten. Der Schwerpunkt wird auf die Ni-Basislegierungen gelegt, da PWSCC an kaltverformten, austenitischen Cr,Ni-Stähle bereits Gegenstand einer ausführlichen Literaturstudie aus dem Jahr 2011 war [14]. Im vorliegenden Bericht wird zu dieser Thematik nur auf neuere Erkenntnisse seit dem Jahr 2011 eingegangen werden.

3 Schadensfälle unter Primärwasserbedingungen (PWSCC)

Die meisten in deutschen KKW unter Primärwasserbedingungen eingesetzten austenitischen Cr,Ni-Stähle und Nickelbasislegierungen zeigen über viele Jahre hinweg ein ausreichendes Maß an Stabilität gegenüber PWSCC. Bild 4 zeigt eine Zusammenstellung aller in deutschen KKW zwischen den Jahren 1995 und 2007 aufgetretenen Korrosionsschäden. Aus diesem Diagramm ist ersichtlich, dass acht Ereignisse in dem untersuchten Zeitraum auf PWSCC an austenitischen Cr,Ni-Stählen in DWRs zurückzuführen sind (zusammengefasst im rosafarbenen Teil des Balkens mit der Bezeichnung „interkristalline Spannungsrisskorrosion ohne Sensibilisierung“). Weitere sechs Fälle, die sich auf PWSCC zurückführen lassen, traten an Ni-Basislegierungen (zusammengefasst im Balken „Korrosion an Nickellegierungen“) auf.

Die Gesamtzahl der Schadensereignisse in deutschen DWR, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf PWSCC zurückzuführen sind, ist in dem Zeitraum von 1995 bis 2007 mit 14 Fällen gering.

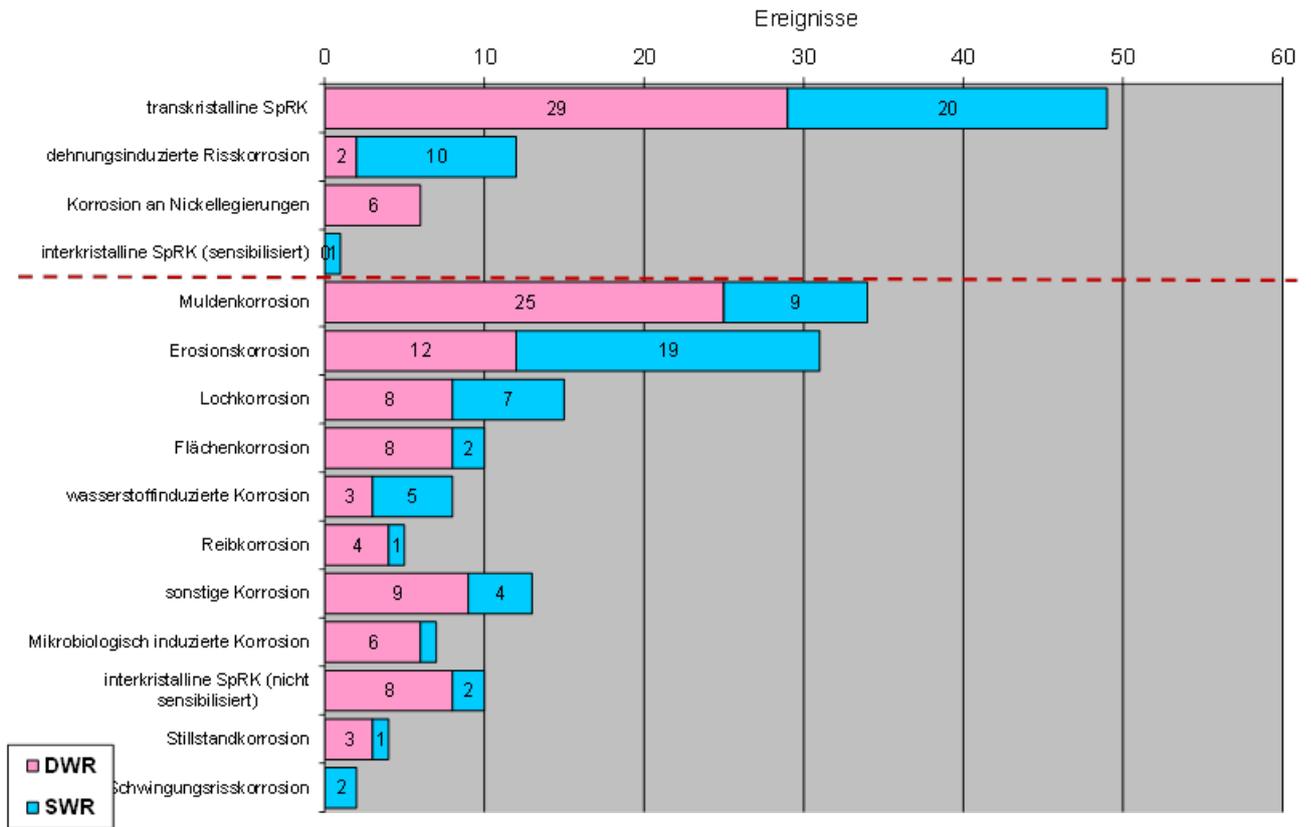


Bild 4 : Verteilung der Korrosionsschäden nach Korrosionsarten in deutschen LWR Anlagen im Zeitraum 1995 – 2007 [15]

In Tabelle 1 [15] werden nationale und internationale PWSCC-Schadensereignisse an Nickellegierungen für den sich anschließenden Zeitraum 2007 bis 2011 aufgelistet. Betroffen sind vor allem US-amerikanische und japanische Anlagen. In Deutschland ereignete sich in diesem Zeitraum nur ein Fall infolge PWSCC. Dieser betraf die Schweißnaht eines DE Entleerungsstutzens, wie bereits weiter oben näher erläutert wurde [10].

Die insgesamt geringe Anzahl von Schadensfällen infolge PWSCC an austenitischen Cr,Ni-Stähle und Nickelbasislegierungen in deutschen Anlagen unter Primärwasserbedingungen ist auf das spezielle Werkstoffkonzept (z.B. Verwendung stabilisierter Cr,Ni-Stähle, um Sensibilisierung zu vermeiden, Verwendung korrosionsbeständigerer Nickellegierungen) der deutschen LWRs zurückzuführen [7]. Dennoch sind in den letzten Jahren in Kombination mit ungünstigen Einflussgrößen, wie z.B. Kaltverformung bei den Cr,Ni-Stählen oder Fertigungsunzulänglichkeiten im Mischschweißnahtbereich bei Nickellegierungen, Schadensfälle aufgetreten.

Tabelle 1 : Zusammenfassung internationaler PWSCC-Ereignisse im Zeitraum zwischen 2000-2011 [15]

Zeitpunkt	Anlage	Betroffene Systeme/Komponenten	Maßnahmen
25.09.07	Mihama 2 (DWR), Japan	Eintrittsstutzen Dampferzeuger (DE) A, Wanddicke 81 mm, Alloy 600	Schadensuntersuchung (Replica): PWSCC; Austausch Safe End, Schweißung Alloy 690
18.10.07	Tsuruga 2 (DWR), Japan	Eintrittsstutzen DE A, B, C, Wanddicke 79 mm, Alloy 600	PWSCC; Ausschleifen der Fehler, Auffüllen mit Alloy 600, Auftrag mit Alloy 690
04.12.07	Takahama 2 (DWR), Japan	Eintrittsstutzen DE A, B, C; Wanddicke 79 mm, Alloy 600	PWSCC; Ausschleifen der Fehler, Auffüllen mit Alloy 600, Auftrag mit Alloy 690
04.01.08	Davis Besse 1 (DWR), USA	Stutzen-MN (Reactor Coolant to Decay Heat System)	PWSCC, Reparatur mit Auftragschweißung
04.02.08	Takahama 3 (DWR), Japan	Eintrittsstutzen DE A, B, C; Wanddicke 78 mm, Alloy 600	PWSCC; Ausschleifen der Fehler, Auffüllen mit Alloy 600, Auftrag mit Alloy 690
05.03.08	Crystal River 3 (DWR), USA	Stutzen-MN, 12 inch (Reactor Coolant to Decay Heat System)	Auftragschweißung
09.04.08	Tomari 2 (DWR), Japan	Eintrittsstutzen DE A, B; Wanddicke 78 mm, Alloy 600	PWSCC; Ausschleifen der Fehler, Auffüllen mit Alloy 600, Auftrag mit Alloy 690
26.05.08	Ohj 3 (DWR), Japan	RDB Austrittsstutzen, Wanddicke 74,6 mm, Alloy 600	PWSCC; Auffüllen mit Alloy 600, Auftragschweißung Alloy 690 vorgesehen
04.09.08	Tomari 1 (DWR), Japan	DE Rohre, Inconel TT600	PWSCC; Rohr verschlossen
23.09.08	FitzPatrick 1 (SWR), USA	MN Stutzen, recirc nozzle N2-C	k.A. zur Ursache, Prüfung d. restl. Stutzen, z. Zeitpkt. der Meldung 4 von 8 ohne Befund, k.A. zu den restlichen
03.10.08	Takahama 4 (DWR), Japan	Eintrittsstutzen DE A, B, C; Wanddicke. 76,6 mm (A), 77,5 mm (B), 76,8 mm (C), Alloy 600	PWSCC; Ausschleifen der Fehler, Auffüllen mit Alloy 600, Auftrag mit Alloy 690
23.10.09	Beaver Valley 2 (DWR), USA	Schweißnähte an Deckeldurchführungen	Reparatur vor Wiederinbetriebnahme
03.03.10	Calvert Cliffs 1 (DWR), USA	Mischnaht am Druckhalter	
12.03.10	Davis Besse 1 (DWR), USA	Schweißnähte an Deckeldurchführungen	Reparatur
16.03.10	Takahama 4 (DWR), Japan	DE Rohr, Alloy 600	PWSCC vermutet; Rohr verschlossen; 100%-Prüfung für zukünftige WKP
07.10.10	GKN II (DWR), Deutschland	Stutzen Entleerungsleitung am Dampferzeuger	SpRK im nickellegierten SG Alloy 82 im Bereich von zulässigen Herstellungsfehlern. Austausch des Stutzens mit kompletter Erneuerung der Schweißnaht
29.10.10	Duane Arnold 1 (SWR), USA	Stutzenschweißnaht Umwälzpumpe, Alloy 82/182	Auftragschweißung (Overlay)
18.02.11	Calvert Cliffs 2 (DWR), USA	Borsäureleckage an Druckhalterheizstab-Stutzen	k.A.
19.03.11	Byron 1 (DWR), USA	Schweißnähte an Deckeldurchführungen	Reparatur vor Wiederinbetriebnahme

4 Allgemeines zur Spannungsrisskorrosion

Allgemein kann man Spannungsrisskorrosion (SpRK) als das Versagen eines Werkstoffs durch Rissbildung aufgrund der kombinierten Einwirkung eines korrosiven Mediums und einer mechanischen Belastung definieren [16]. SpRK ist ein rissbildender Korrosionsmechanismus, für dessen Auftreten in der Regel drei Grundvoraussetzungen erfüllt sein müssen:

- Das Vorliegen eines empfindlichen/anfälligen Werkstoffs.
- Das Vorhandensein eines kritischen/korrosiven Mediums.
- Das Vorhandensein von Spannungen.

Das aus den drei Komponenten Werkstoff-Medium-Belastung gebildete Korrosionssystem lässt sich durch das in Bild 5 dargestellte Schaubild verdeutlichen.

Für jede Komponente des Systems existieren eine Reihe von weiteren Einflussgrößen. So kann im Fall des Werkstoffs die chemische Zusammensetzung (Legierungszusammensetzung), der Oberflächenzustand, der Grad der Kaltverformung und der Grad der Sensibilisierung wesentlichen Einfluss darauf haben, ob SpRK auftritt. Gleiches gilt für mediumseitige Einflussfaktoren, wie Verunreinigungen, Temperatur, Strömung/Austausch oder freies Korrosionspotential. Im Fall der mechanischen Belastungen können lokale Spannungskonzentrationen, vorhandene Eigenspannungen, Dehnungen aufgrund von beispielsweise Temperaturschwankungen oder Schwingungen eine entscheidende Rolle spielen.

Dieses komplizierte Zusammenspiel sehr unterschiedlicher Einflussgrößen macht es schwierig, den Mechanismus eindeutig zu klären und daraus eine klare Strategie für die Vermeidung des Auftretens von SpRK abzuleiten.



