

Schlussbericht, 15. Februar 2003

# RIKORR

## Risskorrosion in druckführenden ferritischen Komponenten des Primärkreislaufes von SWR

Autor und Koautoren	H.P. Seifert, S. Ritter, U. Ineichen, U. Tschanz, B. Gerodetti
beauftragte Institution	Paul Scherrer Institut
Adresse	Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI
Telefon, E-mail, Internetadresse	056 310 44 02, <a href="mailto:hans-peter.seifert@psi.ch">hans-peter.seifert@psi.ch</a> , <a href="http://www.psi.ch">www.psi.ch</a> und <a href="http://lww.web.psi.ch/lwi0.htm">http://lww.web.psi.ch/lwi0.htm</a>
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	37689 / 77428
Dauer des Projekts (von – bis)	1. 1. 2000 bis 31. 12. 2002

### ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des RIKORR-Forschungsprojektes wurde das Risskorrosionsverhalten von ferritischen Reaktordruckbehälter(RDB)-Stählen (unbeeinflusster Grundwerkstoff und Wärmeeinflusszonen (WEZ)) und von RDB-Schweissgutwerkstoffen unter transienten und stationären Siedewasserreaktor(SWR)-Betriebsbedingungen experimentell untersucht. Das beobachtete Risswachstumsverhalten wurde dabei mit den Risswachstumskurven in den Regelwerken verglichen. Da das Risskorrosionsverhalten möglicherweise durch die Dynamische Reckalterung (DSA) beeinflusst werden kann, wurde ergänzend die DSA-Anfälligkeit der verschiedenen RDB-Stähle mittels Zugversuchen bei verschiedenen Temperaturen/Dehnraten und Messungen der inneren Reibung charakterisiert. Die experimentellen Arbeiten wurden durch eine umfassende Literaturrecherche zur Risskorrosion in niedriglegierten Stählen in Heisswasser ergänzt. Im ersten Teil dieses Abschlussberichtes werden die wesentlichen Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Risskorrosions- und DSA-Anfälligkeit ausführlich beschrieben. Der zweite Teil des Berichtes fasst die aus praktischer Sicht wesentlichen Schlussfolgerungen aus der Literaturrecherche und der experimentellen Parameterstudie zusammen.

Als wesentliche Schlussfolgerungen bezüglich den Risswachstumskurven in den Regelwerken haben sich ergeben:

- **„ASME XI“:** Die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ decken unter SWR/NWC-Bedingungen ein mögliches SwRK-Risswachstum im RDB bei Belastungsfrequenzen  $\nu$  oberhalb von  $10^{-1}$  Hz und ausreichend hohen  $\Delta K$ -Werten  $> \approx 10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  konservativ ab. Die „ASME XI Wet Kurven“ berücksichtigen den starken Einfluss von Belastungsfrequenz  $\nu$  und Korrosionspotential ECP nicht und beschreiben deshalb das experimentell in sauerstoffhaltigem Heisswasser (simulierte SWR/NWC-Bedingungen) beobachtete SwRK-Risswachstumsverhalten ferritischer RDB- und Rohrleitungsstähle unausgewogen: Je nach Systembedingungen ergeben die „ASME XI Risswachstumskurven“ entweder eine deutlich zu hohe (z. B. bei  $\nu > 10^{-1}$  Hz und  $\Delta K > 10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  oder  $\nu < 10^{-2}$  Hz und  $\text{ECP} \leq -200 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) oder zu niedrige (z. B. bei  $\nu < 10^{-2}$  Hz und  $\text{ECP} > 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) Risswachstumsrate. Unter stark oxidierenden SWR/NWC-Bedingungen ( $\text{ECP} > 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ,  $0.4 - 8 \text{ ppm O}_2$ ,  $\kappa \leq 0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) wurden die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ in allen untersuchten Werkstoffen (Grundwerkstoff, Schweissgut und WEZ) bei Temperaturen  $\geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$  und Belastungsfrequenzen unterhalb von  $10^{-2}$  Hz z. T. deutlich überschritten und sind deshalb im Gegensatz zu hohen Frequenzen nicht konservativ.
- **„BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“:** Im stationären, transientenfreien SWR-Leistungsbetrieb ( $T \approx 270 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\approx$  statische Belastung) deckt die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 1“ ein mögliches SpRK-Risswachstum im RDB für  $K_I$ -Werte  $< 60 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ausreichend konservativ ab. Unter stark oxidierenden SWR-Bedingungen ( $\geq 0.4 \text{ ppm O}_2$ ,  $\text{ECP} > 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) kann die Grenzkurve 1 bei mittleren Temperaturen ( $200 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für RDB-Stähle, –Schweissgutwerkstoffe und WEZ mit einer hohen DSA-Anfälligkeit u. U. leicht überschritten werden. Die „BWR VIP 60 SpRK Grenzkurve 2“ deckt zwar selbst extreme Sulfat-Transienten (im Bereich des „EPRI Action Level 3“) konservativ ab, kann aber während Chlorid-Transienten ( $>$  „EPRI Action Level 2“) sowie bei kleinen Lastfluktuationen („Ripple Loading“) deutlich überschritten werden. Für den Speisewasserstutzen ( $T \approx 220 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$ , kleine Lastfluktuationen nicht ausschliessbar) muss deshalb die Anwendung der Grenzkurven durch weitere Experimente bei mittleren Temperaturen und bei kleinen Lastfluktuationen überprüft werden. Die Gültigkeit der Grenzkurve 2 ist bei tieferen Chlorid-Konzentrationen im Bereich des „EPRI Action Level 1 und 2“ weiter zu untersuchen.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>0 ABKÜRZUNGEN, SYMBOLE UND EINHEITEN</b> .....	<b>3</b>
0.1 ABKÜRZUNGEN.....	3
0.2 SYMBOLE UND EINHEITEN .....	5
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>6</b>
1.1 TECHNISCHER HINTERGRUND .....	6
1.2 ZIELSETZUNGEN UND ARBEITSPROGRAMM DES FORSCHUNGSVORHABEN.....	7
1.3 STRUKTUR DES ABSCHLUSSBERICHTES .....	7
<b>2 UNTERSUCHTE WERKSTOFFE</b> .....	<b>8</b>
2.1 ÜBERBLICK.....	8
2.2 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG UND MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN.....	8
2.3 DSA-VERHALTEN DER RDB-STÄHLE .....	9
2.3 MIKROSTRUKTUR .....	10
2.3.1 Mikrostruktur der RDB-Stähle (Grundwerkstoff).....	10
2.3.2 Mikrostruktur von Schweissgut und Wärmeeinflusszone der Biblis C Schweissnaht.....	10
<b>3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</b> .....	<b>12</b>
3.1 GEOMETRIE UND FERTIGUNG DER PROBEN.....	12
3.2 LAGE UND ORIENTIERUNG DER WEZ- UND SCHWEISSGUTPROBEN.....	12
3.3 MECHANISCHE BELASTUNG.....	13
3.3.1 DRK-Versuche.....	14
3.3.2 SwRK-Versuche.....	15
3.3.3 SpRK-Versuche.....	15
3.4 HEISSWASSERKREISLAUF .....	16
3.4.1 Wasserchemie.....	17
3.4.2 Elektrochemische Bedingungen, Korrosionspotential.....	18
3.5 RISSWACHSTUMSMESSUNGEN .....	20
3.6 FRAKTOGRAPHSISCHE UND METALLOGRAPHISCHE NACHUNTERSUCHUNGEN.....	21
<b>4 ERGEBNISSE DER EXPERIMENTELLEN PARAMETERSTUDIE</b> .....	<b>23</b>
4.1 DEHNUNGSINDUZIERTER RISSKORROSION .....	23
4.1.1 Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit und –höhe.....	23
4.1.2 Einfluss der Umgebungsparameter.....	24
4.1.3 Einfluss der Materialeigenschaften .....	29
4.1.4 DRK-Risswachstum in Versuchen mit extrem niederfrequenter zyklischer Belastung ...	36
4.1.5 Zusammenfassung des Kenntnisstandes zur DRK.....	39
4.2 SCHWINGRISSKORROSION.....	42
4.2.1 Einfluss der Belastungsparameter.....	42
4.2.2 Einfluss der Umgebungsparameter.....	45
4.2.3 Einfluss der Materialeigenschaften .....	47
4.2.4 Vergleich mit Literaturdaten.....	50
4.2.5 Vergleich mit den „ASME XI Referenzermüdungsrisswachstumskurven“.....	51
4.2.6 Vorschlag für neue Referenzkurven.....	52
4.2.7 Vergleich mit GE-Modell .....	56
4.2.8 Zusammenfassung des Kenntnisstandes zur SwRK.....	59
4.3 SPANNUNGSRISSKORROSION .....	61
4.3.1 SpRK-Risswachstumsverhalten für den RDB-Grundwerkstoff bei 288 °C.....	61
4.3.2 Einfluss der Mikrostruktur .....	65
4.3.3 Einfluss der Temperatur.....	68
4.3.4 Einfluss kleiner Lastfluktuationen bei sehr hohem Spannungsverhältnis.....	71
4.3.5 Einfluss von Wasserchemietransienten.....	74
4.3.6 Konservativität der „BWR VIP 60 SpRK-Risswachstumsgrenzkurven“ .....	75

4.3.7 Zusammenfassung des Kenntnisstandes zur SpRK.....	75
4.4 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR DSA.....	77
4.4.1 Hintergrund.....	77
4.4.2 Charakterisierung des DSA-Verhaltens mittels Zugversuchen.....	78
4.4.3 Charaktersisierung des DSA-Verhaltens mittels Messungen der inneren Reibung.....	81
4.4.4 Zusammenfassung zur DSA.....	84
<b>5 PRAXISRELEVANTE ERGEBNISSE DER LITERATURERCHE.....</b>	<b>85</b>
5.1 ZUSAMMENFASSUNG DER BETRIEBSERFAHRUNG.....	85
5.2 ANFÄLLIGKEITSBEDINGUNGEN FÜR DIE RISSKORROSION.....	86
5.2.1 Anfälligkeitsbedingungen für die SpRK.....	86
5.2.2 Anfälligkeitsbedingungen für DRK- und niederzyklische SwRK (< ca. 10 <sup>2</sup> Hz):.....	87
5.2.3 Vergleich von Betriebserfahrung und experimentellem Hintergrundwissen.....	87
5.3 EINFLUSSFAKTOREN FÜR DAS KORROSIONSGESTÜTZTE RISSWACHSTUM.....	89
5.4 KONSERVATIVITÄT DER RISSWACHSTUMSKURVEN IN DEN REGELWERKEN.....	90
5.4.1 „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“.....	90
5.4.2 ASME BPV Code, Section XI, Appendix A, Article A-4300.....	92
5.5 KRITISCHE KOMponentEN UND SYSTEMBEDINGUNGEN.....	93
5.6 MÖGLICHE MASSNAHMEN ZUR VERMEIDUNG VON KORROSIONSRISSEBILDUNGEN.....	93
5.7 OFFENE FRAGEN.....	94
<b>6 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT UND TECHNOLOGIETRANSFER.....</b>	<b>95</b>
<b>7 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND OFFENE FRAGEN.....</b>	<b>96</b>
7.1 ALLGEMEINE BEWERTUNG DES RIKORR-PROJEKTES.....	96
7.2 WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	96
<b>8 VORSCHLAG FÜR WEITERES VORGEHEN.....</b>	<b>100</b>
<b>9 PUBLIKATIONEN 2000 – 2002.....</b>	<b>101</b>
<b>10 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>103</b>

## 0 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

### 0.1 ABKÜRZUNGEN

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
<b>ANL</b>	Argonne National Laboratory
<b>ASME</b>	American Society of Mechanical Engineers
<b>ASME BPV</b>	ASME Boiler and Pressure Vessel Code
<b>ASTM</b>	American Society of Testing and Materials
<b>ASTM E 399</b>	Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials
<b>BNC(T)</b>	Blunt Notch Compact Tension Specimen: Kompaktzugprobe mit Rundkerbe
<b>BWR VIP</b>	Boiling Water Reactor Vessel and Internals Project
<b>C(T)</b>	Compact Tension Specimen: Kompaktzugprobe
<b>CIEMAT</b>	Research Centre for Energy, Environment and Technology, Spanien
<b>COD<sub>LL</sub></b>	Crack Opening Displacement at Load Line: Rissöffnung an der Lastlinie
<b>CSNI</b>	Committee on the Safety of Nuclear Installations
<b>DCPD</b>	Direct Current Potential Drop Method: Gleichstrompotentialsonde
<b>DO</b>	Dissolved Oxygen: Konzentration an gelöstem Sauerstoff
<b>DRK</b>	Dehnungsinduzierte Risskorrosion
<b>DSA</b>	Dynamic Strain Ageing: Dynamische Reckalterung
<b>DWR</b>	Druckwasserreaktor
<b>EAC</b>	Environmentally-Assisted Cracking
<b>ECP</b>	Electrochemical Corrosion Potential: Freies Korrosionspotential
<b>EPRI</b>	Electric Power Research Institute
<b>GE</b>	General Electric
<b>HAC</b>	Hydrogen-Assisted EAC Mechanism
<b>HSK</b>	Hauptabteilung für die Sicherheit der Kernanlagen
<b>HWC</b>	Hydrogen Water Chemistry, Wasserstoffchemiefahrweise
<b>ICG-EAC</b>	International Co-operative Group of Environmentally-Assisted Cracking of LWR Materials

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
<b>KTA</b>	Kerntechnischer Ausschuss
<b>KTA 3201.1</b>	Sicherheitstechnische Regel des KTA 3201.1: Komponenten des Primärkreislaufes von LWR Teil 1: Werkstoffe und Erzeugnisformen
<b>LWV</b>	Labor für Werkstoffverhalten
<b>LWR</b>	Leichtwasserreaktor
<b>MPA</b>	Staatliche Materialprüfungsanstalt, Universität Stuttgart, Deutschland
<b>NEA</b>	Nuclear Energy Agency
<b>NRC</b>	National Regulatory Commission, USA
<b>NRI</b>	Nuclear Research Institute, Rez, Tschechische Republik
<b>NWC</b>	Normal Water Chemistry, Normalwasserchemiefahrweise
<b>OECD</b>	Organisation for Economic Co-operation and Development
<b>OECD/NEA/ CSNI PWG 3</b>	OECD/NEA/CSNI Principal Working Group 3: "Integrity of Structures and Components"
<b>PEER</b>	Panel of Experts for Evaluation and Review
<b>RDB</b>	Reaktordruckbehälter
<b>PWHT</b>	Post-Weld Heat Treatment, Spannungsarmglühung nach dem Schweißen
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop(ie)
<b>SKI</b>	Statens Kärnkraftinspektion, Schweden
<b>SpRK</b>	Spannungsrissskorrosion
<b>SRL</b>	Slow Rising Load Test: Versuch mit monoton ansteigender Last mit konstanter Lastrate
<b>SSRT</b>	Slow Strain Rate Test: langsamer Zugversuch mit konstanter Dehnrage
<b>SSY</b>	Small Scale Yielding: Kleinstbereichsfließen
<b>SWE</b>	Standard-Wasserstoffelektrode
<b>SWR</b>	Siedewasserreaktor
<b>SwRK</b>	Schwingrissskorrosion
<b>VGB</b>	Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber, Deutschland
<b>VTT</b>	Technisches Forschungszentrum Finnland
<b>WEZ</b>	Wärmeeinflusszone
<b>WKP</b>	Wiederkehrende Prüfung

## 0.2 SYMBOLE UND EINHEITEN

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$A_5$	%	Bruchdehnung
$\Delta a$	$\mu\text{m}$ oder mm	Rissfortschritt
$\Delta a/\Delta N$	$\mu\text{m}/\text{Zyklus}$	Rissfortschritt pro Zyklus
$da/dt$	m/s	Risswachstumsrate
$da/dt_{\text{DRK}}$	m/s	DRK-Risswachstumsrate in „Slow Rising Load“ Versuchen
$\Delta a_{\text{DRK}}^{\text{max}}/\Delta t$	m/s	DRK-Risswachstumsrate in „Slow Rising Load“ Versuchen mit lokalem maximalen Rissfortschritt $\Delta a_{\text{DRK}}^{\text{max}}$ berechnet
$da/dt_{\text{SpRK}}$	m/s	SpRK-Risswachstumsrate in Versuchen unter konstanter Last
$da/dt_{\text{SwRK}}$	m/s	SwRK-Risswachstumsrate in zyklischen Versuchen
$d\text{COD}_{\text{LL}}/dt$	mm/s	Rissöffnungsrate an der Lastlinie
$\delta$	mm	Probenaufweitung
$\Delta K$	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors
$\Delta K_{\text{SwRK}}$	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$\Delta K$ -Schwellwert für SwRK
$\Delta t_{\text{CL}}$	h	Versuchsdauer unter konstanter Last
$\Delta t_{\text{R}}$	h	„Rise Time“, Dauer der Lastanstiegsphase
ECP	$\text{mV}_{\text{SWE}}$	freies Korrosionspotential
$\kappa$	$\mu\text{S}/\text{cm}$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
$K_I$	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Spannungsintensitätsfaktor
$K_{I,i}$	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$K_I$ -Wert bei Rissinitiierung durch DRK
$K_{I,J}$	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$K_I$ -Wert bei Initiierung von duktilem mechanischen Risswachstum in inerter Umgebung
$K_{I,\text{SpRK}}$	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$K_I$ -Schwellwert für SpRK
$\nu$	Hz	Belastungsfrequenz
$O_2$	ppb od. ppm	Konzentration an gelöstem Sauerstoff
R	-	Verhältnis von Unter- zur Oberlast: $R = K_{\text{min}} / K_{\text{max}}$
$R_p$	MPa	Streckgrenze
$R_m$	MPa	Zugfestigkeit
T	°C	Temperatur
Z	%	Brucheinschnürung

# 1 Einleitung

## 1.1 TECHNISCHER HINTERGRUND

Sicherheit und Lebensdauer von Leichtwasserreaktoren (LWR) werden massgeblich durch die Strukturintegrität des Reaktordruckbehälters (RDB) bestimmt. Neben Ermüdung und Strahlenverströndung ist auch die Risskorrosion als relevanter Alterungsmechanismus für den RDB zu betrachten. Die Gewährleistung eines sicheren Anlagenbetriebes setzt eine genaue Kenntnis der Systembedingungen voraus, die zur Risskorrosion führen können. Zuverlässige quantitative Daten zur Initiierung und zum Wachstum von Korrosionsrissen sowie ein genaues Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen sind wesentlich für eine genaue Bewertung der möglichen Auswirkungen der Risskorrosion auf die RDB-Strukturintegrität und für die Definition von gezielten Abhilfe- und Gegenmassnahmen.

Basierend auf der äusseren mechanischen Belastung lassen sich drei Grundtypen des korrosionsgestützten Risswachstums (EAC) unterscheiden, die sich nach Tabelle 1 den verschiedenen LWR-Betriebsbedingungen zuordnen lassen [1].

	Korrosionsgestütztes Risswachstum (EAC)		
	SpRK	DRK	SwRK
Mechanismus	Spannungsrissskorrosion	Dehnungsinduzierte Risskorrosion	Schwingungsrissskorrosion
Belastungsart	statisch	dynamisch (monoton ansteigend oder sehr niederzyklisch)	zyklisch (nieder- oder hochzyklisch)
LWR Betriebsbedingungen	stationärer Leistungsbetrieb	Anfahr-/Abfahrvorgänge Temperaturschichtung	thermische Ermüdung Temperaturschichtung
Quantitative Charakterisierung	BWR VIP 60 Disposition Lines	weitgehend ausstehend	ASME III und XI
Projekte am PSI	SpRK II, RIKORR CASTOC	RIKORR	RIKORR CASTOC

**Tabelle 1:** Risskorrosionsarten in niedriglegierten Stählen unter SWR-Bedingungen.

Fälle von betrieblichen Rissbildungen durch korrosionsgestütztes Risswachstum in druckführenden ferritischen Komponenten waren in der Vergangenheit relativ selten. Die Schadensfälle traten meist in Siedewasserreaktoren (SWR) und nur sehr selten in Druckwasserreaktoren (DWR) auf [2]. Am häufigsten betroffen waren Rohrleitungen, selten Druckbehälter und extrem selten Reaktordruckbehälter [2]. In den meisten dieser Fälle waren sowohl dynamische mechanische Zusatzbeanspruchungen (z. B. durch Temperaturschichtungsphänomene, Temperatur- und Druckzyklen während transients Betriebsbedingungen, z. B. Anfahr-/Abfahrvorgänge) als auch oxidierende Umgebungsbedingungen involviert [2]. Die aufgetretenen Fälle wurden der DRK oder der niederzyklischen SwRK zugeordnet [1, 3]. Unter stationären SWR-Normalbetriebsbedingungen, d. h. bei vorwiegend statischer mechanischer Belastung von Behältern und Rohrleitungen und hoher Reinheit des Speise- und Reaktorwassers, wurde bislang kein Korrosionsrisswachstum beobachtet [1 - 3].

Umgebungseffekte sind in den für die Ermüdungsauslegung und -überwachung geltenden und angewandten kerntechnischen Regelwerken bisher nicht direkt (ASME-Code III zur Rissinitiierung) oder nur zum Teil (ASME Code XI zum Risswachstum) berücksichtigt. Neuere Untersuchungen zeigen aber, dass unter gewissen betriebsrelevanten Kombinationen aus Umgebung, Belastung und Werkstoff die Grenzkurven in den entsprechenden Regelwerken nicht immer konservativ sind [4 - 11]. Dennoch decken die Regelwerke die meisten Betriebszustände auch bei Berücksichtigung möglicher Umgebungseffekte konservativ ab und waren in der Vergangenheit auch recht

erfolgreich im Vermeiden von Ermüdungsschäden. Sowohl die Betriebserfahrung [12] als auch neuere Laboruntersuchungen [13] deuten darauf hin, dass zumindest Anlagenzustände, bei denen es zu Temperaturschichtungsphänomenen in Behälterstützen und den angrenzenden Rohrleitungen kommen kann, sowie gewisse Änderungen von Betriebszuständen (wie z. B. das Anfahren und Abfahren einer Anlage) durch die Regelwerke nicht immer konservativ abgedeckt sind.

Bei den für diese Betriebszustände charakteristischen mittleren Temperaturen (100 - 270 °C), niedrigen Belastungsfrequenzen ( $< 10^{-3}$  Hz) und für den SWR charakteristischen hohen Korrosionspotentialen liegen zur Zeit keine oder nur stichprobenhafte DRK- und SwRK-Risswachstumsdaten vor. Aufgrund der in diesem Temperatur-/Belastungsgeschwindigkeitsbereich in diesen Stählen beobachteten Dynamischen Reckalterung (DSA) kann eine im Vergleich mit dem RDB-Grundwerkstoff erhöhte Anfälligkeit von Schweissnähten und ihrer Wärmeeinflusszonen gegenüber DRK und SwRK nicht ausgeschlossen werden [14 - 16]. Am PSI wurde deshalb ein neues Risskorrosionsprojekt gestartet, um diese bestehenden Wissenslücken und Unsicherheiten zu beseitigen und die tatsächlich vorhandenen Sicherheitsmargen besser abschätzen zu können.

## 1.2 ZIELSETZUNGEN UND ARBEITSPROGRAMM DES FORSCHUNGSVORHABEN

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes wurde das Risskorrosionsverhalten von ferritischen RDB-Stählen unter transienten SWR-Betriebsbedingungen experimentell untersucht. Im Vordergrund stand die Ermittlung belastbarer DRK-Risswachstumsraten, die für Sicherheits- und Strukturintegritätsbewertungen verwendet werden können. Neben verschiedenen RDB-Stählen mit unterschiedlichen Schwefel- und Aluminium-Gehalten wurde insbesondere das Risskorrosionsverhalten der Umfangsschweissnaht eines nicht eingesetzten RDB (Biblis C, DWR, 1200 MWe, Fertigung 1976) und ihrer Wärmeeinflusszone (WEZ) untersucht. Die hinsichtlich der DRK besonders kritischen Korrosionssystembedingungen sollten mittels einer Parametersensitivitätsstudie identifiziert werden. Dies sollte es ermöglichen, Komponenten und Betriebszustände herauszufinden, die nicht durch die geltenden Regelwerke zur Ermüdungsauslegung und -überwachung konservativ abgedeckt sind. [17]

In einem zweiten Teil sollten die offenen Fragen zur SpRK abgeklärt werden. Im Vordergrund standen dabei die SpRK-Anfälligkeit von RDB-Schweissnaht und WEZ im transientenfreien SWR-Dauerbetrieb. Abschliessend wurden der Einfluss der Temperatur und die möglichen Auswirkungen von kleinen Lastfluktuationen infolge Druck- und Temperaturschwankungen auf das SpRK-Risswachstum bei überwiegend statischer Belastung („Ripple Loading“) untersucht. [17]

## 1.3 STRUKTUR DES ABSCHLUSSBERICHTES

Schwerpunkt dieses Berichtes bilden die Ergebnisse einer umfassenden Literaturrecherche und einer experimentellen Parameterstudie zur Risskorrosion in ferritischen RDB-Stählen unter simulierten SWR/NWC-Bedingungen, die im Rahmen des RIKORR-Projektes durchgeführt wurden. Nach einem Überblick über die untersuchten RDB-Werkstoffe (Kap. 2) und einer ausführlichen Beschreibung der Versuchsdurchführung (Kap. 3) bilden die Ergebnisse der experimentellen Parameterstudie (Kap. 4) den ersten Hauptteil dieses Berichtes. In separaten Kapiteln wird jeweils für die DRK (Kap. 4.1), die SwRK (Kap. 4.2) und SpRK (Kap. 4.3) der Einfluss der verschiedenen Belastungs-, Umgebungs- und Materialparameter diskutiert und die Risswachstumsdaten mit den entsprechenden Risswachstumskurven in den Regelwerken verglichen. Am Schluss jedes einzelnen Teilkapitels erfolgt jeweils eine Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse und Schlussfolgerungen.

Im zweiten Hauptteil (Kap. 5) des Berichtes werden die aus der Literaturrecherche und der Parameterstudie gewonnenen Erkenntnisse mit der Betriebserfahrung und den Regelwerken verglichen (Kap. 5.1 – 5.4). Darauf aufbauend werden ferritische Komponenten(bereiche) und SWR-Betriebszustände mit einer möglichen Risskorrosionsanfälligkeit identifiziert (Kap. 5.5), mögliche Abhilfe- und Gegenmassnahmen diskutiert (Kap. 5.6) und die wesentlichen offenen Fragen sowie der Bedarf für weiterführende Untersuchungen definiert (Kap. 5.7). Daran anschliessend erfolgt eine kurze Beschreibung der nationalen/internationalen Zusammenarbeit (Kap.6), eine Zusammenfassung der Schlussfolgerungen und offenen Fragen (Kap. 7) sowie ein Vorschlag für eine Projektfortsetzung (Kap. 8).

## 2 Untersuchte Werkstoffe

### 2.1 ÜBERBLICK

In den Experimenten wurden fünf verschiedene niedriglegierte RDB-Stähle sowie eine Schweissnaht von einem nicht in Betrieb gesetzten RDB (Biblis C, DWR, 1200 MWe, 1976) untersucht (Tabelle 2 - 4). Diese Stähle werden weltweit und in schweizerischen Kernkraftwerken in druckumschliessenden Komponenten eingesetzt.

Werkstoff	Bez.	Norm	S-Gehalt [Gew. %]	Wärmebehandlung
<b>20 MnMoNi 5 5</b> ≡ SA 508 Class 3	a	KTA 3201.1	0.004	Härtung: 910 - 920 °C / 6 h / WQ Anlassen: 640 - 650 °C / 9.5 h / OK
<b>SA 508 Class 2</b> ≡ 22 NiMoCr 3 7	b	ASME	0.004	Härtung: 900° C / 8 h / WQ Anlassen: 600 °C / 9 h / Luft
<b>SA 533 B Class 1</b> ≡ 20 MnMoNi 5 5	c	ASME	0.018	Normalisierung: 915°C / 12 h / Luft Härtung: 860 °C / 12 h / WQ Anlassen: 660 °C / 12 h / OK Spannungsarmglühung: 610°C/40h/OK 550°C/12h/OK 550°C/12h/OK
<b>22 NiMoCr 3 7</b> ≡ SA 508 Class 2	d	KTA 3201.1	0.007	Härtung: 890 - 900 °C / 6.83 h / WQ Anlassen: 640 - 650 °C / 17.25 h / Luft Spannungsarmglühung*
<b>RDB-Schweissnaht S3 NiMo 1</b>	e	KTA 3201.1	0.007	*Spannungsarmglühung: 540 - 555 °C / 59 h / 465 °C / 590 - 610 °C / 21 h / 465 °C / 590 -605 °C / 11.25 h / Luft
<b>20 MnMoNi 5 5</b> ≡ SA 508 Class 3	f	KTA 3201.1	0.015	Härtung: 900°C / 9 h / WQ Anlassen: 650 °C / 34 h / Luft / 660 °C / 14 h / Luft Spannungsarmglühung: 550°C / 46.5 h / 600 °C / 8 h / Luft
<b>WEZ der RDB-Schweissnaht 22 NiMoCr 3 7</b>	g	KTA 3201.1	0.007	Spannungsarmglühung: 540 - 555 °C / 59 h / 465 °C / 590 - 610 °C / 21 h / 465 °C / 590 -605 °C / 11.25 h / Luft

WQ: abgeschreckt in Wasser OK: abgekühlt im Ofen

**Tabelle 2:** Untersuchte Werkstoffe.

### 2.2 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG UND MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Die chemische Zusammensetzung, Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften der untersuchten Stähle erfüllen die Anforderungen der entsprechenden kerntechnischen Regelwerke und Normen (KTA, ASME-BPV) für die druckführenden Komponenten des Primärkreislaufes von LWR [1]. Im wesentlichen unterscheiden sich die untersuchten Stähle in ihren Aluminium- und Schwefelgehalten bzw. in ihrer DSA-Anfälligkeit und ihrem Gehalt an MnS-Einschlüssen, die das Risskorrosionsverhalten massgeblich beeinflussen können [14, 15, 21].

Werkstoff		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Al	Cu
20 MnMoNi 5 5	a	0.21	0.25	1.26	0.004	0.004	0.15	0.5	0.77	0.008	0.013	0.06
SA 508 Cl. 2	b	0.21	0.27	0.69	0.005	0.004	0.38	0.63	0.78	0.006	0.015	0.16
SA 533 B Cl. 1	c	0.25	0.24	1.42	0.006	0.018	0.12	0.54	0.62	0.007	0.03	0.15
22 NiMoCr 3 7	d	0.215	0.20	0.91	0.008	0.007	0.42	0.53	0.88	0.007	0.018	0.04
Schweissnaht	e	0.054	0.17	1.19	0.013	0.007	0.04	0.55	0.94	0.006	0.0053	0.06
20 MnMoNi 5 5	f	0.26	0.32	1.44	0.016	0.015	0.15	0.61	0.63	0.02	0.029	0.17
WEZ	g	0.215	0.20	0.91	0.008	0.007	0.42	0.53	0.88	0.007	0.018	0.04

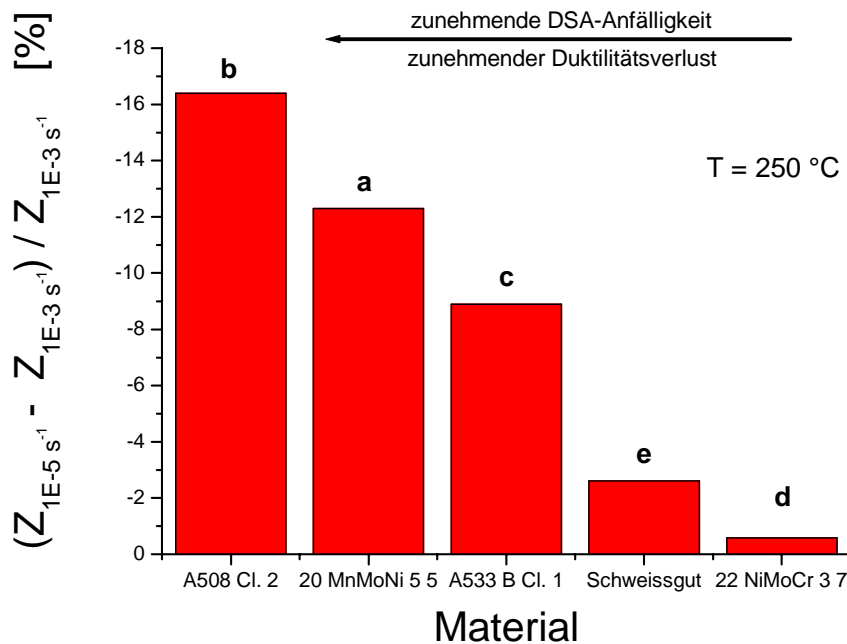
Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung (in Gew.%).

Werkstoff		Raumtemperatur				288 °C
		R <sub>P0.2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A <sub>5</sub> [%]	Z [%]	R <sub>P0.2</sub> [MPa]
20 MnMoNi 5 5	a	485	648	19.3	72.1	418
SA 508 Cl. 2	b	448	611	17.9	71.0	396
SA 533 B Cl. 1	c	456	605	23.4	59.9	412
22 NiMoCr 3 7	d	467	600	17.3	71.9	400
Schweissnaht	e	492	592	17.4	73.3	430
20 MnMoNi 5 5	f	508	664	20	61	439
WEZ	g	-	-	-	-	640*

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften (Zugversuch DIN 50145, B5X50 Proben). Mittelwerte von Zugproben in T- und L-Richtung und ¼ T bis ¾ T-Lage. (R<sub>P0.2</sub>: Streckgrenze, R<sub>m</sub>: Zugfestigkeit, A<sub>5</sub>: Bruchdehnung, Z: Einschnürung, \*: mit instrumentierter Härtemessung in der Mitte der WEZ).

### 2.3 DSA-VERHALTEN DER RDB-STÄHLE

Das DSA-Verhalten der eingesetzten RDB-Stähle wurde mittels langsamen Zugversuchen bei verschiedenen Temperaturen und Dehnraten sowie durch Messung der inneren Reibung eingehend charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und der Zusammenhang zwischen der DSA- und Risskorrosionsanfälligkeit sind in einem PSI-Bericht [22] detailliert diskutiert. Eine ausgeprägte DSA-Anfälligkeit kann insbesondere bei mittleren Temperaturen (180 – 270 °C) und langsamen Dehnraten/niedrigen Belastungsfrequenzen zu einer Erhöhung der Risskorrosions-Anfälligkeit führen. Alle untersuchten Stähle zeigten charakteristische Merkmale der DSA, wenn auch in unterschiedlichem Ausmass. Die in Zugversuchen beobachtete DSA-Anfälligkeit nahm dabei in folgender Reihenfolge der Materialien zu: d, e, c, a, b. Figur 1 zeigt, wie die Brucheinschnürung Z in Zugversuchen (als Mass für die Duktilität) im DSA-Bereich bei 250 °C bei einer Reduktion der Dehnrates von  $10^{-3}$  auf  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für alle Werkstoffe deutlich, aber unterschiedlich stark abnahm (negative Dehnratenabhängigkeit). Die relative Abnahme der Brucheinschnürung ist ein direktes Mass für die DSA-Anfälligkeit und den Duktilitätsverlust infolge DSA der untersuchten Werkstoffe.



**Figur 1:** Vergleich der DSA-Anfälligkeit der eingesetzten RDB-Stähle. Die relative Abnahme der Brucheinschnürung  $Z$  in Zugversuchen bei 250 °C bei einer Reduktion der Dehnrates von  $10^{-3}$  auf  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ist ein gutes Mass für die DSA-Anfälligkeit der Werkstoffe.

## 2.3 MIKROSTRUKTUR

### 2.3.1 Mikrostruktur der RDB-Stähle (Grundwerkstoff)

Die RDB-Stähle a, c, d und f besitzen eine granulare bainitische Mikrostruktur mit einer mittleren Korngrösse (ehemalige Austenitkörner) von 10 bis 20  $\mu\text{m}$ . Legierung b besitzt eine gemischte bainitisch/ferritisch-perlitische Mikrostruktur mit einer mittleren Korngrösse von 20  $\mu\text{m}$ . Die räumliche Verteilung der Mangansulfideinschlüsse ist bis auf Legierung f in allen Grundwerkstoffen homogen. Der RDB-Stahl f hingegen zeigt sowohl ausgeprägte, bänderförmige Schwefel-Segregationszonen sowie viele lokale Stellen mit Clustern von MnS-Einschlüssen. Der lokale S-Gehalt variiert in diesem Material dementsprechend sehr stark zwischen 0.003 und 0.053 Gew.% S. Eine solch inhomogene Schwefelverteilung ist durchaus charakteristisch für ältere RDB (< 1970), insbesondere in sehr dickwandigen Komponentenbereichen.

### 2.3.2 Mikrostruktur von Schweissgut und Wärmeeinflusszone der Biblis C Schweissnaht

Die Schweissnaht, der RDB-Grundwerkstoff sowie dessen Wärmeeinflusszone wurden am PSI eingehend metallographisch und metallurgisch charakterisiert. Die Ergebnisse der chemischen Analysen, der metallographischen Untersuchungen (Schwefelalldrücke, Gefügeanalysen mittels Lichtmikroskopie und REM, Mikrohärtmessungen), der Werkstoffprüfungen (Zugversuche, Härteprüfung, Kerbschlagversuche) und der Eigenspannungsmessungen (Neutronen- und Röntgendiffraktometrie) sind in einem PSI-Bericht [20] zusammengestellt. In Tabelle 5 sind die wichtigsten Merkmale von Schweissgut, WEZ und RDB-Grundwerkstoff miteinander verglichen.