Bild 5 : Korrosionssystem Werkstoff-Medium-Spannung und Einflussfaktoren

Je nach Rissverlauf unterscheidet man zwischen transkristalliner und interkristalliner SpRK. Es treten auch Mischformen auf, beispielsweise kann ein Riss zu Beginn transkristallin starten und im weiteren Verlauf interkristallin fortschreiten [17], Bild 6.

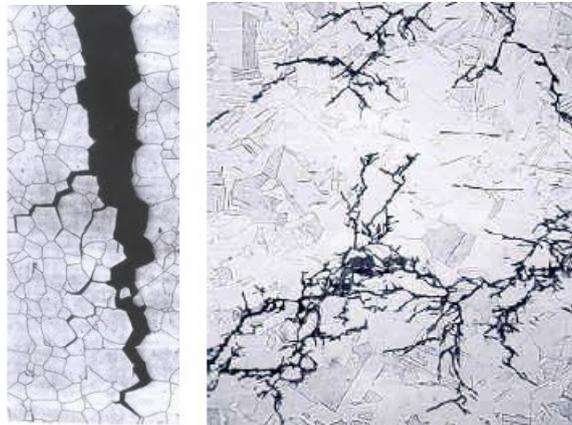


Bild 6 : Spannungsrisskorrosion mit inter- und transkristallinem Rissverlauf [17]

5 Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC)

Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC) - im Deutschen: primärwasserinduzierte Spannungsrisskorrosion - bezeichnet den Spezialfall der Spannungsrisskorrosion unter den Umgebungsbedingungen des Primärwasserkreislaufs der DWR. Man unterscheidet auch in diesem Fall je nach Rissverlauf zwischen einer transkristallinen und einer interkristallinen Variante. Nickelbasislegierungen sind nicht anfällig gegenüber transkristalliner SpRK [7]. Transkristalline SpRK tritt unter DWR Bedingungen in der Regel nur an austenitischen Cr,Ni-Stählen infolge von chloridischen oder anderen halogeniden Verunreinigungen auf. Gewöhnlich gehen die Risse von der Außenseite austenitischer Komponenten aus und sind auf einen Mangel an Sauberkeit zurückzuführen. Dieser Mechanismus ist gut verstanden und kann durch Einhaltung der geforderten Standards vermieden werden. Er ist nicht Gegenstand dieser Literaturstudie.

Die interkristalline Form der SpRK wurde unter Primärwasserbedingungen an Nickelbasislegierungen und austenitischen Cr,Ni-Stählen beobachtet.

Obwohl in den vergangenen Jahrzehnten ein hoher Forschungsaufwand betrieben wurde den PWSCC Mechanismus zu verstehen, ist es bis heute nicht gelungen, ein allgemeingültiges, mechanistisches Modell zu entwickeln. Forscher sind mit einer Vielzahl von Problemen konfrontiert. So ist PWSCC z.B. stark zeitabhängig und tritt häufig erst nach Jahrzehnten des Einsatzes auf. Das macht es aufwändig und teuer diesen Schadensmechanismus selbst unter

Verwendung beschleunigender Bedingungen in den üblichen Autoklavenversuchen zu simulieren. Jedoch haben weltweite Forschungsaktivitäten dazu geführt, dass man heute die wichtigsten Einflussfaktoren identifiziert hat und teilweise auch geklärt ist, wie sie auf den Schadensverlauf Einfluss nehmen. Neben den üblichen Autoklavenversuchen zur Untersuchung der Rissinitiierung und des Risswachstums bieten verbesserte hochauflösende Elektronenmikroskopie-Techniken die Möglichkeit, Oxidschichten im Riss und an den Rissspitzen näher zu analysieren. Diese Ergebnisse tragen dazu bei den Schadensmechanismus besser zu verstehen und bei der Entwicklung eines allgemeingültigen Modells einen Schritt weiter zu kommen. Ziel der Entwicklung eines solchen Modells ist es, verlässliche Lebensdauervoraussagen treffen zu können.

Im Folgenden werden die wichtigsten derzeit in der Diskussion stehenden Modelle für PWSCC vorgestellt.

5.1 PWSCC-Modellvorstellungen

5.1.1 Film Rupture Anodic Dissolution-Modelle

Unter dem Oberbegriff **Film Rupture/Anodic Dissolution (FRAD)**-Modelle werden eine Reihe sich ähnelnder Modelle zusammengefasst, die alle auf der Vorstellung basieren, dass der Rissfortschritt durch ein periodisches Aufreißen des schützenden Oxidfilms an der Rissspitze verursacht wird, wodurch ungeschützte Metalloberfläche in Kontakt mit dem korrosiven Medium kommt und anodische Metallauflösung stattfindet. Diese Modellvorstellung basiert auf frühen Arbeiten von Mears [18] und wurde von Logan [19] und Vermilyea [20] weiterentwickelt.

Eine Weiterentwicklung des FRAD-Modells ist das sogenannte Slip-Dissolution-Modell, das von besonderer Bedeutung für die Berechnung von Risswachstumsraten unter LWR Bedingungen ist und in diesem Zusammenhang von vielen Autoren als Basis ihrer Modellvorstellung herangezogen wird. Bei dieser Modellvorstellung wird das Vorhandensein einer plastischen Zone an der Rissspitze vorausgesetzt. Versetzungsbewegungen oder Kriechen führen zur plastischen Verformung dieser Zone. Das duktile metallische Grundmaterial verformt sich dadurch und verursacht ein Aufreißen der spröden Oxidschicht, so dass der Korrosionsprozess, wie oben geschildert, ablaufen kann. Zwar kann sich die Oxidschicht zeitweise neu bilden, jedoch wird davon ausgegangen, dass es zur periodischen Wiederholung des Aufreißprozesses kommt.

Ford [21], Ford und Andresen [22] sowie Macdonald und Urquidi-Macdonald [23] haben diese allgemeinen Modellvorstellungen für den Spezialfall unter LWR Bedingungen weiterentwickelt. Dabei herausgekommen sind zwei Modelle, das **General Electric-Modell (GE-Modell)** nach

Ford und Andresen und das **Coupled Environment Fracture-Modell** (CEF-Modell) nach Macdonald und Urquidi-Macdonald, die beide Gleichungen zur Berechnung des Rissfortschritts liefern. Beide Modelle haben gezeigt, dass sie unter bestimmten Bedingungen in der Lage sind die Risswachstumsraten mit vergleichbarer Genauigkeit zu berechnen. In den 1990er Jahren hat sich eine lebhafte Diskussion zwischen den Autoren der beiden Modelle über die Richtigkeit der Annahmen des jeweils anderen Modells entwickelt, [24], [25] und [26]. Das GE-Modell, [21] und [22], hat im Bereich der SWR eine weit breitere Akzeptanz erlangt als das CFE-Modell [23]. Dem GE-Modell wird die Fähigkeit zugeschrieben, Risswachstumsraten, zumindest unter SWR Bedingungen, exakt vorherzusagen, da die Basis dieses Modells das grundlegende Verständnis des Rissbildungsprozesses aufgrund von Filmriss-Repassivierungsprozessen sei.

In einer neueren Publikation von 2009 äußert Hall [27] jedoch Kritik an diesem Modell. In seiner Arbeit weist er vor allem auf Unzulänglichkeiten des Modells hinsichtlich der Einbeziehung der Rissspitzendehnrates und ihres Einflusses auf den anodischen Strom an der Rissspitze und somit auf die Risswachstumsrate hin.

Ebenfalls in Arbeiten jüngerer Datums greifen Vankeerberghen et al, [28] und [29], Halls Kritik auf und entwickelt ein überarbeitetes Modell für das Risswachstum von austenitischem Cr,Ni-Stahl (Type 316SS) speziell unter DWR Bedingungen. Auf Basis des FRAD-Mechanismus ist die Vorstellungen auch auf kaltverformte Werkstoffe erweitert, wobei ein spannungsabhängiger anodischer Strom unter Berücksichtigung der Rissspitzendehnrates und der Spannung an der Rissspitze definiert wird.

5.1.2 Wasserstoffmodelle

Im Zusammenhang mit Modellvorstellungen für den PWSCC Mechanismus wird ein möglicher Einfluss des Wasserstoffs auf die Rissbildung immer wieder konträr diskutiert. Deshalb sollen hier die in der Literatur existierenden Vorstellungen für die Wirkungsweise des Wasserstoffs näher dargestellt werden. Bei der Diskussion des Wasserstoffeinflusses ist es wichtig zwei auf die Einwirkung von Wasserstoff zurückzuführende Mechanismen zu unterscheiden [30]:

- Versprödungsmechanismen (Wasserstoffversprödung, Verzögerte Rissbildung)
- Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion (H-induzierte SpRK)

Wasserstoffversprödung und verzögerte Rissbildung sind rein versprödende Mechanismen ohne elektrochemische Korrosionsreaktionen. Sie führen auch ohne die Einwirkung einer äußeren mechanischen Spannung zur Rissbildung. Wohingegen bei der H-induzierten SpRK anodische Metallauflösung als elektrochemische Teilreaktion an der Rissspitze stattfindet und mechanische Spannung zur Rissbildung notwendig ist. Bei der H-induzierten SpRK (häufig

auch als "anodische Spannungsrisskorrosion" bezeichnet) wird infolge der anodischen Metallauflösung Wasserstoff gebildet, der versprödend auf das Material wirken kann. Im Folgenden sind die einzelnen Schritte des Korrosionsprozesses dargestellt:

- anodische Metallauflösung an der Rissspitze: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$
- Hydrolyse der in Lösung gehenden Metallionen: $\text{Me}^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n + \text{H}^+$
- H^+ -Reduktion: $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$
- Bildung adsorbierten Wasserstoffs: H_{ad}
- Teile des adsorbierten Wasserstoffs können vom Material aufgenommen werden und versprödend wirken.

Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion kann also als ein kombinierter Mechanismus aus SpRK und Wasserstoffversprödung gesehen werden.

Allgemein sind die versprödenden Effekte zurückzuführen auf den Einbau von Wasserstoffatomen in der Kristallstruktur der Metalle. Aufgrund seiner kleinen Größe kann Wasserstoff in nahezu allen Metallen gelöst werden und konzentriert sich über Diffusionsprozesse bevorzugt in Bereichen, die unter dreiachsiger Zugspannung stehen, z.B. im Bereich von Rissspitzen oder im Bereich der Spannungsfelder von Versetzungen. Hier kann der Wasserstoff dann auf unterschiedliche Art und Weise zur Versprödung des Werkstoffs führen und wasserstoffinduzierte Rissbildung auslösen. In [Bild 7](#) sind die möglichen Mechanismen der wasserstoffinduzierten Rissbildung zusammenfassend schematisch dargestellt.

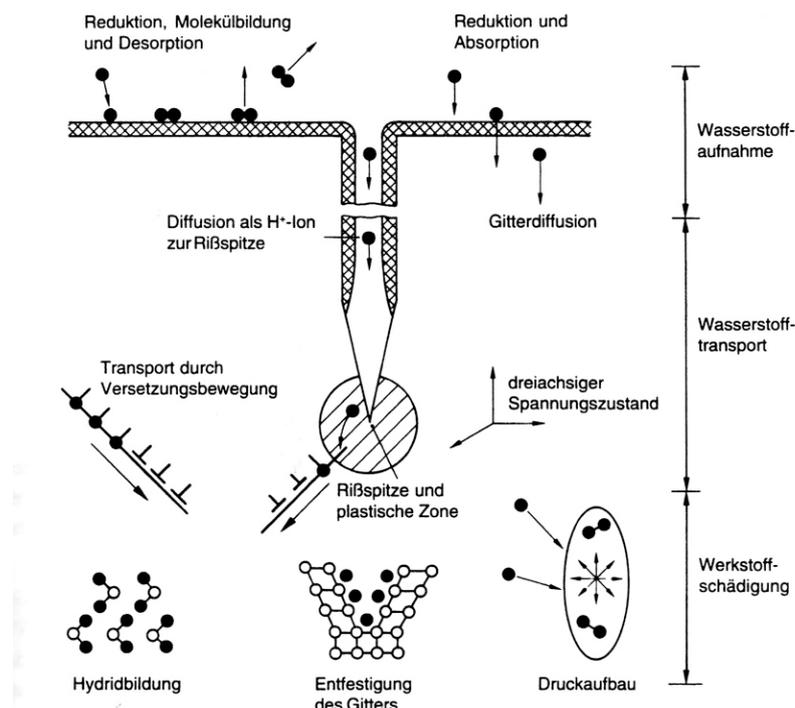


Bild 7 : Mechanismen der Wasserstoffversprödung [31]

In der Literatur existieren verschiedene Modellvorstellungen zu den unterschiedlichen in Bild 7 dargestellten Wirkungsweisen des Wasserstoffs. Im Folgenden werden einige dieser Modellvorstellungen kurz vorgestellt werden.

Hydrogen Enhanced Decohesion-Theorie (HEDE) nach Toriano [32] und Oriani [33]:

Dieser Ansatz geht von einer Schwächung der Bindungskräfte der Atome des metallischen Grundwerkstoffs durch den Einbau von Wasserstoff aus. Konzentriert sich Wasserstoff im Bereich der Zugspannungen der Rissspitze kommt es zu einem Aufbrechen der geschwächten Bindungen und somit zu Rissfortschritt. Wasserstoff diffundiert im weiteren Verlauf wieder in den Bereich der neuen Rissspitze und der Prozess wiederholt sich. Diese Theorie kann spröde Brüche gut erklären, jedoch versagt sie, wenn plastische Bruchanteile auftreten.

Hydrogen Enhanced Local Plasticity Modell (HELP) nach Beachem [34]:

Bei diesem Mechanismus geht man von einer Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Versetzungen aus. Beachem [34] war der Erste der die Annahme formulierte, dass gelöster Wasserstoff die Versetzungsbeweglichkeit erhöht. Durch die Wasserstoffanlagerung wird die Spannung, die für die Versetzungsbewegung nötig ist, reduziert und somit auch die Dehngrenze. Da sich der gelöste Wasserstoff im Bereich des dreiaxigen Spannungsfelds der Rissspitze konzentriert, kommt es zu einer Entfestigung der plastischen Zone an der Rissspitze. Unterkritisches Risswachstum kann dann durch das Zusammenwachsen von Mikroporen an der Rissspitze erfolgen, Bild 8.

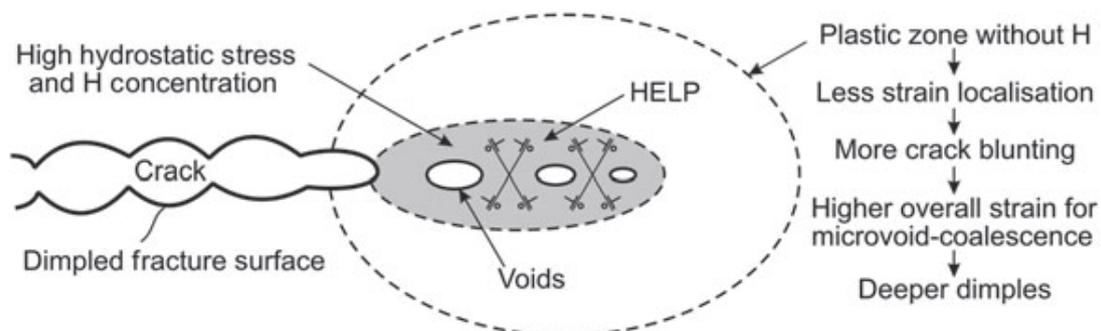


Bild 8 : Schematische Darstellung des HELP-Mechanismus [34]

Adsorption-Induced Dislocation Emission Mechanism (AIDE) nach Lynch [35]:

Als Folge der Schwächung der interatomaren Bindungen durch die Adsorption von dissoziiertem Wasserstoff wird nach Ansicht dieses Modells die Bildung von Versetzungsquellen an der Rissspitze begünstigt. Durch die Bildung von Versetzungsquellen an der Rissspitze wird der Rissspitzenbereich entfestigt. Im AIDE Modell schreitet der Riss nicht nur aufgrund von Versetzungsbildung vor der Rissspitze voran, sondern auch aufgrund der Bildung und des Wachstums von Poren vor der Rissspitze, Bild 9.

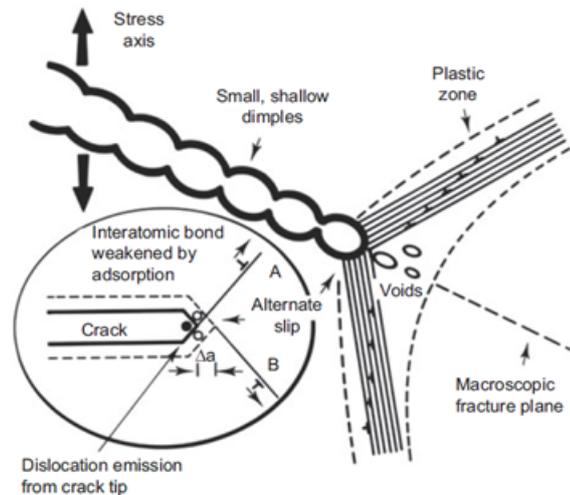


Bild 9 : Schematische Darstellung des AIDE-Mechanismus [35]

Druckaufbau-Modell

Ein früher Erklärungsansatz für die versprödende Wirkung von Wasserstoff auf Metalle geht auf Zappfe und Sims [36] zurück. Folgt man dieser Darstellung, so rekombiniert in das Metallgitter eindiffundierender Wasserstoff an Fehlstellen (z.B. Poren, Ausscheidungen) zu molekularem Wasserstoff. Molekularer Wasserstoff hat ein weitaus größeres Volumen als atomarer Wasserstoff, so dass sehr hohe Drücke entstehen können, die in Kombination mit von außen aufgetragenen Spannungen zur Rissbildung führen können. Diese Theorie spielt für weiche Stähle eine Rolle.

Hydridbildungs-Modell

Wasserstoff kann zur Bildung von spröden Metallhydriden in der Metallmatrix führen und auf diese Art zur Versprödung beitragen. Dieser Mechanismus ist für PWSCC nicht von Bedeutung.

5.1.3 Modell der Inneren Oxidation

Scott [37] und Scott und Le Calvar [38] vertreten die Ansicht, dass sich das Phänomen der interkristallinen Rissbildung in Nickelbasislegierungen am plausibelsten über einen direkten diffusionskontrollierten Metalloxydationsprozess entlang der Korngrenzen beschreiben lässt. Sie ziehen das Modell der inneren Oxidation zur Erklärung des Schadensmechanismus heran. Dieses Modell basiert ursprünglich auf Vorstellungen, die für Nickel und seine Legierungen bezüglich der Korngrenzenversprödung durch Sauerstoff entwickelt wurden ($T > 500^\circ\text{C}$).

Der Mechanismus der inneren Oxidation wird erklärt durch das Eindiffundieren von atomarem Sauerstoff in das Metall entlang der Korngrenzen. Sie liefern mehrere Erklärungsansätze für den anschließenden Mechanismus der Versprödung:

- Bildung von Gasblasen wie CO und CO₂
- Bildung einer Oxidschicht an der Korngrenze
- Bildung einer Sauerstoffschicht an der Korngrenze

Durch den Prozess der inneren Oxidation wird das Material anfällig für interkristalline Rissbildung oder interkristalline Spannungsrisskorrosion.

Besonders hohe Risswachstumsraten zeigen Nickelbasislegierungen, wenn das Korrosionspotenzial nahe dem Gleichgewichtspotenzial (Ni/NiO) des Hauptlegierungsmetalls Nickel liegt [38]. Oberhalb des Gleichgewichtspotentials wird neben den unedleren Legierungsbestandteilen Fe und Cr auch das edlere Ni oxidiert und trägt zur Oxidschichtbildung bei. Unterhalb des Gleichgewichtspotentials bleibt der edlere Hauptlegierungsbestandteil (Ni) metallisch. Der Bereich des Ni/NiO-Gleichgewichtspotentials stellt einen Übergangsbereich dar. Die hohen Risswachstumsraten in diesem Bereich könnten auf die Bildung einer gestörten und somit nicht komplett schützenden Oxidschicht zurückzuführen sein. Ein Maximum in der Rissanfälligkeit im Übergangsbereich aktiv/passiv kennt man auch von der Spannungsrisskorrosion passiver Metalle in wässrigen Lösungen [39]. Im Fall einer solchen nicht ausreichend schützenden Passivschicht kann Sauerstoff entlang der Korngrenzen eindringen und dort versprödet wirken. Enthält die Legierung allerdings genügend hohe Cr-Anteile (wie z.B. Alloy 690), so kann mit Hilfe des weniger edlen Legierungsbestandteils Cr früher eine schützende Oxidschicht gebildet werden. Hierauf könnte die verbesserte Beständigkeit Cr-reicher Nickelbasislegierungen gegenüber PWSCC beruhen.

Mit Hilfe hochauflösender TEM-Untersuchungen konnten feine Oxide entlang der Korngrenzen und im Bereich der Rissspitze nachgewiesen werden, [40] und [41]. Diese Beobachtung unterstützt die Hypothese der inneren Oxidation.

Aufgrund der Tatsache, dass das Modell der inneren Oxidation für Legierungen entwickelt wurde, deren Hauptlegierungsbestandteil edler ist als die anderen Legierungsbestandteile, wurde dieses Modell ursprünglich ausschließlich zur Erklärung des Schadensmechanismus für Nickelbasislegierungen (im Wesentlichen Alloy 600) herangezogen. Jedoch haben sich bei der Untersuchung von nichtrostenden Cr,Ni-Stählen Parallelen gefunden, [42] und [43]. In beiden Legierungstypen wird stets ein Ni-reiches Gebiet im Bereich der Oxid-/Metallgrenzschicht gefunden.

5.2 PWSCC-Anfälligkeit von Cr,Ni-Stählen

Nichtrostende austenitische Cr,Ni-Stähle zeigen unter Primärwasserbedingung generell eine gute Beständigkeit gegen PWSCC. Es sind jedoch vereinzelt Fälle von PWSCC aufgetreten.

Kaltverformung spielte bei diesen Schadensfällen eine entscheidende Rolle. Austenitische CrNi-Stähle finden weitverbreiteten Einsatz in LWR Rohrleitungssystemen. In der Regel werden sie im lösungsgeglühten und abgeschreckten Zustand unter Vermeidung von Verformungen eingesetzt. Maximale Verformungsgrade von 10 % und maximale Oberflächenhärte von 300 HV sind übliche Anforderungen für solche Stähle in LWRs. Verformungen können jedoch nicht immer komplett vermieden werden, da manche Komponenten während des Herstellungsprozesses gebogen oder gestreckt werden müssen, ebenso wie während des Einbaus Schweißvorgänge, Bearbeitung und örtliches Schleifen nicht vermieden werden können. Zudem können Abweichungen von den vorgegebenen Anweisungen zu Verformungen führen und dürfen nicht außer Acht gelassen werden [44].

Meist traten die PWSCC Schäden an Cr,Ni-Stählen in Bereichen des Primärkreislaufs auf, in denen der Austausch des Mediums schlechter funktioniert als in anderen Teilen des Kreislaufs, so dass es zu Anreicherung von Verunreinigungen, z.B. sulfatischer oder chloridischer Natur, kommen kann oder höhere Sauerstoffkonzentrationen vorliegen, wodurch das Korrosionspotential einen Grenzwert überschreiten kann [43]. In deutschen Anlagen traten Schäden an Kernbehälterschrauben des Werkstofftyps 1.4571 (Ti-stabilisierter Cr,Ni-Stahl, entspricht 316Ti) auf. In [45] beschreiben Kilian et al. diesen Schaden näher: In den Jahren 2005 und 2006 wurden im Zuge von Revisionen in Kernkraftwerk GKN1 Anrisse an Kernbehälterschrauben erkannt. Bei sich anschließenden Prüfungen in allen Anlagen, in denen solche Sternschrauben zur Anwendung kommen, wurden weitere Schäden gefunden. Bei den rissbehafteten Schrauben handelt es sich um Sternschrauben (M12 und M16) des Werkstoffs 1.4571 (kaltverfestigt, Streckgrenze zwischen 500 und 700 MPa). Die Schädigung trat an verschiedenen Stellen des Kopfbereichs auf: am Übergang Kopf/Schaft, an der Telleraußenseite, am Tellerboden und im Bereich der Näpfchensicherung. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchfläche zeigen einen interkristallinen Rissverlauf. Auf der Oberfläche finden sich Beläge, in denen u.a. die Elemente Cu und S nachgewiesen werden.

Die Schadensursache wurde dem Mechanismus der interkristallinen SpRK zugeordnet. Dieser Schadensmechanismus ist unter oxidierenden Bedingungen bekannt, wirkt unter reduzierenden Bedingungen jedoch Fragen nach dem Korrosionsmechanismus auf, da hier das als kritisch angesehene Grenzpotential von $E = -230 \text{ mV (NHE)}$ nicht überschritten wird.