Aufgrund der für Schweissnähte typischen extrem feinen Verteilung von sehr kleinen, kugelförmigen MnS-Einschlüssen wurden in der Vergangenheit den RDB-Schweissnähten ein besseres Risskorrosionsverhalten als dem RDB-Grundwerkstoff zugeordnet. Der tiefe Aluminium-Gehalt im

Schweissgut (hier 0.0053 Gew.% Al) kann aber zu einem erhöhten Gehalt an interstitiell, d. h. auf Zwischengitterplätzen, gelöstem, „freiem“ Stickstoff, der nicht in Form von Aluminiumnitriden oder Carbonitriden gebunden ist und somit auch zu einer ausgeprägteren DSA-Anfälligkeit führen. Ebenso können in gewissen Bereichen der Schmelzlinie/WEZ, abhängig von der thermischen Geschichte und Wärmebehandlung, eine erhöhte Konzentrationen an freiem Kohlenstoff und Stickstoff auftreten. Als Folge kann zumindest bei gewissen Kombinationen von Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit eine gegenüber dem Grundwerkstoff deutlich erhöhte EAC-Anfälligkeit der Schweißnaht und der WEZ nicht ausgeschlossen werden [3, 20, 21]. Zudem besteht für den aufgehärteten Bereich der Grobkornzone der WEZ die Möglichkeit für eine Anfälligkeit auf trans- oder interkristalline, wasserstoffinduzierte SpRK bei Temperaturen unterhalb von 200 °C [21, 25].

Die Vielzahl beobachteter Gefügevarianten und der starke Gefügegradient im Bereich der Schmelzlinie/WEZ erfordern das Testen einer Vielzahl verschiedener Probenlagen und -orientierungen aus unterschiedlichen Regionen der Schweißlinie/WEZ. Die geringe Ausdehnung von gewissen kritischen Regionen im Bereich der Schmelzlinie/WEZ macht zusätzlich die Verwendung spezieller Probenformen mit Rundkerben notwendig.

Parameter	Schweissgut	Schmelzlinie / WEZ	Grundwerkstoff
Material	S3 NiMo 1		22 NiMoCr 3 7
S	0.007 Gew.%		0.007 Gew.%
Al	0.0053 Gew.%		0.018 Gew.%
C	0.054 Gew.%		0.215 Gew.%
Nfrei	16 ppm		3 ppm
Mikrostruktur	ferritisch	Weiter Bereich von Mikrostrukturen: CGWEZ, ICWEZ, ...	bainitisch
Korngrösse	< 6 µm		10 – 20 µm
MnS-Einschlüsse	Sehr klein, feindispers, sphärisch		Klein, sphärisch – gross, länglich
Rp (288 °C) T-Orientierung	470 MPa	640 MPa (Mitte der WEZ)	400 MPa
Härte	210 – 280 HV 0.05 210 – 240 HV 1	240 – 350 HV 0.05 190 – 320 HV 1	200 – 250 HV 0.05 170 – 200 HV 1
DSA	Ja, schwach	?	Ja, schwach
Bemerkung		Ausdehnung: 2 – 4 mm Eigenspannung < 40 MPa	

**Tabelle 5:** Vergleich der wichtigsten Merkmale von Schweissgut, Wärmeeinflusszone und Grundwerkstoff der Biblis C Umfangsschweißnaht.

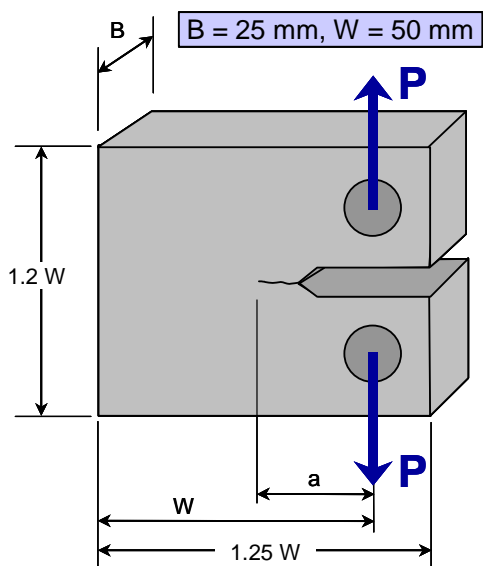
Die gemessenen Eigenspannungen waren aufgrund der langen Spannungsarmglühung knapp unterhalb der Anlasstemperatur sehr klein. Die maximal gemessene Normalspannung betrug 40 MPa und liegt damit um eine Größenordnung unterhalb der durch die äussere Belastung in den Versuchen hervorgerufenen Nennspannung im Probenligament. Ein dominanter Einfluss der Eigenspannungen auf das Korrosionsrisswachstum wird deshalb bei diesen hohen Belastungen nicht erwartet und auf eine Berücksichtigung der Eigenspannung kann deshalb verzichtet werden.

### 3 Versuchsdurchführung

Das Risskorrosionsverhalten der verschiedenen Stähle wurde in Versuchen unter konstanter Last (SpRK) und in Versuchen mit langsam monoton ansteigender oder niederzyklischer Last (DRK, SwRK) in modernen Heisswasserkreisläufen unter simulierten SWR/NWC-Bedingungen in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei einer Temperatur von 150 bis 288 °C experimentell untersucht. Belastungsbedingungen und Wasserchemie (Sulfat- und Sauerstoffgehalt) wurden hierbei gezielt variiert. Die vollständige Versuchsdurchführung und der Messaufbau sind in [22 - 24] detailliert beschrieben und qualifiziert. Dieser Bericht beschränkt sich auf die für das Verständnis und Beurteilung der Ergebnisse wesentlichen experimentellen Gesichtspunkte.

#### 3.1 GEOMETRIE UND FERTIGUNG DER PROBEN

Die Untersuchungen wurden mit 25 mm dicken bruchmechanischen Kompaktzugproben (1T-C(T)) durchgeführt, die aus geschmiedeten oder warmgewalzten Platten hauptsächlich in T-L oder L-T-Richtung (entsprechend ASTM E 399) gefertigt wurden (Figur 2).



$$K_I = \frac{P}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right)$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{\left[2 + \frac{a}{W}\right] \cdot \left[0,886 + 4,64 \cdot \left(\frac{a}{W}\right) - 13,32 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14,72 \left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5,6 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^4\right]}{\left[1 - \frac{a}{W}\right]^{1,5}}$$

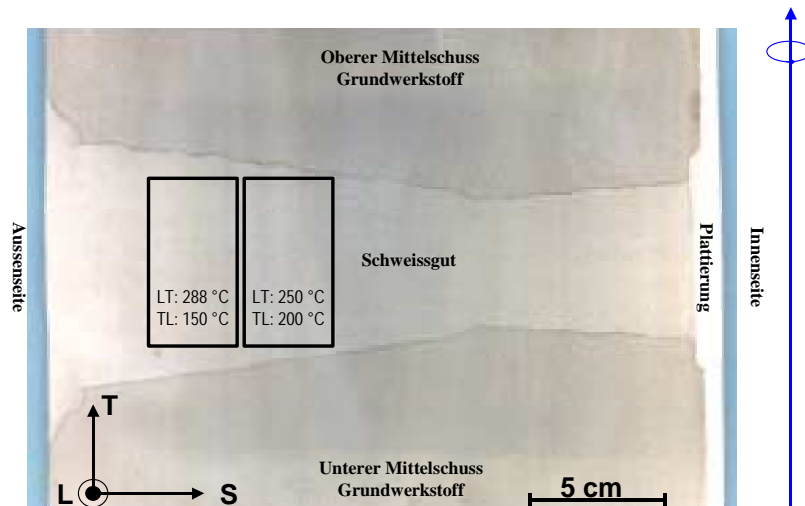
**Figur 2:** Geometrie und Dimensionen der 1T C(T)-Proben (links). Die Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors  $K_I$  erfolgt über die aufgeprägte Last  $P$  und die Risslänge  $a$  entsprechend der ASTM E399-Formel (rechts).

Vor dem Versuchsbeginn wurden die Proben bei Raumtemperatur in Laborluft mit einem Schwingriss definierter Länge versehen. Der Schwingriss wurde bei einem R-Wert, d.h. das Verhältnis von Unter- zur Oberlast, von 0.1 eingebracht. Mit zunehmender Risslänge wurde hier die Oberlast in mehreren Stufen erniedrigt, so dass in der letzten Laststufe der maximale Spannungsintensitätsfaktor kleiner als  $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  war.

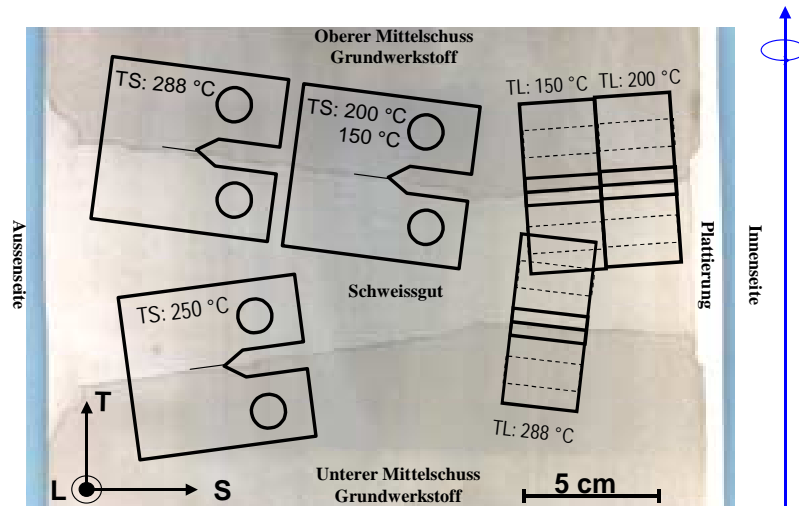
#### 3.2 LAGE UND ORIENTIERUNG DER WEZ- UND SCHWEISSGUTPROBEN

Die Lage und Orientierung der Schweissgut- und Wärmeeinflusszonenproben sind in den Figuren 3 und 4 dargestellt. Beim Schweissgut kamen Proben mit der Orientierung TL (Risswachstumsrichtung in Umfangsrichtung) und LT (Risswachstumsrichtung in axialer Richtung) zum Einsatz. Die Rissfläche und -länge erstreckte sich dabei über mehrere Schweissraupen und umfasste deshalb an einigen wenigen Lokaltäten auch den rekristallisierten Grenzbereich zwischen zwei Raupenlagen. Bei der TS- und TL-Orientierung der WEZ-Proben verläuft der Riss entlang der

WEZ in Dicken- bzw. Umfangsrichtung. Es wurde versucht, den Schwingriss an Luft möglichst in die Nähe der Härtespitze im Bereich der Grobkornzone der WEZ zu legen. Da die WEZ/Schmelzlinie aufgrund der einzelnen Schweißraupen und dem leichten Einbrand einen wellenförmigen Verlauf zeigte, lag der Schwingriss nicht in jedem Fall vollständig über die ganze Probenbreite und die ganze Risslänge in der Mitte der WEZ. In gewissen Bereichen lagen Teile des Risses auch in der Schmelzlinie oder am Rand der WEZ im subkritischen Bereich.



Figur 3: Lage und Orientierung der Schweißgutproben.



Figur 4: Lage und Orientierung der WEZ-Proben.

### 3.3 MECHANISCHE BELASTUNG

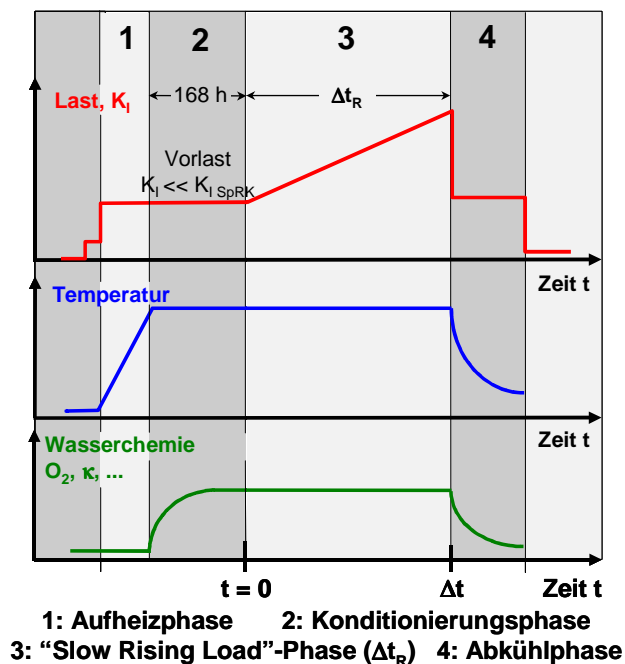
Die angerissenen Proben wurden mit einer elektro-mechanischen Zugmaschine direkt unter Versuchsbedingungen im sauerstoffhaltigem Heisswasser belastet. Es wurden jeweils zwei C(T)-Proben gleichzeitig in einer Kette („Daisy Chain“) getestet. Die Lastaufbringung wurde aktiv mit einem PC geregelt. Das System ermöglichte last- und weggesteuerte Experimente (Maximallast: 50 kN bzw. minimale Abzugsgeschwindigkeit der Zugstange:  $10^{-9}$  m/s). In allen Experimenten erfolgte die Lastaufbringung entweder bei konstanter Abzugsgeschwindigkeit der Zugstange oder mit kon-

stanter Lastrate. Unter Kleinstbereichsflussbedingungen und bei nicht zu grossen Rissfortschritten (ohne nennenswerte Änderung der Probennachgiebigkeit) führt dies zu einer konstanten Last- respektive Rissöffnungsrate der Proben.

Die Last wurde über eine Kraftmessdose ausserhalb des Autoklaven gemessen (Genauigkeit: 500 N). Die wahre Probenbelastung  $P$  war gegenüber dem gemessenen Wert um einen vom Innendruck und Zugstangendurchmesser abhängigen Wert erhöht. Dieser Effekt wurde über eine experimentelle Kalibrierung und den aktuellen Messwert des Druckes automatisch berücksichtigt [24]. Die Reibung zwischen der Zugstange und ihrer Durchführung betrug weniger als 100 N [24]. Die Druck- und Lastschwankungen infolge der Hochdruckpumpe wurden durch einen Akkumulator und eine Pulsationsdämpfer auf  $< 0.1$  MPa bzw.  $< 50$  N beschränkt. Die Rissöffnung der Proben wurde mit korrosionsbeständigen Wegaufnehmer im Heisswasser bestimmt. Ausserhalb des Autoklaven wurde zusätzlich die Verschiebung der Zugstange über einen induktiven Wegaufnehmer verfolgt. Der Spannungsintensitätsfaktor wurde mit der mittels Fraktographie und Gleichstrompotentialsonde (DCPD) ermittelten, mittleren aktuellen Risslänge und der aufgeprägten wahren Last  $P$  berechnet (Gleichung in Figur 2).

### 3.3.1 DRK-Versuche

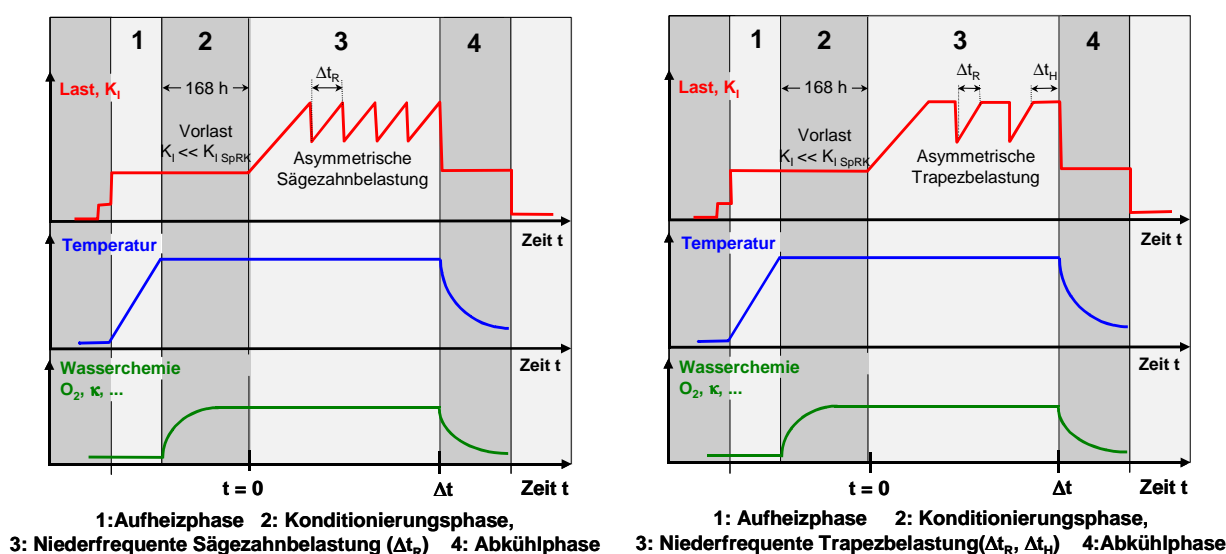
Das DRK-Risswachstumsverhalten wurde in Versuchen mit langsam, monoton ansteigender Last mit konstanter Lastrate („Slow Rising Load (SRL)“-Tests) untersucht. Die verschiedenen Phasen dieser Versuche sind in Figur 5 dargestellt: Nach dem Aufheizen in sauerstofffreiem, höchstreinem Heisswasser (1) wurden die Proben bei einer sehr geringen Vorlast ( $K_I \ll K_{I,SpRK}$ ) während 168 h voroxidiert (2). Während dieser Phase bildeten sich ein gleichmässiger homogener Oxidfilm und die elektrochemische Umgebungsbedingungen stabilisierten sich. Nach dieser Voroxida-tionsphase wurde die Versuchslast innerhalb einer Zeitdauer  $\Delta t_R$  („Rise Time“) von 0.2 bis 300 h aufgebracht (3). Die Belastungsgeschwindigkeit in der Lastaufbringungsphase (3) wurde hierbei systematisch über vier Grössenordnungen von 0.1 kN/h bis 200 kN/h ( $dK_I/dt = 0.2 - 320 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}/\text{h}$ ) variiert. Entsprechend stellten sich Rissöffnungsraten an der Lastlinie von  $1\cdot 10^{-7}$  mm/s bis  $6\cdot 10^{-4}$  mm/s ein. Nach Erreichen der gewünschten Endlast bzw. maximalen Spannungsintensitätsfaktors ( $K_I^{\text{max}} \approx 50 - 76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) wurden die Proben zügig entlastet und der Autoklav anschliessend abgekühlt.



**Figur 5:** Schematischer Verlauf von Last, Temperatur und Wasserchemie in DRK-Versuchen mit langsam, monoton ansteigender Last mit konstanter Lastrate (SRL-Tests).

### 3.3.2 SwRK-Versuche

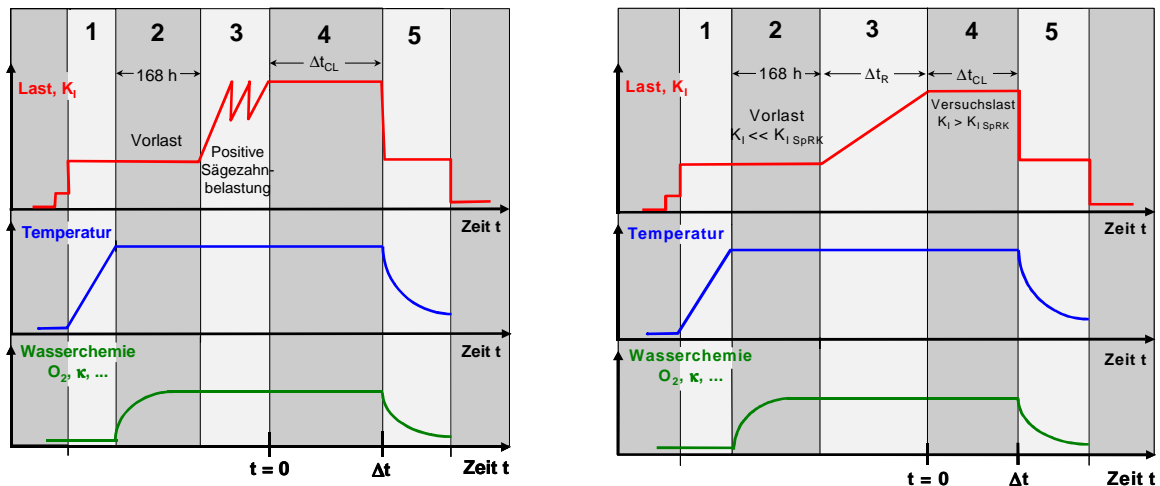
SwRK-Versuche (Figur 6) unter niederfrequenter, zyklischer Zugbeanspruchung ( $R > 0$ ) wurden analog zu den DRK-Experimenten durchgeführt. Nach Erreichen von stabilen wasser- und elektrochemischen Bedingungen wurden die Proben mit einer vorgegebenen, konstanten Lastamplitude belastet. Der Belastungsverlauf entsprach entweder einer asymmetrischen Dreiecks- oder Trapezbelastung: Die Last wurde langsam aufgebracht, nach Erreichen der Maximallast wurde die Last unterschiedlich lange konstant gehalten, anschliessend wurde schnell entlastet. Da Korrosionsrisse in niedriglegierten Stählen in Heisswasser nur bei positiver Dehnrates und Dehnung wachsen, konnte durch schnelle Entlastung die Versuchsdauer verkürzt werden. Die Belastungsfrequenz  $\nu$  ( $2.8 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$  Hz), Haltedauer unter konstanter Last  $\Delta t_H$  (0 h bis 24 h), das Verhältnis von Unter- zur Oberlast  $R$  (0.2 – 0.98) und die Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  ( $1.5 - 65 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) wurden in diesen Untersuchungen systematisch variiert. Abgesehen von wenigen Ausnahmen wurden die Experimente lastkontrolliert gefahren.



**Figur 6:** Schematischer Verlauf von Last, Temperatur und Wasserchemie in zyklischen SwRK-Versuchen mit asymmetrischer Sägezahn- (links) und Trapezbelastung (rechts).

### 3.3.3 SpRK-Versuche

Das SpRK-Risswachstumsverhalten wurde in Versuchen unter konstanter Last (Figur 7), in Versuchen mit periodischer Teilentlastung (Trapezbelastung, siehe Figur 6 rechts) sowie in Experimenten mit sehr kleinen Lastfluktuationen bei sehr hohem Spannungsverhältnis  $R$  oberhalb von 0.95 („Ripple Loading“, siehe Figur 6 links) bei unterschiedlichen  $K_I$ -Werten ( $30 - 100 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) systematisch untersucht. In den Experimenten unter konstanter Last wurde jeweils vorgängig ein aktiv wachsender Korrosionsriss mit einer Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{SpRK}}$  zu Beginn der Versuchsphase unter statischer Belastung ( $t = 0$ ) von 3 bis 3000 mm/Jahr entweder durch eine langsam, monoton ansteigende Belastung (Figur 7 rechts) oder durch eine asymmetrische Sägezahnbelastung ( $R = 0.8$ ,  $\nu = 8.3 \cdot 10^{-3}$  oder  $8.3 \cdot 10^{-2}$  Hz, Figur 7 links) erzeugt. Anschliessend wurde die Last während 200 bis 2000 h konstant gehalten. Die Lastkonstanz betrug hierbei  $\leq 20 \text{ N}$ . Die Versuche mit periodischer Teilentlastung wurden bei einem hohen Spannungsverhältnis von  $R = 0.8$  entsprechend Figur 6 durchgeführt. Die Haltezeit bei konstanter Maximallast  $\Delta t_H$  wurde hierbei schrittweise von 0 h auf 24 h erhöht. Der Einfluss kleiner Lastfluktuationen („Ripple Loading“) wurden mit einer Sägezahnbelastung bei extrem hohem Lastverhältnis  $R$  von 0.95 bis 0.98 ( $\Delta K = 3.3 - 1.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) im Frequenzbereich von  $10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$  Hz untersucht.



1: Aufheizphase 2: Konditionierungsphase 3: SwRK-Phase 1: Aufheizphase 2: Konditionierungsphase, 3: DRK-Phase ( $\Delta t_r$ )  
4: Konstante Last Phase ( $\Delta t_{CL}$ ) 5: Abkühlphase 4: Konstante Last Phase ( $\Delta t_{CL}$ ) 5: Abkühlphase

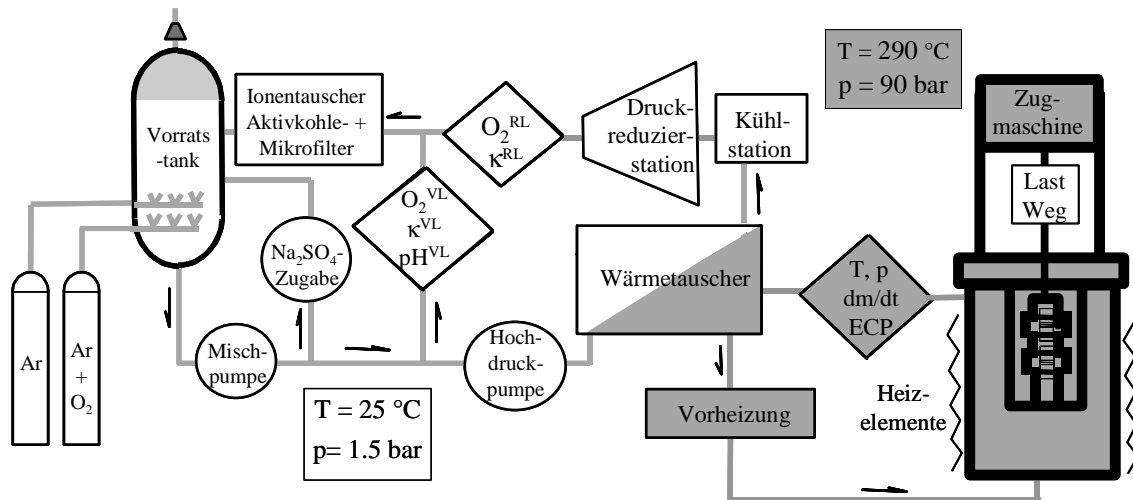
**Figur 7:** Schematischer Verlauf von Last, Temperatur und Wasserchemie in SpRK-Versuchen unter konstanter Last. Erzeugung eines aktiv wachsenden Korrosionsrisse durch eine zyklische Belastung (links) oder eine langsam, monoton ansteigende Last mit konstanter Lastrate (rechts).

### 3.4 HEISSWASSERKREISLAUF

Figur 8 zeigt ein Foto eines der eingesetzten Heisswasserkreisläufe mit Autoklav und Belastungseinrichtung. Der Aufbau der verwendeten Heisswasserkreisläufe ist in Figur 9 vereinfacht dargestellt. Die Anlage besteht aus einem Niedertemperatur/-druckkreislauf zur Aufbereitung und Kontrolle der wasserchemischen Parameter und einem Hochtemperatur/-druckkreislauf mit dem Autoklaven, in dem die Proben im Heisswasser getestet werden. Das Autoklavenvolumen von 10 Liter wurde 3 bis 4-mal pro Stunde ausgetauscht. Dies ist zur Aufrechterhaltung konstanter wasser- und elektrochemischer Bedingungen ausreichend. Im Autoklaven herrschten laminare Strömungsverhältnisse vor. Im Bereich der Proben betrug die Strömungsgeschwindigkeit einige mm/s. Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit, Durchfluss, Druck, Temperatur wurden im Vorlauf- und Rücklauf des Niederdruck/-temperaturkreislaufs kontinuierlich gemessen.



**Figur 8:** Heisswasserkreislauf des PSI für Risskorrosionsuntersuchungen unter simulierten SWR-Bedingungen (links: Autoklav mit Belastungseinrichtung, rechts: Niedertemperatur/-druckkreislauf zur Aufbereitung und Kontrolle der wasserchemischen Parameter).



**Figur 9:** Vereinfachtes Funktionsschema eines Heisswasserkreislaufes.

Der gewünschte Sauerstoffgehalt und die Leitfähigkeit wurden im Vorlaufwasser (25 °C, 1.5 bar) gezielt eingestellt. Das Wasser wurde dann mit einer Hochdruckpumpe auf den Betriebsdruck von 90 bar und über einen Wärmetauscher und eine Vorheizung auf die Versuchstemperatur (288/250/200/150°C) gebracht. Der Betriebsdruck lag oberhalb des Dampfdruckes bei Versuchstemperatur, im Autoklav bildete sich also kein Dampf. Die Autoklaven wurden zusätzlich durch Heizbänder beheizt, um den Wärmeverlust zu kompensieren. Die Temperaturschwankungen und -differenzen innerhalb des Autoklaven waren sehr gering (< 0.5 °C). Nach dem Durchgang durch den Autoklaven wurde das Wasser im Rücklauf über den Wärmetauscher und eine Kühlstation auf 25 °C gekühlt und über eine Druckreduzierstation entspannt. Das Rücklaufwasser wurde mit einem Mischbettionentauscher, einem Aktivkohle- und Mikrofilter vollständig gereinigt und schliesslich in den Vorratstank geleitet.

### 3.4.1 Wasserchemie

#### Sauerstoffgehalt:

Im Vorlauf wurde der Sauerstoffgehalt durch abwechselndes Einblasen von Gasen geregelt: ein Argon/Sauerstoff-Gemisch zur Erhöhung und Argon zur Erniedrigung des Sauerstoffgehalts. Die Menge an gelöstem Sauerstoff konnte innerhalb eines engen Bandes konstant gehalten werden ( $200 \pm 20$  ppb bzw.  $8 \pm 0.1$  ppm). Der Sauerstoffgehalt im Rücklauf stellte sich entsprechend dem Wert im Vorlauf ein. Durch Korrosionsprozesse wurde im Kreislauf Sauerstoff verbraucht und der Sauerstoffgehalt im Rücklauf lag daher leicht unterhalb des Wertes im Vorlauf (70 % bis 99 % des Vorlaufwertes bei 0.2 - 8 ppm)

#### Leitfähigkeit und Verunreinigungen:

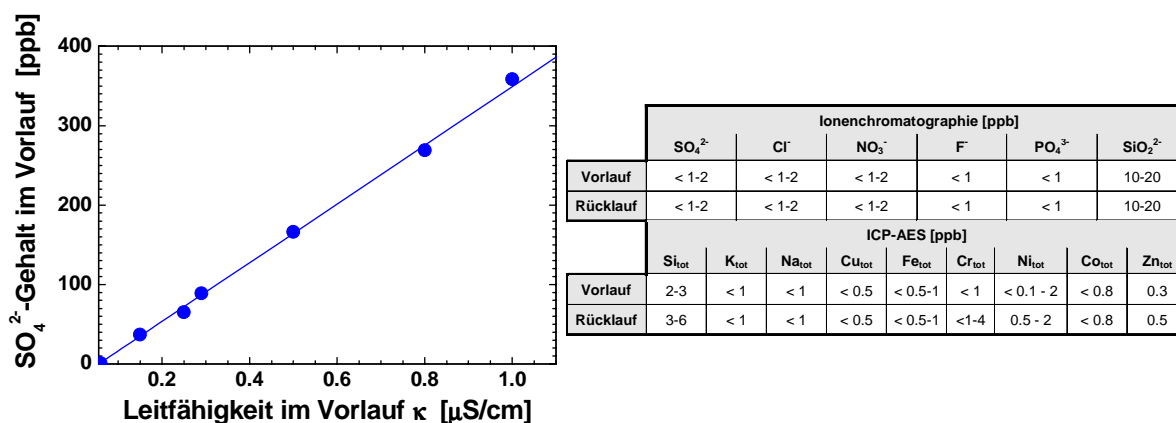
Vor Beginn des Experimentes wurde das demineralisierte Wasser im Vorratstank mit den Mischbettionentauschern sowie einem Aktivkohle- und Mikrofilter auf eine Leitfähigkeit von  $\leq 0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$  gereinigt, was nahezu der theoretischen Leitfähigkeit des reinen Wasser von  $0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$  entspricht. Die gewünschte Leitfähigkeit des Wasser im Vorlauf wurde danach durch die Zudosierung von wässriger 0.02 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung eingestellt. Figur 10 zeigt den ermittelten Zusammenhang zwischen Sulfatkonzentration und eingestellter Leitfähigkeit. Die Sulfatkonzentration betrug zwischen < 1 ppb ( $\kappa \leq 0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) und 365 ppb ( $\kappa = 1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Gegenüber dem im Vorlauf geregelten Wert war die Leitfähigkeit im Rücklauf leicht erhöht (typischerweise 1.1 x bis 1.3 x Vorlaufleitfähigkeit). Grund hierfür ist die Bildung von Korrosionsprodukten (hauptsächlich Chromat von den Strukturmaterialien des Kreislaufes und organische Verunreinigungen, die im

heissen Bereich zu organischen Säuren oxidiert werden). Die Leitfähigkeit im Vor- und Rücklauf konnten innerhalb eines engen Bandes kontrolliert werden ( $0.06 \pm 0.001 \mu\text{S/cm}$  respektive  $1.0 \pm 0.05 \mu\text{S/cm}$ ).

Die chemische Zusammensetzung des Kreislaufwassers im Vor- und Rücklauf wurde periodisch (mindestens viermal pro Versuch) mittels ICP-AES und Ionenchromatographie analysiert. Figur 10 zeigt den typischen Konzentrationsbereich verschiedener Verunreinigungen in Experimenten mit einer Vorlaufleitfähigkeit von  $\leq 0.06 \mu\text{S/cm}$  (d.h. ohne  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zudosierung). Bei Experimenten mit erhöhter Vorlaufleitfähigkeit durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zugabe unterscheidet sich die Analyse im wesentlichen durch eine entsprechend Figur 10 erhöhte Konzentration an  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Na}^+$ . Bis auf die erhöhte Chromat-Konzentration im Rücklauf unterschieden sich die Analysen in Vor- und Rücklauf im allgemeinen nicht signifikant. Durch die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zudosierung konnten während eines Versuches konstante ( $65 \pm 3 \text{ ppb}$  respektive  $360 \pm 10 \text{ ppb SO}_4^{2-}$  bei  $0.25$  respektive  $1.0 \mu\text{S/cm}$ ) und von Versuch zu Versuch in einem weiten ECP-Bereich reproduzierbare wasserchemische Bedingungen eingestellt werden ( $65 \pm 10 \text{ ppb}$  respektive  $360 \pm 20 \text{ ppb SO}_4^{2-}$  bei  $0.25$  respektive  $1.0 \mu\text{S/cm}$ ).

### pH-Wert:

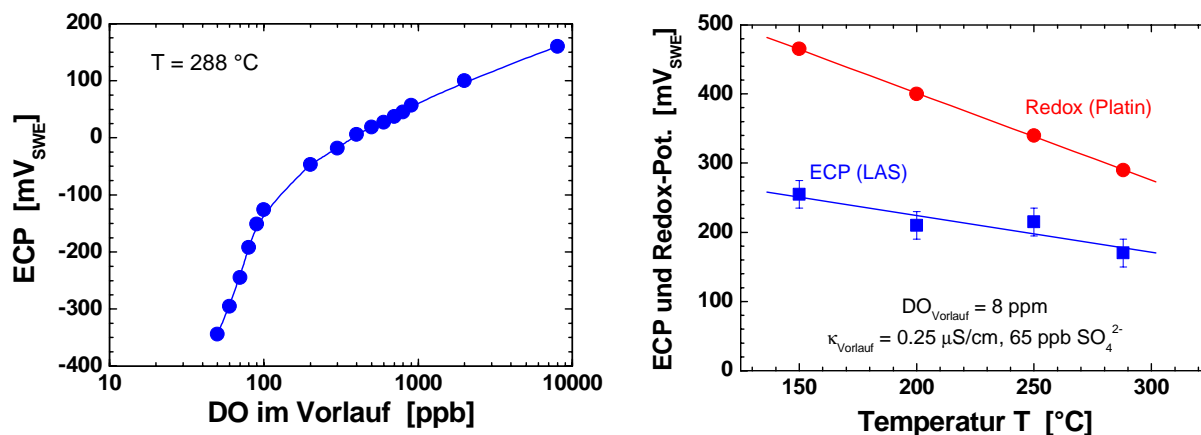
Entsprechend den SWR-Betriebsbedingungen wurde der pH-Wert nicht geregelt. Das Heisswasser war nahezu neutral, d.h. bei Leitfähigkeiten  $\leq 0.5 \mu\text{S/cm}$  stellt sich bei Raumtemperatur ein pH-Wert zwischen 6.7 und 6.9 ein.



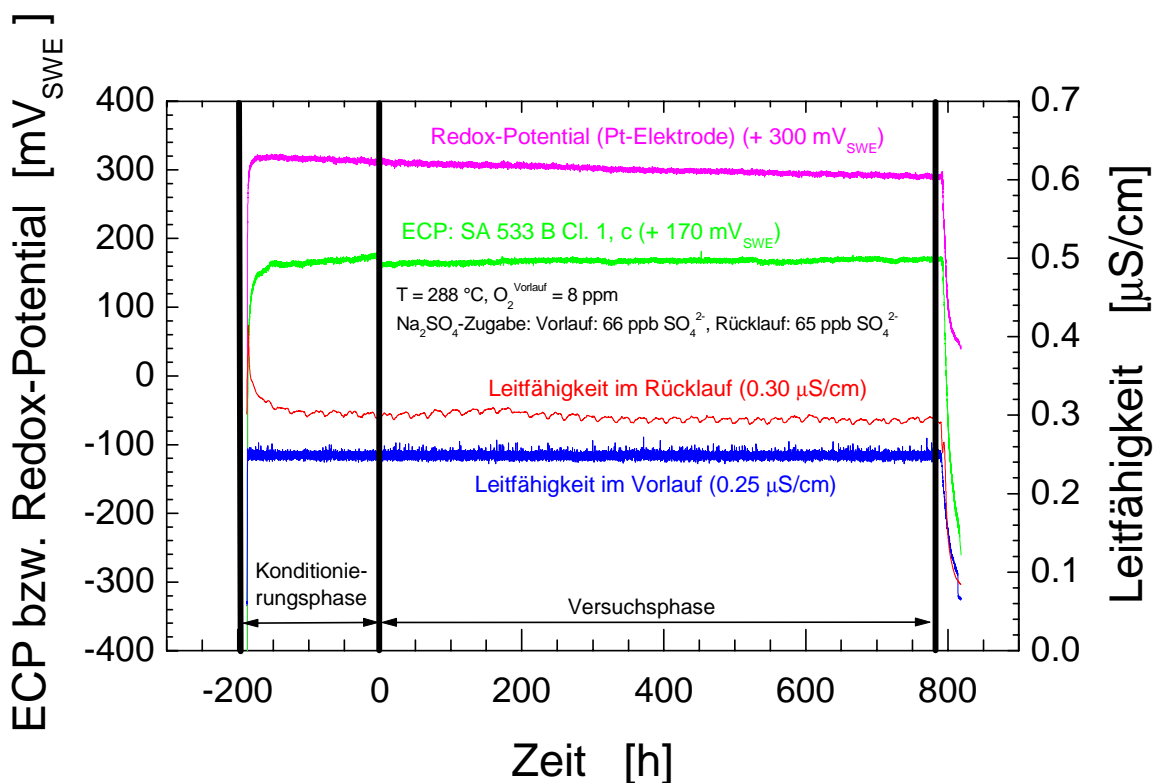
**Figur 10:** Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Sulfat-Gehalt (links). Konzentrationsbereich typischer Verunreinigungen in Versuchen mit einer Vorlaufleitfähigkeit  $\leq 0.06 \mu\text{S/cm}$  (Tabelle rechts).

### 3.4.2 Elektrochemische Bedingungen, Korrosionspotential

Das Korrosionspotential wurde durch die Konzentration an gelöstem Sauerstoff eingestellt. Um galvanische Effekte zu vermeiden, waren die Proben gegeneinander und gegen den Autoklaven elektrisch isoliert. Das Korrosionspotential der Proben und das Redox-Potential der Umgebung (Pt-Elektrode) wurden kontinuierlich mit einer externen Ag/AgCl-Referenzelektrode mit einem digitalen Multimeter mit hoher Eingangsimpedanz ( $> 10^{14} \Omega$ ) gemessen [24, 26]. Das Korrosionspotential erreichte während der Konditionierungsphase einen quasi-stationären Wert und stieg in der anschliessenden Versuchsphase nur noch langsam um ca. 30 mV in 1000 h an. Unter oxidierenden Bedingungen (oberhalb von 200 ppb) wurde unter vergleichbaren Bedingungen eine Reproduzierbarkeit des Korrosionspotentials von  $\pm 20 \text{ mV}$  erreicht. Figur 11 zeigt den experimentell bestimmten Verlauf zwischen dem quasi-stationären Wert des Korrosionspotentials ECP und dem Sauerstoffgehalt im Vorlauf bei  $288 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie zwischen dem ECP und der Temperatur bei einem Sauerstoffgehalt im Vorlauf von 8 ppm. In Figur 12 ist beispielhaft der Verlauf von ECP und Redox-Potential mit der Temperatur bei einem Sauerstoffgehalt von 8 ppm dargestellt.



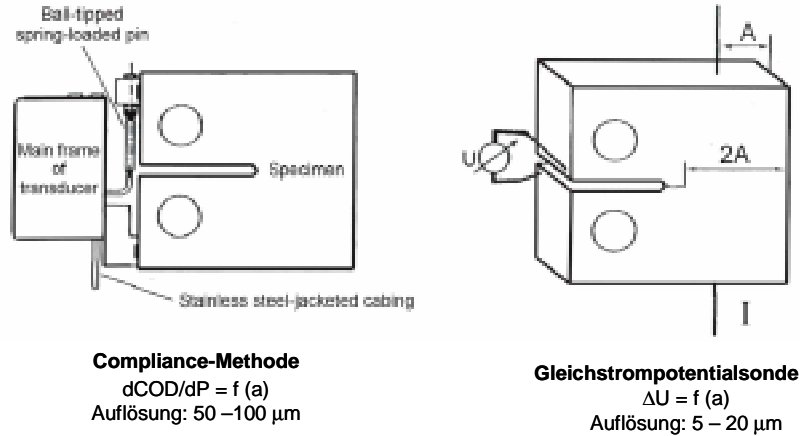
Figur 11: Freies Korrosionspotential der untersuchten Werkstoffe bei 288 °C in Abhängigkeit des gelösten Sauerstoffgehaltes im Vorlauf (links) und in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Sauerstoffgehalt im Vorlauf von 8 ppm (rechts).



Figur 12: Zeitlicher Verlauf des Korrosions- und Redoxpotentials und der Leitfähigkeit im Vor- und Rücklauf während eines Risskorrosionsexperimentes mit einem Sauerstoffgehalt im Vorlauf von 8 ppm. Konstante elektro- und wasserchemische Bedingungen während der ganzen Versuchsphase.

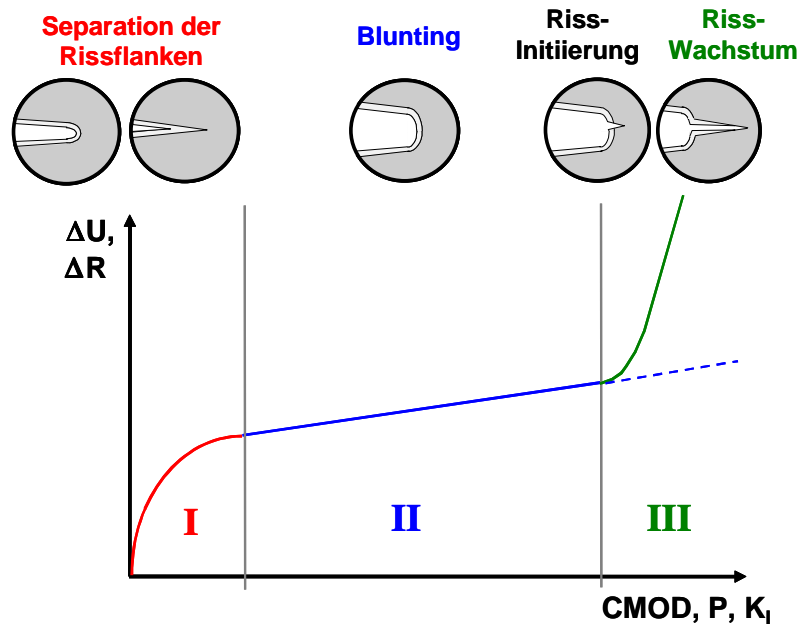
### 3.5 RISSWACHSTUMSMESSUNGEN

Das Risswachstum wurde kontinuierlich mit zwei unabhängigen Methoden, der Gleichstrompotentialsonde (DCPD) und Messung der Rissöffnung respektive Probenachgiebigkeit mittels korrosionsbeständiger Wegaufnehmer verfolgt (Figur 13). Die beiden Messmethoden basieren auf einer Änderung des Probenwiderstandes respektive der -nachgiebigkeit mit zunehmender Risslänge. Für die Gleichstrompotentialsonde wurde experimentell eine Auflösungsgrenze von 5 µm, für die Wegaufnehmer 50 - 100 µm ermittelt [24].



**Figur 13:** Verwendete Risslängenmessmethoden: Compliance-Methode (links) und Gleichstrompotentialsonde (rechts).

Das Risswachstum wurde mit der Johnson-Formel berechnet [24, 27]. Die mittlere Schwingrisslänge wurde dabei jeweils entsprechend ASTM E 1737 und Figur 14 dem Rissinitiiierungspunkt bei der Lastaufbringung zugeordnet. Nach dem Versuch wurde das Risswachstum fraktographisch mit dem Rasterelektronenmikroskop ausgemessen und die kontinuierlichen Messungen, falls notwendig, mit den fraktographischen Ergebnissen korrigiert [24]. Bei gleichmäßigem Risswachstum unterschieden sich die Ergebnisse der DCPD und der Fraktographie um weniger als 5 %.



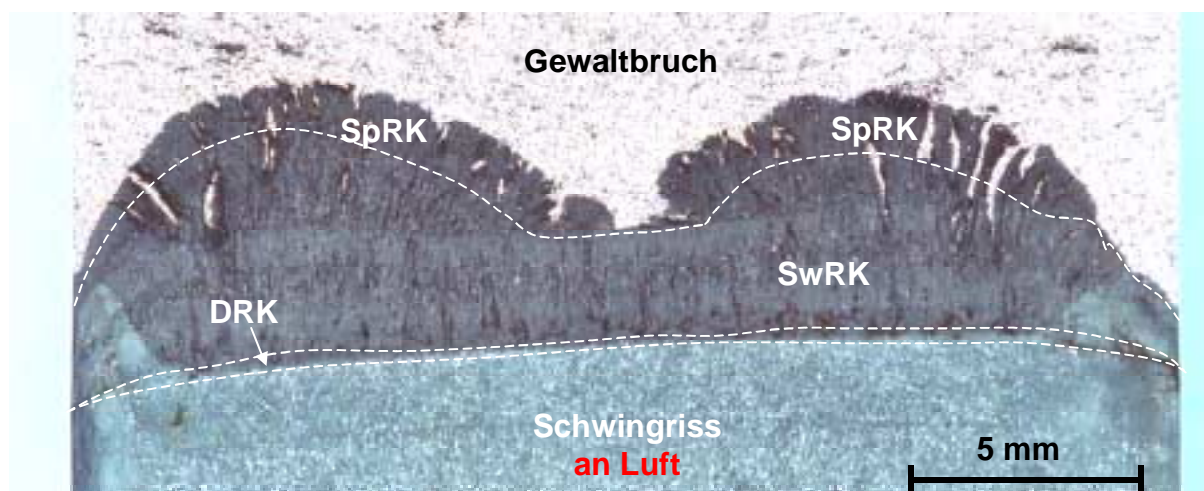
**Figur 14:** Schematischer Verlauf des Spannungsabfalls U/Probenwiderstands R während der Lastaufbringungsphase und Methode zur Bestimmung des Rissinitiiierungspunktes.

### 3.6 FRAKTOGRAPHSICHE UND METALLOGRAPHISCHE NACHUNTERSUCHUNGEN

Um nach Versuchsende die Bruchflächen mit dem Stereo- und Rasterelektronenmikroskop untersuchen zu können, wurden alle Proben nach Abkühlung in flüssigem Stickstoff verformungsarm aufgebrochen. Die anfängliche Schwingrisslänge und ein korrosionsgestützter Rissfortschritt im Bereich von mehreren mm wurde mit einem lichtoptischen Messmikroskop ausgemessen. Geringere Rissfortschritte wurden dagegen mit dem REM bei einer Vergrößerung von 200:1 bis 500:1 bestimmt, wobei die gesamte Rissfront abgerastert und das korrosionsgestützte Risswachstum Bild für Bild ausgemessen und dokumentiert wurde. In Ergänzung zur Untersuchung der Bruchfläche wurden auch vereinzelt Mittelebenenschliffe angefertigt und metallographisch poliert, um den Verlauf und den Grad der Verzweigung des Risses licht- und elektronenmikroskopisch untersuchen zu können.

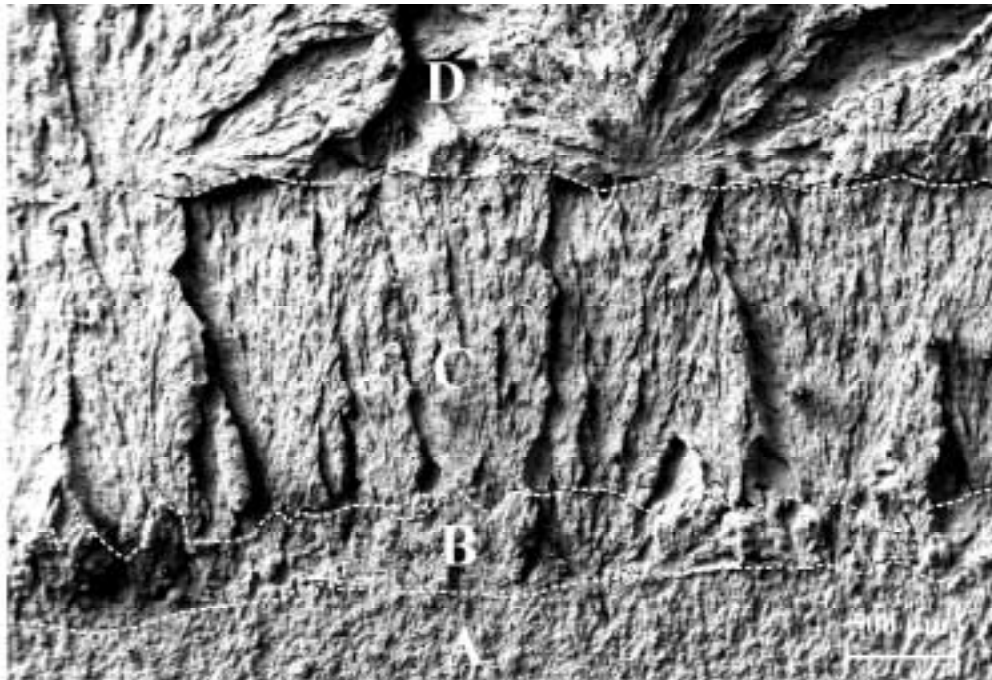
Das Oxid-Wachstum im Heisswasser führt mit zunehmender Versuchsdauer zur Bedeckung und Einebnung der eigentlichen Bruchfläche. Das Oxid wurde jeweils durch eine galvanostatische Elektrolyse in einem Endox-Bad entfernt [29]. Der Verlust an mikroskopischer Information, hervorgerufen durch die Heisswasseroxidation, konnte hierdurch nicht rückgängig gemacht werden.

Abbildungen 15 und 16 zeigen ein Makrofoto und Sekundärelektronenbild (Topographiekontrast) der Bruchfläche von einer in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei 250 °C getesteten Probe. Das korrosionsgestützte Risswachstum kann sehr gut durch seine deutlich höhere Oberflächenrauigkeit vom Schwingriss an Luft und dem Gewaltbruch unterschieden werden.

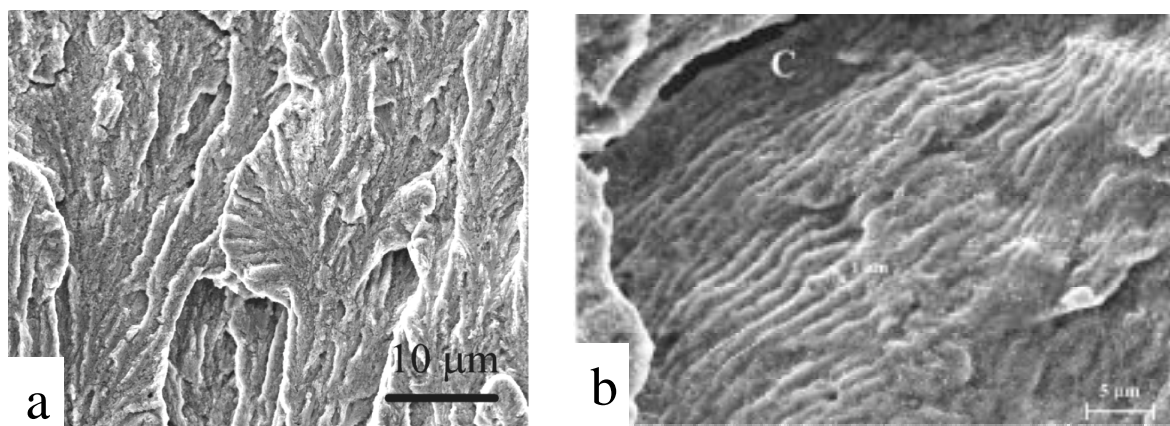


**Figur 15:** Makrofoto der Bruchfläche eines mehrstufigen Risskorrosionsversuches in Heisswasser mit langsam ansteigender (DRK), niederzyklischer (SwRK) und statischer Last (SpRK). (Legierung a, 0.004 Gew.% S, 250 °C, + 200 mV<sub>SWE</sub>, 8 ppm O<sub>2</sub>, 0.25 µS/cm, 63 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Figur 17 zeigt exemplarisch die für die transkristalline Risskorrosion typische, fächerförmige „Quasi-Cleavage“-Struktur mit feinen Fiederungen parallel zur lokalen Risswachstumsrichtung. Bei ausreichend hohen Belastungsfrequenzen ( $\geq 10^{-3}$  Hz) und nicht zu langen Oxidationszeiten lassen sich bei der SwRK quer zur lokalen Risswachstumsrichtung auch „Striations“ (Schwingstreifen) erkennen. Eine detailliertere Diskussion der fraktographischen Beobachtungen befindet sich in [24, 30].



**Figur 16:** Sekundärelektronenbild im Topographiekontrast der Bruchfläche nach Entfernung des Oxids. Unterschiedliche Rauigkeit der Oberfläche und Richtung des lokalen Risswachstums für SpRK und SwRK. (A: Schwingriss an Luft, B: DRK, C: SwRK, D: SpRK).



**Figur 17:** **a:** Sekundärelektronenbild der parallel zur lokalen Risswachstumsrichtung auftretenden Fiederungen auf der DRK-Bruchfläche bei hoher Vergrößerung nach Entfernung des Oxids. **b:** Sekundärelektronenbild der SwRK-Bruchfläche aus einer Versuchsphase mit hoher Belastungsfrequenz von  $2.5 \cdot 10^{-3}$  Hz mit spröden Schwingstreifen („Striations“) quer zur lokalen Risswachstumsrichtung.

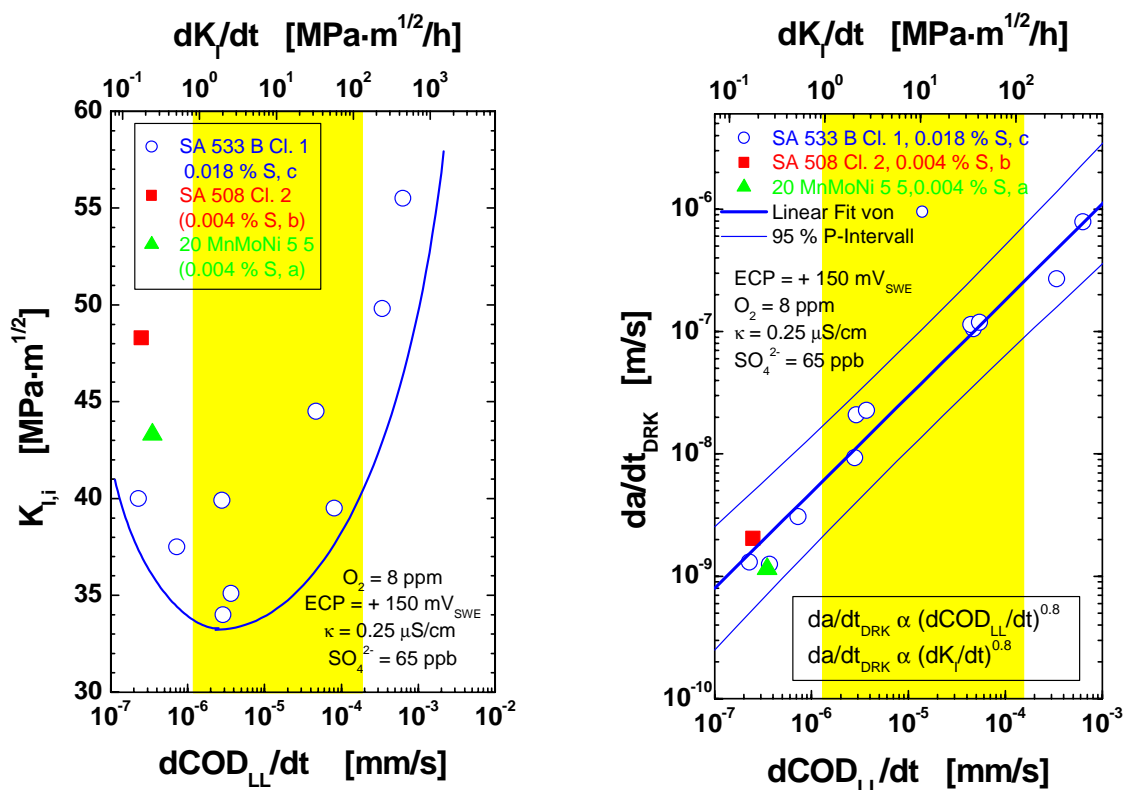
## 4 Ergebnisse der experimentellen Parameterstudie

### 4.1 DEHNUNGSINDUZIERTER RISSKORROSION

Der Einfluss von Beanspruchungsgeschwindigkeit, Umgebung (ECP, Sulfat, Temperatur) und Werkstoff (S-Gehalt, DSA-Anfälligkeit, Mikrostruktur) auf die DRK-Rissinitiierung und das DRK-Risswachstum wurde im Rahmen einer Parameterstudie in Versuchen mit langsam, monoton ansteigender Last mit konstanter Lastrate („Slow Rising Load“ (SRL) Tests) untersucht (siehe BFE-Jahresberichte 2000 - 2002 [23, 31, 32] und Zwischenbericht [22]). Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse anhand ausgewählter Diagramme nochmals zusammengefasst und die wesentlichen Kontrollfaktoren für das DRK-Risswachstum ausgearbeitet werden.

#### 4.1.1 Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit und -höhe

Figur 18 zeigt beispielhaft den Einfluss der Beanspruchungsgeschwindigkeit auf die DRK-Rissinitiierung und das DRK-Risswachstum für einen RDB-Stahl mit hohem S-Gehalt (Legierung c, 0,018 Gew.% S) und zwei Stähle mit niedrigem S-Gehalt (Legierung a und b, je 0,004 Gew.%) in Heisswasser mit einem Sauerstoff- und Sulfatgehalt von 8 ppm (ECP = +150 mV<sub>SWE</sub>) bzw. 65 ppb bei einer Temperatur von 288 °C. Dabei ist auf der x-Achse die Beanspruchungsgeschwindigkeit  $dK_I/dt$  und die resultierende Rissöffnungsrate an der Lastlinie  $dCOD_{LL}/dt$  aufgetragen. Die Rissöffnungsrate ist ein gutes Mass für die Rissstipzendehnrate, welche in diesem Korrosionssystem wesentlich das DRK-Risswachstumsverhalten mitbestimmt [21, 22]. Der gelb markierte Bereich charakterisiert die Beanspruchungsgeschwindigkeiten beim Anfahren eines SWR für unterschiedliche Risskonfigurationen und -tiefen [33].



**Figur 18:** Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit auf DRK-Rissinitiierung (links) und DRK-Risswachstum (rechts). Die Beanspruchungsbedingungen beim Anfahren eines SWR liegen in einem Bereich relativ hoher DRK-Anfälligkeit. Eine Risseinleitung erfordert allerdings relativ hohe Spannungsintensitätsfaktoren  $> 30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , was relativ grossen Risstiefen im RDB entsprechen würde.

Für den Stahl mit hohem Schwefelgehalt (Legierung c) nahm der Spannungsintensitätsfaktor  $K_{I,i}$  bei der Rissinitiierung mit abnehmender Beanspruchungsgeschwindigkeit ab und durchlief bei einer Rissöffnungsrate von  $2 \cdot 10^{-6}$  mm/s ein Minimum von ca.  $34 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  um bei tieferen Belastungsgeschwindigkeiten wieder leicht anzusteigen. Nach erfolgter Rissinitiierung ging die DRK-Risswachstumsrate in allen Experimenten nach einer kurzen Übergangsphase in einen konstanten Wert über und hing im beobachteten Bereich von  $30 - 70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  im wesentlichen nur von der Belastungsgeschwindigkeit ab, unabhängig vom aktuellen Wert des Spannungsintensitätsfaktors  $K_I$ . Das stabile DRK-Risswachstum nahm dabei mit zunehmender Beanspruchungsgeschwindigkeit nach einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von ca. 0.8 zu. Sowohl DRK-Anfälligkeit und DRK-Risswachstum hingen also stark von der Beanspruchungsgeschwindigkeit ab: unter stark oxidierenden SWR/NWC-Bedingungen ( $\text{ECP} > 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ,  $\text{O}_2 \geq 400 \text{ ppb}$ ) nahm dabei die DRK-Anfälligkeit (Rissinitiierung) mit abnehmender Dehnrates  $d\epsilon/dt$  bzw. Belastungsgeschwindigkeit  $dK/dt$  zu, mit einem möglichen Maximum bei sehr tiefen Dehnrates/ Belastungsgeschwindigkeiten von  $10^{-6}$  bis  $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $0.5 - 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{h}$ . Die DRK-Risswachstumsraten stiegen dagegen mit zunehmender Dehnrates bzw. Belastungsgeschwindigkeit monoton nach einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von ca. 0.8 an. Oberhalb einer Dehnrates bzw. Belastungsgeschwindigkeit von ca.  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $1000 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{h}$  wurde kein DRK-Risswachstum mehr beobachtet [21, 34 - 37]. Gleiche qualitative Verläufe für die Rissinitiierung und das Risswachstum wurden auch in SSRT-Tests mit glatten Zugproben in Heisswasser beobachtet [34 - 37].

In den Stählen mit niedrigem S-Gehalt von 0.004 Gew.% (Legierung a und b) konnte unter diesen Umgebungsbedingungen eine DRK-Rissinitiierung und DRK-Risswachstum nur bei der kleinsten Beanspruchungsgeschwindigkeit  $d\text{COD}_{\text{LL}}/dt$  von ca.  $2 - 3 \cdot 10^{-7}$  mm/s mit der Gleichstrompotentialsonde aufgelöst werden. Die Rissinitiierungswerte  $K_{I,i}$  waren dabei leicht höher als die Werte für den RDB-Stahl c mit hohem S-Gehalt, während die DRK-Risswachstumsraten innerhalb von dessen Streuband lagen. Der positive Effekt eines niedrigen S-Gehalts des Stahls unter diesen Umgebungsbedingungen verschwand also bei sehr geringen Belastungsgeschwindigkeiten. Die Rissinitiierung in diesen beiden Legierungen bei den sehr niedrigen Dehnrates kann als Indiz für einen möglichen DSA-Einfluss gewertet werden, da diese beiden Stähle in Zugversuchen die höchste DSA-Anfälligkeit gezeigt haben (siehe Figur 1 und Kap. 4.4). Die in diesem Temperatur-/Dehnratesbereich in Werkstoffen mit hoher DSA-Anfälligkeit auftretende negative Dehnratesabhängigkeit (Abnahme/Zunahme der Zähigkeit/Festigkeit mit abnehmender Dehnrates) und Verformungslokalisierung in der plastischen Zone vor der Risssspitze begünstigen eine Rissinitiierung bei sehr tiefen Dehnrates.

#### **4.1.2 Einfluss der Umgebungsparameter**

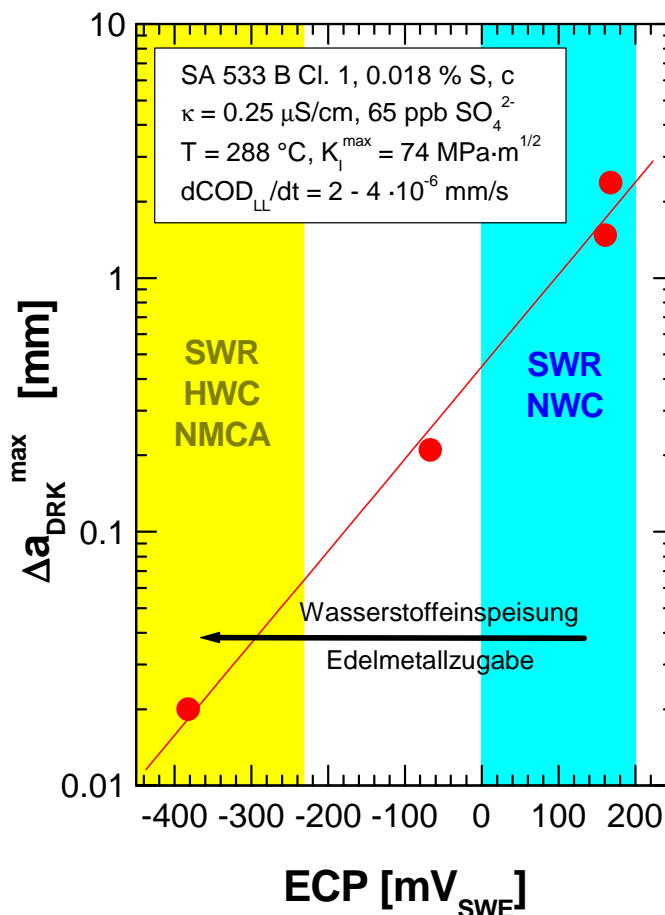
##### **4.1.2.1 Einfluss des Korrosionspotentials und des Sauerstoff-Gehalts**

Der Einfluss des Korrosionspotentials ECP bzw. des Sauerstoff-Gehalts der Umgebung wurde mit den RDB-Stählen a, b und c bei einer Belastungsgeschwindigkeit  $d\text{COD}_{\text{LL}}/dt$  von  $2 - 4 \cdot 10^{-6}$  mm/s bei  $288 \text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Die verschiedenen Korrosionspotentiale ECP von  $-380$ ,  $-60$  und  $+150 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  wurden durch unterschiedliche Sauerstoffgehalte von  $< 5 \text{ ppb}$ ,  $200 \text{ ppb}$  und  $8 \text{ ppm}$  in Heisswasser mit einer Leitfähigkeit von  $0.25 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$  ( $65 \text{ ppb SO}_4^{2-}$ ) eingestellt.

Bei einer Beanspruchungsgeschwindigkeit  $d\text{COD}_{\text{LL}}/dt$  von  $2 - 4 \cdot 10^{-6}$  mm/s konnte DRK mit der Gleichstrompotentialsonde nur in Versuchen mit dem höchsten Sauerstoff-Gehalt von  $8 \text{ ppm}$  im RDB-Stahl c mit dem höchsten S-Gehalt nachgewiesen werden. Beim Absenken des ECP von  $+150 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  ( $8 \text{ ppm DO}$ ) auf  $-60 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  ( $200 \text{ ppb DO}$ ) konnte in allen Werkstoffen keine DRK mit der Gleichstrompotentialsonde aufgelöst werden. Fraktographisch wurden nur noch vereinzelte, lokale Stellen mit sehr geringem DRK-Risswachstum beobachtet. Das lokale DRK-Risswachstum im RDB-Stahl c mit hohem S-Gehalt bei einem ECP von  $-60 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  stimmte recht gut mit jenem der Legierungen a und b mit niedrigem S-Gehalt bei einem ECP von  $+150 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  überein. Bei weiterem Absenken des ECP auf ca.  $-400 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  wurde auch fraktographisch in allen drei Werkstoffen bei allen Beanspruchungsgeschwindigkeiten bis hinauf zu hohen, maximalen Spannungs-

intensitätsfaktoren von  $76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  keine Anzeichen für DRK gefunden. Hieraus lässt sich ein kritisches Potential für die DRK-Rissinitiierung in SRL-Versuchen an langen Rissen von ca.  $-100$  bis  $-200 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  abschätzen. Das kritische Potential stimmt gut mit Literaturwerten aus SSRT-Versuchen an glatten Rundzugproben überein [21, 35, 37].

Figur 19 zeigt beispielhaft den starken Einfluss des ECP bzw. Sauerstoffgehalts auf das DRK-Risswachstum im RDB-Stahl c mit hohem S-Gehalt bei einer Temperatur von  $288 \text{ °C}$ . Hierbei ist der fraktographisch bestimmte maximale lokale DRK-Rissfortschritt gegen das ECP aufgetragen. Beim Absenken des ECP von  $+150 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  ( $8 \text{ ppm DO}$ ) auf  $-60 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  ( $200 \text{ ppb DO}$ ) konnte keine DRK mit der Gleichstrompotentialsonde aufgelöst werden. Fraktographisch wurden nur noch vereinzelte, lokale Stellen mit sehr geringem DRK-Risswachstum beobachtet. Bei weiterem Absenken des ECPs auf ca.  $-400 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  wurden auch fraktographisch keine Anzeichen für DRK gefunden.

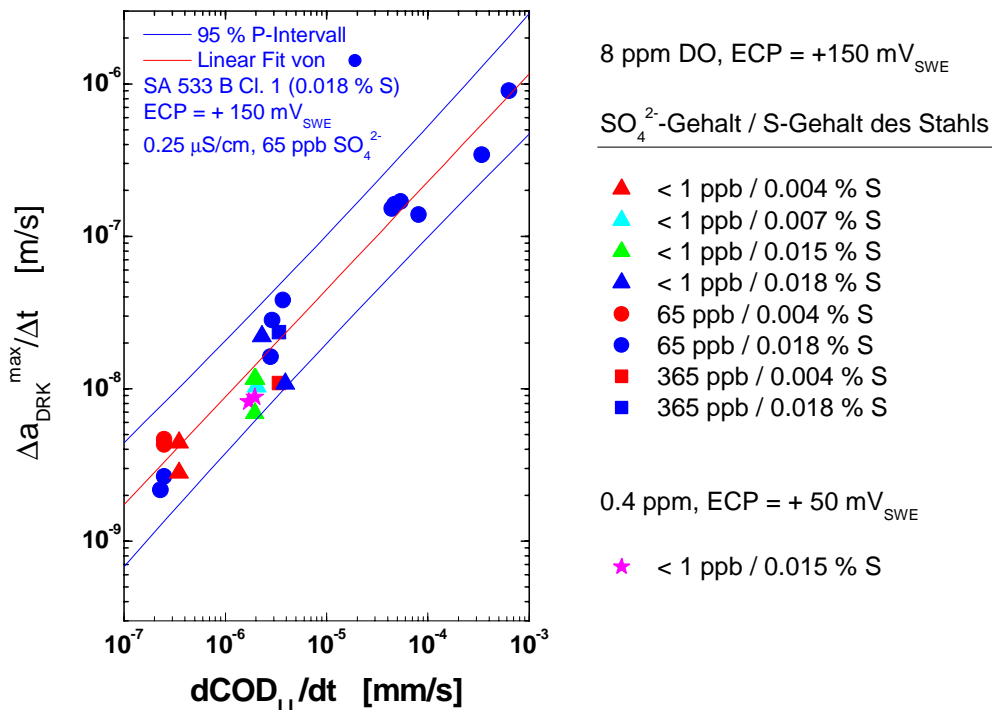


**Figur 19:** Einfluss des Korrosionspotentials auf das DRK-Risswachstum in Legierung c bei  $288 \text{ °C}$  und  $65 \text{ ppb SO}_4^{2-}$  im Belastungsgeschwindigkeitsbereich mit maximaler DRK-Anfälligkeit. Zu Vergleichszwecken sind die typischen ECP-Bereiche für SWR/NWC- und SWR/HWC- bzw. SWR/HWC/NMCA-Fahrweise eingetragen.

Aus Figur 19 wird auch sofort ersichtlich, dass durch Absenken des Korrosionspotentials durch Einspeisung von Wasserstoff mit oder ohne Edelmetallzugabe die DRK-Risswachstumsanfälligkeit gegenüber der SWR/NWC-Fahrweise deutlich reduziert werden kann.

#### 4.1.2.2 Einfluss des Sulfat-Gehalts

Der Sulfat-Gehalt wurde bei einem ECP von ca. +150 mV<sub>SWE</sub> (8 ppm DO) zwischen 1 ppb (< 0.06 µS/cm) und 365 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1.0 µS/cm) bei einer Beanspruchungsgeschwindigkeit dCOD<sub>LL</sub>/dt von 2 - 4 · 10<sup>-6</sup> mm/s variiert. Im Stahl mit hohem S-Gehalt (Legierung c) änderten sich weder die Rissinitiierungswerte noch DRK-Risswachstumsraten durch die Änderung des Sulfat-Gehaltes. In den Stählen mit niedrigem S-Gehalt war das DRK-Risswachstum bis zu 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> auf einzelne, lokale Stellen entlang der Rissfront beschränkt und konnte nicht mit der DCPD aufgelöst werden. Bei Erhöhung des Sulfat-Gehaltes von 65 ppb auf 365 ppb erstreckte sich das DRK-Risswachstum hingegen relativ regelmässig über fast die ganze Probenbreite. Die Rissinitiierungswerte K<sub>i,i</sub> und DRK-Risswachstumsraten lagen innerhalb des Streubandes für den Stahl mit hohem S-Gehalt (siehe Figur 20).