In einem im Jahr 2011 verfassten Bericht der MPA [14] wird der Einfluss der Kaltverformung auf die Spannungsrisskorrosionsbeständigkeit austenitischer Cr,Ni-Stähle sehr ausführlich anhand einer Literaturstudie erläutert. Die Auswirkungen der Kaltverformung auf die drei für das Auftreten von SpRK entscheidenden Parameter (Werkstoff-Medium-Spannung, Bild 5) werden

dargestellt. Diskutiert werden werkstoffseitige Einflussfaktoren, wie Gitterdefekte, Kriechprozesse an den Korngrenzen, lokale Dehnungskonzentration, lokal erhöhte mikroskopische Zugspannungen, Verformungsmartensit und Niedertemperatur-Sensibilisierung. Im Zusammenhang mit dem Medium wird das in der Literatur dargestellte Wissen über den Einfluss von Wasserstoff, der Temperatur, des Freien Korrosionspotentials, und des pH-Werts auf die SpRK untersucht. Einfluss der Art und Richtung der Kaltverformung und die Auswirkungen des zeitlichen Verlaufs der mechanischen Belastung sind ebenfalls Gegenstand dieser Literaturrecherche.

Verbesserte elektronenmikroskopische Charakterisierungsmöglichkeiten haben in den letzten Jahren verstärkte Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Untersuchung der Oxidschichten im Riss und an der Risspitze zur Folge gehabt. In verschiedenen Arbeiten wird auf Basis der Oxidschichtcharakterisierung auf mögliche rissbildende Mechanismen zurückgeschlossen, [46], [47], [48] und [49]. In [50] wird der Einfluss des Cr-Gehalts des Stahls auf die Korrosionsbeständigkeit unter Primärwasserbedingungen untersucht. Höhere Cr-Gehalte bewirken eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit. Hier finden sich Parallelen zu den Ni-Basislegierungen.

5.3 PWSCC-Anfälligkeit von Ni-Basis-Legierungen

5.3.1 Werkstoffseitige Einflussfaktoren

Legierungszusammensetzung

Einen entscheidenden Einfluss auf die Anfälligkeit der Nickelbasislegierungen gegenüber PWSCC hat die Legierungszusammensetzung und hier im Speziellen der Chromgehalt. In Tabelle 2 werden die gängigen in KKW zum Einsatz kommenden Nickelbasislegierungstypen mit ihren chemischen Zusammensetzungen aufgelistet.

Tabelle 2 : Legierungszusammensetzungen von Nickelbasiswerkstoffen [51]

	Alloy 600	Alloy 182	Alloy 82	Alloy 690	Alloy 152	Alloy 52	Alloy 800	Alloy 750	Alloy 718
Ni	<72,0	Bal.	Bal.	<58,0	Bal.	Bal.	30,0-34,0	>70,0	50,0-55,0
Cr	14-17	13-17	18-22	28-31	28-31,5	28-31,5	19,0-22,0	14,0-17,0	17,0-21,0
Fe	6-10	≤10,0	≤3,00	7-11	8-12	8-12	Bal.	5,0-9,0	Bal.
Ti		≤1,0	≤0,75		≤0,50	≤1,0	0,25-0,65	2,25-2,75	0,70-1,15
Al						≤1,10	0,25-0,65	0,40-1,00	0,30-0,70
Nb/Ta		1,0-2,5	2,0-3,0		1,2-2,2	≤0,10		0,70-1,20	4,80-5,50
Mo					≤0,50	≤0,05			2,80-3,30
C	≤0,05	≤0,01	≤0,01	≤0,04	≤0,045	≤0,040	0,05-0,10	≤0,08	≤0,08
Mn	≤1,0	5,0-9,5	2,5-3,5	≤0,05	≤5,0	≤1,0	≤1,5	≤1,00	≤0,35
S	≤0,015	≤0,015	≤0,015	≤0,015	≤0,008	≤0,008	≤0,010	≤0,015	≤0,015

	Alloy 600	Alloy 182	Alloy 82	Alloy 690	Alloy 152	Alloy 52	Alloy 800	Alloy 750	Alloy 718
P		≤0,030	≤0,030		≤0,020	≤0,020	≤0,015	≤0,020	≤0,015
Si	≤0,50	≤1,0	≤0,50	≤0,50	≤0,65	≤0,50	≤0,70	≤0,5	≤0,35
Cu	≤0,5	≤0,50	≤0,50	≤0,5	≤0,50	≤0,30	≤0,50	≤0,5	≤0,20
Co	≤0,10	≤0,12	≤0,10	≤0,10	≤0,020	≤0,020	≤0,50	≤1,00	≤1,00

Während Alloy 600, Alloy 690 und Alloy 800 für Rohre, Durchführungen, usw. verwendet werden, stellen Alloy 82, Alloy 182, Alloy 52 und Alloy 152 Schweißgut- und Pufferwerkstoffe dar, Tabelle 3. Die ausscheidungshärtbare, hochfesten Legierungen Alloy 750 und Alloy 718 kommen bei Schrauben, Federn, Führungsstiften und anderen Konstruktionsbauteilen, die hohe Festigkeit, einen hohen Relaxationswiderstand und gute Korrosionsbeständigkeit erfordern, zum Einsatz. Die Ausscheidungshärtbarkeit dieser Legierungstypen resultiert aus der Bildung der γ -Phase $NiAl_3$, die einhergeht mit der Bildung feinverteilter, dichter $M_{23}C_6$ -Karbide-Verteilungen an den Korngrenzen [2].

Tabelle 3 : Einsatzbereiche von Nickelbasislegierungen in Druckwasserreaktoren [51]

PWR Components	Nickel Base Alloy Grades Used
Steam generator tubes	Alloys 600 MA & TT, 690TT (& 800)
Steam generator divider plates	Alloys 600 & 690
Upper head penetrations	Alloys 600 & 690
Lower head penetrations	Alloy 600
Core supports	Alloy 600
Pressurizer nozzles	Alloys 600 & 690
Safe ends	Alloy 600
Weld metal deposits	Alloys 82, 182, 52 & 152

Generell lassen sich die verschiedenen Legierungen entsprechend ihrem Chromgehalt in drei Kategorien unterteilen:

- Niedriger Chromgehalt zwischen 13 und 17 %: Alloy 600, Alloy 182, Alloy 750
- Mittlerer Chromgehalt zwischen 18 und 22 %: Alloy 800, Alloy 82, Alloy 718
- Hoher Chromgehalt zwischen 28 und 31 %: Alloy 690, Alloy 152, Alloy 52

Die Legierungstypen mit vergleichsweise niedrigem Chromgehalt haben in der Anwendung eine generelle Anfälligkeit gegenüber PWSCC gezeigt. Bei Legierungstypen mit mittlerem oder hohem Chromgehalt traten bis heute keine PWSCC Schäden im Betrieb auf [51]. In Bild 10 ist die Anfälligkeit verschiedener Nickelbasislegierungen in Abhängigkeit von ihrem Chromgehalt in Hochtemperatur-Wasser dargestellt.

In [52] und [53] wird die Anfälligkeit von Alloy 600, Alloy 690 und Alloy 800 gegenüber interkristalliner Spannungsrisskorrosion experimentell untersucht. Übereinstimmend finden die Autoren, dass die Anfälligkeit der Nickelbasislegierungen gegenüber PWSCC in folgender Reihenfolge steigt: Alloy 690 – Alloy 800 – Alloy 600.

Das entspricht einer steigenden Anfälligkeit mit sinkendem Chromgehalt, Tabelle 2. Aufgrund dieser Tatsache kommen die Legierungstypen Alloy 690 und Alloy 800 häufig als Austauschmaterialien für Alloy 600-Komponenten zum Einsatz.

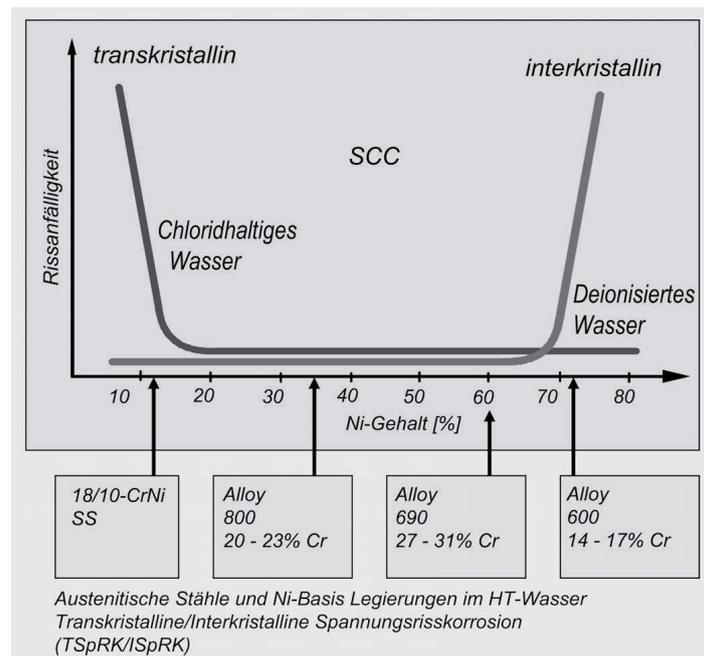


Bild 10: SCC Anfälligkeit unterschiedlicher Nickelbasislegierungen [7]

Korngrenzkarbide

Neben dem Cr-Gehalt hat der C-Gehalt der Nickelbasislegierungen einen wesentlichen Einfluss auf die Neigung zu PWSCC. Im Allgemeinen ist der C-Gehalt der unter DWR Bedingungen verwendeten Nickelbasislegierungen niedrig, Tabelle 2, und zeigt eine temperaturabhängige Löslichkeit. Mit abnehmender Temperatur sinkt die im Werkstoff von vorneherein geringe Löslichkeit des Kohlenstoffs (z.B. Alloy 600 0,03 Gew.-% bei 1000 °C). Diese Temperaturabhängigkeit der Kohlenstofflöslichkeit hat einen starken Einfluss auf die Gefügeausbildung im Anschluss an die abschließende Wärmebehandlung des Stahls. Je nach Glüh Temperatur kann sich ein für die PWSCC Widerstandsfähigkeit günstiges oder ungünstiges Gefüge ausbilden: Beim Abkühlen von der finalen Glüh Temperatur verbindet sich der überschüssige Kohlenstoff mit Chrom zu Chromkarbiden (Cr_{23}C_6 und Cr_7C_3). Diese Karbide können je nach ihrer Lage im Gefüge in intra- und interkristalline Karbide unterteilt werden. Es hat sich gezeigt, dass interkristalline Karbide (Korngrenzkarbide) unter Primär-wasserbedingungen einen positiven Effekt

auf die PWSCC Beständigkeit haben. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu der Wirkung von Korngrenzkarbiden unter oxidierenden Umgebungsbedingungen. Hier bewirkt die Bildung von Karbiden an den Korngrenzen eine Sensibilisierung der Nickelbasislegierungen, wie man sie von den nichtrostenden Cr,Ni-Stählen her kennt: Durch die Chromkarbidbildung entlang der Korngrenzen werden in deren Umgebung Cr-verarmte Bereiche gebildet, so dass in diesen Bereichen nicht mehr genügend Chrom zur Bildung der schützenden Oxidschicht zur Verfügung steht und das Material entlang der Korngrenzen anfällig für Rissbildung wird [16].

Eine Reihe von Untersuchungen belegt den positiven Einfluss der Korngrenzkarbide auf die PWSCC Beständigkeit der Nickelbasislegierungen, [2], [54] und [55]. Es hat sich gezeigt, dass eine gleichmäßige Belegung der Korngrenzen mit Karbiden sich am günstigsten auf die Rissbeständigkeit auswirkt. Der Mechanismus, der hinter diesem Effekt steckt, ist bisher nicht geklärt. In [56] ist eine Erklärung vorgeschlagen: Korngrenzkarbide an der Rissspitze können als Versetzungsquellen dienen und so zu einem Abstumpfen der ursprünglich scharfen Rissspitze beitragen. Da aber scharfe Rissspitzen Voraussetzung für sprödes Bruchverhalten sind, hat dieses Abstumpfen der Rissspitze duktileres Bruchverhalten zur Folge. In Bild 11 ist der Zusammenhang zwischen den Korngrenzkarbiden als Versetzungsquellen und der Abstumpfung der Rissspitze im Gegensatz zu einer scharfen Rissspitze, die zu sprödem Rissfortschritt führt, schematisch dargestellt.

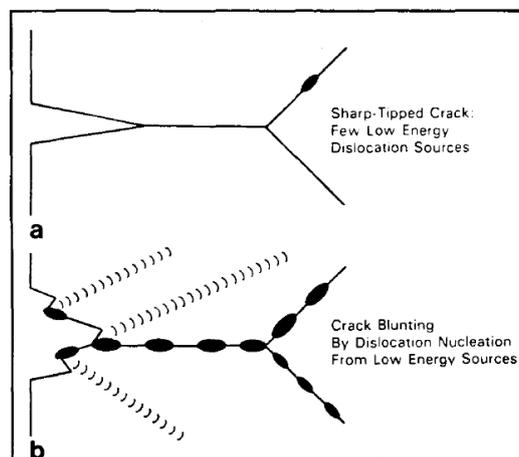


Bild 11: Korngrenzkarbide als Versetzungsquellen und Rissabstumpfung [56]

Während die Bildung von interkristallinen Karbiden entlang der Korngrenzen einen positiven Effekt auf das Spannungsrisskorrosionsverhalten hat, machen intrakristalline Karbide den Werkstoff rissanfälliger, [57] und [58]. Der Zusammenhang zwischen Karbidverteilung und Anfälligkeit gegenüber PWSCC geht aus Bild 12 hervor. Struktur 1 weist vornehmlich Korngrenzkarbide auf, während Struktur 3 überwiegend intrakristalline Karbide enthält, die Karbidverteilung der Struktur 2 liegt zwischen den Extremen der Strukturen 1 und 3. Deutlich zu erkennen

ist die Abhängigkeit der PWSCC Anfälligkeit von der Karbidverteilung. Je mehr Karbide sich an den Korngrenzen befinden, umso beständiger ist das Material.

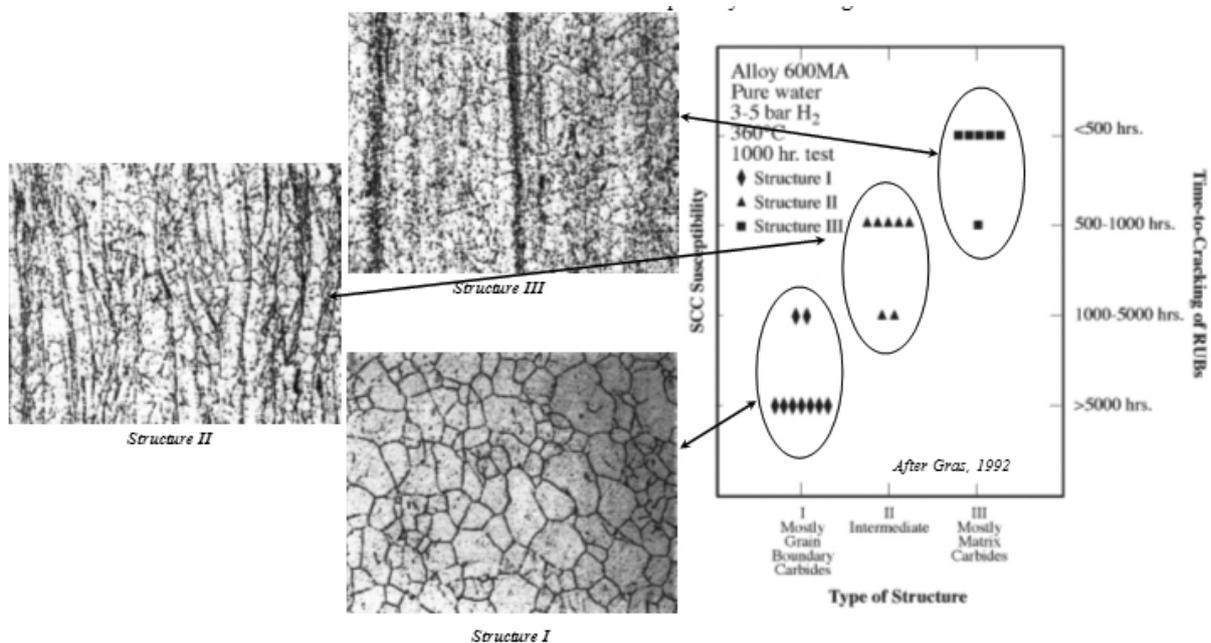


Bild 12: Einfluss der Mikrostruktur auf die SCC-Anfälligkeit aus [2]

Die Bildung von inter- bzw. intrakristallinen Karbiden wiederum ist stark abhängig von der thermischen Vorgeschichte des Werkstoffs, Bild 13. In Abhängigkeit von der Höhe der abschließenden Glüh­temperatur bilden sich Gefüge mit unterschiedlichen Karbidverteilungen aus. Bei einer niedrigen Glüh­temperatur (ca. 980°C) [51] werden die Karbide nicht vollständig im Grundmaterial gelöst und verbleiben nach der Rekristallisation an der Position der ehemaligen Korngrenzen, die sich nun innerhalb der neu gebildeten Körner befinden. An den neuen Korngrenzen scheiden sich vergleichsweise wenig interkristalline Karbide aus. Wählt man jedoch eine genügend hohe Glüh­temperatur (1040 – 1070°C) [51], so dass sich die ursprünglichen Karbide während des Glühvorgangs vollständig in der Matrix lösen, dann scheiden sich nach der Rekristallisation der neuen Körner beim Abkühlen aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Kohlenstofflöslichkeit erneut Karbide an den neuen Korngrenzen aus.

Hwang et al. [56] untersuchen in ihrer 2013 publizierte Arbeit detailliert den Einfluss der Korngrenzkarbide, sowohl unter oxidierenden als auch reduzierenden Mediumsbedingungen, und kommen zu dem Schluss, dass sensibilisierte (Karbide an den Korngrenzen) Nickelbasislegierungen unter oxidierenden Bedingungen eine starke Anfälligkeit gegenüber interkristalline SpRK zeigen, wohingegen unter reduzierenden DWR Bedingungen die Widerstandsfähigkeit gegen interkristalline SpRK mit steigendem Gehalt an Korngrenzkarbiden steigt.

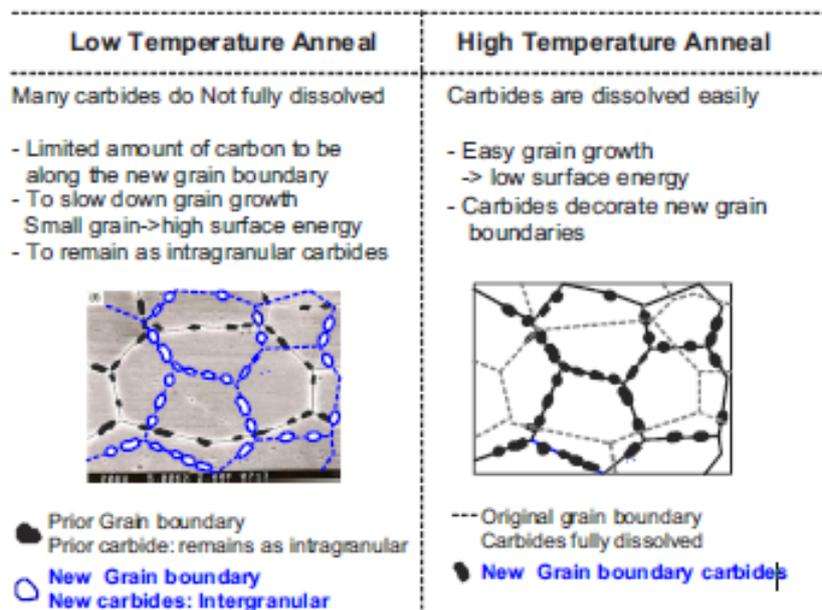


Bild 13: Gefügeentwicklung in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur [2]

Korngrenzenorientierung

Es ist bekannt, dass die Verformbarkeit und Festigkeit von Metallen stark abhängig von der Orientierung der Körner zueinander an den Korngrenzen ist [59]. Man kann Korngrenzen entsprechend der Orientierung ihrer Körner in drei Kategorien unterteilen: Kleinwinkelkorngrenzen (Orientierungsabweichungswinkel bis zu 15°), Koinzidenzgittergrenzen (Korngrenzen, an denen sich benachbarte Körner überlappen und sich einige Gitterplätze teilen) und Großwinkelkorngrenzen (alle anderen). Werkstoffe mit einem hohen Anteil an Kleinwinkel- und Koinzidenzgitter-Korngrenzen zeigen eine höhere Beständigkeit gegenüber interkristalliner Rissbildung [60].

Kaltverformung

Anders als bei Warmformgebungsprozessen, bei denen die Verformungstemperatur oberhalb der Rekristallisationstemperatur liegt, befindet sich die Verformungstemperatur bei Kaltverformungsprozessen unterhalb der Rekristallisationstemperatur. Dadurch können Versetzungen in geringerem Maße als bei Warmverformung während des Verformungsprozesses ausheilen. Es findet kaum dynamische Erholung bzw. Rekristallisation statt [61]. Vielmehr erhöht sich im Verlauf des Kaltverformungsprozesses die Anzahl der Versetzungen im Werkstoff so dass Kaltverformung immer mit einer Verfestigung des Werkstoffs einhergeht. Durch den Aufstau und die gegenseitige Behinderung der Versetzungen wird die Plastizität des Werkstoffs reduziert. Nicht nur die Bildung von Versetzungen, sondern auch die mit dem Grad der Kaltverformung steigende Anzahl von Leerstellen und Zwischengitteratomen und der Clusterbildung von Punktdefekten führen zu einer Abnahme der Plastizität. Als Folge der oben beschriebenen

Prozesse steigen mit zunehmendem Kaltverformungsgrad sowohl die Festigkeit als auch die Härte des Werkstoffs an.

Kaltverformungsprozesse haben im Fall der Nickelbasislegierungen einen negativen Effekt auf die PWSCC Anfälligkeit. Für die Art und Weise der Auswirkungen finden sich starke Parallelen zu den austenitischen Cr,Ni-Stählen unter denselben Mediumsbedingungen. Daher sei hier auf die detaillierte Darstellung der Auswirkung von Kaltverformungsprozessen auf die SpRK Anfälligkeit austenitischer C,Ni-Stähle verwiesen [62].

Folgen des Schweißprozesses

Als Folge von Schweißprozessen können in der Schweißnaht und im Bereich der Wärmeeinflusszone unterschiedliche Fehlerarten auftreten. In Bild 14 sind die unterschiedlichen Rissarten zusammen mit weiteren möglichen Fehlerarten schematisch an einer Mischschweißnaht dargestellt.

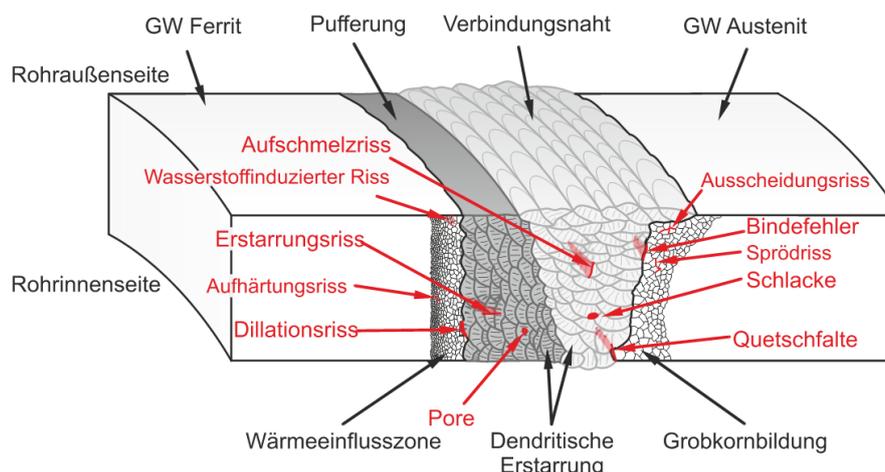


Bild 14: Schema einer Mischschweißnaht mit möglichen fertigungsbedingten Fehlern [63]

Fehlstellen jeglicher Art können das Auftreten von PWSCC in einem dafür anfälligen Werkstoff begünstigen. Bereits existierende Risse im Werkstoff können aufgrund von korrosionschemischen Prozessen an der Risspitze weiter wachsen.