**Figur 20:** Einfluss des Sulfat-Gehalts der Umgebung und des S-Gehalts des Stahls auf das DRK-Risswachstum in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei 288 °C unter stark oxidierenden Bedingungen (0.4 – 8 ppm O<sub>2</sub>). Nach erfolgter Risseinleitung wurden in allen Stählen vergleichbare Risswachstumsraten beobachtet, die nur noch wesentlich von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abhingen, nicht aber vom Sulfat- und S-Gehalt.

Durch Zugabe einer ausreichenden Menge von Sulfat konnte bei Stählen mit niedrigem S-Gehalt praktisch dieselbe DRK-Anfälligkeit und DRK-Risswachstumsraten beobachtet werden wie bei einem Stahl mit hohem S-Gehalt (siehe Figur 20). Die Ergebnisse mit Stählen mit unterschiedlichem S-Gehalt deuten darauf hin, dass für das Auftreten einer hohen DRK-Anfälligkeit und -risswachstumsrate eine kritische S-Anionen-Konzentration im Elektrolyten im Bereich der Rissfront überschritten werden muss. Wird diese kritische Konzentration überschritten ändert sich die DRK-Risswachstumsrate bei weiterer Erhöhung nicht mehr merklich. Dabei spielt es keine Rolle, ob die S-Anionen von der Auflösung der MnS-Einschlüsse oder von Verunreinigungen im Kühlmittel herühren.

Neben dem Absenken des Korrosionspotentials bzw. Sauerstoffgehalts, tragen also auch eine hohe Reinheit des Speise- und Reaktorwassers sowie die Wahl optimierter RDB-Werkstoffe mit geringem S-Gehalt zu einer Reduktion der DRK-Risswachstumsanfälligkeit bei.

Bei der kleinsten, getesteten Belastungsgeschwindigkeit ( $dCOD_{LL}/dt = 2 - 3 \cdot 10^{-7}$  mm/s) wurde bei den Stählen mit niedrigem S-Gehalt, im Gegensatz zu den höheren Beanspruchungsgeschwindigkeiten, sowohl bei einem Sulfat-Gehalt von 65 ppb als auch von 1 ppb DRK mit der DCPD beobachtet. Die DRK-Risswachstumsraten lagen dabei innerhalb des Streubandes für den Stahl mit hohem S-Gehalt unter Standardumgebungsbedingungen (Figur 18). Die DRK-Rissbildungen wurden hier vermutlich wie schon erwähnt durch die hohe DSA-Anfälligkeit dieser beiden Werkstoffe begünstigt. Erst durch weiteres Absenken des ECP von +150 mV<sub>SWE</sub> (8 ppm DO) auf -60 mV<sub>SWE</sub> (200 ppb DO) konnte das DRK-Risswachstum auch hier in allen Stählen unterdrückt werden.

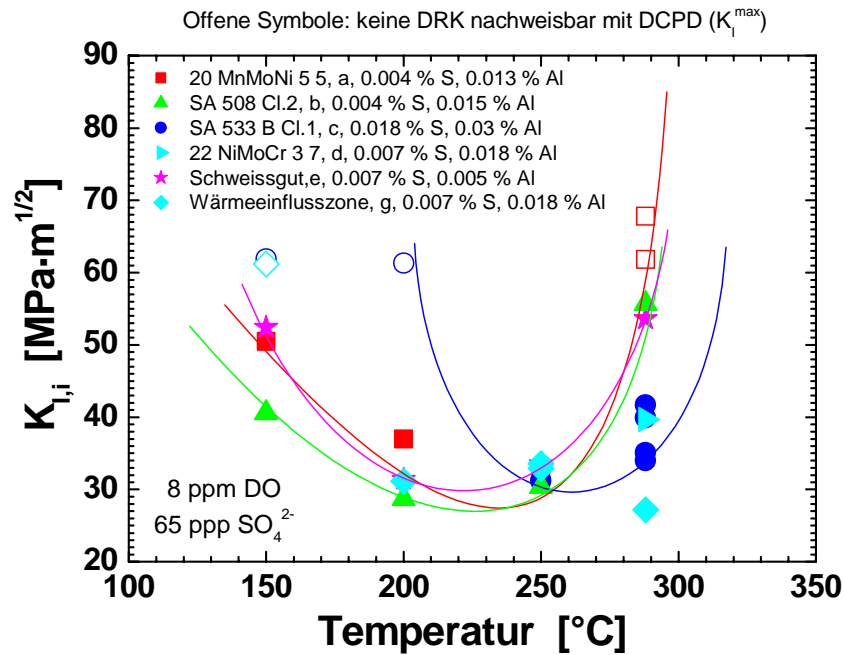
Sobald DRK-Risswachstum in „Rising Load“-Versuchen bei 288 °C mit der DCPD nachgewiesen werden konnte, lagen die gemessenen DRK-Risswachstumsraten innerhalb des Streubandes für die Versuche mit dem Stahl c mit hohem S-Gehalt unter Standardumgebungsbedingungen (Figur 20). Das DRK-Risswachstum hing dabei nur wesentlich von der Belastungsgeschwindigkeit ab, nicht aber von  $K_{i,i}$ , dem ECP, der Sulfat-Konzentration oder dem S-Gehalt des Stahles. Diese Ergebnisse deuten auf eine fundamentale Beziehung zwischen Rissspitzendehnrates und EAC-Risswachstumsgeschwindigkeit sowie auf eine kritische S-Anionenkonzentration für das Auftreten von Risskorrosion hin, die von den gängigen Modellvorstellungen [38 - 40] vorhergesagt wird (siehe Kap. 4.1.5.2)

#### 4.1.2.3 Einfluss der Temperatur

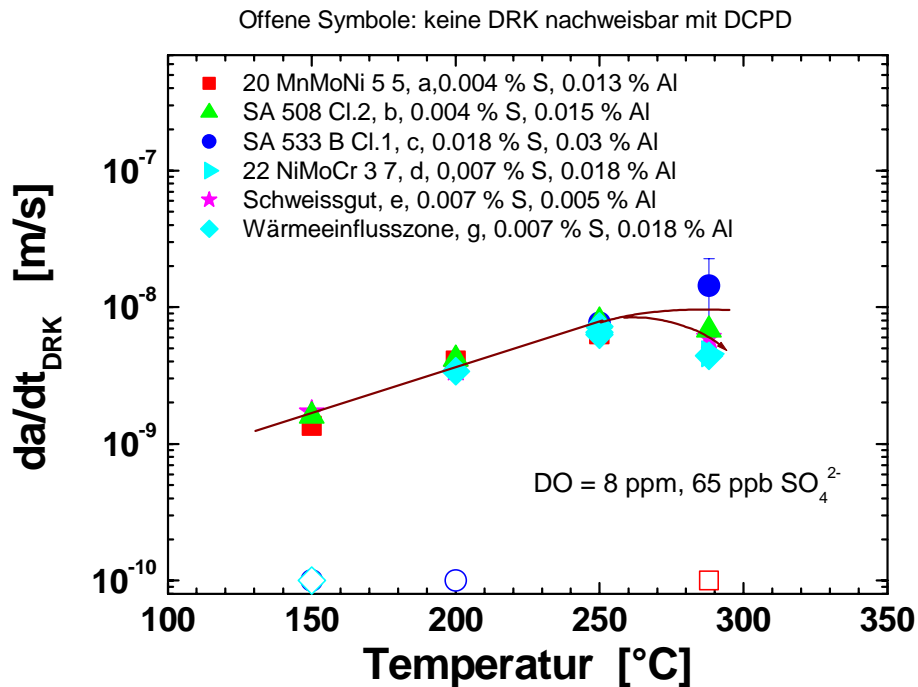
Der Einfluss der Temperatur wurde an drei RDB-Grundwerkstoffen mit niedrigem und hohem S- bzw. Al-Gehalt (Legierung a, b und c) und an dem Biblis C Schweissgutwerkstoff e sowie der WEZ g in Heisswasser bei einem Sauerstoff- und Sulfatgehalt von 8 ppm bzw. 65 ppb zwischen 150 und 288 °C untersucht. Das Korrosionspotential stieg dabei mit abnehmender Temperatur leicht von +130 mV<sub>SWE</sub> bei 288 °C auf +250 mV<sub>SWE</sub> bei 150 °C an. Für die Versuche wurde eine Beanspruchungsgeschwindigkeit (Rissöffnungsrate von  $2 - 4 \cdot 10^{-6}$  mm/s) im Bereich der maximalen DRK-Anfälligkeit bei 288 °C gewählt.

Die Abbildungen 21 und 22 zeigen den Einfluss der Temperatur auf die Rissinitiierung bzw. das Risswachstum. Bei 288 °C konnten in allen Legierungen ausser dem RDB-Stahl a DRK-Risswachstum mit der DCPD nachgewiesen werden. Der niedrigste Rissinitiierungswert  $K_{i,i}$  wurde in der WEZ g (0.007 Gew.% S) beobachtet, gefolgt vom Stahl c (0.018 Gew.% S) mit hohem S-Gehalt, dem Schweissgut e (0.007 Gew.% S) mit einem mittleren und der Legierung b (0.004 Gew.% S) mit einem tiefen S-Gehalt. Die entsprechende DRK-Risswachstumsrate war für den Stahl mit hohem S-Gehalt leicht höher als für die anderen Legierungen. Bei 250 °C wurden in allen RDB-Stählen, dem Schweissgut und der WEZ vergleichbare  $K_{i,i}$ -Werte und DRK-Risswachstumsraten beobachtet. Bei 200 °C und 150 °C zeigte der RDB-Stahl c mit hohem S-Gehalt als einzige Legierung überraschenderweise kein DRK-Risswachstum. Im untersuchten Belastungsgeschwindigkeitsbereich wurde bei allen Legierungen ein Maximum in der DRK-Anfälligkeit (Minimum der  $K_{i,i}$ -Werte) bei mittleren Temperaturen von 200 bis 250 °C beobachtet. Darunter und darüber schien die Anfälligkeit wieder abzunehmen. Die DRK-Risswachstumsraten nahmen hingegen für alle Legierungen mit zunehmender Temperatur von 150 bis 250 °C leicht zu und es wurde ein Maximum/Plateau bei/oberhalb von 250 °C beobachtet. Falls DRK-Risswachstum mit der Gleichstrompotentialsonde nachgewiesen werden konnte, lagen die Risswachstumsraten für alle RDB-Werkstoffe und Gefügestände sehr nahe beieinander.

Zwischen 150 und 250 °C wurde für das DRK-Risswachstum eine Aktivierungsenergie von  $32 \pm 3$  kJ/mol bestimmt. Diese stimmt recht gut mit der Aktivierungsenergie für SwRK-Risswachstum von 40 bis 50 kJ/mol und für SpRK-Risswachstum von 30 bis 50 kJ/mol unter aggressiven Umgebungsbedingungen überein [41, 42]. SSRT-Versuche [34] an glatten Rundzugproben bei ähnlichen Dehnrates und Umgebungsbedingungen zeigen dieselben Temperatortrends wie in den vorliegenden SRL-Experimenten mit angeschwungenen Bruchmechanikproben.



**Figur 21:** Einfluss der Temperatur auf die DRK-Rissinitiation in den RDB-Stählen a, b, c mit niedrigem und hohem S-Gehalt sowie im Schweissgut e und der WEZ g mit mittlerem S-Gehalt bei einer Rissöffnungsrate von  $2 - 4 \cdot 10^{-6}$  mm/s und Standardumgebungsbedingungen (8 ppm O<sub>2</sub>, 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).



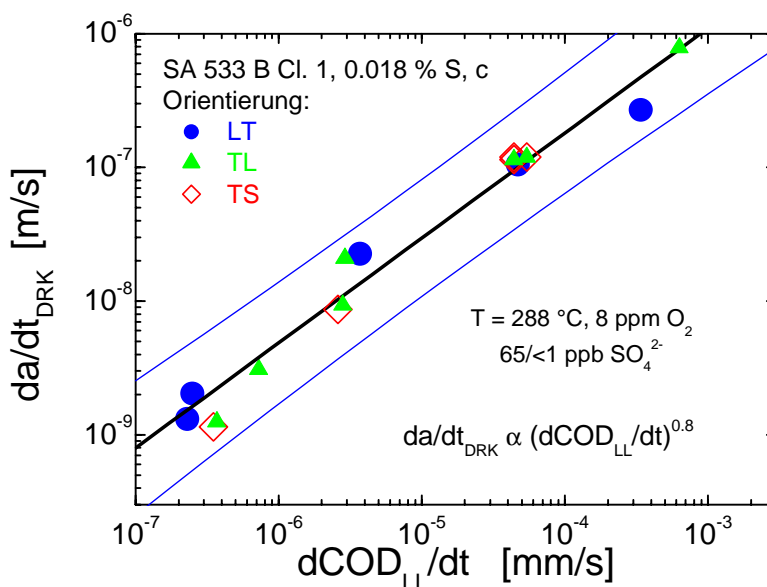
**Figur 22:** Einfluss der Temperatur auf das DRK-Risswachstum in den RDB-Stählen a, b, c mit niedrigem und hohem S-Gehalt sowie im Schweissgut e und der WEZ g mit mittlerem S-Gehalt bei einer Rissöffnungsrate von  $2 - 4 \cdot 10^{-6}$  mm/s und Standardumgebungsbedingungen (8 ppm O<sub>2</sub>, 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

### 4.1.3 Einfluss der Materialeigenschaften

#### 4.1.3.1 Einfluss des Schwefel-Gehalts und der MnS-Einschlüsse

Neben dem S-Gehalt hat auch die Grösse, Form, räumliche Verteilung und chemische Zusammensetzung der MnS-Einschlüsse einen Einfluss auf das EAC-Risswachstumsverhalten. Der lokale S-Gehalt und die Morphologie der MnS-Einschlüsse hängen sowohl vom Stahlherstellungsprozess ( $\rightarrow$  S-Segregation) als auch von der Verarbeitung (Walzen, Schmieden, ...) ab [21]. Der S-Gehalt ist i. A. im Zentrum einer Platte etwas höher als am Rand. In Segregationszonen kann dieser den mittleren Bulk-S-Gehalt um ein mehrfaches übertreffen. Die MnS-Einschlüsse weisen in gewalzten Platten oftmals eine stabförmige (unidirektional gewalzt) oder scheibenförmige Form (kreuzgewalzt) auf, während in Schmiedestücke und Schweißnähten meist eine Kugelform beobachtet wird. Die Orientierung (T-L, L-T, T-S, ...) und Lage der Proben sind deshalb weitere Materialfaktoren, welche das Risskorrosionsverhalten beeinflussen können. Kleine, kugelförmige Einschlüsse und eine homogene S-Verteilung führen gegenüber grossen und länglichen MnS-Einschlüssen und starker S-Segregation i. A. zu einer geringeren Risskorrosionsanfälligkeit [21].

Ein ausgeprägter Einfluss der Probenorientierung (T-L, L-T, T-S) oder -lage (0T,  $\frac{1}{4}$  T,  $\frac{1}{2}$  T,  $\frac{3}{4}$  T, 1T) wurde in unseren Untersuchungen nicht beobachtet. Die DRK-Risswachstumsraten waren für alle Orientierungen vergleichbar (Figur 23). Die fehlende Orientierungsabhängigkeit ist auf die homogene S-Verteilung in den untersuchten Werkstoffen und auf das hohe Korrosionspotential von +150 mV<sub>SWE</sub> zurückzuführen, das eine Anreicherung von S-Anionen im Rissspitzenelektrolyt durch Migration begünstigt. [22]

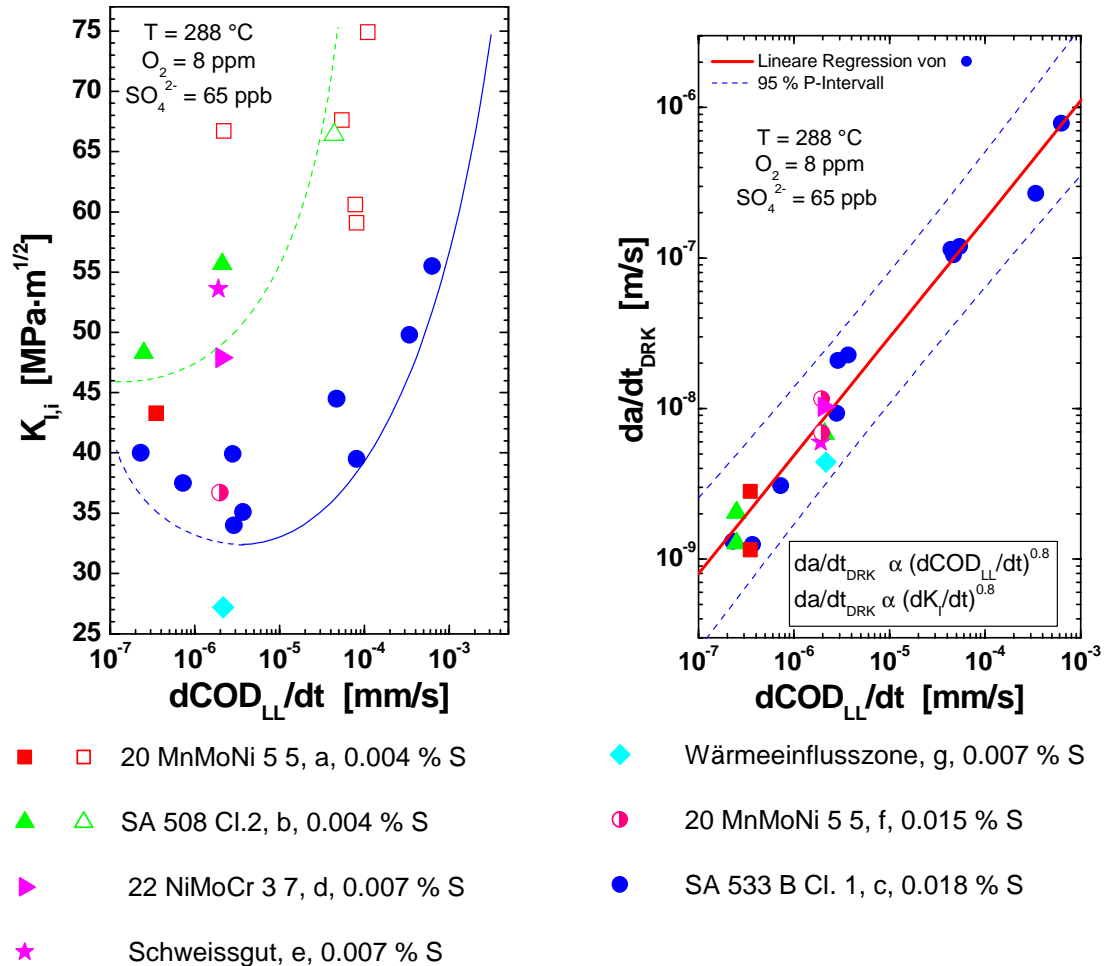


**Figur 23:** Einfluss der Probenorientierung auf das DRK-Risswachstum im RDB-Stahl c mit hohem S-Gehalt. Es war keine nennenswerte Orientierungsabhängigkeit zu erkennen.

In sauerstoffhaltigem Heisswasser (0.4 - 8 ppm  $\text{O}_2$ ) ausreichender Reinheit ( $\leq 65$  ppb  $\text{SO}_4^{2-}$ ) wurde bei 288 °C in unseren Untersuchungen ein positiver Einfluss eines niedrigen S-Gehaltes auf die DRK-Anfälligkeit beobachtet. In den Stählen mit niedrigem und mittlerem S-Gehalt waren in den SRL-Versuchen deutlich höhere Spannungsintensitätsfaktoren  $K_{I,i}$  zur Initiierung von DRK-Risswachstum notwendig als in den Stählen mit hohem S-Gehalt (Figur 18, 21, 24, 25). Auf das DRK-Risswachstum hatte ein niedriger S-Gehalt und die Probenorientierung (Figur 23) [22] hingegen unter diesen stark oxidierenden Umgebungsbedingungen keinen nennenswerten Einfluss

(Figur 18, 20, 22 - 25). Bei vergleichbaren Beanspruchungsgeschwindigkeiten (Rissöffnungsraten) lagen die gemessenen Risswachstumsraten für alle Stähle jeweils im Streuband für den Stahl mit hohem S-Gehalt, vorausgesetzt, dass Rissinitiierung aufgetreten ist, was bei Stählen mit niedrigem S-Gehalt, wie schon erwähnt, eine höhere Spannungsintensität erforderte.

Offene Symbole: keine DRK nachweisbar mit DCPD,  $K_{I, \max}$

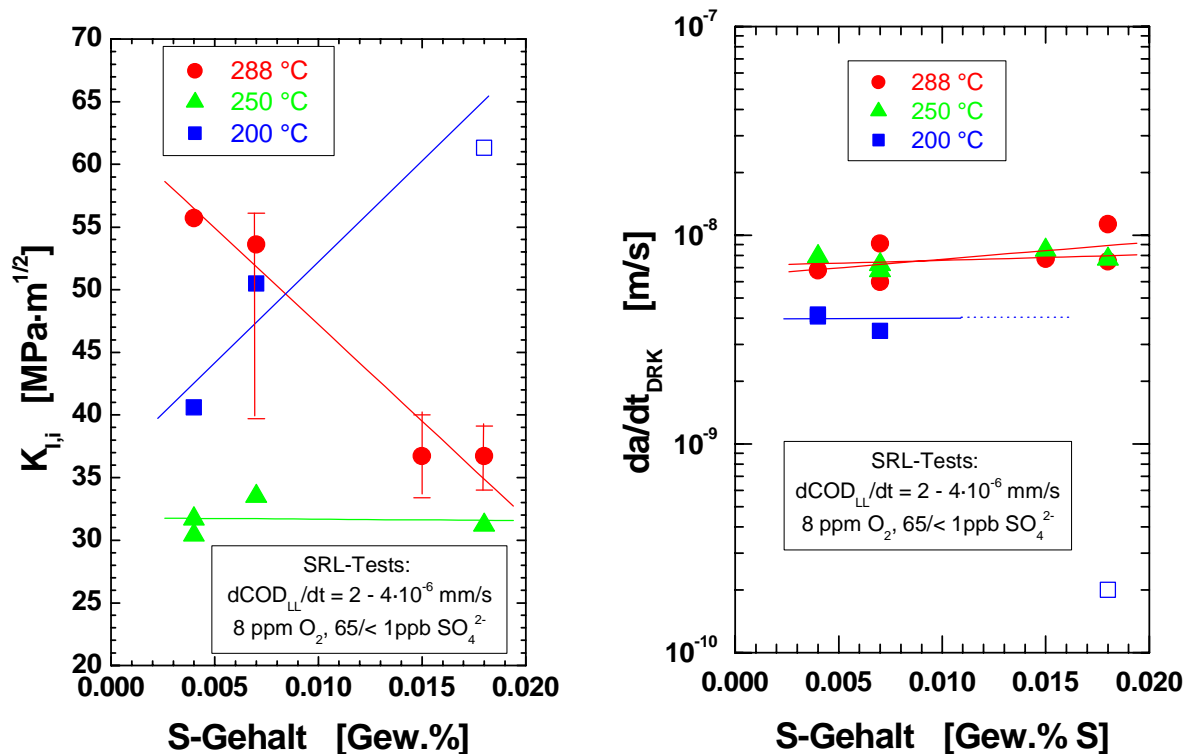


**Figur 24:** Vergleich der DRK-Anfälligkeit (links) und DRK-Risswachstumsraten (rechts) verschiedener RDB-Stähle mit unterschiedlichen S-Gehalten in SRL-Versuchen bei 288 °C in sauerstoffhaltigem Heisswasser. Insbesondere bei hohen Dehnraten wurde in den Stählen mit niedrigem S-Gehalt eine deutlich geringere DRK-Anfälligkeit (höhere  $K_{I, i}$ -Werte) beobachtet. Falls DRK-Rissinitiierung auftrat, lagen die DRK-Risswachstumsraten der Stähle mit niedrigem und mittlerem S-Gehalt im Streuband der Ergebnisse für den Stahl mit hohem S-Gehalt.

Der positive Einfluss eines niedrigen S-Gehaltes auf die DRK-Anfälligkeit bei Temperaturen oberhalb von 250 °C und Sulfat-Gehalten  $\leq 65$  ppb kann durch die Wahl geeigneter Kombinationen von Korrosionspotential (bzw. Sauerstoffgehalt) und Sulfat-Gehalt der Umgebung (Figur 20, Kap. 4.1.2.2) und/oder von Temperatur (Figur 21, 24 und 25) und Dehnraten (Figur 24) vollständig überdeckt werden.

So wurde z. B. bei Zugabe einer ausreichenden hohen Menge von Sulfat (365 ppb) bei 288 °C und einem Sauerstoff-Gehalt von 8 ppm in den Stählen mit niedrigem und hohem S-Gehalt

dieselbe DRK-Anfälligkeit beobachtet [22]. Während bei einem hohen Korrosionspotential und Sulfat-Gehalt der Umgebung also kein Einfluss des S-Gehalts beobachtbar ist, macht sich dieser hingegen mit abnehmendem ECP (Sauerstoffgehalt) und zunehmender Reinheit des Kühlmittels verstärkt bemerkbar. Dieses Verhalten kann sehr gut mit den existierenden Modellvorstellungen verstanden werden (siehe Kap. 4.1.5.2 und [38 - 40]).

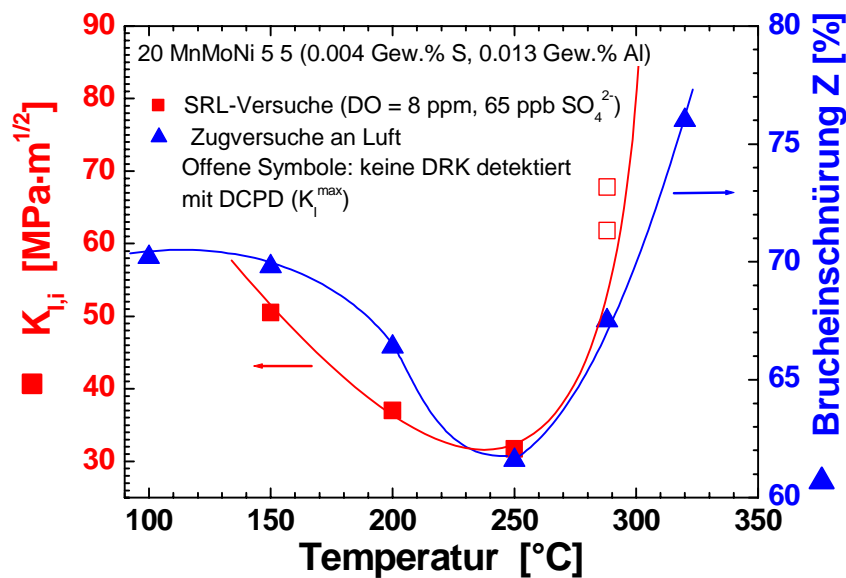


**Figur 25:** Einfluss des S-Gehaltes des Stahls auf die DRK-Anrissanfälligkeit (links) und das DRK-Risswachstum (rechts) in sauerstoffhaltigem Heisswasser (8 ppm O<sub>2</sub>, 65/<1 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei unterschiedlichen Temperaturen und einer Rissöffnungsrate von von 2 - 4·10<sup>-6</sup> mm/s.

Bei tieferen Temperaturen von 150 und 200 °C wurde in den Stählen mit niedrigem S-Gehalt und dem Schweissgut mit mittlerem S-Gehalt eine deutlich höhere DRK-Anfälligkeit beobachtet als im RDB-Stahl mit hohem S-Gehalt (Figur 8). Die Stähle mit niedrigem S-Gehalt zeigten des weiteren bei extrem niedrigen Dehnraten ( $\leq 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>) in höchstreinem Heisswasser (< 1 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei 8 ppm beinahe dieselbe DRK-Anfälligkeit wie der Stahl mit hohem S-Gehalt [22]. Dieses Verhalten kann nicht alleine mit den bisherigen Modellvorstellungen erklärt werden, da man unter diesen Bedingungen in den Stählen mit niedrigem S-Gehalt eher eine tiefere oder bestenfalls gleich hohe DRK-Anfälligkeit erwarten würde. Neben dem S-Gehalt des Stahls scheinen deshalb auch noch andere Werkstoffparameter einen Einfluss auf die Risskorrosionsanfälligkeit auszuüben.

#### 4.1.3.2 Einfluss der Dynamischen Reckalterung

Die DRK-Anfälligkeit der Stähle a und b mit niedrigem S-Gehalt/hoher DSA-Anfälligkeit (Figur 1) unter extrem niedrigen Dehnraten bei 288 °C sowie das Maximum der DRK-Anfälligkeit beim mittleren Temperaturen von 200 - 250 °C deuten klar darauf hin, dass die Dynamische Reckalterung unter gewissen Kombinationen von Temperatur und Dehnraten einen starken Einfluss auf das Risskorrosionsverhalten in anfälligen RDB-Stählen ausüben kann [14, 22]. Die in Zugversuchen und bei Messungen der inneren Reibung beobachtete DSA-Anfälligkeit korreliert gut mit der Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit der DRK-Anfälligkeit und insbesondere mit der unterschiedlichen SpRK-Anfälligkeit bei mittleren Temperaturen [14, 22]. Dies ist in Figur 26 beispielhaft für Legierung a gezeigt. Wie aber in Figur 22 zu erkennen ist, zeigen nach erfolgter Rissinitiierung alle Werkstoffe unter diesen stark oxidierenden Bedingungen (0.4 – 8 ppm O<sub>2</sub>) bei gleicher Temperatur und Rissöffnungsrate sehr ähnliche Risswachstumsraten. Die DSA scheint deshalb primär einen Einfluss auf die DRK-Anfälligkeit (Rissinitiierung) auszuüben, nicht aber auf das nachfolgende DRK-Risswachstum.



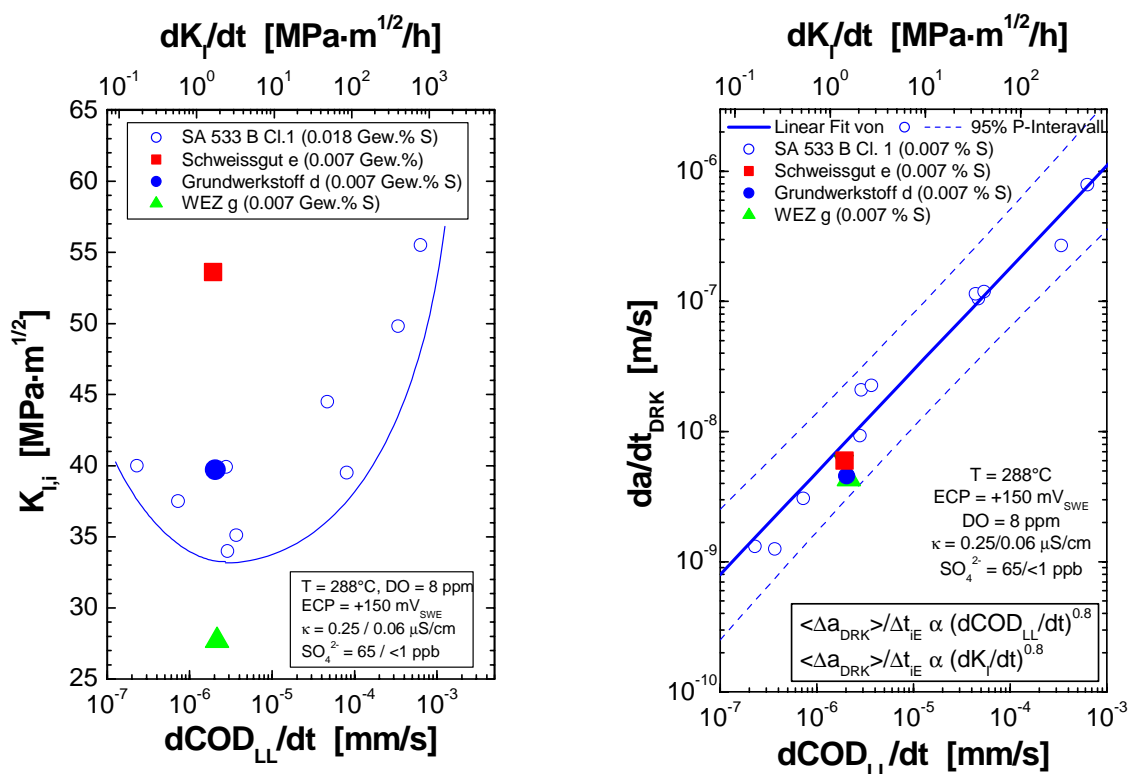
**Figur 26:** Vergleich der DRK- und DSA-Anfälligkeit von Legierung a bei einer Dehnraten von  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Die Temperatur-Minima und -Verläufe der Rissinitiierungswerte  $K_{I,i}$  aus SRL-Versuchen in sauerstoffhaltigem Heisswasser und der Bruchdehnung aus Zugversuchen an Luft stimmen gut überein.

#### 4.1.3.3 Einfluss der Mikrostruktur

Der Einfluss der Mikrostruktur (Grundwerkstoff des Biblis C RDB-Mittelschusses, Schweissgut und Wärmeeinflusszone der Biblis C Umfangsschweißnaht) wurde in Heisswasser mit einem Sauerstoff- und Sulfatgehalt von 8 ppm bzw. 65 ppb bei einer Temperatur von 288 °C im Beanspruchungsgeschwindigkeitsbereich maximaler DRK-Anfälligkeit untersucht. Die Eigenschaften der unterschiedlichen Gefügestände sind in Tabelle 5 verglichen.

Figur 27 zeigt den Einfluss der Mikrostruktur auf die DRK-Rissinitiierung und das DRK-Risswachstum. Zu Vergleichszwecken sind entsprechende Ergebnisse mit dem RDB-Stahl SA 533 B Cl. 1 (Legierung c) mit einem hohem S-Gehalt von 0.018 Gew.% S bei unterschiedlichen Beanspruchungsgeschwindigkeiten unter ansonsten identischen Bedingungen eingetragen. Der niedrigste Rissinitiierungswert  $K_{I,i}$  wurde in der Wärmeeinflusszone beobachtet, gefolgt vom Grundwerkstoff d (bainitische Mikrostruktur) und dem Schweissgut e (ferritische Mikrostruktur). Der Biblis

C Grundwerkstoff (bainitisch, 0.007 Gew.% S) zeigte einen vergleichbaren Rissinitiierungswert  $K_{I,i}$  wie der RDB-Stahl SA 533 B Cl. 1 mit deutlich höherem S-Gehalt. Im Gegensatz zur DRK-Anrissanfälligkeit war das DRK-Risswachstumsverhalten nach erfolgter Rissinitiierung bei 288 °C unter stark oxidierenden Bedingungen (+150 mV<sub>SWE</sub>) sehr ähnlich. Die DRK-Risswachstumsraten aller drei Gefügestände lagen dabei innerhalb des Streubandes der Ergebnisse für den RDB-Stahl SA 533 B Cl. 1.



**Figur 27:** Einfluss der Mikrostruktur (Grundwerkstoff d, Schweissgut e, WEZ g) auf die DRK-Anrissanfälligkeit (links) und das DRK-Risswachstum (rechts) in sauerstoffhaltigem Heisswasser (288 °C, 8 ppm O<sub>2</sub>, 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei einer Rissöffnungsrate von 2 – 3·10<sup>-6</sup> mm/s. Zu Vergleichszwecken sind die Ergebnisse mit dem RDB-Stahl c bei verschiedenen Beanspruchungsgeschwindigkeiten unter ansonsten identischen Bedingungen eingetragen.

Die WEZ und das Schweissgut zeigten also bei 288 °C unter stark oxidierenden Bedingungen gegenüber dem unbeeinflussten Grundwerkstoff eine deutlich erhöhte bzw. reduzierte DRK-Anrissanfälligkeit, aber ein vergleichbares DRK Risswachstumsverhalten. Das hohe Korrosionspotential (bzw. der grosse Potentialgradient im Rissmundbereich) führt zu einer starken Anreicherung der S-Anionen (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> im Bulk-Elektrolyt und S<sup>2-</sup>/HS<sup>-</sup> infolge der Auflösung der MnS-Einschlüsse im Risskanal) im Rissspitzenelektrolyt, so dass in allen drei Gefügen der kritische Konzentrations-Grenzwert für sogenanntes „High-Sulphur“-Verhalten überschritten wird, woraus bei identischer Belastungsgeschwindigkeit ein vergleichbares Risswachstumsverhalten resultiert. Die gegenüber dem Grundwerkstoff reduzierte DRK-Anrissanfälligkeit des Schweissgutes bei 288 °C kann wegen dem identischen S-Gehalt und der vergleichbaren (und relativ geringen) DSA-Anfälligkeit vermutlich auf die günstige Morphologie der MnS-Einschlüsse im Schweissgut (extrem kleine, fein-dispers und homogen verteilte sphärische Einschlüsse) zurückgeführt werden. Zur Zeit ist noch unklar, ob die gegenüber dem Grundwerkstoff erhöhte DRK-Anrissanfälligkeit der WEZ primär auf das stark unterschiedliche Deformationsverhalten in der WEZ (erhöhte Streckgrenze) oder durch eine unterschiedliche DSA-Anfälligkeit oder Morphologie der MnS-Einschlüsse zurückzuführen ist, da beide Größen für die WEZ nur schwierig zu ermitteln und zu quantifizieren sind.