5.3.2 Mediumseitige Einflussfaktoren

Die Chemie des Primärkreislaufwassers kann über verschiedene Parameter Einfluss auf das Korrosionsgeschehen nehmen, Bild 1. Die wichtigsten Parameter sind die Wasserstoffkonzentration, das Korrosionspotential, die Temperatur, der pH-Wert und der Gehalt an Li, B und Zn.

Die Zugabe von Wasserstoff dient dazu, die Radiolyse des Wassers zu unterdrücken, Bor stellt einen wirksamen Neutronenabsorber dar, durch die Zugabe von Lithiumhydroxid lässt sich der pH-Wert in leicht alkalische Bereiche verschieben und Zn-Zugaben sollen die Zunahme der

Aktivität reduzieren. Kennt man den Einfluss der verschiedenen Mediumsbestandteile auf die PWSCC Anfälligkeit so lassen sich Vermeidungsstrategien für das Auftreten von PWSCC ableiten. Im Folgenden sind die Mediumsparameter und der jeweilige Einfluss auf die Rissinitiierung und das Risswachstum dargestellt.

Elektrochemisches Korrosionspotential (ECP), Wasserstoff

Das elektrochemische Korrosionspotential spielt in jedem Korrosionsprozess eine Schlüsselrolle. Im DWR Primärwasserkreislauf wird das Korrosionspotential von Nickelbasislegierungen und Cr,Ni-Stählen von der Art und Konzentration oxidierender und reduzierender Spezies (hauptsächlich dem zur Unterdrückung der Wasserradiolyse zugesetzten Wasserstoff), der Durchflussrate und der Temperatur bestimmt, [3] und [63]. Daneben kann der Bearbeitungszustand der Stahloberflächen das Korrosionspotential beeinflussen. Die Korrosionspotentiale von Ni-Basislegierungen und nichtrostenden Cr,Ni-Stählen unterscheiden sich unter diesen Mediumsbedingungen nicht.

In Bild 15 ist das Zustandekommen des Korrosionspotentials im Primärwasser am Beispiel eines nichtrostenden Cr,Ni-Stahls dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass die Austauschstromdichte der H_2/H^+ -Redoxreaktion deutlich größer ist als die Stromdichte der Oxidationsreaktion des Stahls, wird das Korrosionspotential durch die Redoxreaktion des Wasserstoffs bestimmt und lässt sich bei bekannter Wasserstoffkonzentration, Temperatur und Druck sofort berechnen [3].

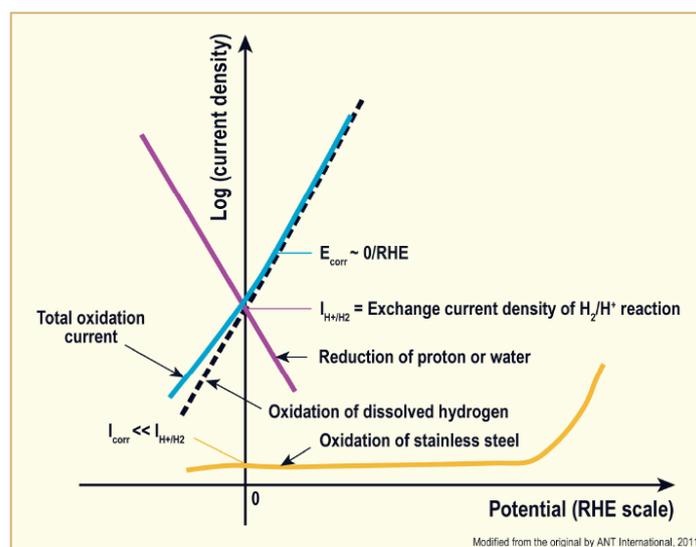


Bild 15: Schematische Darstellung der Teilstromdichte-Potentialkurven eines Nichtrostenden Cr,Ni-Stahls unter Primärwasserbedingungen (RHE-Reversible Hydrogen Electrode)

Unter Primärwasserbedingungen liegt das ECP (E_{corr}) von Nickelbasislegierungen und Cr,Ni-Stählen weit unterhalb des Potentialbereichs, in dem nennenswerte Oxidationsströme aufgrund von Metallauflösung auftreten, Bild 15.

Es wurde beobachtet, dass das ECP des Primärwassers dennoch einen Einfluss auf die PWSCC Risswachstumsraten von Nickelbasislegierungen hat [64]. Messungen der Risswachstumsraten zeigen ein Maximum der Risswachstumsraten in einem Potentialbereich in der Nähe des Ni/NiO-Gleichgewichtspotentials, Bild 16.

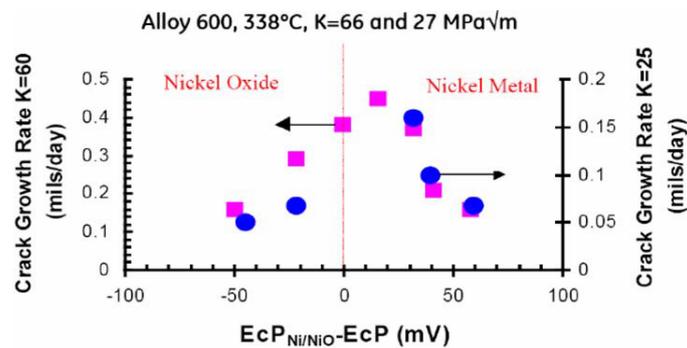


Bild 16 : Risswachstumsraten Alloy 600 unter PWR-Bedingungen aus [2]

Betrachtet man den Einfluss der Wasserstoffkonzentration und somit dem des ECP auf den dem Risswachstum vorgelagerten Prozess der Rissinitierung, stellt man ein abweichendes Verhalten fest. Für Wasserstoffkonzentrationen, die ECPs im Bereich des Ni/NiO-Gleichgewichtspotentials zu Folge haben, tritt keine Reduzierung der Zeiten bis zur Rissbildung, was einer erhöhten Anfälligkeit in diesem Potentialbereich entsprechen würde, auf, Bild 17.

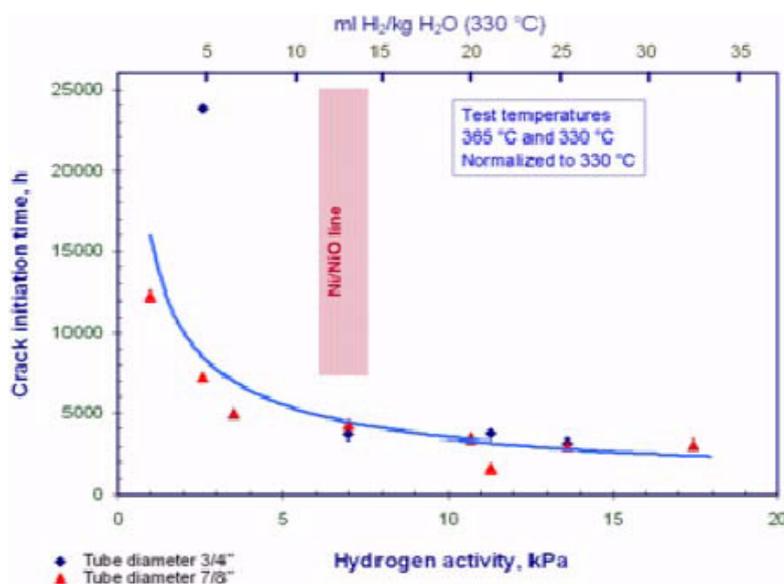


Bild 17 : Abhängigkeit der Zeit bis zur Rissinitierung in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration [2]

Befindet sich die Wasserstoffkonzentration nicht in einem Bereich, in dem sie ein ECP in der Nähe des Ni/NiO-Gleichgewichtspotentials zur Folge hat, gilt, dass mit steigender Wasserstoffkonzentration die Risswachstumsrate sinkt. In Bild 18 ist der Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Risswachstumsrate von Alloy 182 dargestellt.

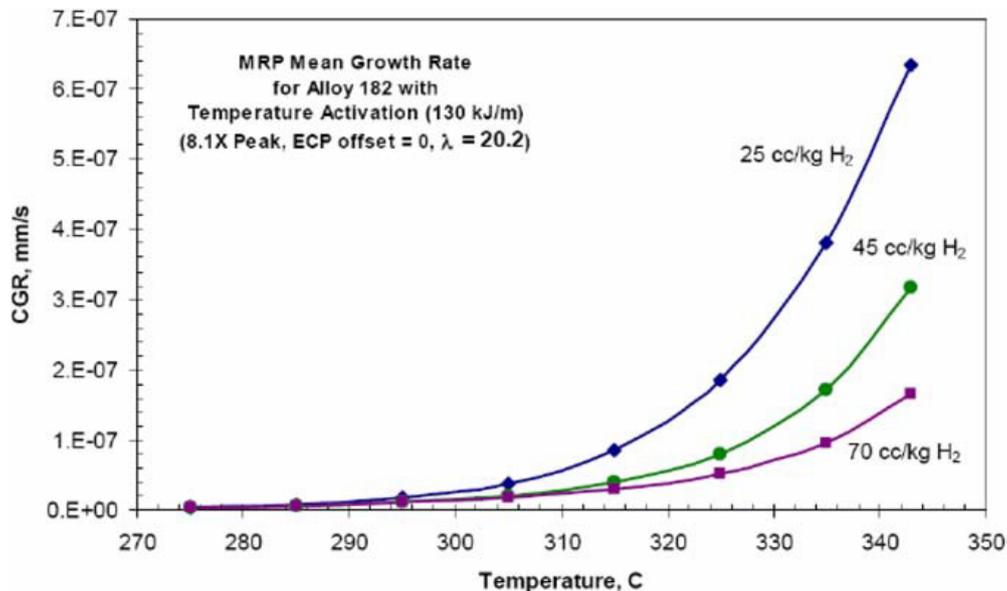


Bild 18: Einfluss der Wasserstoffkonzentration und der Temperatur auf die Risswachstumsraten von Alloy 182 [2]

Die Autoren des MRP 213-Berichts [65] stellen bei ihren Untersuchungen fest, dass die Erhöhung der Wasserstoffkonzentration immer einen verlangsamenden Effekt auf die Risswachstumsraten hat, unabhängig vom Material und der Temperatur [66].

In Bild 19 ist der konträre Einfluss des Wasserstoffs auf das Risswachstum und die Zeit bis zur Rissinitiierung am Beispiel eines Werkstoffs des Typs Alloy 600 MN (mill annealed, as received) zusammenfassend dargestellt. Während die Risswachstumsraten nach einem Maximum bei ca. 25 ml H₂/kg H₂O mit steigendem Wasserstoffgehalt sinken, steigt die Anfälligkeit zur Rissbildung kontinuierlich mit steigendem Wasserstoffgehalt, was sich in einer stetigen Abnahme der Rissbildungszeiten äußert.

Temperatur

Mit steigender Temperatur steigen die Risswachstumsraten, wie in Bild 18 exemplarisch für den Legierungstyp Alloy 182 dargestellt wird.

B, Li –Gehalt und pH-Wert

Die Untersuchungen an Alloy 600 haben keine nennenswerten Veränderung der Risswachstumsraten in Abhängigkeit vom B, Li und pH ergeben [67]. Es zeigt sich eine leichte Reduzierung der Rissinitiierungszeit [2].

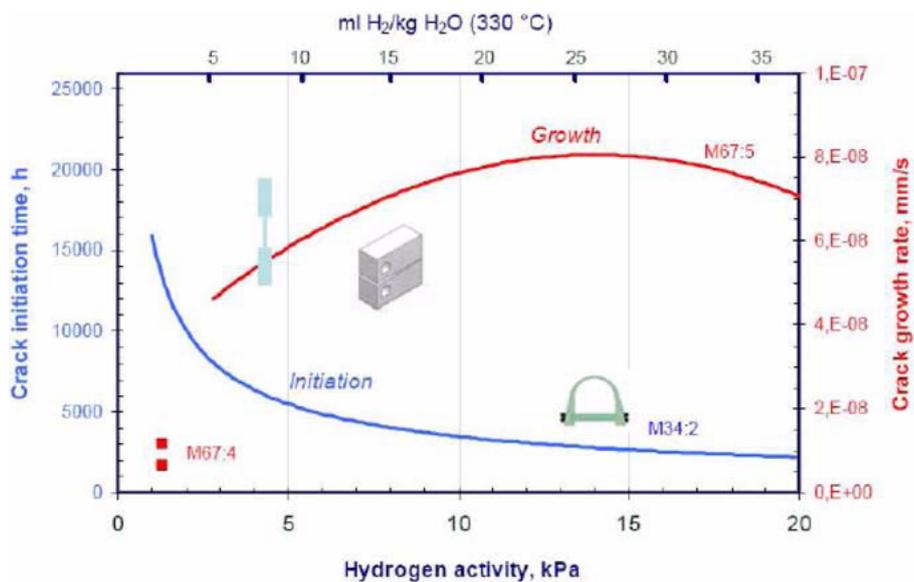


Bild 19: Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Risswachstumsrate und die Zeit bis zur Rissbildung [2]

Zn-Gehalt

Neben der Eigenschaft den Aktivitätsaufbau zu reduzieren, wirkt sich die Zugabe von Zn auch positiv auf die Rissinitiierungszeiten aus [66]. Die Zugabe von Zn führt zu deutlich längeren Rissinitiierungszeiten, wie aus Bild 20 ersichtlich. Man geht davon aus, dass der positive Effekt der Zn-Zugabe darauf beruht, dass Zn in den Oxidschichten eingebaut wird und Zn-haltige Oxidschichten schützender wirken als solche ohne Zn [17]. Auch aus diesem Grund wird Zn zur Wasserkonditionierung eingesetzt.