#### 4.1.3.4 Einfluss der Wärmebehandlung und der Streckgrenze/Härte

Unterschiedliche Gefügestände wurden im Stahl SA 533 B Cl. 1 mit hohem S-Gehalt (Legierung c) durch verschiedene Wärmebehandlungen erzeugt. Durch Austenitisieren und langsame Abkühlung im Ofen wurde ein gleichgewichtsnahes ferritisch-perlitische Gefüge eingestellt. Das ferritisch-perlitische Gefüge besass vergleichbare Festigkeitseigenschaften wie das bainitische Standard-Gefüge der RDB-Stähle. Durch Austenitisieren und anschliessendes Abschrecken in Wasser ohne Anlasswärmebehandlung wurde ein martensitisches Gefüge mit sehr hoher Festigkeit und Härte ( $R_p = 960 \text{ MPa}$ , 466 HV10) erzeugt. Die unterschiedlichen Gefüge und Wärmebehandlungen sind in Tabelle 6 miteinander verglichen. Da die Morphologie der MnS-Einschlüsse durch die angewandten Wärmebehandlungen unverändert blieb, konnte die unterschiedliche EAC-Anfälligkeit auf die unterschiedliche Mikrostruktur und Streckgrenze zurückgeführt werden.

Legierung c, SA 533 B Cl. 1, 0.018 Gew.% S			
Parameter	Q + T	N	Q
Wärmebehandlung	915 °C/12 h/ 860 °C/12 h/WQ 635 °C / 12 h / FQ	900 °C / 30 min / FQ	900 °C / 30 min / WQ
Mikrostruktur	bainitisch	ferritisch-perlitisch	martensitisch
Vickershärte	197 HV10	260 HV10	466 HV10
$R_p^{288 \text{ °C}}$	411 MPa	577 MPa	960 MPa
Korngrösse	16 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$	-

WQ: abgeschreckt in Wasser, FO: abgekühlt im Ofen

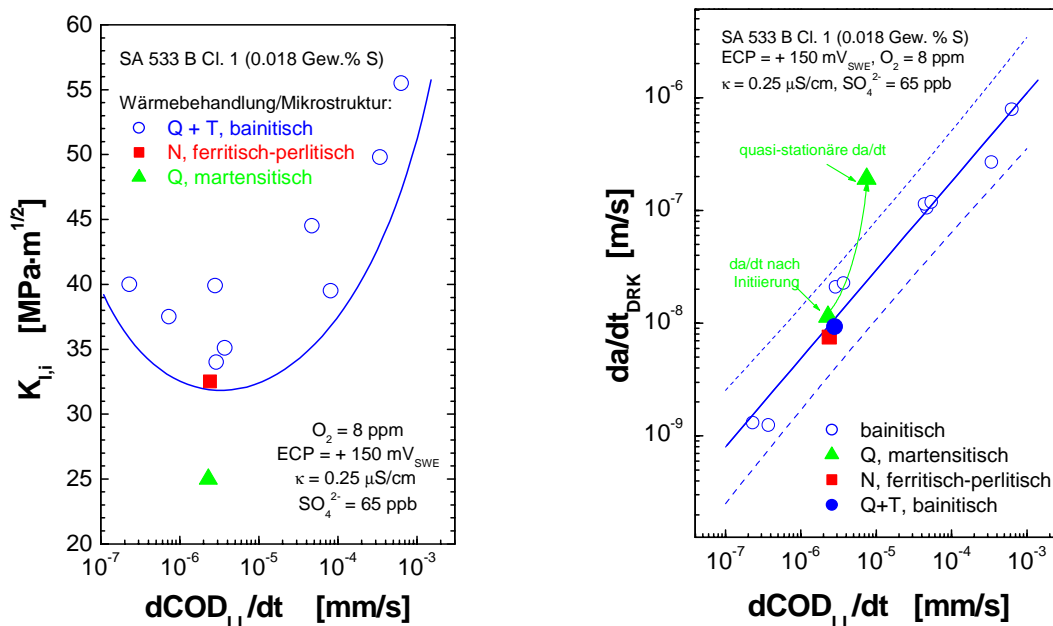
**Tabelle 6:** Angewandte Wärmebehandlung und resultierende Gefüge in Legierung c.

Die unterschiedlich wärmebehandelten Proben wurden unter Standardbedingungen ( $ECP = +150 \text{ mV}_{SWE}$ , 8 ppm  $O_2$ , 65 ppb  $SO_4^{2-}$ ) bei einer Rissöffnungsrate von  $2 - 3 \cdot 10^{-6} \text{ mm/s}$  ( $dK/dt \approx 2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{h}$ ) im Bereich der maximalen DRK-Anfälligkeit in Heisswasser getestet. Figur 28 zeigt den Einfluss des Wärmebehandlungszustandes auf die DRK-Rissinitiierung und das DRK-Risswachstum. Zu Vergleichszwecken sind auch Ergebnisse mit dem Standardgefüge bei unterschiedlichen Beanspruchungsgeschwindigkeiten unter ansonsten identischen Bedingungen eingetragen. Unter langsam, monoton ansteigender Last wurde im martensitischen Gefüge eine deutlich höhere DRK-Anfälligkeit und höhere DRK-Risswachstumsraten beobachtet als im bainitischen und ferritisch-perlitischen Gefüge, welche beide eine vergleichbare DRK-Anfälligkeit und DRK-Risswachstumsrate zeigten [22].

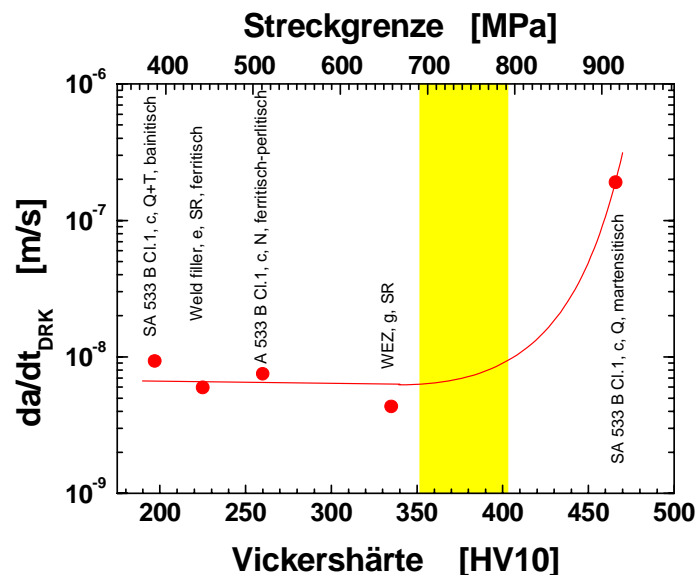
Ähnlich wie die aufgehärtete WEZ, zeigte auch das martensitische Gefüge eine deutlich erhöhte DRK-Anrissanfälligkeit. Allerdings war die DRK-Risswachstumsrate im nicht angelassenen Martensit (Härte von 466 HV10) deutlich höher als in der WEZ (Spannungsarmglühung nach der Schweissung, Härtespitzen von 320 HV10). Wie in Figur 28 zu erkennen ist, lag die DRK-Risswachstumsrate beim martensitischen Gefüge bei vergleichbarer Rissöffnungsrate deutlich ausserhalb des Streubandes der Ergebnisse für die anderen Gefügestände, was möglicherweise auf einen anderen Risswachstumsmechanismus hindeutet. Das unterschiedliche Risswachstumsverhalten wurde auch in SpRK-Versuchen unter konstanter Last beobachtet. So trat beispielsweise unter konstanter Last in sauerstoffhaltigem Heisswasser (8 ppm  $O_2$ , 65 ppb  $SO_4^{2-}$ ) bei 288 °C beim martensitischen Gefüge schnelles, stabiles SpRK-Risswachstum im Bereich von  $2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$  (6300 mm/Jahr) auf, während das SpRK-Risswachstum bei den beiden anderen Gefügeständen sehr rasch abklang und Risswachstumsraten  $< 2 \cdot 10^{-11} \text{ m/s}$  (0.6 mm/Jahr) beobachtet wurden [22].

Figur 29 zeigt den Einfluss der Vickershärte/Streckgrenze auf das DRK-Risswachstum in sauerstoffhaltigem Heisswasser (288 °C, 8 ppm  $O_2$ , 65 ppb  $SO_4^{2-}$ ) bei einer Rissöffnungsrate von  $2 - 3 \cdot 10^{-6} \text{ mm/s}$  für den RDB-Stahl c und das Schweissgut e sowie für die WEZ g. Man erkennt, dass bis zu einer kritischen Härte von ca. 350 HV10 (Streckgrenze von 800 MPa) die DRK-Risswachstumsrate unter diesen stark oxidierenden Bedingungen für alle Gefügestände sehr ähnlich waren und nicht wesentlich von der Härte abhingen. Oberhalb von 350 HV10 nahm hingegen die

DRK-Risswachstumsrate deutlich mit ansteigender Härte und Streckgrenze zu. In [25, 42, 43] wurde für das Auftreten von H-induzierter und interkristalliner SpRK in ferritischen Stählen in Heisswasser sehr ähnliche kritische Härtewerte von 300 bis 400 HV10 angegeben.



**Figur 28:** Einfluss des Wärmebehandlungszustandes (siehe Tabelle 6) bzw. Gefüges auf die DRK-Anrissanfälligkeit (links) und das DRK-Risswachstum (rechts) in sauerstoffhaltigem Heisswasser (288 °C, 8 ppm O<sub>2</sub>, 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei einer Rissöffnungsrate von 2 - 3 · 10<sup>-6</sup> mm/s. Zu Vergleichszwecken sind die Ergebnisse mit dem bainitischen Standardgefüge bei verschiedenen Beanspruchungsgeschwindigkeiten unter ansonsten identischen Bedingungen eingetragen.



**Figur 29:** Einfluss der Vickershärte/Streckgrenze auf die DRK-Risswachstumsrate für den RDB-Stahl c (in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen), das Schweissgut e und die WEZ g in sauerstoffhaltigem Heisswasser (288 °C, 8 ppm O<sub>2</sub>, 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei einer Rissöffnungsrate von 2 - 3 · 10<sup>-6</sup> mm/s.

#### 4.1.3.5 Zusammenfassung zum Einfluss der Materialeigenschaften

Der S-Gehalt und die Morphologie/Grösse/chemische Zusammensetzung/räumliche Verteilung der MnS-Einschlüsse, die Streckgrenze/Härte sowie das DSA-Verhalten (bzw. allgemein das Verformungsverhalten) sind die wesentlichen Materialparameter, welche einen ausgeprägten Einfluss auf das DRK-Verhalten ausüben können. Der Einfluss der einzelnen Parameter ist allerdings schwierig voneinander zu separieren und hängt unter anderem auch von der Reinheit des Heisswassers, dem Korrosionspotential (Sauerstoffgehalt), der Temperatur und der Beanspruchungsgeschwindigkeit ab. Unter den für SWR/NWC charakteristischen, stark oxidierenden Bedingungen (0.4 ppm – 8 ppm DO, ECP > 0 mV<sub>SWE</sub>) macht sich der Einfluss der Materialparameter primär bei der Rissinitiierung bemerkbar, während beim nachfolgenden DRK-Risswachstum für alle Werkstoffe ein vergleichbares Risswachstumsverhalten beobachtet wird, solange die Härte auf Werte < 350 HV10 beschränkt bleibt. Der Haupteinfluss der Materialparameter auf das Risswachstum ist hier also primär von indirekter Natur, und erfolgt über die Entscheidung ob und wann eine Einleitung des Risswachstums stattfindet. Die unterschiedlichen Materialparameter machen sich mit abnehmender Aggressivität der Systemparameter (z. B. niedriges ECP, hohe Reinheit des Heisswassers, ...) zunehmend stärker bemerkbar. Unter SWR/NWC-Bedingungen begünstigt bei rissbehafteten Komponenten ein hoher lokaler S-Gehalt, eine hohe DSA-Anfälligkeit und eine hohe Streckgrenze/Härte eine Anrissbildung durch DRK. Es wird darauf hingewiesen, dass bei Anriss-einleitung an fehlerfreien Oberflächen umgekehrt eine niedrige Streckgrenze eine Anrissbildung begünstigt, da die hier notwendige, lokale Plastifizierung der Werkstoffoberfläche bei gleicher Beanspruchung einfacher erreicht wird.

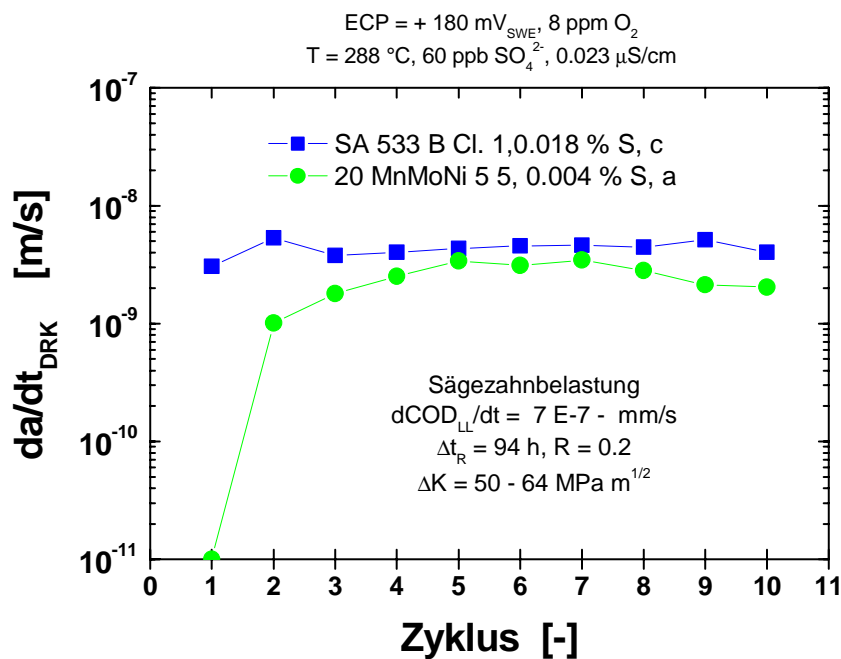
#### **4.1.4 DRK-Risswachstum in Versuchen mit extrem niederfrequenter zyklischer Belastung**

##### 4.1.4.1 DRK-Risswachstum unter extrem niederfrequenter zyklischer Belastung

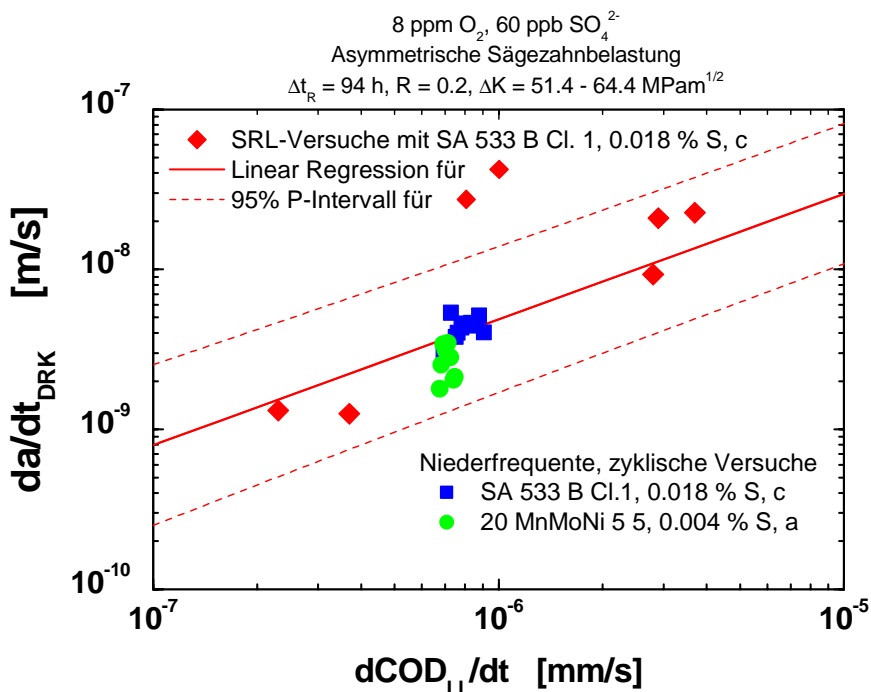
Als Ergänzung zu den SRL-Tests wurden einige wenige zyklische Versuche in sauerstoffhaltigem Heisswasser (288 °C, 8 ppm O<sub>2</sub>, 60 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) mit extrem niederfrequenter asymmetrischer Sägezahnbelastung mit einer Lastanstiegzeit von 94 h bei einem Lastverhältnis R von 0.2 ( $\Delta K = 51.1$  to  $64.4$  MPa·m<sup>1/2</sup>) durchgeführt. Bei dieser extrem langsamen zyklischen Beanspruchung liess sich der Rissfortschritt in jedem einzelnen Lastzyklus detailliert auflösen. Figur 30 zeigt dabei den Verlauf der wahren DRK-Risswachstumsrate während der Lastanstiegsphase in den einzelnen Lastzyklen für die beiden Werkstoffe a und c.

Im Fall des RDB-Stahls c mit hohem S-Gehalt wurde schon während dem ersten Lastzyklus eine Rissbildung beobachtet. Der Rissinitiierungswert  $K_{i,i}$  und die DRK-Risswachstumsrate  $da/dt_{DRK}$  im ersten Zyklus stimmte dabei sehr gut mit den entsprechenden Resultaten von SRL-Versuchen bei gleicher Belastungsgeschwindigkeit überein. In den nächsten beiden Zyklen stiegen die  $K_{i,i}$ -Werte weiter an, um dann in den nachfolgenden Zyklen jeweils innerhalb eines Streubandes konstant zu bleiben. Die ermittelten Risswachstumsraten blieben innerhalb eines engen Streubandes für alle Lastzyklen gleich. Der Riss wuchs in der stabilen Phase nicht während der ganzen Lastanstiegsphase, sondern erst ab einem R-Wert von etwa 0.8, also nur während der letzten rund 20 - 30 % der Lastanstiegsphase, dies im Gegensatz zu den gängigen Modellen, die davon ausgehen, dass der Riss während der ganzen Lastanstiegsphase wächst. Das beobachtete Verhalten kann sehr gut mit Riss-schliesseffekten erklärt werden [22].

Im entsprechenden Experiment mit dem RDB-Stahl a mit niedrigem S-Gehalt konnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus entsprechenden SRL-Versuchen im ersten Zyklus kein DRK-Risswachstum aufgelöst werden, da das Risswachstum vermutlich nur sehr lokalisiert auftrat. In den nächsten beiden Zyklen sank dann der Rissinitiierungswert rasch auf einen stabilen, konstanten Wert, der demjenigen vom Stahl c mit hohem S-Gehalt in der entsprechenden Phase entsprach. Die Risswachstumsrate stieg in den ersten drei Zyklen von keinem Risswachstum (< Auflösungsgrenze) auf einen stabilen Wert an, der denjenigen im Stahl c mit hohem S-Gehalt entsprach. Die DRK-Risswachstumsraten in jedem einzelnen Zyklus entsprachen dabei exakt den DRK-Risswachstumsraten in den „Rising Load“ Versuchen bei gleicher Belastungsgeschwindigkeit (Figur 31).



**Figur 30:** Verlauf der DRK-Risswachstumsrate  $da/dt_{DRK}$  während der Lastanstiegsphase der einzelnen Lastzyklen für die RDB-Stähle a und c in einem zyklischen Versuch mit extrem niederfrequenter zyklischer Belastung.

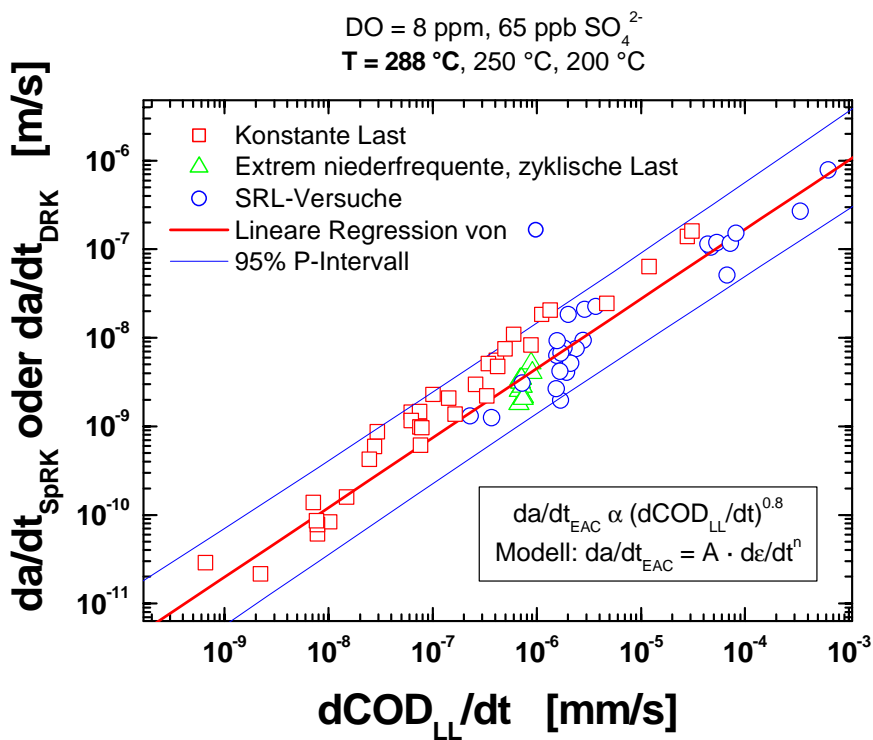


**Figur 31:** Vergleich der DRK-Risswachstumsrate während der Lastanstiegsphase in Versuchen mit extrem niederzyklischer Belastung mit entsprechenden Resultaten aus SRL-Versuchen mit vergleichbarer Beanspruchungsgeschwindigkeit.

Dies zeigt klar, dass Ergebnisse aus monotonen SRL-Versuchen bei hohem Korrosionspotential mit keinem oder nur sehr geringem und lokalem DRK-Risswachstum nicht als eindeutiges Anzeichen für eine geringe DRK-Risswachstumsanfälligkeit gewertet werden dürfen, sondern primär auf Rissinitiierungsschwierigkeiten in gewissen Materialien (insbesondere mit kleinem S-Gehalt und geringer DSA-Anfälligkeit) zurückzuführen sind. Diese Rissinitiierungsschwierigkeiten können durch geeignete zyklische Belastung überwunden werden.

#### 4.1.4.2 Zusammenhang zwischen EAC-Risswachstumsrate und Risspitzendehnrates

Figur 32 zeigt den Zusammenhang zwischen der wahren EAC-Risswachstumsgeschwindigkeit und der an der Lastlinie gemessenen Rissöffnungsrate  $dCOD_{LL}/dt$  (als grobes Mass für die Risspitzendehnrates) für Versuche mit konstanter, niederfrequenter zyklischer und mit langsam monoton ansteigender Last unter vergleichbaren Umgebungsbedingungen. Die Risswachstumsrates für die verschiedenen Beanspruchungsarten lagen jeweils innerhalb des Streubandes für die SRL-Versuche und hingen unter diesen stark oxidierenden Bedingungen (0.4 – 8 ppm  $O_2$ ) im wesentlichen nur von der Rissöffnungsrate bzw. Risspitzendehnrates ab. Das Ergebnis zeigt dabei ganz klar, wie das Korrosionsrisswachstum ferritischer RDB-Stähle in Heisswasser unter ganz unterschiedlichen Beanspruchungsbedingungen durch den selben Risswachstumsmechanismus kontrolliert wird und bestätigt somit die gängigen Modellvorstellungen [38 - 40].



**Figur 32:** Fundamentaler Zusammenhang zwischen EAC-Risswachstumsrate und Rissöffnungsrate  $dCOD_{LL}/dt$  für verschiedene Beanspruchungsarten in Heisswasser mit einem Sauerstoffgehalt von 8 ppm. Die Risswachstumsgeschwindigkeit ist dabei für vergleichbare Rissöffnungsrates (Risspitzendehnrates) identisch unabhängig von der Belastungsart.

#### 4.1.5 Zusammenfassung des Kenntnisstandes zur DRK

##### 4.1.5.1 Einflussfaktoren für das DRK-Risswachstum

Das DRK-Risswachstum (Risse  $> 100 \mu\text{m}$ ) wird im wesentlichen durch die **Rissspitzendehnrates** sowie durch die **Konzentration an S-haltigen Anionen** (bzw. dem **pH**) im Elektrolyten im Bereich der Risspitze kontrolliert. Für das Auftreten von DRK müssen gleichzeitig **kritische Bedingungen** im Rissystem vorliegen, d.h. eine **hohe Aktivität an S-haltigen Anionen** (und ein niedriger pH) und eine **langsame positive Rissspitzendehnrates** (und positive plastische Zug-Dehnung). Werden diese Bedingungen nicht erreicht, wird kein oder nur sehr geringes (und oft lokales) Risswachstum beobachtet. Werden diese kritischen Bedingungen erreicht oder überschritten, beobachtet man DRK-Risswachstum, das im wesentlichen nur von der Belastungsgeschwindigkeit und Temperatur abhängt. Unter stark oxidierenden SWR/NWC-Bedingungen ( $\text{ECP} > 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ,  $\text{O}_2 \geq 400 \text{ ppb}$ ) nimmt dabei die DRK-Anfälligkeit (Rissinitiierung) mit abnehmender Dehnrates  $d\varepsilon/dt$  bzw. Belastungsgeschwindigkeit  $dK/dt$  zu, mit einem möglichen Maximum bei sehr tiefen Dehnrates/Belastungsgeschwindigkeiten von  $10^{-6}$  bis  $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $0.5 - 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{h}$ . Die DRK-Risswachstumsraten steigen dagegen mit zunehmender Dehnrates bzw. Belastungsgeschwindigkeit monoton nach einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von ca. 0.8 an. Oberhalb einer Dehnrates bzw. Belastungsgeschwindigkeit von ca.  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $1000 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{h}$  wird kein DRK-Risswachstum mehr beobachtet [22].

Unter monoton ansteigender Belastung nimmt die Rissspitzendehnrates mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit, Risswachstumsrate, Streckgrenze/Härte und DSA-Anfälligkeit zu. Ein hohes Korrosionspotential bzw. hoher Sauerstoffgehalt, ein hoher S-Anionen-Gehalt (Chlorid-Gehalt) im Kühlmittel, ein hoher S-Gehalt des Stahls und quasi-stagnierende Strömungsbedingungen begünstigen die Anreicherung von S-Anionen und eine Ansäuerung (Chlorid) im Rissspitzenelektrolyt und somit eine hohe DRK-Anfälligkeit. Schwellwerte für das Auftreten von DRK wie z. B. ein kritisches Korrosionspotential können im Prinzip auf einen kritischen S-Anionen-Gehalt im Rissspitzenelektrolyt zurückgeführt werden und sind deshalb nicht feste Werkstoffparameter sondern abhängig von den Werten der anderen Systemparameter (wie S- und Sulfat-Gehalt, ...). [21, 22]

Als wesentliche Einflussparameter wurden das Korrosionspotential (bzw. Sauerstoffgehalt), der Sulfat-/Chloridgehalt und die Temperatur der Umgebung, der S-Gehalt, das DSA-Verhalten ( $N_{\text{frei}}$ - und  $C_{\text{frei}}$ -Gehalt) und die Streckgrenze/Härte des Stahls sowie die Belastungsgeschwindigkeit und -höhe identifiziert. Innerhalb gewisser Grenzen nahm die DRK-Anrissanfälligkeit mit ansteigendem ECP, Sulfat-/Chloridgehalt der Umgebung, S-Gehalt, DSA-Anfälligkeit und Härte des Stahls zu. Unter stark oxidierenden Bedingungen ( $\text{ECP} > 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ,  $\text{O}_2 \geq 400 \text{ ppb}$ ) wurde in allen Werkstoffen (RDB-Grundwerkstoff und Schweissgut) ein Maximum der DRK-Anrissanfälligkeit bei mittleren Temperaturen ( $\approx 200 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und sehr niedrigen Dehnrates ( $10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) beobachtet. Die DRK-Risswachstumsraten waren für alle RDB-Grundwerkstoffe, das Schweissgut sowie die Wärmeeinflusszone (falls maximale Härte  $< 350 \text{ HV}_{10}$ ) sehr ähnlich und nahmen mit ansteigender Dehnrates und ansteigender Temperatur zu, mit einem Maximum/Plateau bei/oberhalb von  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Unter simulierten transienten SWR/NWC-Betriebsbedingungen wurden im Beanspruchungsgeschwindigkeitsbereich  $dK_I/dt$  von  $0.1$  bis  $500 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{h}$  bei hohen Korrosionspotentialen ( $\text{ECP} \geq 100 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) und ausreichend hohen Spannungsintensitätsfaktoren ( $K_I > 25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ) hohe DRK-Risswachstumsraten von  $10^{-9} \text{ m/s}$  ( $30 \text{ mm/Jahr}$ ) bis  $8 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$  ( $25000 \text{ mm/Jahr}$ ) beobachtet. Die in SRL-Versuchen zur Rissinitiierung erforderlichen hohen Spannungsintensitätsfaktoren  $K_I$  von mindestens  $25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  entsprechen allerdings relativ tiefen Rissen im RDB mit Risslängen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze der ZfP-Methoden. Wenn auch solch hohe Risswachstumsraten unter realen SWR-Bedingungen nur bedingt auftreten können, so helfen diese Ergebnisse mit, viele der aufgetretenen DRK-Schadenfälle zu verstehen. Insbesondere die Beobachtung, dass relativ wenige, kurzzeitige Transienten mit ausgeprägten thermomechanischen Zusatzbeanspruchungen ausreichend waren um relativ tiefe DRK-Risse in Rohrleitungen zu erzeugen [12, 44] sind in diesem Lichte nicht mehr überraschend.

#### 4.1.5.2 Mechanistische Interpretation

Das beobachtete Risswachstumsverhalten kann zur Zeit am besten durch eine Kombination und Überlagerung der folgenden Mechanismen verstanden werden:

- Oxidfilmbruch/anodische Auflösung („Film Rupture/Anodic Dissolution“ (FRAD))
- Wasserstoffinduzierte Risskorrosion („Hydrogen-Assisted EAC“ (HAC))
- Dynamische Reckalterung („Dynamic Strain Ageing“ (DSA))

Bei Temperaturen  $\geq 120 - 180^\circ\text{C}$  und mittleren Festigkeitswerten ( $R_p \approx 300 - 500 \text{ MPa}$ ) dominiert der FRAD-Mechanismus. Bei Temperaturen  $\leq 120 - 180^\circ\text{C}$  oder bei hoher Festigkeit / Härte ( $R_p \geq 800 \text{ MPa}$ ,  $\geq 350 \text{ HV}$ ) dominiert die wasserstoffinduzierte Risskorrosion. Bei geeigneten Kombinationen von Temperatur ( $150 - 300^\circ\text{C}$ ) und Belastungsgeschwindigkeit ( $10^{-8} \text{ s}^{-1} \leq d\varepsilon/dt \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) und einem anfälligen Werkstoff (hohe Konzentration an freiem N und C) kann auch DSA wesentlich zum Rissfortschritt beitragen. DSA ist dabei allerdings keine Voraussetzung für das Auftreten von EAC in diesen Stählen.

Unter den für den SWR/NWC-Betrieb charakteristischen Kombinationen von Temperatur/Dehnrates und für den RDB relevanten Materialzuständen stehen der FRAD-Mechanismus und mögliche Interaktionen mit der DSA im Vordergrund:

##### FRAD-Mechanismus:

Beim „Film Rupture/Anodic Dissolution“-Mechanismus wird durch eine lokal wirkende Dehnung ein Bruch der spröden, oxidischen Schutzschicht an der Risssspitze ausgelöst. Das anschließende elektrochemische Metallauflösungs- und Repassivierungsverhalten bestimmt den Korrosionsrissfortschritt pro Oxidbruchereignis. Die EAC-Risswachstumsgeschwindigkeit wird durch die Anzahl Oxidfilmbrüche pro Zeiteinheit und den korrosionsgestützten Rissfortschritt durch anodische Auflösung nach einem Bruch des Oxids bis zur erneuten, vollständigen Repassivierung kontrolliert. Ersteres wird durch die Rissspitzendehnrates und die Bruchdehnung des Oxids, letzteres durch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten im Bereich der Rissfront bestimmt. S-haltige Anionen und ein niedriger pH führen einerseits zu einer Erhöhung der anodischen Auflösungsstromdichte und andererseits zu einer erheblichen Verzögerung der Neubildung der Schutzschicht (Repassivierung) nach einem Oxidfilmbruch und bewirken somit eine signifikante Beschleunigung des EAC-Risswachstums.

Das DRK-Risswachstum langer Risse wird also in diesem Modell durch die **Rissspitzendehnrates** sowie durch die **Konzentration an S-haltigen Anionen** (bzw. dem pH) im Elektrolyten im Bereich der Risssspitze kontrolliert [21, 38 - 40]. Schnelles DRK-Risswachstum tritt auf, falls die S-Anionenkonzentration und die Rissspitzendehnrates gleichzeitig einen kritischen Wert von einigen wenigen ppm  $\text{S}^{2-}$  bzw.  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  über- respektive unterschreiten. Das DRK-Risswachstum hängt dabei nur noch von der Rissspitzendehnrates ab und nimmt mit abnehmender Dehnrates nach einem Potenzgesetz ab.

Die Rissspitzendehnrates wird dabei im wesentlichen durch die Höhe und Geschwindigkeit der äusseren Belastung, durch das Risswachstum selbst, die DSA sowie in geringerem Masse durch viskoplastische Effekte bestimmt. Unter monoton ansteigender Belastung nimmt die Rissspitzendehnrates mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit, Risswachstumsrate, Steckgrenze/Härte und DSA-Anfälligkeit zu.

Die Konzentration an S-haltigen Anionen und der pH im Rissspitzenelektrolyt werden primär über den S-Gehalt des Stahls durch die Auflösung der MnS-Einschlüsse, durch die Konzentration von S-haltigen Anionen und Chlorid im Bulk-Elektrolyten ausserhalb des Risses sowie durch den Stofftransport im Risskanal (durch Diffusion, Migration und Konvektion) bestimmt. Letzterer wird massgeblich durch das ECP/den Sauerstoffgehalt (bzw. den Potentialgradient im Rissmundbereich) und die Strömungsbedingungen beeinflusst.

In sauerstoffhaltigem Heisswasser kommt es im Risskanal relativ rasch zu einer Sauerstoffverarmung, da der Sauerstoff durch Sauerstoffreduktion auf den Rissflanken rascher verbraucht wird

als er durch Diffusion nachgeliefert werden kann. Somit bildet sich unter SWR-Bedingungen im Gegensatz zu DWR-Bedingungen ein Potentialgradient im Risskanal zwischen dem belüfteten Rissmund- und dem sauerstofffreien Rissspitzenbereich aus. Dieser Potentialgradient führt bei Anionen (Kationen) zu einem zusätzlichen Stofftransport durch Migration Richtung Rissspitze (Rissmund) und somit zu einer Anreicherung bzw. Rückhaltung von Anionen im Rissspitzenbereich. Je höher das ECP (bzw. je höher der DO) desto grösser ist die Tendenz zur S-Anionen-Anreicherung. Bei hohen ECP sind deshalb schon geringere Sulfat-Konzentrationen im Kühlmittel zum Erreichen einer kritischen S-Anionenkonzentrationen im Rissspitzenelektrolyt ausreichend. Umgekehrt werden diese kritischen Bedingungen bei Stählen mit hohem S-Gehalt oder bei stark verunreinigtem Kühlmittel schon bei tieferen ECP (bzw. DO) erreicht.

Da sowohl die Dehnrage als auch die MnS-Auflösung (Freisetzung von neuen, auflösbaren MnS-Einschlüssen durch den wachsenden Riss) von der Risswachstumsrate und umgekehrt die Risswachstumsrate von der Dehnrage und S-Anionenkonzentration abhängen, sind alle Effekte auf eine komplizierte Art und Weise gekoppelt (für eine detaillierte mechanistische Erklärung siehe weiterführende Literatur [21, 38 - 40]). EAC-Schwellwerte (kritisches Potential, kritischer Sulfat-Gehalt, ...) sind deshalb nicht feste Werkstoff-, sondern Systemparameter und abhängig von den genauen Werten der jeweils anderen Systemparameter.

#### Mögliche Interaktionen der DSA mit dem FRAD-Mechanismus:

Die starke Lokalisierung und Verstärkung der plastischen Verformung in der plastischen Zone vor der Rissspitze und die damit einhergehende Erhöhung der Rissspitzendehnung und -dehnrage sind vermutlich die Hauptgründe für den Einfluss der DSA auf das korrosionsgestützte Risswachstum [21, 22]. Die DSA führt unter gewissen Kombinationen von Temperatur und Dehnrage in einem Stahl mit vergleichsweise hoher DSA-Anfälligkeit zu einer Erhöhung der Streckgrenze, des Verfestigungsexponenten und der Niedertemperaturkriechrate. Dies führt schlussendlich zu einer Erhöhung der Rissspitzendehnrage und der EAC-Risswachstumsgeschwindigkeit [21, 22]. Mikroskopisch äussert sich die DSA in einer starken Zunahme der Versetzungsdichte und planaren Verformung sowie in einer starken Lokalisierung der plastischen Verformung. Neben einer Erhöhung der Rissspitzendehnrage/-dehnung führen diese Vorgänge einerseits auch zu einer Abnahme der lokalen Bruchzähigkeit und begünstigen andererseits sowohl eine spröde Mikrorissbildung als auch einen Bruch der spröden oxidischen Schutzschicht.

#### 4.1.5.3 Abschätzung der maximalen DRK-Risswachstumsrate

Basierend auf Ergebnissen der SRL-Versuche lässt sich während der Lastanstiegsphase eine obere, maximale DRK-Risswachstumsrate in Abhängigkeit der Beanspruchungsgeschwindigkeit  $dK_I/dt$  für stark oxidierende Bedingungen gemäss der nachfolgenden Gleichung (1) abschätzen:

$$da/dt_{DRK} = 6.4 \cdot 10^{-9} \cdot (dK_I/dt)^{0.8} \neq f(K_I) \quad \text{in m/s und MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{h} \quad (1)$$

für  $25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} < K_I < 70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  und  $0.05 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{h} \leq dK_I/dt \leq 300 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}/\text{h}$   
sowie  $O_2 \geq 400 \text{ ppb}$  und  $250 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 288 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.2 SCHWINGRISSKORROSION

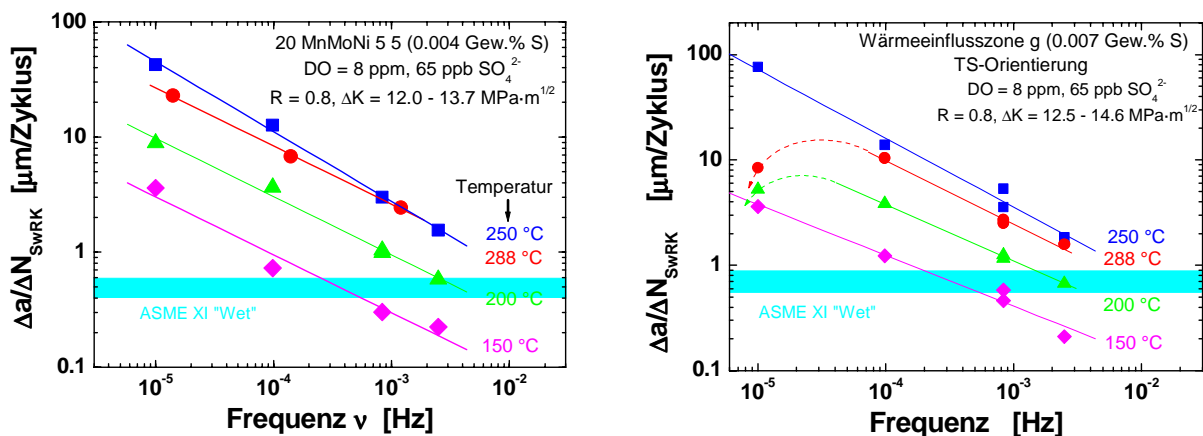
Das SwRK-Risswachstumsverhalten der RDB-Stähle a, b, c, des Schweissguts e und der WEZ g wurde im Rahmen einer Parameterstudie systematisch untersucht. Hierzu wurden lastgesteuerte, niederfrequente SwRK-Versuche mit konstanter Lastamplitude in sauerstoffhaltigem Heisswasser durchgeführt. Es wurde jeweils eine sägezahnförmige oder trapezförmige Belastung angewendet. Temperatur, Belastungsfrequenz, Haltezeit bei konstanter Maximallast, Spannungsverhältnis R und Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  wurden dabei systematisch variiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den BFE-Jahresberichten [23, 31, 32], dem Zwischenbericht [22] und in einer Vielzahl von Publikationen diskutiert. Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammengefasst werden.

### 4.2.1 Einfluss der Belastungsparameter

#### 4.2.1.1 Einfluss der Belastungsfrequenz

Der Einfluss Frequenz wurde in Abhängigkeit der Temperatur für die RDB-Stähle a, b, c, das Schweissgut e und die WEZ g bei einem Spannungsverhältnis R von 0.8 und einer Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  von ca.  $12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  in sauerstoffhaltigem Heisswasser ( $8 \text{ ppm O}_2$ ,  $65 \text{ ppb SO}_4^{2-}$ ) untersucht.

Unterhalb von  $10^{-2} \text{ Hz}$  nahm der Rissfortschritt pro Schwingzyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  für alle Werkstoffe und fast alle Temperaturen mit abnehmender Belastungsfrequenz zu, während die SwRK-Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{SwRK}}$  mit absteigender Frequenz wie erwartet abnahm. Nur bei  $288 \text{ °C}$  wurde in den RDB-Werkstoffen b, c, dem Schweissgut e und der WEZ g sowie bei  $250 \text{ °C}/200 \text{ °C}$  in der Legierung c/WEZ g kein weiterer Anstieg des Rissfortschritts pro Schwingzyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  bei einer Reduktion der Belastungsfrequenz von  $10^{-4}$  auf  $10^{-5} \text{ Hz}$  beobachtet. Stabiles, stationäres SwRK-Risswachstum wurde bei einem Sauerstoffgehalt von 8 und 0.4 ppm sowohl bei 65 ppb  $\text{SO}_4^{2-}$  als auch in höchstreinem Wasser ( $< 1 \text{ ppb SO}_4^{2-}$ ,  $\kappa \leq 0.06 \text{ }\mu\text{S/cm}$ ) bis zu sehr niedrigen Frequenzen von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6} \text{ Hz}$  hinab beobachtet. Zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-2} \text{ Hz}$  hing der Rissfortschritt pro Schwingzyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  in Form eines Potenzgesetzes ( $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}} = D \cdot \nu^{-n}$ ) von der Belastungsfrequenz mit einem Exponenten zwischen 0.4 und 0.65 (typischerweise 0.5 bis 0.6) ab. Der Einfluss der Belastungsfrequenz ist beispielhaft für den RDB-Werkstoff a und die WEZ g in Figur 33 dargestellt. Zusätzlich ist auch die „ASME XI SwRK-Risswachstumsrate“ aus dem ASME BVP Regelwerk [45] für entsprechende Belastungsbedingungen eingetragen. Die „ASME XI Risswachstumsraten“ wurden dabei für Belastungsfrequenzen  $\leq 10^{-3} \text{ Hz}$  und Temperaturen  $> 150 \text{ °C}$  deutlich überschritten.

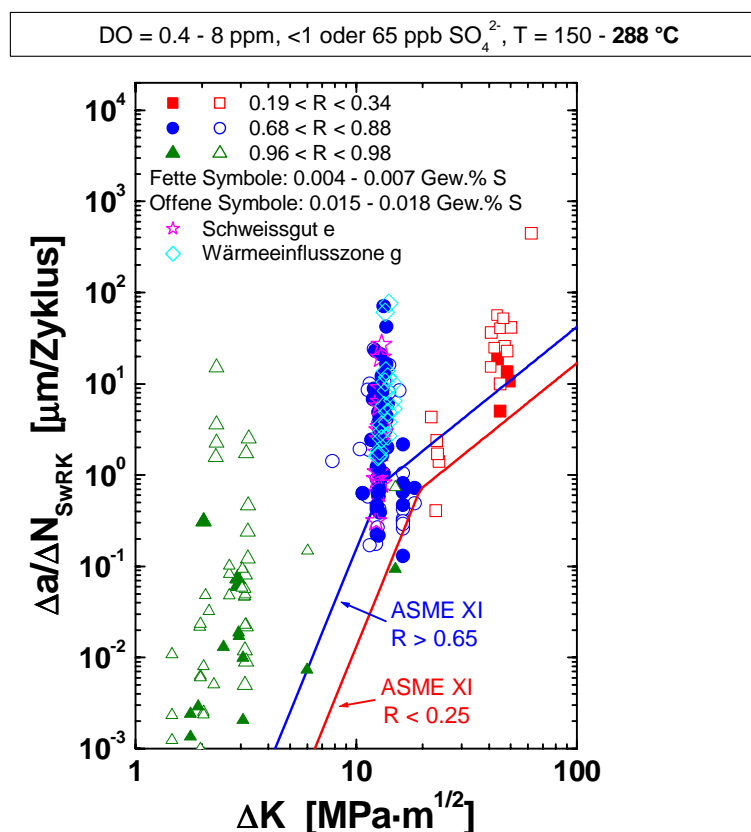


**Figur 33:** Einfluss der Belastungsfrequenz auf den korrosionsgestützten Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  bei unterschiedlichen Temperaturen im RDB-Stahl a (links) und der WEZ g (rechts).

Im Gegensatz zum Ermüdungsrisswachstum wird bei der SwRK ein ausgeprägter Einfluss der Belastungsfrequenz beobachtet. Das Risswachstum setzt sich hier aus dem rein mechanischen und dem korrosionsgestützten Risswachstum zusammen. Ersteres ist rein zyklisch kontrolliert, während letzteres primär ein zeitabhängiger Prozess ist, der nur während der Lastanstiegsphase mit positiver (Zug) Rissspitzendehnrates und bei Zutritt des Mediums zum Risskanal (ausreichende Rissöffnung) auftritt. Wie beispielsweise in Figur 32 gezeigt wurde, hängt die Geschwindigkeit des korrosionsgestützten Risswachstums und somit auch der gesamte Rissfortschritt pro Zyklus stark von der Dehnrates (bzw. Belastungsfrequenz) ab. Bei niederfrequenter Belastung ( $\leq 10^{-3}$  Hz) und stark oxidierenden Bedingungen ist der Beitrag des korrosionsgestützten Risswachstums zwischen 10 bis 1000 mal grösser als der Beitrag durch die rein mechanische Ermüdung (Figur 37 und 38).

#### 4.2.1.2 Einfluss der Belastungshöhe und des Spannungsverhältnisses

Der Einfluss der Belastungshöhe wurde mit SwRK-Versuchen bei verschiedenen Spannungsverhältnissen  $R$  (und Schwingbreiten des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$ ) von 0.2 bis 0.34 (22.9 bis 64.4  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), 0.7 bis 0.88 (7.8 bis 18.4  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) und 0.96 bis 0.98 (1.4 bis 3.2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) in sauerstoffhaltigem Heisswasser (0.4 - 8 ppm  $\text{O}_2$ , < 1 oder 65 ppb  $\text{SO}_4^{2-}$ ) bei Temperaturen zwischen 150 und 288 °C untersucht. In Figur 34 sind die entsprechenden Rissfortschritte pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  gegen die aufgeprägte Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  aufgetragen und mit den entsprechenden „ASME XI Risswachstumskurven“ aus dem ASME BPV Regelwerk [45] verglichen. Wie erwartet stieg  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  mit zunehmendem  $\Delta K$  ( $R = \text{konstant}$ ) und  $R$  ( $\Delta K = \text{konstant}$ ) für alle Bedingungen leicht an.



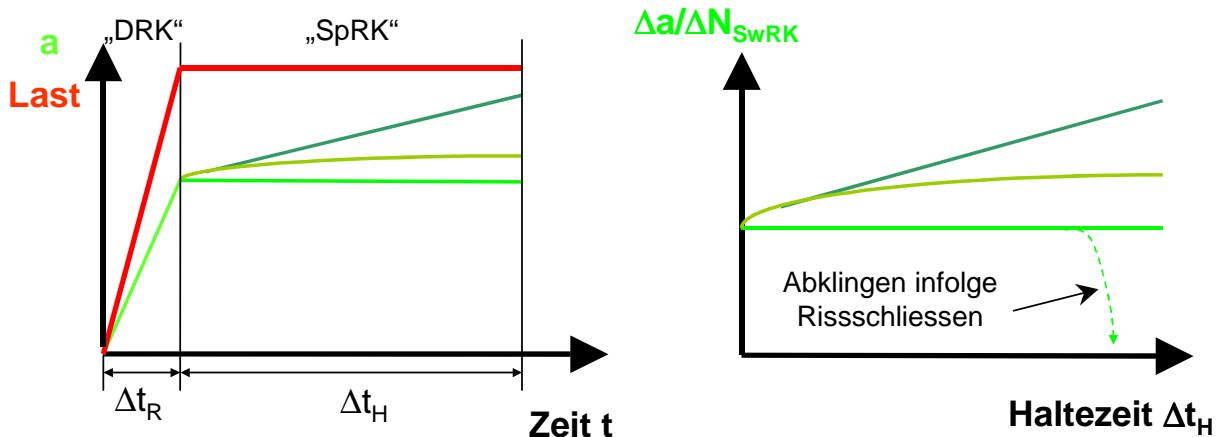
**Figur 34:** Korrosionsgestützter Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  in Abhängigkeit der aufgeprägten Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  für verschiedene Spannungsverhältnisse  $R$ . Zum Vergleich sind die Referenzrisswachstumskurven aus dem ASME BPV Regelwerk (Appendix A, Section XI) eingetragen.

Die Rissfortschritte pro Zyklus überschritten dabei bei allen Temperaturen sowohl in den RDB-Stählen mit niedrigem und hohem S-Gehalt als auch im Schweissgut e und der WEZ g sowie bei hohen und niedrigen R-Werten die entsprechenden „ASME XI Risswachstumskurven“ deutlich um einen Faktor 2 bis 10000 (nahe dem Ermüdungsschwellwert  $\Delta K_{th}$ ). Werte unterhalb der entsprechenden „ASME XI Risswachstumskurven“ wurden nur bei Belastungsfrequenzen  $\geq 10^{-3}$  Hz beobachtet. Die Abweichung von der „ASME XI Risswachstumskurve“ nahm dabei mit abnehmender Frequenz, zunehmendem Spannungsverhältnis R sowie zunehmender Temperatur (mit einem Maximum bei 250 °C) zu.

#### 4.2.1.3 Einfluss der Belastungsform

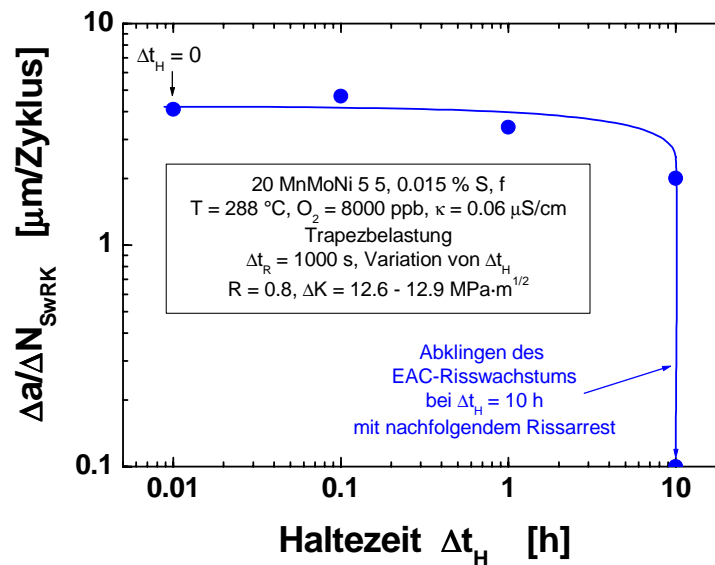
Neben der Sägezahnform zum Studium des Einflusses der Belastungsfrequenz (bzw. „Rise Time“) wurden alternativ auch Versuche mit einer trapezförmigen Belastung durchgeführt, da der Kraftwerksbetrieb auch längere Betriebsphasen mit nahezu statischer Belastung beinhaltet. Die Haltezeit  $\Delta t_H$  bei konstanter Maximallast wurde dabei bei einer festen „Rise Time“  $\Delta t_R$  zwischen 0 und 24 h bei einem niedrigen und hohen Spannungsverhältnis R von 0.2 bzw. 0.8 variiert. Die Versuche wurden dabei mit den RDB-Stählen a, c, d und f in sauerstoffhaltigem Heisswasser (8 ppm  $O_2$ ,  $<1/65$  ppb  $SO_4^{2-}$ ) bei einer Temperatur von 288/240 °C durchgeführt.

Je nach Verlauf des korrosionsgestützten Risswachstums während der Phase mit konstanter Maximallast („SpRK“) nimmt der korrosionsgestützte Rissfortschritt pro Schwingzyklus  $\Delta a/\Delta N_{SWRK}$  mit ansteigender Haltezeit zu (bei SpRK-Risswachstum unter konstanter Last), ab (infolge Riss-schliesseffekten oder „Chemical Blunting“ der Riss Spitze) oder bleibt unverändert (weder SpRK-Risswachstum noch Riss-schliesseffekte) (siehe hierzu Figur 35). Ersteres wurde nur bei sehr hohen Spannungsintensitätsfaktoren  $K_I^{max} > 60 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  sowie unter aggressiven Umgebungsbedingungen (hohes ECP und Chloridzugabe) beobachtet (siehe auch Kap. 4.3).



**Figur 35:** Schematischer Verlauf des korrosionsgestützten Risswachstums während der Trapezbelastung (links) und resultierende Rissfortschritts pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{SWRK}$  in Abhängigkeit der Haltezeit  $\Delta t_H$  bei konstanter Maximallast.

Bei  $K_I^{max}$ -Werten  $< 60 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  sowie Chlorid-Gehalten von  $< 5$  ppb zeigte der Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{SWRK}$  bis zu einer Haltezeit  $\Delta t_H$  von ca. 3 bis 10 h keine nennenswerte Abhängigkeit von der Haltezeit (Figur 36). Bei Haltezeiten  $\Delta t_H$  oberhalb von ca. 3 bis 10 h wurde jeweils ein kontinuierliches Abklingen der Risswachstumsrate  $da/dt_{SWRK}$  unterhalb der Nachweisgrenze der Gleichstrompotentialsonde mit anschliessendem Rissarrest beobachtet. Das „Einschlafen“ des Risswachstums kann auf die extrem geringen SpRK-Risswachstumsraten unter konstanter Last und auf oxidinduziertes Riss-schliessen während der Teillastungsphase zurückgeführt werden. Die Versuche mit Sägezahnbelastung liefern deshalb bei nicht zu hohen Belastungen in Bezug auf die Belastungsform ausreichend konservative Rissfortschrittsraten  $\Delta a/\Delta N_{SWRK}$ .



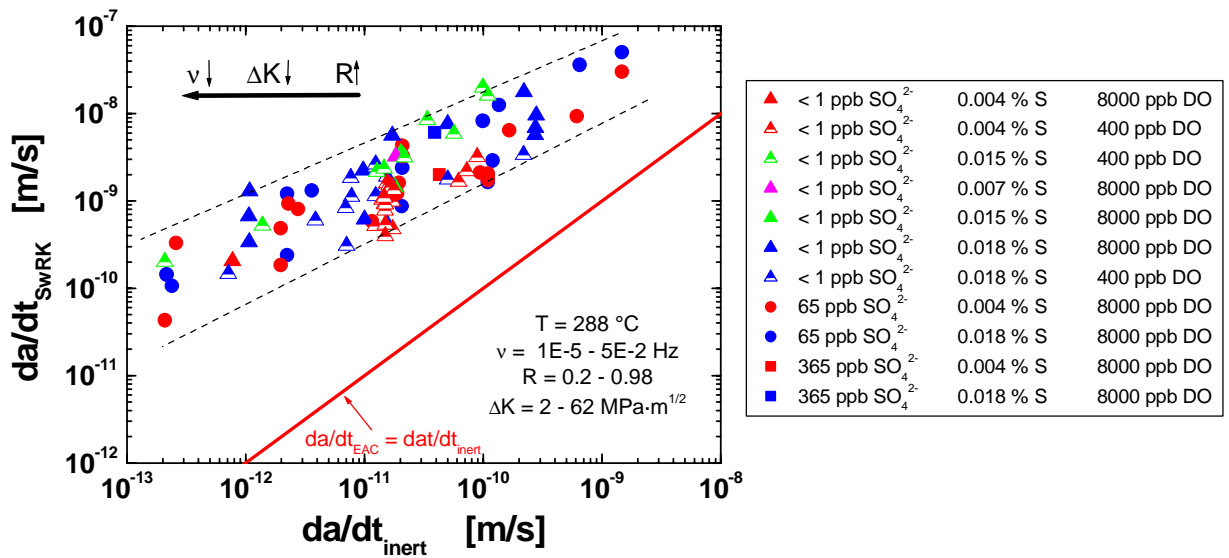
**Figur 36:** Einfluss der Haltezeit bei Maximallast  $\Delta t_H$  auf den korrosionsgestützten Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{SwRK}$  bei Trapezbelastung für den RDB-Stahl f in sauerstoffhaltigem Heisswasser ( 8 ppm  $O_2$ , 0.06  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

#### 4.2.2 Einfluss der Umgebungsparameter

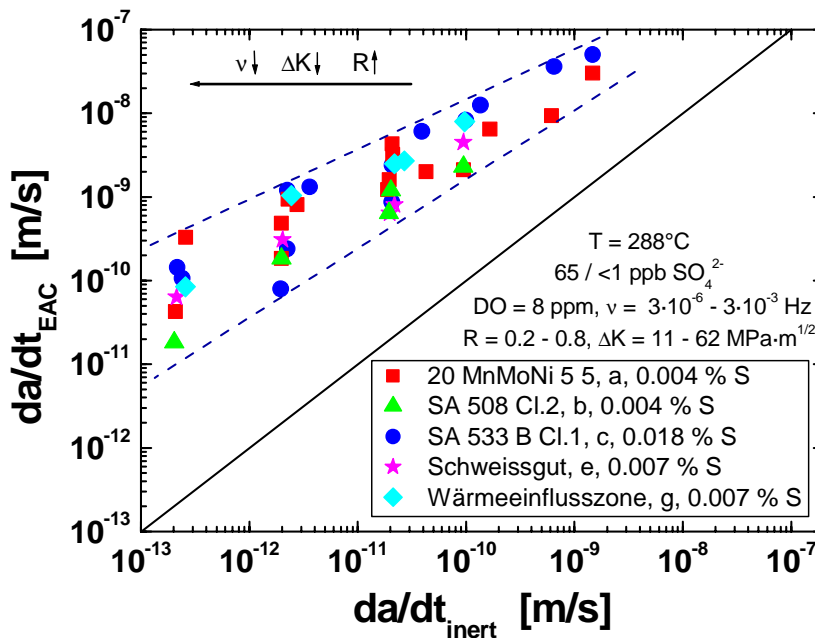
##### 4.2.2.1 Einfluss des Korrosionspotentials, Sauerstoff- und Sulfat-Gehalts

Bei einem Sauerstoffgehalt  $\geq 400$  ppb wurde weder ein Einfluss des Sulfat-Gehalts noch der Sauerstoffkonzentration auf das SwRK-Risswachstumsverhalten beobachtet. Unter diesen stark oxidierenden Umgebungsbedingungen ( $ECP > 0$  mV<sub>SWE</sub>, 0.4 – 8 ppm  $O_2$ ,  $< 1 - 365$  ppb  $SO_4^{2-}$ ) zeigten sowohl die RDB-Stähle mit niedrigem und hohem S-Gehalt als auch das Schweißgut e und die WEZ g über einen weiten Bereich von Belastungsbedingungen (Frequenz, R,  $\Delta K$ ) ein vergleichbares SwRK-Risswachstumsverhalten. Dies ist beispielhaft für eine Temperatur von 288 °C in Figur 37 und 38 dargestellt. Die SwRK-Risswachstumsraten aller Werkstoffe lagen über einen weiten Belastungsbereich in einem schmalen Streuband von einer halben ( $\nu > 10^{-3}$  Hz) bis einer ganzen ( $\nu \leq 10^{-3}$  Hz) Größenordnung. Dies entspricht der in einem relativ homogenen Werkstoff bei einer niedrigen Belastungsfrequenz von  $10^{-4}$  Hz beobachteten normalen Streuung. Weder der Schwefel- und Sulfat-Gehalt (Figur 37) noch die Mikrostruktur (Figur 38) hatten unter diesen Bedingungen ( $ECP > 0$  mV<sub>SWE</sub>, 0.4 – 8 ppm  $O_2$ ) einen starken Einfluss auf das SwRK-Risswachstum. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Beobachtungen zum DRK-Risswachstumsverhalten (Kap. 2.1.4.3) unter vergleichbaren Systembedingungen überein. Das vergleichbare Verhalten ist primär auf die stark oxidierenden Umgebungsbedingungen zurückzuführen, welche zu einer starken Anreicherung von S-haltigen Anionen durch Migration im Bereich des Rissspitzenelektrolyts führen, so dass bei allen Werkstoffen die kritische Konzentration überschritten wird.

Das vergleichbare Risswachstumsverhalten der unterschiedlichen Werkstoffe unter stark oxidierenden Bedingungen ermöglicht nun die Definition von zweckmässigen und konservativen SwRK-Risswachstumskurven ohne komplexe Fallunterscheidungen nach unterschiedlichen Werkstoffen. Aufgrund des unter diesen Bedingungen im Temperaturbereich zwischen 240 und 290 °C beobachteten Maximums der SwRK-Risswachstumsraten, bietet sich für die Entwicklung neuer Referenzkurven die Verwendung der Daten aus diesem Temperaturbereich an.



**Figur 37:** Vergleich der SwRK-Risswachstumsraten  $da/dt_{\text{SwRK}}$  von verschiedenen RDB-Stählen mit unterschiedlichen S-Gehalten in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei 288 °C über einen weiten Bereich von Beanspruchungsbedingungen und der Wasserchemie (<1 – 365 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0.4 – 8 ppm O<sub>2</sub>). Die SwRK-Risswachstumsraten  $da/dt_{\text{SwRK}}$  sind dabei gegen die Ermüdungsrisswachstumsraten  $da/dt_{\text{inert}}$  an Luft unter ansonsten identischen Bedingungen aufgetragen.

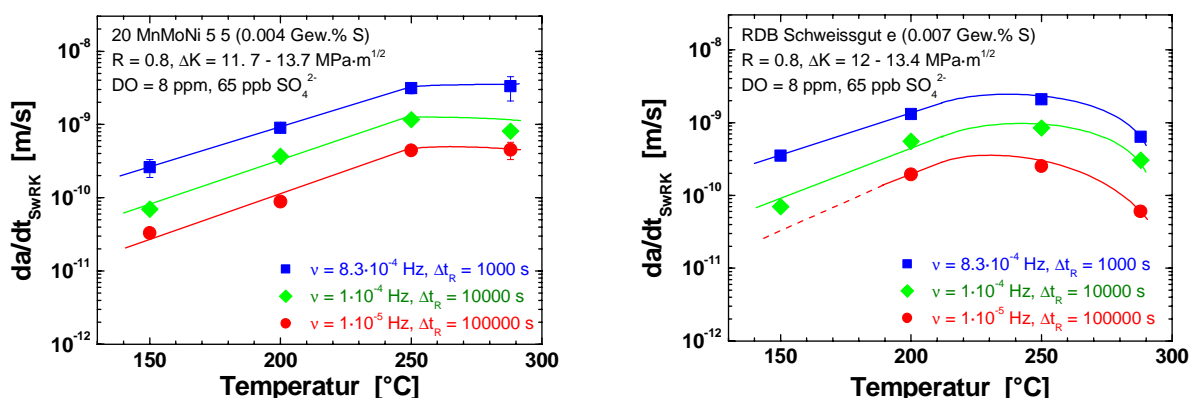


**Figur 38:** Vergleich der SwRK-Risswachstumsraten  $da/dt_{\text{SwRK}}$  von verschiedenen RDB-Stählen mit dem Schweissgut e und der WEZ g bei unterschiedlichen Belastungsbedingungen in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei 288 °C. Die SwRK-Risswachstumsraten  $da/dt_{\text{SwRK}}$  sind dabei gegen die Ermüdungsrisswachstumsraten  $da/dt_{\text{inert}}$  an Luft unter ansonsten identischen Bedingungen aufgetragen.

#### 4.2.2.2 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde in Abhängigkeit der Frequenz für die RDB-Stähle a, b, c, das Schweissgut e und die WEZ g bei einem Spannungsverhältnis  $R$  von 0.8 und einer Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  von ca.  $12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  in sauerstoffhaltigem Heisswasser ( $8 \text{ ppm O}_2$ ,  $65 \text{ ppb SO}_4^{2-}$ ) untersucht.

Für alle Werkstoffe und Belastungsfrequenzen stiegen sowohl der Rissfortschritt pro Schwingzyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  als auch die Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{SwRK}}$  mit ansteigender Temperatur von 150 bis 250 °C an. In den RDB-Werkstoffen a und c und der WEZ änderte sich die Risswachstumsraten bei einem weiteren Anstieg der Temperatur auf 288 °C nicht mehr wesentlich. Im RDB-Werkstoff b und dem Schweissgut e wurde ein Maximum der SwRK-Risswachstumsrate bei 250 °C beobachtet, darüber fiel die Risswachstumsrate wieder ab. Dieses Verhalten ist beispielhaft in Figur 39 für Legierung a und das Schweissgut e dargestellt. Im Temperaturbereich von 150 bis 250 °C wurde für das SwRK-Risswachstum eine Arrhenius-Aktivierungsenergie zwischen 40 und 50 KJ/mol für die unterschiedlichen Temperaturen und Belastungsfrequenzen berechnet.



**Figur 39:** Einfluss der Temperatur auf das SwRK-Risswachstum bei unterschiedlichen Belastungsfrequenzen im RDB-Stahl a (links) und im Schweissgut e (rechts).

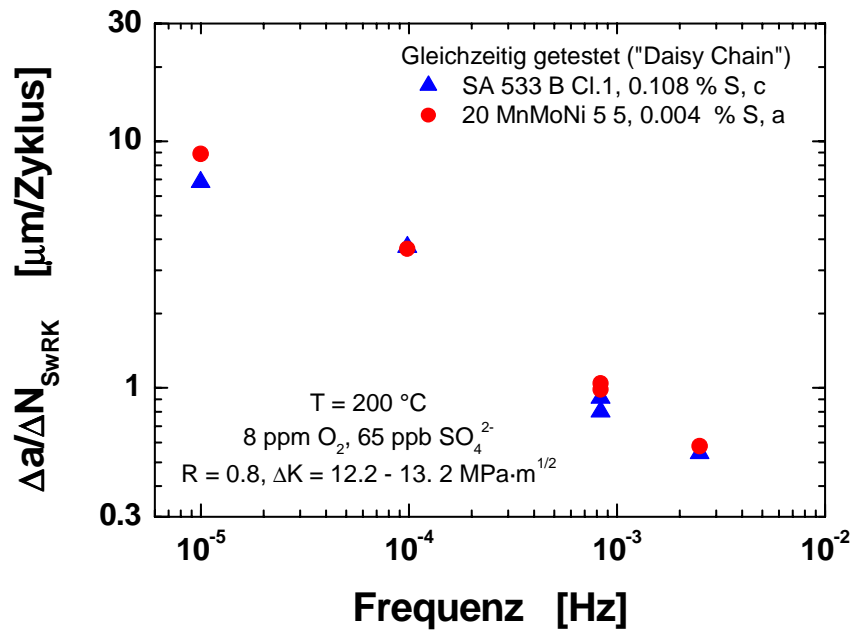
#### 4.2.3 Einfluss der Materialeigenschaften

##### 4.2.3.1 Einfluss des Schwefel-Gehalts

Bei einem Sauerstoffgehalt  $\geq 400 \text{ ppb}$  wurde sowohl in hochreinem Heisswasser ( $< 0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) als auch bei erhöhten Sulfat-Gehalten von bis zu  $365 \text{ ppb}$  kein Einfluss des S-Gehalts (Figur 37, 40) und der Mikrostruktur (Figur 38) auf das SwRK-Risswachstumsverhalten beobachtet. Die SwRK-Risswachstumsraten aller Werkstoffe lagen über einen weiten Belastungsbereich in einem schmalen Streuband von einer halben ( $v > 10^{-3} \text{ Hz}$ ) bis einer ganzen ( $v \leq 10^{-3} \text{ Hz}$ ) Grössenordnung. Wichtige Ursachen für die grosse Streubreite liegen in Rissarrest- und Risspinning- ( $\rightarrow$  ungebrochene Ligamente) sowie Risschliessphänomenen, die insbesondere bei den niedrigen Belastungsfrequenzen deutlich häufiger auftreten [21, 22, 56].

Aufgrund der DRK-Versuche (Kap. 4.1) und von Modellvorstellungen [38 - 40] sollte sich der Einfluss des S-Gehalts des Stahls und der Sulfat-Gehalt der Umgebung bei tieferen Korrosionspotentialen ( $\text{ECP} < 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) und Sauerstoffgehalten  $\leq 200 \text{ ppb}$  deutlich stärker bemerkbar machen. Zwar wurde bei ausreichend hohen Belastungsfrequenzen ( $> 10^{-1} \text{ Hz}$ ) auch bei sehr tiefen ECP von  $-500 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  ein vergleichbares SwRK-Verhalten beobachtet. In Stählen mit hohem S-Gehalt konnte hier jedoch ein schnelles SwRK zu deutlich tieferen Belastungsfrequenzen hinab aufrechterhalten werden als in Stählen mit niedrigem S-Gehalt, wo SwRK-Rate schon bei höheren Frequenzen auf Werte für die Ermüdung an Luft abfiel. [21]

In gewissen Materialien (insbesondere bei niedrigem S-Gehalt und geringer DSA-Anfälligkeit) traten manchmal in einzelnen Proben Rissinitiierungsschwierigkeiten auf. In diesen Proben wuchs der Riss unter Bedingungen, bei denen normalerweise eine erhebliche Beschleunigung des Ermüdungsrisswachstums (10 bis 1000-fach) auftrat, während langen Phasen mit einer sehr geringen Risswachstumsrate, die nur wenig oberhalb jener an Luft lag. Nach erfolgter Einleitung des schnellen Risswachstums traten aber vergleichbare SwRK-Risswachstumsraten wie in den anderen Werkstoffen auf. Diese Beobachtung zeigt wiederum ganz klar, dass Ergebnisse aus einem einzelnen Versuch unter aggressiven Umgebungsbedingungen mit geringen Risswachstumsraten nicht voreilig als eine geringe Risswachstumsanfälligkeit gewertet werden dürfen.

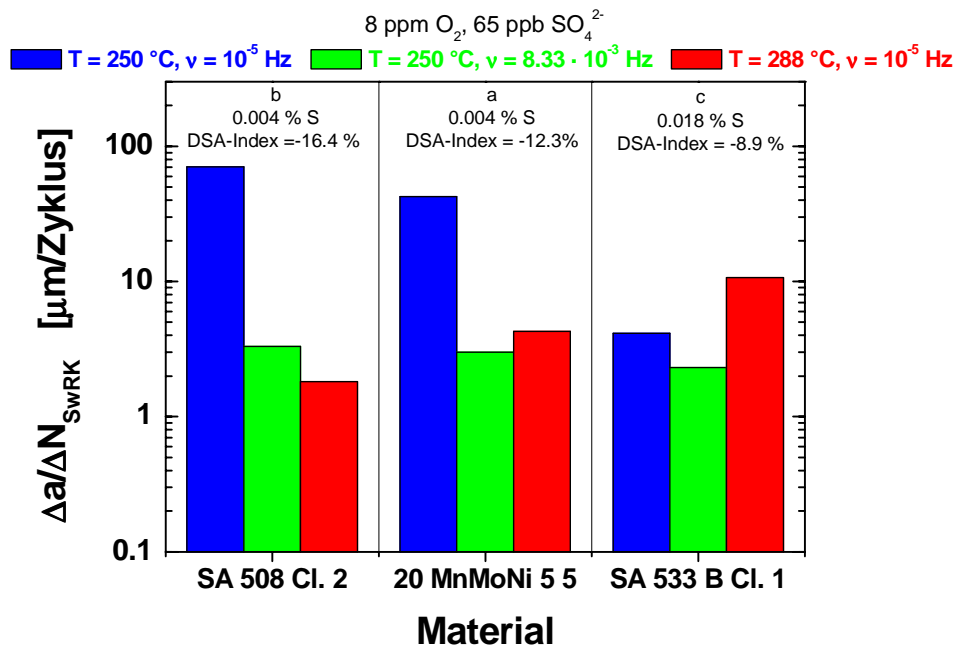


**Figur 40:** Vergleichbare SwRK-Risswachstumsraten im einem Stahl mit hohem und niedrigem S-Gehalt unter stark oxidierenden Bedingungen (8 ppm O<sub>2</sub>).