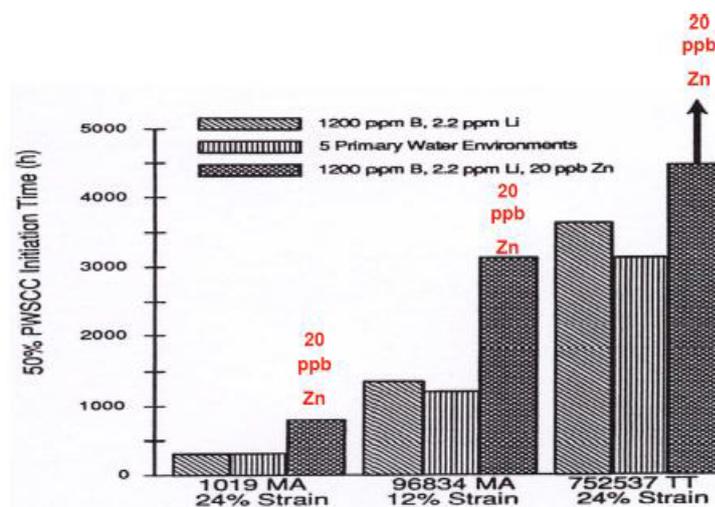


Bild 20: Rissbildungszeiten in Abhängigkeit von Wasserchemie und Stahlart [17]

In Zusammenhang mit dem Risswachstum sind die Daten weniger eindeutig. Jedoch gibt es auch hier Anzeichen für eine Abschwächung der Risswachstumsraten in Anwesenheit von Zn

[66]. Nur unzureichende Daten existieren zum Einfluss des Zn auf PWSCC der Schweißzusatzstoffe [68].

5.3.3 Spannungseinflüsse

Verschiedene Ursachen der Spannung können das Auftreten von PWSCC in Nickelbasislegierungen begünstigen. Thermische Spannungen können durch Temperaturwechsel oder Temperaturunterschiede im Bauteil auftreten. Mechanische Spannungen können aufgrund der Einbausituation von außen aufgebracht werden oder in Folge von Fertigungsprozessen, wie Formgebungsverfahren (Biegen, Strecken) und Schweißprozessen, als Eigenspannungen im Bauteil vorliegen.

Einen großen Einfluss auf die Zeitspanne bis zum ersten Auftreten von PWSCC hat die Höhe der im Bauteil vorhandenen mechanischen Spannungen, insbesondere der Eigenspannungen. Schäden durch PWSCC treten an DE-Heizrohre stets in Bereichen der größten Spannungen auf: In den Bereichen der U-Biegung, im Bereich geometrischer Übergänge, in gedehnten und eingedrückten Bereichen [51]. Kaltverformungsprozesse haben einen negativen Einfluss auf die Risswachstumsgeschwindigkeit.

Es wurde eine Reihe von Maßnahmen entwickelt, die zur Vermeidung von Spannungen im Bauteil führen sollen. Z.B. Wärmebehandlungen der U-Biegungen in den DE-Heizrohren oder Oberflächenbehandlungen, wie Kugelstrahlen, zur Erzeugung von Oberflächen-Druckspannungen an der Rohrinneenseite. Kugelstrahlen ist in der Lage die Rissbildung zu reduzieren, bei bereits existierenden Rissen, deren Länge die Ausdehnung der Druckspannungszone überschreitet, kann es das Wachstum jedoch nicht aufhalten [51]. Kugelstrahlen ist also nur dann sinnvoll, wenn es vor dem ersten Auftreten von Rissen angewandt wird.

In den Berichten [69] und [70] wird die Wirksamkeit verschiedener Oberflächenbehandlungsverfahren zur Vermeidung von PWSCC gezeigt. Zum Einsatz kommen Verfahren wie Kugelstrahlen und Laser Peening. Beide Verfahren erzeugen Druckeigenspannungen in der Randzone.

6 Schlussfolgerungen

Aufgrund der vorgenannten Ausführungen zum aktuellen nationalen und internationalen Kenntnisstandes bezüglich PWSCC und im Hinblick auf die deutschen Kernkraftwerke mit Druckwasserreaktoren ergibt sich folgender Sachstand:

- Nickelbasislegierungen mit niedrigen Cr-Gehalten sind besonders PWSCC anfällig. Dazu gehören: Alloy 600 und die zugehörigen Schweißgut- und Pufferwerkstoffe.

- An Legierungen mit höheren Cr-Gehalten (Alloy 800, Alloy 690 und zugehörige Schweißgut- und Pufferwerkstoffe) traten bis jetzt keine Schäden im Betrieb auf.
- In Laborversuchen wurde auch für diese beständigeren, höher Cr-haltigen Legierungen eine generelle Anfälligkeit nachgewiesen.
- Die Anfälligkeit sinkt mit steigendem Cr-Gehalt in folgender Reihenfolge Alloy 600 / Alloy 800 / Alloy 690, ebenso bei den Schweißgut- und Pufferwerkstoffen.
- Alloy 800 und Alloy 690 eignen sich aufgrund ihrer höheren Beständigkeit als Austauschmaterialien für Alloy 600.
- In deutschen KKW kommt Alloy 600 weniger zum Einsatz als in ausländischen Anlagen: Z.B. sind DE-Heinzrohre aus Alloy 800 gefertigt, Stutzen im RDB-Deckel sind aus ferritischen Stählen.
- Mischschweißnähte aus Nickelbasislegierungen sind gefährdet.
- Fertigungsfehler, Fertigungsunzulänglichkeiten und Folgen von Reparaturmaßnahmen in Mischschweißnähten sind besonders problematisch.
- Austenitische Cr,Ni-Stähle zeigen ein hohes Maß an Beständigkeit gegenüber PWSCC.
- Alle Schadensfälle an Cr,Ni-Stählen traten in Zusammenhang mit Kaltverformung auf.
- Schadensfälle waren häufig auf regelwidrige Mediumsbedingungen (Verunreinigungen, erhöhte Sauerstoffkonzentrationen) zurückzuführen.
- Bisher existiert für den PWSCC-Schadensmechanismus kein allgemeingültiges, mechanistisches Modell, das Lebensdauervorhersagen zulässt.
- Eine Reihe von Einflussfaktoren sind erkannt worden und ihre Wirkungsweise verstanden.
- Ein möglicher versprödender Einfluss des Wasserstoffs, der sich unter Umständen über Jahre hinziehen kann, ist nach wie vor nicht geklärt.

7 Empfehlungen

Die Anfälligkeit von Nickelbasislegierungen mit Chromgehalten zwischen 13 % und 17 % unter Primärwasserbedingungen von DWR gegen SpRK stellt in ausländischen Anlagen ein weit verbreitetes Problem dar. Durch die Verwendung von Legierungen mit höheren Cr-Gehalten von bis zu 31 % als Reparatur- und Austauschmaterialien sollen diese Schadensfälle in Zukunft vermieden werden. Ausgehend von der Tatsache, dass Nickelbasislegierungen mit höheren Cr-Gehalten in Laborversuchen eine deutliche geringere Neigung zu PWSCC aufweisen

und bisher unter Betriebsbedingungen keine Schäden infolge PWSCC bekannt wurden, scheint dieses Reparatur- und Austauschkonzept gerechtfertigt zu sein.

Verschiedene Besonderheiten des Werkstoffkonzepts deutscher Anlagen führen dazu, dass die anfälligen Nickelbasislegierungen weit weniger eingesetzt werden und somit die Gefahr von Schäden infolge PWSCC im internationalen Vergleich geringer ist, was sich bei der Betrachtung der Gesamtzahl der an Nickelbasislegierungen aufgetretenen Schäden bestätigt, siehe Abschnitt 3. DE-Heizrohre werden beispielsweise in deutschen Anlagen typischerweise bereits seit Jahrzehnten aus der beständigeren Legierung Alloy 800 gefertigt. Bei RDB-Durchführungen kommt jedoch auch in deutschen Anlagen die anfällige Legierung Alloy 600 und ihre Puffer- und Schweißzusatzstoffe Alloy 82 und 182 zum Einsatz. Auch hier hat sich aber keine sehr hohe PWSCC Anfälligkeit gezeigt.

Es wird empfohlen:

- Nickelbasislegierungen mit höheren Cr-Gehalten als Reparatur- und Austauschmaterial zu verwenden.
- Besonderes Augenmerk ist auf Mischschweißnähte zu legen.
- Stellungnahme RSK 15./16.12.2005: Eine Reihe von Empfehlungen für die ZfP von Mischschweißnähten.

Was wurde in das Kerntechnische Regelwerk übernommen bzw. was ist noch einzufügen?

- Regelmäßige Prüfung und Kontrolle aller sensiblen Bereiche ist entscheidend, da die Schäden oft erst nach langen Inkubationszeiten auftreten.
- Das zeitverzögerte Auftreten von PWSCC Schadensfällen (teilweise erst nach mehreren Jahrzehnten) und die Unzulänglichkeit der existierenden Modelle, den PWSCC Mechanismus umfassend zu beschreiben, legen es nahe, weitere mögliche Einflussfaktoren zu ermitteln. In diesem Zusammenhang ist vor allem die Untersuchung möglicher Wasserstoffeffekte zu nennen. Aus anderen Bereichen ist das verzögerte Eintreten von Spannungsrissskorrosionsschäden in Folge der Einwirkung von Wasserstoff bekannt.