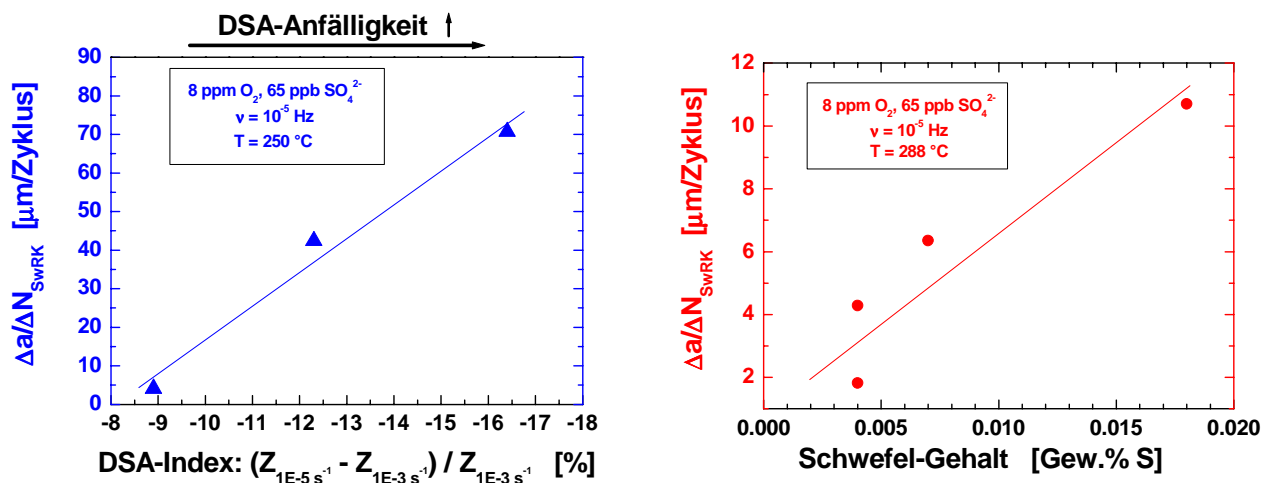
#### 4.2.3.2 Einfluss der Dynamischen Reckalterung und Mikrostruktur

Trotz der grossen Streubreite konnten unterschiedliche Trends im SwRK-Verhalten der untersuchten Materialien unter diesen stark oxidierenden Bedingungen bei mittleren Temperaturen von 200 – 250 °C und/oder sehr niedrigen Belastungsfrequenzen von  $\leq 3 \cdot 10^{-5}$  Hz beobachtet werden. Bei 250 °C wurde bei niedrigen Belastungsfrequenzen von  $10^{-5}$  Hz ein Anstieg des korrosionsgestützten Rissfortschrittes pro Schwingzyklus  $\Delta a/\Delta N_{SwRK}$  mit zunehmender DSA-Anfälligkeit der Stähle beobachtet, der gegenüber dem Einfluss des S-Gehalts dominierte (Figur 41 und 42). So zeigten die beiden RDB-Stähle a und b mit kleinem S-Gehalt von 0.004 Gew.% S und hoher DSA-Anfälligkeit bei dieser niedrigen Belastungsfrequenz deutlich höhere Rissfortschritte pro Zyklus als der Stahl c mit hohem S-Gehalt von 0.018 Gew.% S und einer vergleichsweise geringen DSA-Anfälligkeit. Mit zunehmender Belastungsfrequenz verringerte sich allerdings die Differenz zwischen den unterschiedlichen Materialien. So wurden bei einer Temperatur von 250 °C und einer Belastungsfrequenz von  $8.33 \cdot 10^{-4}$  Hz für alle Materialien vergleichbare Risswachstumsraten  $\Delta a/\Delta N_{SwRK}$  beobachtet.

Bei einer Temperatur von 288 °C machte sich hingegen der S-Gehalt des Stahls stärker bemerkbar. Bei dieser Temperatur und einer niedrigen Belastungsfrequenz von  $10^{-5}$  Hz wurde eine Zunahme des Rissfortschritts pro Zyklus mit zunehmendem S-Gehalt des Stahls beobachtet (Figur 42). Bei höheren Belastungsfrequenzen wurden aber auch hier für alle Materialien vergleichbare Rissfortschritte pro Zyklus beobachtet.



**Figur 41:** Vergleich des korrosionsgestützten Rissfortschritts pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  von zwei RDB-Stählen (a und b) mit niedrigem S-Gehalt/hohere DSA-Anfälligkeit mit dem Stahl c mit hohem S-Gehalt/niedriger DSA-Anfälligkeit bei 250 und 288 °C und einer Belastungsfrequenz von  $10^{-5}$  und  $8.3 \cdot 10^{-4}$  Hz.



**Figur 42:** Einfluss der DSA-Anfälligkeit (links) und des S-Gehalts (rechts) auf die SwRK-Risswachstumsrate  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  bei einer Belastungsfrequenz von  $10^{-5}$  Hz und einer Temperatur von 250 °C bzw. 288 °C.

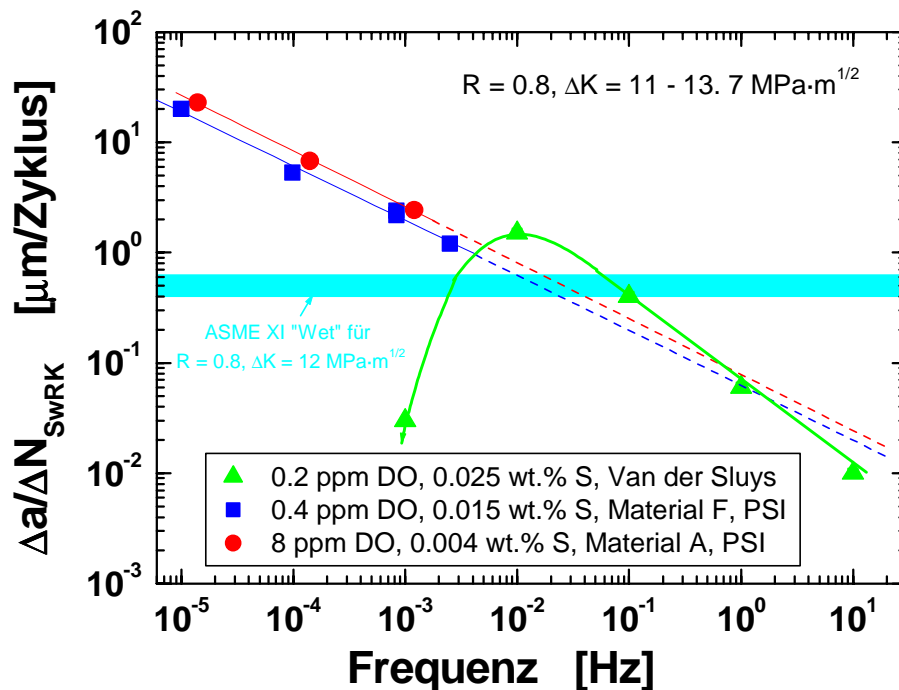
Das Verhalten bei 288 °C kann mit den gängigen Modellvorstellungen (FRAD-Mechanismus) über eine kritische S-Anionenkonzentration im Rissspitzenelektrolyt und deren Abhängigkeit von der Risswachstums-/Dehnrates, dem S-Gehalt des Stahls, dem Sulfat-Gehalt der Umgebung und dem Korrosionspotential erklärt werden [21, 38 - 40]. Das Maximum/Plateau der SwRK-Risswachstumsraten bei/oberhalb von 250 °C und bei einer Belastungsfrequenz von  $10^{-5}$  Hz in den beiden Stählen mit dem kleinsten S-Gehalt aber der höchsten DSA-Anfälligkeit sind ein klarer Hinweis für einen möglichen Einfluss der DSA (Figur 41 und 42). Der Einfluss der DSA auf die SwRK machte sich unter stark oxidierenden Umgebungsbedingungen primär bei sehr niedrigen Belastungsfrequenzen und mittleren Temperaturen bemerkbar. Im Temperatur-/Frequenz- bzw. Dehnratenbereich maximaler DSA-Effekte, schien die DSA den Einfluss des S-Gehalts u. U. sogar dominieren zu können.

Unter den stark oxidierenden Umgebungsbedingungen ( $\geq 400$  ppb  $O_2$ ,  $ECP > 0$  mV<sub>SWE</sub>) machten sich die Materialeigenschaften (S-Gehalt und DSA-Anfälligkeit) nur bei geringen Belastungsfrequenzen  $< 3 \cdot 10^{-5}$  Hz bemerkbar, ansonsten wurde aus technischer Sicht ein vergleichbares Verhalten aller Werkstoffe beobachtet. Es wird aber betont, dass sich bei tieferen Korrosionspotentialen der Einfluss der Materialeigenschaften schon bei höheren Frequenzen verstärkt bemerkbar machen könnte [21]. Da sich das DSA-Anfälligkeitsmaximum zudem mit zunehmender Dehnrates (Belastungsfrequenz) und ansteigendem Mn-Gehalt des Stahls zu höheren Temperaturen hin verschiebt, ist es durchaus auch denkbar, dass sich bei hohen Belastungsfrequenzen ( $\geq 10^{-2}$  Hz) und/oder Mn-Gehalten (bzw. bei sehr niedrigen Frequenzen  $< 10^{-5}$  Hz) und/oder Mn-Gehalten) DSA-Effekte bei der SwRK bei Temperaturen oberhalb von 288 °C (bzw. unterhalb von 200 °C) bemerkbar machen könnte.

#### **4.2.4 Vergleich mit Literaturdaten**

In der Literatur findet man nur sehr wenige zitierbare Untersuchungen unter vergleichbaren Umgebungs- und Belastungsbedingungen. Vergleichbare Temperaturtrends und SwRK-Risswachstumsraten wie am PSI wurden in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei 8 ppm  $O_2$  in Untersuchungen von Siemens KWU bei einer Frequenz von  $3 \cdot 10^{-3}$  Hz beobachtet [46]. Die Zwischenergebnisse des CASTOC-Programmes [47] haben bisher die PSI-Beobachtungen durchwegs bestätigt (siehe Figur 44). In allen bisherigen SwRK-Untersuchungen unter DWR- und SWR-Bedingungen [21] wurde bis zu einer kritischen Frequenz hin ein Anstieg des Rissfortschritts pro Zyklus mit abnehmender Belastungsfrequenz mit einer ähnlichen Steigung wie in den PSI-Untersuchungen beobachtet. Unterhalb dieser kritischen Frequenz fiel der Rissfortschritt pro Zyklus mit abnehmender Frequenz wieder auf entsprechende Werte in inerter Umgebung ab. Die kritische Frequenz schien dabei mit ansteigendem Korrosionspotential abzunehmen.

Van der Sluys et al. [48] beobachteten unter simulierten SWR-Bedingungen eine Abnahme des Rissfortschritts pro Zyklus unterhalb einer kritischen Frequenz von ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  Hz. Die kritische Frequenz fiel mit ansteigender Schwingbreite  $\Delta K$  und abnehmender Temperatur ab. Im Gegensatz zu diesem Verhalten, wurde am PSI unter vergleichbaren Belastungsbedingungen, stabiles stationäres SwRK-Risswachstum bis hinunter zu  $10^{-5}$  Hz beobachtet. Das unterschiedliche Verhalten kann vermutlich auf die verschiedenen Korrosionspotentiale zurückgeführt werden. Zwar wurden das Korrosionspotential in den Untersuchungen von Van der Sluys nicht gemessen, aufgrund des geringeren Sauerstoffgehalts von 0.2 ppm (gegenüber 0.4 oder 8 ppm am PSI) kann ein tieferes Korrosionspotential (-100 bis -50 mV<sub>SWE</sub> gegenüber +50 oder +150 mV<sub>SWE</sub>) erwartet werden, wenn auch dieser Aspekt durch den höheren S-Gehalt des Stahls (0.025 Gew.% gegenüber 0.015 oder 0.04 Gew.% S) bis zu einem gewissen Grad kompensiert wird. In Figur 43 sind die PSI-Ergebnisse mit den entsprechenden Untersuchungen von Van der Sluys verglichen. Als wesentlicher Unterschied und wichtige neue Erkenntnis der PSI-Untersuchungen ist die Beobachtung zu werten, dass unter stark oxidierenden Bedingungen ( $ECP \geq 0$  mV<sub>SWE</sub>) bis hinunter zu sehr tiefen Frequenzen, stabiles SwRK-Risswachstum beobachtet wurde. Unter oxidierenden SWR-Bedingungen sind deshalb auch unbedingt die niederfrequenten Belastungen bei Strukturintegritätsbetrachtungen bezüglich der Risskorrosion zu berücksichtigen.



**Figur 43:** Beobachtete Frequenzabhängigkeit des korrosionsgestützten Rissfortschritts pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SWRK}}$  in Untersuchungen von Van der Sluys et al. [48] und des PSI. Im Gegensatz zu Van der Sluys wurde am PSI bis hinab zu sehr tiefen Frequenzen von  $10^{-5}$  Hz stabiles SwRK-Risswachstum beobachtet.

#### 4.2.5 Vergleich mit den „ASME XI Referenzermüdungsrisswachstumskurven“

Die heutigen „ASME XI Referenzermüdungsrisswachstumskurven“ bei Umgebungseinfluss basieren auf experimentellen Ergebnissen, die vor 1980 erzeugt wurden. Die Kurven hängen explizit von der Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  und vom Spannungsverhältnis  $R$  ab, nicht aber von anderen Faktoren, wie z. B. der Frequenz, die einen starken Einfluss auf die Risskorrosion ausüben können.

Wie in den Figuren 33 und 34 zu erkennen ist, konnten die Referenzermüdungsrisswachstumskurven bei Umgebungseinfluss des ASME BPV Regelwerkes (Section XI, Appendix A) [45] bei niederfrequenten Belastungen ( $< 10^{-2}$  Hz) unter stark oxidierenden Bedingungen ( $\text{O}_2 \geq 400$  ppb,  $\text{ECP} > 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) sowohl in RDB-Stählen mit niedrigem und hohem S-Gehalt als auch in Schweissgutwerkstoffen/Wärmeinflusszonen im Temperaturbereich zwischen 150 und 288 °C um einen Faktor 2 bis 1000 überschritten werden. Die Abweichung von den Referenzrisswachstumskurven nahm dabei mit abnehmender Frequenz und zunehmender Temperatur (mit einem Maximum bei 250 °C) und Spannungsverhältnis zu.

Die „ASME XI Wet Referenzermüdungsrisswachstumskurven“ geben das in sauerstoffhaltigem Heisswasser experimentell beobachtete SwRK-Risswachstumsverhalten nicht realistisch und ausgewogen wieder. So sind z. B. die Kurven bei Belastungsfrequenzen  $\leq 10^{-2}$  Hz und einem hohen Korrosionspotential  $\text{ECP} \geq 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  oder bei Frequenzen  $\geq 10^{-1}$  Hz und kleinen  $\Delta K$  nicht konservativ. Andererseits decken Sie das SwRK-Risswachstum bei Frequenzen  $\geq 10^{-2}$  Hz und /oder einem Korrosionspotential  $< 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  konservativ oder z. T. sogar deutlich überkonservativ ab. Bei Belastungsfrequenzen oberhalb von 10 bis 100 Hz wird zudem kein Umgebungseinfluss mehr beobachtet. Die Definition neuer Referenzkurven für unterschiedliche Regionen des Korrosions-

potentials (z. B. SWR/NWC, SWR/HWC, DWR), welche das experimentell beobachtete SwRK-Risswachstumsverhalten besser wiedergeben und den starken Einfluss der Belastungsfrequenz mitberücksichtigen, erscheint deshalb aus Sicht der Autoren sinnvoll und wünschenswert.

Aus der z. T. fehlenden Konservativität der heutigen „ASME XI-Referenzermüdungsrisswachstumskurven“ bei tiefen Frequenzen kann nicht direkt eine Gefährdung des RDB abgeleitet werden, da die Anzahl Betriebstransienten mit solch geringen Dehnraten und Belastungsfrequenzen i. A. stark begrenzt ist. Es ist sogar denkbar, dass bei Strukturintegritätsbetrachtung unter Verwendung von verbesserten Referenzkurven mit Berücksichtigung des Frequenzeinflusses zusätzliche Sicherheitsmargen zu Tage treten könnten.

#### 4.2.6 Vorschlag für neue Referenzkurven

Für Strukturintegritäts- und Sicherheitsbewertungen, z. B. im Rahmen der periodischen Sicherheitsanalyse, werden möglichst einfache SwRK-Grenzkurven mit nur wenigen Fallunterscheidungen (z. B.: SWR/NWC, SWR/HWC, DWR) benötigt, welche das Materialverhalten konservativ aber dennoch realistisch wiedergeben. Die grosse Zahl von mehr als 20 möglichen Einflussfaktoren [26], die erhebliche Streubreite von Versuchsergebnissen, und die Unsicherheit bezüglich der exakten, lokalen wasserchemischen und thermomechanischen Randbedingungen erschweren die Festlegung gut abgesicherter Grenzkurven.

Im BFE-Jahresbericht 2002 wurde ein Vorschlag des PSI zur Entwicklung neuer Grenzkurven beschrieben, welcher die neusten experimentellen Erkenntnisse sowie Modellvorstellungen berücksichtigt [38 - 40]. In diesem einfachen, empirischen Superpositionsmodell setzt sich der gesamte Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  in Heisswasser aus der Summe des Rissfortschrittes  $\Delta a/\Delta N_{\text{inert}}$  in inerter Umgebung und einem korrosionsgestützten Beitrag  $\Delta a/\Delta N_{\text{EAC}}$  zusammen:

$$\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}} = \Delta a/\Delta N_{\text{inert}} + \Delta a/\Delta N_{\text{EAC}} \quad (2)$$

Während der erste Beitrag durch mechanische Ermüdung ein rein zyklisch kontrolliertes Phänomen ist und nicht von der Belastungsfrequenz (bzw. –geschwindigkeit) abhängt, tritt der letztere Beitrag nur während der Lastaufbringungsphase mit positiver Risspitzendehnrate auf und ist stark abhängig von der Belastungsfrequenz.

Damit unter zyklischer Belastung eine nennenswerte, umgebungsbedingte Beschleunigung des Ermüdungsrisswachstums auftritt, muss die Risswachstumsgeschwindigkeit einen kritischen Schwellwert  $da/dt_{\text{inert}}^{\text{crit}}$  überschreiten. Diese kritische Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{inert}}^{\text{crit}}$  hängt vom Korrosionspotential bzw. dem Sauerstoffgehalt der Umgebung ab und nimmt mit abnehmendem Korrosionspotential ECP zu. Unterhalb dieser kritischen Risswachstumsrate entspricht die Risswachstumsgeschwindigkeit  $da/dt_{\text{SwRK}}$  in Heisswasser derjenigen der Ermüdung an Luft. Die Risswachstumsgeschwindigkeit  $da/dt_{\text{inert}}$  an Luft ist für alle RDB-Stähle sehr ähnlich und wird durch Gleichung (3) beschrieben, welche sich über die Lastaufbringungszeit  $\Delta t_R$  (bzw. Frequenz  $\nu = 1/(2 \cdot \Delta t_R)$ ) aus dem experimentell ermittelten Paris-Gesetz [10, 11] für die Ermüdung ableiten lässt.

Oberhalb dieses kritischen Schwellwertes hängt die Geschwindigkeit des umgebungsbedingten Risswachstums  $da/dt_{\text{EAC}}$  in Form eines Potenzgesetzes von der Risswachstumsgeschwindigkeit  $da/dt_{\text{inert}}$  an Luft unter ansonsten identischen Belastungsbedingungen ab [21]. Aufgrund von Gleichung (2) ergibt sich hier für die Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{SwRK}}$  in Heisswasser ein Zusammenhang in Form von Gleichung (4). Der Koeffizient C und der Exponent m hängen dabei vom Korrosionspotential ECP bzw. dem Sauerstoffgehalt der Umgebung ab.

1.  $\frac{da}{dt}_{\text{inert}} < \frac{da}{dt}_{\text{inert}}^{\text{crit}} = f(\text{ECP}) :$

$$\frac{da}{dt}_{\text{SwRK}} = \frac{da}{dt}_{\text{inert}} = f(\Delta t_R, \Delta K, R) = (7.87 \cdot 10^{-11} / \Delta t_R) \cdot (\Delta K / (2.88 - R))^{3.07} \quad (3)$$

2.  $\frac{da}{dt}_{\text{inert}} \geq \frac{da}{dt}_{\text{inert}}^{\text{crit}} = f(\text{ECP}) :$

$$\frac{da}{dt}_{\text{SwRK}} = C \cdot (\frac{da}{dt}_{\text{inert}})^m + \frac{da}{dt}_{\text{inert}} \quad C, m = f(\text{ECP}) \quad (4)$$

$$\frac{da}{dt} \text{ in m/s, } \Delta t_R \text{ in s, } \Delta K \text{ in MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$$

Gleichung (3) und (4) liefern eine umfassende und sehr einfache Beschreibung der SwRK in Heisswasser und stellen deshalb eine möglich Form für neue Grenzkurven dar. Die Parameter C, m und die kritische Risswachstumsrate  $\frac{da}{dt}_{\text{inert}}^{\text{crit}}$  sind für SWR/NWC-, SWR/HWC- und DWR-Bedingungen konservativ experimentell zu ermitteln. Für die Parameter C und m werden für alle drei Bedingungen vergleichbare Werte erwartet, während hingegen die kritische Risswachstumsrate sehr stark vom Korrosionspotential abhängt. Von der kritischen Risswachstumsgeschwindigkeit  $\frac{da}{dt}_{\text{inert}}^{\text{crit}}$  lassen sich über Gleichung (3) für gegebene Belastungsbedingungen Schwellwerte für die Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K_{\text{SwRK}} = f(\Delta t_R, R)$  und kritische Frequenzen  $\nu_{\text{crit}} = f(\Delta K, R)$  für das Auftreten von Risskorrosion ableiten.

Gleichungen (3) und (4) bilden die Basis für die sogenannte „Time-Domain“ Analyse. Eine solche Auswertung ist beispielhaft in Figur 44 für einen breiten Datensatz von zyklischen SwRK-Versuchen aus den Projekten CASTOC [47] und RIKORR dargestellt. Die Versuchsparemeter erstrecken sich über einen weiten Bereich von Umgebungs- ( $T = 240 - 288 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O_2 = 0.4 - 8 \text{ ppm}$ ,  $\kappa = 0.06 - 0.25 \text{ } \mu\text{S/cm}$ ), Werkstoff- ( $0.004 - 0.018 \text{ Gew.}\% \text{ S}$ ) und Belastungsparametern ( $\Delta K = 11 - 62 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,  $R = 0.2 - 0.8$ ,  $\nu = 3 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$ ) und decken dabei den SWR/NWC-Betrieb und die RDB-Werkstoffe in Schweizer KKW weitgehend konservativ ab.

Eine lineare Regression mit dem Superpositionsmodell (Gleichung (4)) ergibt für diesen Datensatz folgende Gleichung für das Risswachstum in Heisswasser:

$$\frac{da}{dt}_{\text{SwRK}} = 6.6 \cdot 10^{-3} \cdot (\frac{da}{dt}_{\text{inert}})^{0.6} + \frac{da}{dt}_{\text{inert}} \quad (5)$$

$\frac{da}{dt} \text{ in m/s}$

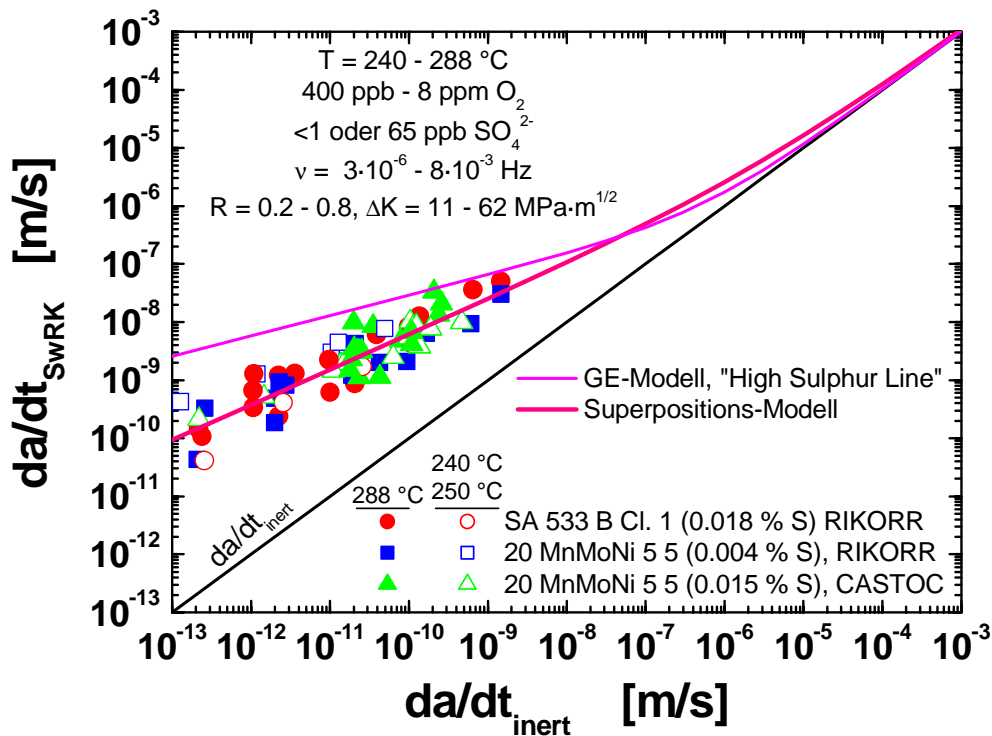
Gleichung (5) lässt sich über die Lastaufbringungszeit  $\Delta t_R$  (bzw. Frequenz  $\nu = 1 / (2 \cdot \Delta t_R)$ ) auch sehr einfach in die üblichere, zyklische Form umwandeln:

$$\Delta a / \Delta N_{\text{SwRK}} = 5.7 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta t_R^{0.4} \cdot (\Delta K / (2.88 - R))^{1.842} + (7.87 \cdot 10^{-11} / \Delta t_R) \cdot (\Delta K / (2.88 - R))^{3.07} \quad (5)$$

$\Delta a / \Delta N_{\text{SwRK}} \text{ in m/Zyklus, } \Delta t_R \text{ in s, } \Delta K \text{ in MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ .

Die Ergebnisse in Figur 44 deuten darauf hin, dass die kritische Risswachstumsrate unter stark oxidierenden SWR/NWC-Bedingungen ( $+50 \leq \text{ECP} \leq +200 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) unterhalb von  $10^{-13} \text{ m/s}$  liegen könnte. Die exakte Bestimmung der kritischen Risswachstumsrate unter SWR/NWC-Bedingungen erfordert weitere Experimente bei noch tieferen Belastungsfrequenzen und Belastungen. Unter reduzierenden DWR-Bedingungen ( $-800 \leq \text{ECP} \leq -600 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) hingegen wurde eine um drei Größenordnungen höhere kritische Risswachstumsrate von  $10^{-10}$  bis  $10^{-9} \text{ m/s}$  beobachtet [21].

Gleichung (3) und (5) liefern zusammen eine vollständige Beschreibung des SwRK-Risswachstumsverhalten unter den in Figur 44 definierten Versuchsbedingungen und stellen deshalb auch eine mögliche Grenzkurve für das SwRK-Risswachstum in ferritischen RDB-Stählen unter SWR/NWC-Bedingungen dar. Die Gleichungen vermögen den überwiegenden Teil der experimentellen Daten innerhalb eines Faktors von 3 richtig vorherzusagen, was als sehr guter Wert für die Risskorrosion und den breiten Versuchsparemeterbereich betrachtet werden kann. Sie beschreiben allerdings nur das „mittlere“ Materialverhalten unter konservativen Testbedingungen und decken deshalb nicht alle Versuchsdaten vollständig ab.

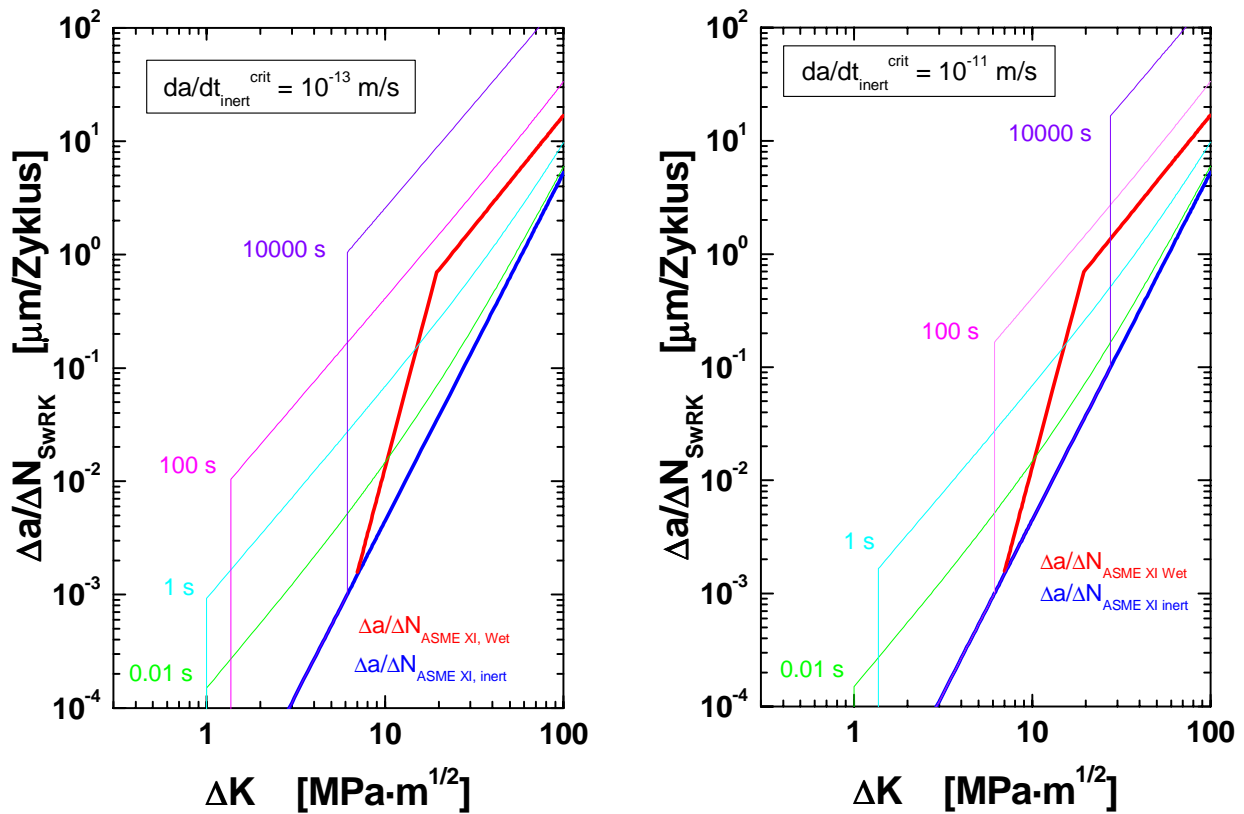


**Figur 44:** „Time Domain“ Analyse eines SwRK-Datensatzes unter simulierten SWR/NWC-Bedingungen mit dem Superpositionsmodell und Vergleich mit der „High-Sulphur“ Grenzkurve des GE-Modells [39].

Figur 45 zeigt die mit Gleichung (5) entwickelten zyklischen SwRK-Referenzkurven für ein Spannungsverhältnis  $R$  von 0.2. Hierbei ist der Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  gegen die Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  für verschiedene Lastaufbringungszeiten  $\Delta t_R$  und zwei unterschiedliche kritische Risswachstumsgeschwindigkeiten  $da/dt_{\text{inert}}^{\text{crit}}$  aufgetragen und mit den entsprechenden Referenzermüdungsrisswachstumskurven des ASME BPV Regelwerks verglichen. Man erkennt, dass die zur Zeit geltenden Referenzermüdungsrisswachstumskurven im ASME BPV Regelwerk bei hohen  $\Delta K$  und hohen Lastaufbringungszeiten (niedrige Belastungsfrequenzen) bzw. niedrigen  $\Delta K$  und niedrigen Lastaufbringungszeiten (hohe Belastungsfrequenzen) nach diesem Modell zum Teil deutlich überschritten werden und deshalb nicht in jedem Fall konservativ sind. Andererseits gibt es auch einige Kombinationen von  $\Delta K$  und  $\Delta t_R$  bei denen die „ASME XI Referenzermüdungsrisswachstumskurve“ das Risswachstum viel zu konservativ wiedergibt. Der Vorteil der vorgeschlagenen Methode ist einerseits, dass sie das beobachtete Risswachstumsverhalten besser wiedergibt und andererseits Bedingungen und Schwellwerte (z. B.  $\Delta K_{\text{SwRK}}$ ) zu definieren vermag, unter denen Umgebungseffekte zu berücksichtigen sind oder vernachlässigt werden können.

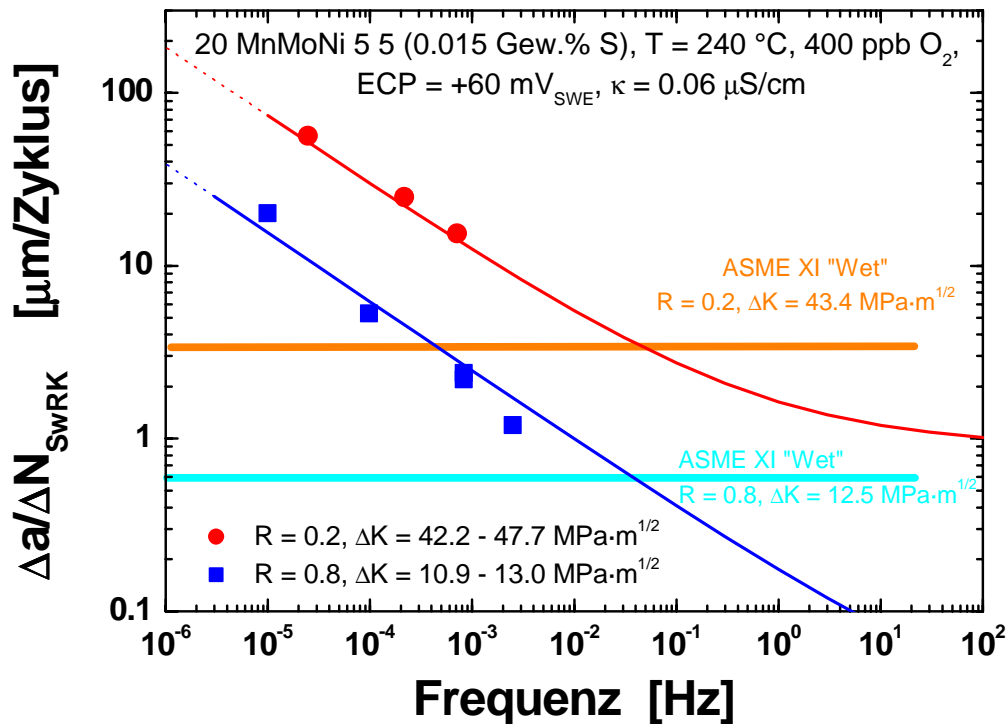
Es wird betont, dass Gleichung (5) nicht als endgültige Referenzkurve aufgefasst werden darf, sondern nur dazu diente, eine mögliche Vorgehensweise zur Entwicklung neuer Referenzkurven zu skizzieren. Für die Definition neuer Referenzkurven müssen alle verfügbaren SwRK-Risswachstumsdaten in einer Datenbank gesammelt und nach gewissen Gesichtspunkten (Qualität, Systemparameter, ...) durch ein internationales Expertenteam gefiltert und sortiert werden. Solch gewichtete Datensätze können dann zur Modellverifikation und Datenanalyse verwendet werden. Neben dem Superpositions- können hierzu auch das GE-Modell [39] oder einfache statische Analysen verwendet werden. Zur Zeit sind durch EPRI Bestrebungen im Gange, entsprechende Aktivitäten für die Überprüfung bestehender Risswachstumskurven/Definition verbesserter neuer Re-

ferenzkurven für alle drei LWR Strukturwerkstoffgruppen (rostfreie Stähle, un- und niedriglegierte Stähle, Nickelbasislegierungen) in die Wege zu leiten.



**Figur 45:** Vergleich der mit Gleichung (5) entwickelten SwRK-Referenzrisswachstumskurven für ein Spannungsverhältnis R von 0.2 und eine kritische Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{inert}}^{\text{crit}}$  von  $10^{-13} \text{ m/s}$  (links) und  $10^{-11} \text{ m/s}$  (rechts) mit den entsprechenden „ASME XI Risswachstumskurven“.

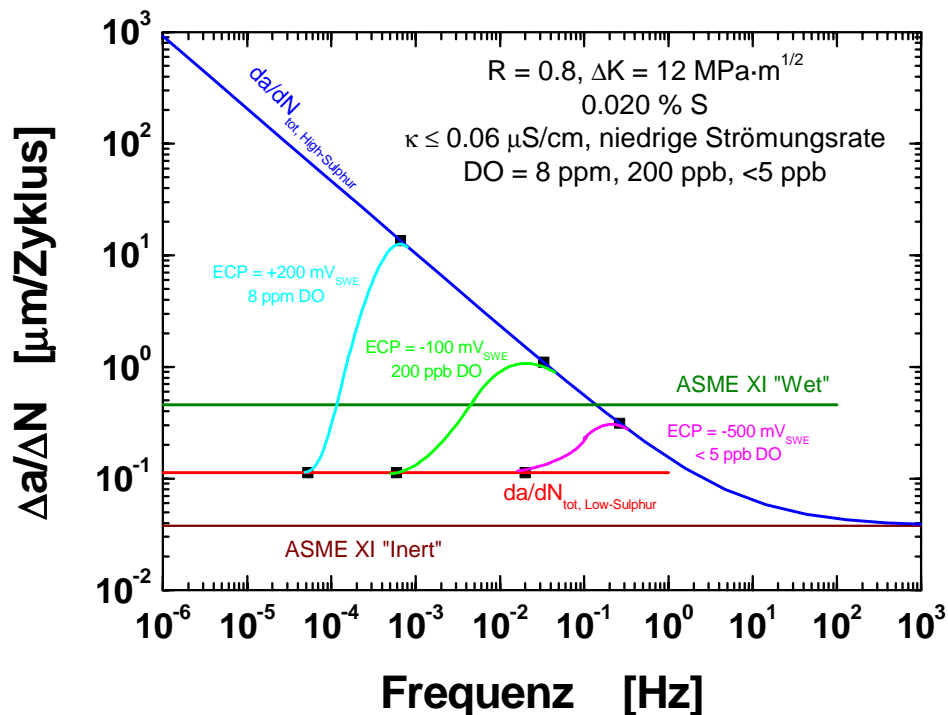
Ein Vergleich des Superpositionsmodell (Gleichung 5) mit ausgewählten SwRK-Ergebnissen aus dem RIKORR und CASTOC-Projekt [47] zeigt, dass das Modell unter aggressiven Umgebungsbedingungen nicht alle Versuchsergebnisse konservativ abdeckt (z. B. bei sehr niedrigen Frequenzen). Unter realitätsnahen wasserchemischen Bedingungen gibt jedoch das Modell das experimentell beobachtete Risswachstumsverhalten sehr gut wieder (Figur 46).