Literatur und Unterlagen

- [1] Kauffmann, F., H. Waidele, Analyse und Bewertung des Standes von Wissenschaft und Technik der Korrosionsrissbildung in Nickelbasislegierungen, BMU-Vorhaben SR2501, Arbeitspaket 3.3, MPA Universität Stuttgart, 2007
- [2] Stress Corrosion Cracking in Light Water Reactors: Good Practices and Lessons Learned, IAEA Nuclear Energy Series No. NP-T-3.13, Vienna, 2011
- [3] Scott, P.M., P. Combrade, P.F. Ford, Environmentally-Assisted Degradation of Nickel-Base Alloys in LWRs, Advanced Nuclear Technology International, 2011
- [4] Materials Reliability Program: PWSCC of Alloy 600 Type Materials in Non-Steam Generator Tubing Applications - Survey Report through 2002: Part 1: PWSCC in Components Other Than CRDM/CEDM Penetrations, EPRI MRP-87, 2003
- [5] U.S. Plant Experience with Alloy 600 Cracking and Boric Acid Corrosion of Light-Water Reactor Pressure Vessel Materials, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research, NUREG 1823, 2005
- [6] Haenninen, H., P. Aaltonen, A. Brederholm, U. Ehrnsten, H. Gripenberg, A. Toivonen, J. Pitkänen, I. Virkkunen, Dissimilar Metal Weld Joints and Their Performance in Nuclear Power Plant and Oil Refinery Conditions, VTT Research Notes 2347, 2006
- [7] Ilg, U., G. König, M. Erve, Das Werkstoffkonzept in deutschen Leichtwasserreaktoren - Beitrag zur Anlagensicherheit, Wirtschaftlichkeit und Schadensvorsorge, Int. J. for Nuclear Power; 53 (2008) 766–780
- [8] Coriou, H., L. Grall, L. Legall, S. Vettier, Stress Corrosion Cracking of Inconel in High Temperature Water, North Holland Pub., Amsterdam, 1960
- [9] Diercks, D., W.J. Shack, J. Muscara., Overview of steam generator tube degradation and integrity issues, Nuclear Engineering and Design, 194 (1999) 19–30
- [10] König, G., GKN II - Kleinstleckage am Entleerungsstutzen S34/2 des Dampferzeugers JEA20-BC001, 15.12.2010
- [11] Materials Reliability Program, Resistance of Alloys 690, 152 and 52 to Primary Water Stress Corrosion Cracking, Summary of Findings Between 2008 and 2012 from Completed and Ongoing Test Programs, EPRI MRP-237, Rev. 2, Technical Update 3002000190, 2013
- [12] Materials Reliability Program, Technical Basis for Reexamination Interval Extension for Alloy 690 PWR Reactor Vessel Top Head Penetration Nozzles, EPRI MRP-375, Final Report 3002002441, 2014
- [13] Stress Corrosion Cracking in Nickel-Base Alloys 690 and 152 Weld in Simulated PWR Environment - 2009, U.S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory Research, NUREG/CR 7137, 2012
- [14] Kaesche S., X. Schuler, Analyse und Bewertung des Standes von Wissenschaft und Technik hinsichtlich der Auswirkung von Kaltverformungen bei austenitischen Werkstoffen auf die Korrosionsbeständigkeit, BMU-Vorhaben SR 0801312, Arbeitspaket 3.3, MPA Universität Stuttgart 2011
- [15] Herter, K.-H., S. Kaesche, X. Schuler, Zusammenführung von Ergebnissen von Untersuchungen zu Korrosionsmechanismen in kerntechnischen Anlagen, BMU-Vorhaben SR0801312, Arbeitspaket 3.4, MPA Universität Stuttgart, 2012
- [16] Kaesche, H., Corrosion of Metals, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York, 2003
- [17] Gomez-Briceno, D., Stress Corrosion Cracking in Primary Components in Pressurized Water Reactors, Assessment of Degradation Mechanisms of Primary Components in Water Cooled Nuclear Reactors: Current Issues and Future Challenges, Training Work-shop TR 47184. IAEA. Madrid, September 2014

- [18] Mears, R.B., R.H. Brown, E.H. Dix, A Generalized Theory of Stress Corrosion of Al-loys, in: Proc. Symp. on Stress-Corrosion Cracking of Metals, ASTM, AIME, Philadelphia, PA, US 1944
- [19] Logan, H.L., Film-Rupture Mechanism of Stress Corrosion, Journal of Research of the National Bureau of Standards 48 (1952) 99–105
- [20] Vermilyea, D.A., A Theory for the Propagation of Stress Corrosion Cracks in Metals, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 405–407
- [21] Ford, F.P., Mechanism of Environmental Cracking in Systems Peculiar to the Power-Generation Industry, EPRI-Report NP-2589, Research Project 1332-1, 1982
- [22] Ford, F.P., P.L. Andresen, Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy Steels in 288°C Water, Corrosion 1988, NACE: New Orleans, 1988, Paper No. 498
- [23] Macdonald, D.D., M. Urquidi-Macdonald, A Coupled Environment Model for Stress Corrosion Cracking in Sensitized Type 304 Stainless Steel in LWR Environments, Corrosion Science 32 (1991) 51–81
- [24] Macdonald, D.D., Clarification of Issues Raised by P.L. Andresen & F.P. Ford in their Response to "On the modeling of stress corrosion cracking of iron and nickel base alloys in high temperature environments", Corrosion Science 39 (1997) 1487–1490
- [25] Macdonald, D.D., On the Modeling of Stress Corrosion Cracking in Iron and Nickel Base Alloys in High Temperature Aqueous Environments, Corrosion Science 38 (1996) 1003–1010
- [26] Andresen, P.L., F.P. Ford, Response to "On the Modeling of Stress Corrosion Cracking of Iron and Nickel Base Alloys in High Temperature Aqueous Environments", Corrosion Science 38 (1996) 1011–1016
- [27] Hall, M.M., Critique of the Ford-Andresen film rupture model for aqueous stress corrosion cracking, Corrosion Science 51 (2009) 1103-1106
- [28] Vankeerberghen, M., G. Weyns, S. Gavrilov, B. Martens, J. Deconinck, J., Crack Propagation Rate Modelling for 316SS Exposed to PWR-relevant Conditions, Journal of Nuclear Materials 384 (2009) 274–285
- [29] Vankeerberghen, M., G. Weyns, S. Gavrilov, J. Henshaw, J. Deconinck, The Electro-chemistry in 316SS Crevices Exposed to PWR-relevant Conditions, Journal of Nuclear Materials, 385 (2009) 517–526
- [30] Lynch, S.P., Mechanistics and Fractographic Aspects of Stress-corrosion Cracking (SCC): Hydrogen Embrittlement Phenomena and Mechanisms, Corros. Rev. Vol. 30 (2012)
- [31] Läßle, V., Untersuchungen zum korrosionsgestützten Risswachstum ferritischer Stähle in sauerstoffhaltigem Hochtemperaturwasser, Techn.-Wiss. Bericht, MPA Universität Stuttgart 1996
- [32] Troiano, A., The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, Trans. ASM 52 (1960)
- [33] Oriani, R., A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels., Phys. Chem-Chem. 76 (1972) 848–857
- [34] Beachem, C.D., A New Model for Hydrogen-assisted Cracking (Hydrogen Embrittlement), Metall. Trans. A. 3 (1972)
- [35] Lynch, S.P., Environmentally Assisted Cracking: Overview of Evidence for an Adsorption-induced Localized-slip Process, Acta Metallurgica, 36 (1988) 2639–2661
- [36] Zapfe, C A., C.E. Sims, Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel, Trans. AIME 145 (1941) 225–259
- [37] Scott, P.M., An Overview of Internal Oxidation as a Possible Explanation of Inter-granular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWRs, Proc. of the Ninth

- International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, CA, USA, TMS 1999
- [38] Scott, P.M., M. Le Calvar, Some Possible Mechanisms of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR Primary Water, Proc. of the Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, San Diego, CA, USA, TMS 1993
- [39] Sutcliffe, J.M., R.R. Fessler, W.K. Boyd, R.N. Parkins, Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Carbonate Solutions, Corrosion 28 (1972)313-320
- [40] Thomas, L.E., S.M. Bruemmer, High-Resolution Characterization of Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High-Temperature Primary Water Proc. of the Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, CA, USA, TMS 1999
- [41] Thomas, L.E., S.M. Bruemmer, High-Resolution Characterization of Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High-Temperature Primary Water, Corrosion 56 (2000) 572–587
- [42] Tice, D.R., Influence of Cold Working Methods on Stress Corrosion Crack Growth Rates of Austenitic Stainless Steel in PWR Primary Water Conditions, In: Proc. of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors. Virginia Beach, Virginia, USA, 2009
- [43] Tice, D.R., J. Stairmand, H. Fairbrother, A. Stock, Crack Growth Testing of Cold Worked Stainless Steel in a Simulated PWR Primary Water Environment to Assess Susceptibility to Stress Corrosion Cracking, In: Proc. of the 13th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Whistler, British Columbia 2007, Curran Associates, Inc. 2008
- [44] Ehrnsten, U., H. Hänninen, Environmentally Assisted Cracking of Non-sensitized Stainless Steels - Possible Affecting Phenomena, Proc. Int. Symposium Fontevraud 6, Fontevraud, 2006, SFEN 2006
- [45] Kilian, R., G. Maußner, G. König, Barrel Bolt Cracking in a German PWR, Proc. Int. Symposium Fontevraud 7, Avignon 2010, France, SFEN, 2010
- [46] Arioka, K., T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, Dependence of Stress Corrosion Cracking for Cold-Worked Stainless Steel on Temperature and Potential, and Role of Diffusion of Vacancies at Crack Tips, Corrosion 64 (2008) 691–706
- [47] Bruemmer, S.M., L.E. Thomas, High-Resolution Characterization of Stress Corrosion Crack Tips in Stainless Steel Core Internals, Proc. Int. Symposium Fontevraud 6, Fontevraud, 2006, SFEN 2006
- [48] Terachi, T., K. Fuji, K. Arioka, Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C, Journal of Nuclear Science and Technology 42 (2005) 225–232
- [49] Terachi, T., T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, SCC Growth Behaviors of Austenitic Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water, Journal of Nuclear Materials 426 (2012) 59–70
- [50] Terachi, T., T. Yamada, T. Miyamoto, T., K. Arioka, K. Fukuya, Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water—Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen—, Journal of Nuclear Science and Technology 45 (2008) 975–984
- [51] Scott, P.M., SCC of Alloys 600, 690, 182, 82, 152,52 in PWR Primary Water: Expert Panel Report on Proactive Materials Degradation Assessment, U.S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory Research, NUREG/CR-6923, 2006

- [52] Lee, E. H., K. M. Kim, Stress Corrosion Cracking of Alloys 600, 690, and 800 in a Tetrathionate Solution at 340°C, *Materials Science Forum* 534-536 (2007) 745–748
- [53] Li, X., J. Wang, E.-H. Han,, W. Ke, Corrosion Behavior for Alloy 690 and Alloy 800 Tubes in Simulated Primary Water, *Corrosion Science* 67 (2013) 169–178
- [54] Bruemmer, S.M., L.A. Charlot, C.H. Henager, Microstructure and Microdeformation Effects on IGSCC of Alloy 600 Steam Generator Tubing, *Corrosion* 44 (1988) 782–788
- [55] Bruemmer, S.M., G.S. Was, Microstructural and Microchemical Mechanisms Controlling Intergranular Stress Corrosion Cracking in Light-Water-Reactor Systems, *Journal of Nuclear Materials* 216 (1994) 348–363
- [56] Seong Sik Hwang, Yun Soo Lim, Sung Woo Kim, Dong Jin Kim, Hong Pyo Kim, Role of Grain Boundary Carbides in Cracking Behavior of Ni Base Alloys, *Nuclear Engineering and Technology* 45 (2013) 73–80
- [57] EPRI NP 3051, Optimization of Metallurgical Variables to Improve Corrosion Resistance of Inconel Alloy 600, EPRI-Report NP-3051, 1983
- [58] EPRI NP-5987-SP, PWSCC Behavior of Thermally Treated Alloy 600, EPRI, 1988
- [59] Watanabe T., Grain Boundary Design and Control for High Temperature Materials., *Materials Science and Engineering A* 166A (1993) 11–28
- [60] Crawford, D.C., G.S. Was, The Role of Grain Boundary Misorientation in Intergranular Cracking of Ni-16Cr-9Fe in 360 °C Argon and High-Purity Water, *Metallurgical Transactions A*, 23 (1992) 1195–1206
- [61] Andresen, P.L., Unusual Cold Work and Strain Rate Effects on SCC, Proc. of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors. Virginia Beach 2009, Virginia, USA
- [62] Büttner, M., Versagensverhalten rissbehafteter Mischschweißnähte - theoretische und experimentelle Untersuchungen, Dissertation, Universität Stuttgart 2011
- [63] Hornbogen, E., H. Warlimont, *Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2006
- [64] Crack Growth Rates and Metallographic Examinations of Alloy 600 and Alloy 82/182 from Field Components and Laboratory Materials Tested in PWR Environments, U.S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory Research, NUREG/CR-7103, 2008
- [65] Materials Reliability Program, Mitigation of PWSCC in Nickel-Base Alloys by Optimizing Hydrogen in Primary Water, EPRI MRP-213, Technical Update 1015288, 2007
- [66] Materials Reliability Program, Technical Bases for the Chemical Mitigation of Primary Water Stress Corrosion Cracking in Pressurized Water Reactors, EPRI MRP-263 NP, Technical Report 1025669, 2012
- [67] Materials Reliability Program, Effects of B/Li/pH on PWSCC Growth Rates in Ni-Base Alloys, EPRI MRP-217, Technical Report 1015008, 2007
- [68] Materials Reliability Program, Advanced FEA Evaluation of Growth of Postulated Circumferential PWSCC Flaws in Pressurizer Nozzle Dissimilar Metal Welds, EPRI MRP-216, Rev. 1, Final Report 1015400, 2007
- [69] Materials Reliability Program, Topical Report for Primary Water Stress Corrosion Cracking Mitigation by Surface Stress Improvement, EPRI MRP-335, Final Report 3002000073, 2013
- [70] Materials Reliability Program, Technical Basis for Primary Water Stress Corrosion Cracking Mitigation by Surface Stress Improvement, EPRI MRP-267, Rev. 1, Final Report 1025839, 2012