**Figur 46:** Gute Übereinstimmung zwischen der mit Gleichung (4) berechneten SwRK-Risswachstumsraten und den mit dem sehr anfälligen RDB-Werkstoff f unter realitätsnahen Umgebungsbedingungen (0.4 ppm O<sub>2</sub>, <1 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) experimentell beobachteten Ergebnissen.

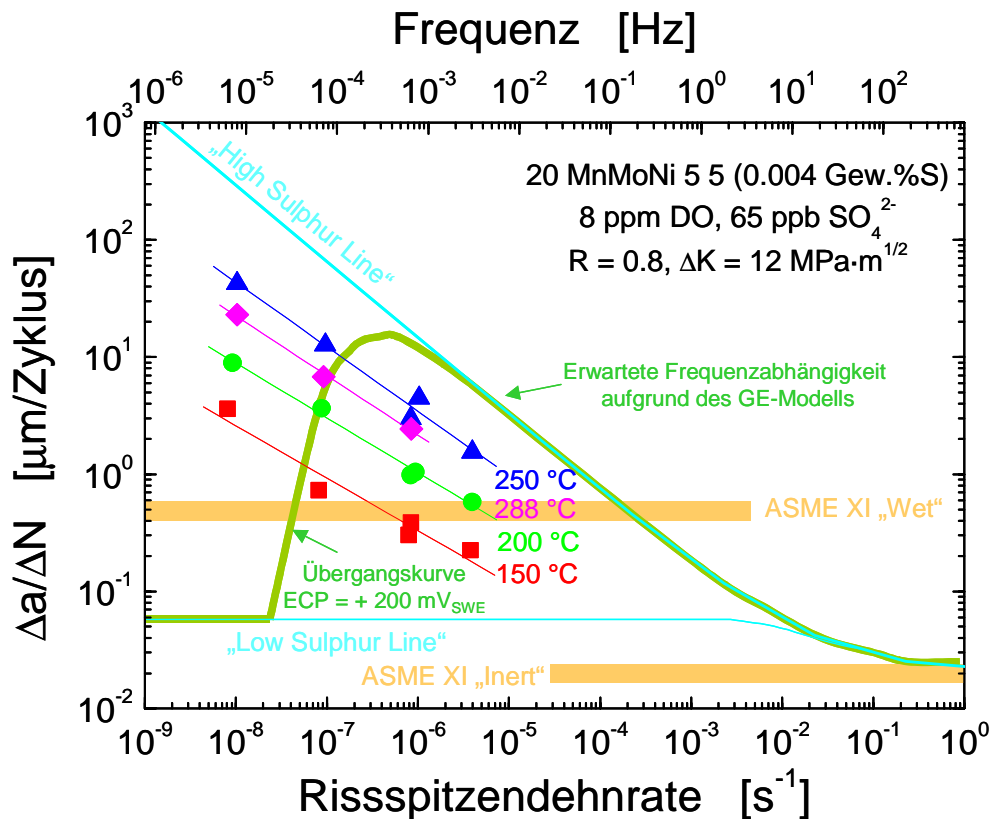
#### 4.2.7 Vergleich mit GE-Modell

Das von General Electric entwickelte Modell [39] für das EAC-Risswachstum in niedriglegierten Stählen in Heisswasser basiert auf dem sogenannten „Film Rupture/Anodic Dissolution“-Mechanismus. Aufgrund dieses Modells kann in Abhängigkeit des S-Anionen-Gehalts im Rissspitzen-elektrolyt eine untere und obere Grenzkurve für das korrosionsgestützte Risswachstum in niedriglegierten Stählen, die sogenannte „Low“ und „High-Sulphur Line“ definiert werden. Schnelles „High-Sulphur“-SwRK-Risswachstum setzt eine hohe S-Anionen-Aktivität im Rissspitzen-elektrolyt voraus. Kann diese nicht mehr aufrechterhalten werden, fällt das Risswachstum rasch auf die „Low Sulphur“-Raten ab. Abhängig vom Korrosionspotential und S-Gehalt des Stahls lassen sich numerisch Übergangskurven zwischen der „Low-“, und „High-Sulphur“-Kurven berechnen, welche sich mit zunehmendem Korrosionspotential und S-Gehalt zu tieferen Dehnraten bzw. Belastungsfrequenzen hin verschieben (Figur 47).



**Figur 47:** Frequenzabhängigkeit von  $\Delta a/\Delta N$  unter zyklischer Belastung ( $R = 0.8$ ,  $\Delta K = 12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) für einen RDB-Stahl mit hohem S-Gehalt (0.02 Gew.% S) in hochreinem Heisswasser bei drei unterschiedlichen Werten des Korrosionspotentials/ Sauerstoffgehalts gemäss dem GE-Modell.

In Figur 48 sind die in SwRK-Versuchen ( $R = 0.8$ ,  $\Delta K = 12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) mit dem RDB-Stahl a mit niedrigem S-Gehalt in sauerstoffhaltigem Heisswasser (8 ppm  $\text{O}_2$ , 65 ppb  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ermittelten Risswachstumsraten mit dem GE-Modell verglichen. Neben der High- und Low-Sulphur Grenzl原因 sind auch die Übergangskurve für ein Korrosionspotential von +200 mV<sub>SWE</sub> (8 ppm  $\text{O}_2$ ) und ein Stahl mit 0.020 Gew.% S in hochreinem quasi-stagnierendem Heisswasser, sowie die entsprechenden „ASME XI-Risswachstumsraten“ mit („Wet“) und ohne Umgebungseinfluss („Inert“) eingetragen. Aufgrund des GE-Modells erwartet man unter diesen Versuchsbedingungen unterhalb von 50 Hz mit abnehmender Frequenz ein umgebungsbedingtes Ansteigen des Rissfortschritts pro Zyklus entlang der „High-Sulphur“-Linie bis hin zu einer kritischen Frequenz von etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  Hz. Unterhalb von  $5 \cdot 10^{-4}$  Hz fällt der Rissfortschritt pro Zyklus bei weiterer Reduktion der Frequenz auf  $2 \cdot 10^{-5}$  Hz sehr rasch auf „Low-Sulphur“-Werte knapp oberhalb der entsprechenden Ermüdungsrisswachstumsrate in inerter Umgebung ab. Unterhalb von  $10^{-5}$  Hz folgt das Risswachstum der „Low-Sulphur“ Linie und wird unabhängig von der Frequenz. Die „ASME XI Wet Risswachstumsraten“ werden unter diesen Bedingungen zwischen einer Belastungsfrequenz von  $3 \cdot 10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  Hz überschritten.



**Figur 48:** Vergleich des in Legierung a experimentell beobachteten korrosionsgestützten Rissfortschritts pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SWRK}}$  mit den Vorhersagen des GE-Modells. Bis zu Frequenzen von  $10^{-4}$  Hz werden die Ergebnisse durch das Modell konservativ abgedeckt. Bei extrem niedrigen Frequenzen von  $10^{-5}$  Hz beobachtet man hingegen um 2 bis 3 Grössenordnungen höhere Risswachstumsraten.

Alle PSI-Risswachstumsraten liegen zwischen der „Low-“ und „High-Sulphur“-Grenzkurve und werden bis zu einer Frequenz von ca.  $10^{-4}$  Hz durch das Modell konservativ eingehüllt. Allerdings steigen in den PSI-Untersuchungen die Rissfortschritte selbst in hochreinem Heisswasser ( $\kappa \leq 0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) bei einem Sauerstoffgehalt von 400 ppb im Widerspruch zum GE-Modell bis hinab zu  $10^{-5}$  Hz hinunter mit abnehmender Frequenz an (Figur 46). Die Rissfortschritte bei  $10^{-5}$  Hz liegen je nach Temperatur um zwei bis drei Grössenordnungen oberhalb der Vorhersage des GE-Modells. Die Nicht-Konservativität der Übergangskurven des GE-Modells bei hohen Korrosionspotentialen und niedrigen Belastungsfrequenzen sollte deshalb durch entsprechende niederfrequente Versuche in hochreinem Heisswasser weiter überprüft werden. Ansonsten deckt das GE-Modell die experimentell beobachteten Risswachstumsraten konservativ ab und beschreibt die meisten Datentrends zumindest qualitativ richtig. Die Diskrepanz bei niedrigen Frequenzen könnte auf die DSA zurückzuführen sein, die im GE-Modell nicht berücksichtigt ist. Diese führt im Vergleich zu einem Material mit geringer DSA-Anfälligkeit in erster Näherung zu einer Erhöhung der Rissspitzendehnrade, so dass die Punkte in Figur 48 bei sehr niedrigen Frequenzen nach rechts verschoben werden und wieder unter die Übergangskurve fallen könnten.

#### 4.2.8 Zusammenfassung des Kenntnisstandes zur SwRK

Bei Belastungsfrequenzen  $< 10$  Hz wurde in ferritischen Stählen in sauerstoffhaltigem Heisswasser eine deutliche umgebungsbedingte Beschleunigung des Ermüdungsrisswachstums beobachtet [21]. Unter den für den RDB bei SWR/NWC-Fahrweise charakteristischen stark oxidierenden Umgebungsbedingungen ( $0.4 - 8$  ppm  $O_2$ ,  $ECP > 0$  mV<sub>SWE</sub>) hing der Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  im wesentlichen nur von der Belastungsfrequenz, der Temperatur und der Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$ , in erster Näherung aber nicht vom Korrosionspotential ( $0 - 200$  mV<sub>SWE</sub>), dem Sulfat-Gehalt der Umgebung oder vom S-Gehalt und der Mikrostruktur des Stahls ab. Letztere Faktoren können allerdings durchaus einen Einfluss auf die Einleitung des SwRK-Risswachstums ausüben. Die beobachteten Trends stimmten dabei sehr gut mit jenen bei der DRK in SRL-Tests überein.

Unterhalb einer Belastungsfrequenz von ca.  $10^{-2}$  Hz nahm für alle geprüften Werkstoffe und Temperaturen ( $150 - 288$  °C) der Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  mit abnehmender Belastungsfrequenz zu, während die zeitabhängige SwRK-Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{SwRK}}$  mit abnehmender Belastungsfrequenz absank. Stabiles, stationäres SwRK-Risswachstum wurde bis hinunter zu den tiefsten geprüften Belastungsfrequenzen von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Hz beobachtet, was auf eine untere kritische Frequenz  $v_{\text{crit}}$  und kritische Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{inert}}^{\text{crit}}$  von  $< 10^{-5}$  Hz bzw.  $< 10^{-13}$  m/s unter SWR/NWC-Bedingungen hindeutet. Im Belastungsfrequenzbereich zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-2}$  Hz nahm der Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  mit abnehmender Belastungsfrequenz  $v$  nach einem Potenzgesetz der Form  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}} = D \cdot v^{-n}$  zu. Der Exponent  $n$  lag dabei je nach Temperatur und Werkstoff zwischen  $0.4$  und  $0.65$  und betrug typischerweise zwischen  $0.5$  bis  $0.6$ . Für alle untersuchten Belastungsfrequenzen nahm der Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  und die zeitabhängige SwRK-Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{SwRK}}$  mit zunehmender Temperatur zwischen  $150$  und  $250$  °C zu, mit einem Maximum/Plateau bei/oberhalb von  $250$  °C. Im Temperaturbereich von  $150$  bis  $250$  °C wurde je nach Belastungsfrequenz und Werkstoff eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von  $40$  bis  $50$  KJ/mol bestimmt.

Für alle untersuchten Belastungsfrequenzen nahm der Rissfortschritt pro Zyklus  $\Delta a/\Delta N_{\text{SwRK}}$  und die zeitabhängige SwRK-Risswachstumsrate  $da/dt_{\text{SwRK}}$  mit zunehmender Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  und ansteigendem Lastverhältnis  $R$  zu. In Versuchen mit sehr hohem Lastverhältnis  $R$  hat sich ein unterer Schwellwert für das Auftreten von SwRK  $\Delta K_{\text{SwRK}}$  von  $1 - 2$  MPa·m<sup>1/2</sup> angedeutet.

Unter den stark oxidierenden Umgebungsbedingungen ( $0.4 - 8$  ppm  $O_2$ ,  $ECP > 0$  mV<sub>SWE</sub>) zeigten alle Werkstoffe, d. h. RDB-Stähle mit niedrigem und hohem S-Gehalt und unterschiedlicher DSA-Anfälligkeit sowie das Schweißgut und die WEZ über einen sehr weiten Parameterbereich ein vergleichbares SwRK-Risswachstumsverhalten und sehr ähnliche SwRK-Risswachstumsraten. Ein möglicher Einfluss der DSA deutete sich bei sehr niedrigen Belastungsfrequenzen unterhalb von  $5 \cdot 10^{-4}$  Hz an, wo in Stählen mit hoher DSA-Anfälligkeit tendenziell höhere SwRK-Risswachstumsraten beobachtet wurden. Die unterschiedlichen Materialeigenschaften machten sich primär bei der Risseinleitung bemerkbar. So wurden in Stählen mit niedrigem bis mittlerem S-Gehalt und homogener S-Verteilung sowie kleiner DSA-Anfälligkeit auch unter stark oxidierenden Bedingungen häufig Probleme bei der Einleitung von schnellem SwRK-Risswachstum beobachtet, so dass die Risse während langer Phasen oft nur sehr langsam mit Raten knapp oberhalb der Ermüdungsrisswachstumsgeschwindigkeit an Luft wuchsen. Nach erfolgter Einleitung des schnellen SwRK-Risswachstums zeigten diese Stähle jedoch dieselben Risswachstumsraten wie die anderen Werkstoffe.

Bei Belastungsfrequenzen unterhalb von  $10^{-2}$  Hz führte der Einfluss des Heisswassers zu einer Beschleunigung des Ermüdungsrisswachstums von einer bis vier Größenordnungen. Der Umgebungseffekt nahm dabei mit abnehmender Belastungsfrequenz und zunehmender Temperatur (mit einem Maximum bei  $250$  °C) zu. Im Frequenzbereich von  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  Hz lagen die SwRK-Risswachstumsraten  $da/dt_{\text{SwRK}}$  im Bereich von  $5 \cdot 10^{-11}$  m/s ( $1.6$  mm/Jahr) bis  $5 \cdot 10^{-8}$  m/s ( $1600$  mm/Jahr) und nahmen mit absinkender Belastungsfrequenz und ansteigender Temperatur (mit einem Maximum bei  $250$  °C) zu. Die „High-Sulphur“ Kurve des GE-Modells [42] deckte dabei

alle Risswachstumsdaten konservativ ab. Das Modell scheint aber eine zu hohe kritische Belastungsfrequenz  $v_{crit}$  bzw. kritische Risswachstumsrate  $da/dt_{inert}^{crit}$  unter stark oxidierenden Bedingungen vorherzusagen.

Die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ im ASME BPV Regelwerk beschreiben das experimentell in sauerstoffhaltigem Heisswasser (simulierte SWR/NWC-Bedingungen) beobachtete SwRK-Risswachstumsverhalten nur unzureichend und ungenau. Je nach Systembedingungen sagen die Risswachstumskurven entweder zu tiefe (z. B. bei Frequenzen  $> 10^{-1}$  Hz und hohen  $\Delta K > 10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  oder bei Belastungsfrequenzen  $< 10^{-1}$  Hz und  $ECP < -200 \text{ mV}_{SWE}$ ) oder zu hohe Risswachstumsraten voraus. Die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ wurden beispielsweise in allen untersuchten Werkstoffen bei Temperaturen  $\geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$  und Belastungsfrequenzen unterhalb von  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  Hz unter stark oxidierenden Bedingungen ( $ECP > 0 \text{ mV}_{SWE}$ ,  $0.4 - 8 \text{ ppm O}_2$ ) sowohl für niedrige als auch hohe Lastverhältnisse R bei Schwingbreiten des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K \geq 2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  z. T. deutlich überschritten. Die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ wurden dabei mit abnehmender Belastungsfrequenz, zunehmender Temperatur (mit einem Maximum bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und ansteigendem Lastverhältnis R immer deutlicher, z. T. um mehr als drei Größenordnungen, überschritten. Aufgrund der gezeigten Ergebnisse scheint deshalb eine Anpassung der Referenzkurven im Regelwerk wünschenswert. Basierend auf einem einfachen Superpositionsmodell und der „Time-Domain“ Analyse der Versuchsdaten wird ein einfacher Weg vorgeschlagen, wie neue Referenzkurven entwickelt werden könnten, welche einerseits das mittlere Materialverhalten realistisch aber dennoch konservativ wiedergeben und andererseits den starken Einfluss der Belastungsfrequenz und des Korrosionspotentials mitberücksichtigen. Diese Vorgehensweise führt je nach Systembedingungen entweder zu deutlich höheren oder tieferen Risswachstumsraten als in den heutigen „ASME XI Wet Risswachstumskurven“.

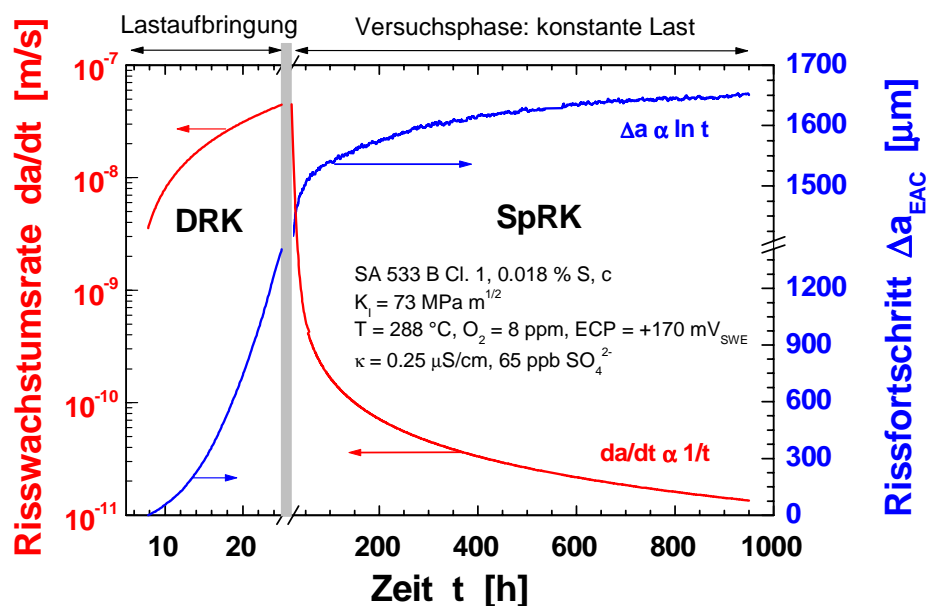
### 4.3 SPANNUNGSRISSKORROSION

Das folgende Kapitel befasst sich mit der SpRK in ferritschen RDB-Stählen in sauerstoffhaltigem Heisswasser. In einem ersten Schritt wird das SpRK-Risswachstumsverhalten der RDB-Grundwerkstoffe bei 288 °C zusammengefasst. Dieser Abschnitt enthält viele Ergebnisse aus dem abgeschlossenen SpRK-II-Projekt [1, 49]. Anschliessend werden die neuen Ergebnisse zum Einfluss der Mikrostruktur, der Temperatur, kleiner Lastfluktuationen („Ripple Loading“) sowie von Wasserchemietransienten im Zusammenhang mit den „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“ diskutiert. Abschliessend wird der Kenntnisstand zur SpRK zusammengefasst.

#### 4.3.1 SpRK-Risswachstumsverhalten für den RDB-Grundwerkstoff bei 288 °C

##### 4.3.1.1 Einfluss der Belastungshöhe

In sauerstoffhaltigem Heisswasser wurde bisher bei allen untersuchten RDB-Grundwerkstoffen bei einer Temperatur von 288 °C selbst bei 8 ppm O<sub>2</sub> und 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und bis hin zu hohen Werten des Spannungsintensitätsfaktors nur eine äusserst geringe SpRK-Risswachstumsanfälligkeit beobachtet [1, 49]. Durch langsame Lastaufbringung oder durch niederfrequente zyklische Last hervorgerufenen schnelles DRK- ( $5 \cdot 10^{-10}$  bis  $3 \cdot 10^{-7}$  m/s) bzw. SwRK-Risswachstum ( $3 \cdot 10^{-10}$  bis  $5 \cdot 10^{-9}$  m/s) klang innerhalb einer kurzen Zeitdauer nach dem Wechsel zu konstanter Last kontinuierlich ab und kam typischerweise innerhalb von 100 bis 1000 h zum Stillstand. Dies ist in Figur 49 beispielhaft für den RDB-Stahl c mit hohem S-Gehalt unter aggressiven Umgebungsbedingungen (8 ppm O<sub>2</sub>, 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei einem hohen K<sub>I</sub>-Wert von 73 MPa·m<sup>1/2</sup> dargestellt.



**Figur 49:** Verlauf des DRK-Risswachstums während der Lastaufbringung und des SpRK-Risswachstums unter nachfolgend konstant gehaltener Last für den RDB-Stahl c unter aggressiven Umgebungsbedingungen (8 ppm O<sub>2</sub>, 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei einem hohen K<sub>I</sub>-Wert von 73 MPa·m<sup>1/2</sup>.

Tabelle 7 fasst die Ergebnisse aus allen Versuchen unter konstanter aktiver äusserer Last bei 288 °C systematisch zusammen. Diese Zusammenfassung gilt für die in Tabelle 7 spezifizierten RDB-Grundwerkstoffe sowie Heisswasser mit einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 0.2 bis 8 ppm ( $-50 \text{ mV}_{\text{SWE}} \leq \text{ECP} \leq +150 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) und einem SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- bzw. Cl<sup>-</sup>-Gehalt von  $\leq 65$  ppb respektive  $< 5$  ppb.

Unterhalb von einem  $K_I$ -Wert von  $30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  konnte unter konstanter Last kein korrosionsgestützter Rissfortschritt beobachtet werden. Bis zu einem  $K_I$ -Wert von  $\leq 60 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ( $\approx$  Kleinbereichsflussbedingungen) klang das durch langsame Lastaufbringung/zyklische Belastung generierte, schnelle DRK-/SwRK-Risswachstum nach dem Übergang zu statischer Belastung selbst unter aggressiven Umgebungsbedingungen (8 ppm  $\text{O}_2$ , 65 ppb  $\text{SO}_4^{2-}$ , +150 mV<sub>SWE</sub>) kontinuierlich ab. 10 bis 100 Stunden nach dem Wechsel zur statischen Belastung kam das Risswachstum entweder zum Stillstand oder die Risse wuchsen nur äusserst langsam mit Risswachstumsraten von  $\leq 0.3 \text{ mm/Jahr}$  weiter.

Im Übergangsbereich vom Kleinbereichsfließen zur Plastifizierung des Restligamentes zwischen 60 und  $80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  nahm die Risswachstumsrate während der ganzen Versuchsdauer stetig ab (Figur 49) und fiel nach 1000 h auf Werte von typischerweise unterhalb  $0.9 \text{ mm/Jahr}$ . Insbesondere in Stählen mit niedrigem S-Gehalt wurde in vielen Fällen innerhalb von 1000 Stunden Rissstillstand beobachtet. Das SpRK-Risswachstum nach einem logarithmischen Zeitgesetz deutete darauf hin, dass es unter diesen Bedingungen durch das Niedertemperaturkriechen des Probenligamentes kontrolliert sein könnte [1, 22].

Lediglich bei Versuchen mit extrem hohen Belastungen nahe dem  $K_{IJ}$ -Wert des Werkstoffs mit hohem S-Gehalt oder nahe der plastischen Grenzlaster sowie bei stark verunreinigtem Kühlmittel (oberhalb des „EPRI Action Level 3“) kann schnelles, langanhaltendes ( $\gg 1000$  Stunden) oder stationäres SpRK-Wachstum für die untersuchten Werkstoffe bei  $288 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht ausgeschlossen werden.

$K_I$ [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	Region	SpRK		
		SpRK-Risswachstum unter konstanter Last	$\frac{\Delta a_{\text{SpRK}}}{\Delta t_{\text{CL}}}$ $\Delta t_{\text{CL}} = 1000 \text{ h}$ [m/s]	$\frac{da}{dt}_{\text{DCPD}}(t)$ $t = 1000 \text{ h}$ [m/s]
< 30	SSY	Kein Risswachstum	$< 10^{-11} *$	$< 10^{-11} *$
30 – 60	$\approx$ SSY	Zeitlich stark limitiert $\approx 10^1 \text{ h} - \approx 10^2 \text{ h}$	$< 2 \cdot 10^{-11}$	$< 10^{-11} *$
60 – 80	Übergangsbereich	Zeitlich limitiert $\approx 10^2 \text{ h} - \approx 10^3 \text{ h}$	$< 10^{-10}$	$< 3 \cdot 10^{-11}$
$\geq 80$ $K_I \rightarrow K_{IJ}^{**}$	Plastifizierung des Restligamentes	Ja, langanhaltend zum Teil stationär	$> 3 \cdot 10^{-10}$ $< 3 \cdot 10^{-7}$	$> 3 \cdot 10^{-10}$ $< 3 \cdot 10^{-7}$

\*)  $\leq$  Nachweisgrenze, \*\*)  $K_{IJ} = (J_I \cdot E / (1 - \nu^2))^{1/2}$

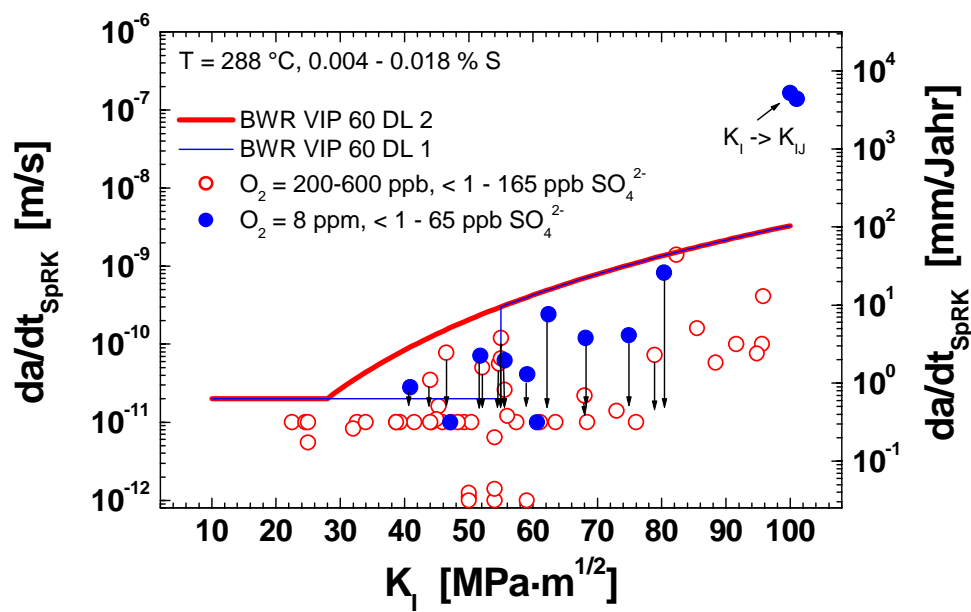
Legierung (Tab. 2 – 4)	DRK od. SwRK $da/dt (t = 0)$ [m/s]	T [°C]	$\kappa$ [ $\mu\text{S/cm}$ ]	$\text{Cl}^-$ [ppb]	$\text{SO}_4^{2-}$ [ppb]	ECP [mV <sub>SWE</sub> ]	DO [ppm]
A – D	$3 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-7}$	288	0.06 – 0.25	< 5	1 – 65	-50 – +200	0.2 – 8

**Tabelle 7:** Zusammenfassung der SpRK-Ergebnisse für verschiedene RDB-Grundwerkstoffe unter betriebsnahen wasserchemischen Bedingungen bei einer Temperatur von  $288 \text{ }^\circ\text{C}$ . ( $\Delta a_{\text{SpRK}}/\Delta t_{\text{CL}}$ : fraktographisch nur mit Rissfortschritt unter statischer Belastung,  $da/dt_{\text{DCPD}}(t = 1000 \text{ h})$ : mit Gleichstrompotentialsonde nach 1000 h).

Der konservative Charakter der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“ [50, 51] wurde im Rahmen dieser Untersuchungen für den RDB-Grundwerkstoff und den stationären SWR-Leistungsbetrieb bei heutiger Wasserchemiefahrweise (EPRI- oder VGB-Richtlinien) durch zahlreiche Laborexperimente weiter bestätigt (Figur 50) [52].

#### 4.3.1.2 Einfluss des Korrosionspotentials und des Sauerstoff-Gehalts

Aufgrund der geringen SpRK-Risswachstumsanfälligkeit konnte kein Einfluss des Korrosionspotentials auf das SpRK-Risswachstum aufgelöst werden. Sowohl für realitätsnahe Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff von 0.2 – 0.6 ppm (ECP = -50 bis +50 mV<sub>SWE</sub>) und realistische Korrosionspotentiale von = +100 bis +200 mV<sub>SWE</sub> (8 ppm O<sub>2</sub>) wurde bis zu hohen Werten des Spannungsintensitätsfaktors von 60 MPa·m<sup>1/2</sup> ein vergleichbares Verhalten beobachtet werden.



**Figur 50:** SpRK-Risswachstumsraten für verschiedene RDB-Grundwerkstoffe in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors und des Sauerstoff-Gehalts (Korrosionspotentials) bei einer Temperatur von 288 °C. Zu Vergleichszwecken sind auch die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“ eingetragen. (Pfeile: Kontinuierlich auf  $< 10^{-11}$  m/s abklingendes SpRK-Risswachstum):

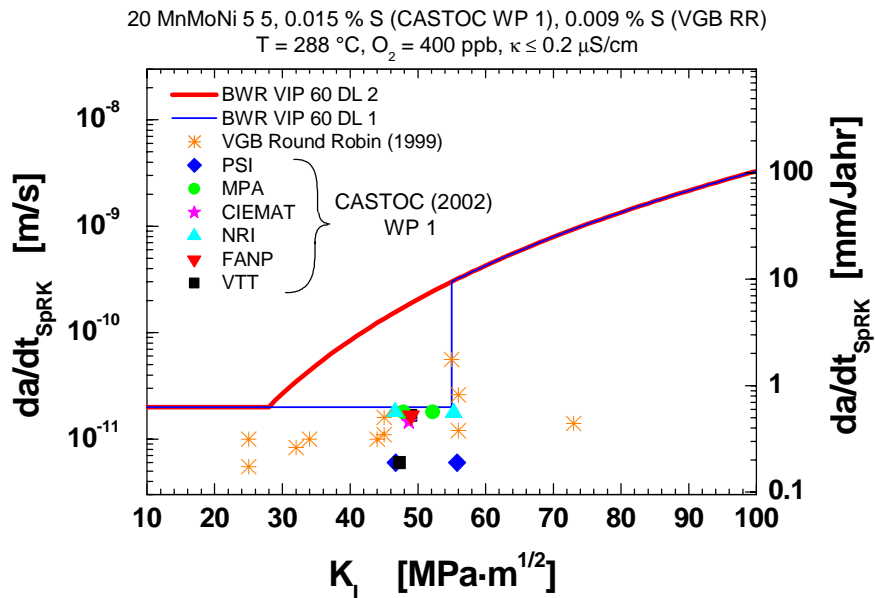
#### 4.3.1.3 Einfluss des S-Gehalts des Stahls

Aufgrund der extrem geringen SpRK-Risswachstumsanfälligkeit bis zu  $K_I$ -Werten von 60 MPa·m<sup>1/2</sup> konnte hier kein Einfluss des S-Gehalts aufgelöst werden [1]. Ein Unterschied im SpRK-Risswachstumsverhalten zwischen RDB-Stählen mit niedrigem und hohem S-Gehalt wurde bei 288 °C nur beobachtet, falls die Kleinbereichsflussbedingungen deutlich überschritten wurden und die  $K_I$ -Werte in den Werkstoffen mit hohem S-Gehalt nahe an die  $K_{IJ}$ -Werte (bzw.  $J_i$ -Werte) dieser Materialien reichten. In diesem Fall wurde in den Stählen mit hohem S-Gehalt schnelles, stationäres SpRK-Risswachstum ( $5 \cdot 10^{-8}$  bis  $3 \cdot 10^{-7}$  m/s) beobachtet, während in den Legierungen mit kleinem S-Gehalt und deutlich höheren  $K_{IJ}$ -Werten weiterhin ein kontinuierlich abklingendes Risswachstum mit um zwei bis vier Größenordnungen tieferen SpRK-Risswachstumsraten auftrat.

Auch wenn die SpRK-Anfälligkeit sowohl in Stählen mit niedrigem als auch hohem S-Gehalt sehr klein ist, hat ein niedriger S-Gehalt dennoch wichtige Vorteile. So führt ein niedriger S-Gehalt einerseits i. A. zu einer höheren Bruchzähigkeit und somit zu längeren kritischen oder maximal zulässigen Rissgrößen und andererseits auch zu einer geringeren Anfälligkeit gegenüber einer Anrissbildung durch Risskorrosion an glatten Oberflächen [21].

#### 4.3.1.4 Ringversuche (VGB, CASTOC WP1)

Die Ergebnisse des PSI und der konservative Charakter der „BWR VIP SpRK Grenzkurven“ wurden auch im Rahmen zweier internationaler Ringversuche (VGB Round Robin [53] und CASTOC WP1 [47]), an denen sich auch das PSI beteiligte, weiter bestätigt und breiter abgesichert (Figur 51).

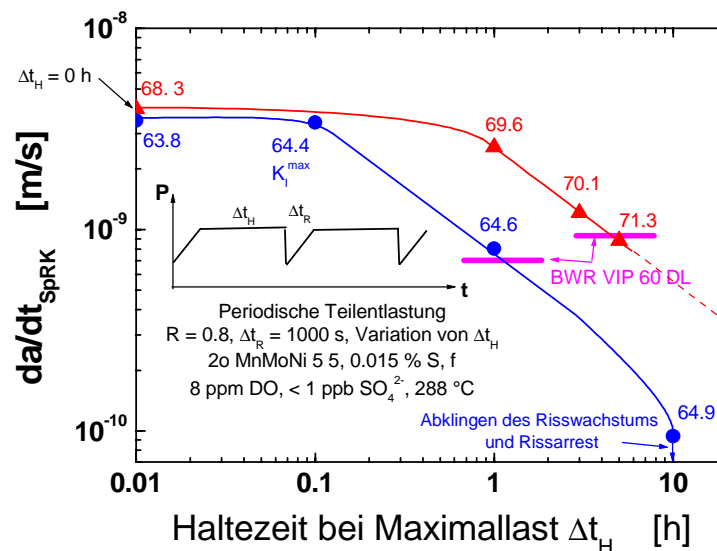


**Figur 51:** Bestätigung des konservativen Charakters der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“ für zwei verschiedene RDB-Grundwerkstoffe bei einer Temperatur von 288 °C im Rahmen zweier internationalen Ringversuche (VGB-Round Robin, CASTOC WP 1).

#### 4.3.1.5 Versuche mit periodischer Teilentlastung

Um den konservativen Charakter der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“ unter SWR/NWC-Bedingungen weiter zu bestätigen, wurden in Ergänzung zu den Versuchen unter konstanter Last auch Experimente mit periodischer Teilentlastung durchgeführt. In periodischen Abständen wurden die Proben in 200 s auf 80% der Maximallast teilentlastet und danach sofort wieder in 1000 s auf die Maximallast belastet. Zwischen diesen Teilentlastungen wurde die Last für eine bestimmte Haltedauer  $\Delta t_H$  konstant gehalten. Die Haltedauer wurde hierbei systematisch zwischen 0 h (Sägezahnbelastung) und 24 h (Trapezbelastung) variiert und die entsprechenden SpRK-Risswachstumsraten  $da/dt_{SpRK}$  gemessen. Die SpRK-Risswachstumsraten bei sehr langen Haltedauern können als konservative Abschätzung für das SpRK-Risswachstum unter rein statischer Belastung bei gleichem  $K_I^{max}$ -Wert unter den Testbedingungen verwendet werden.

Figur 52 zeigt das Ergebnis eines solchen Versuches mit dem RDB-Stahl f in hochreinem Heisswasser (8 ppm O<sub>2</sub>, < 1 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei einer Temperatur von 288 °C für zwei verschiedene  $K_I^{max}$ -Werte bei Maximallast. Wie erwartet nahm die SpRK-Risswachstumsrate mit zunehmender Haltedauer bei Maximallast ab. Die Risswachstumsraten konvergierten jedoch zu langen Haltedauern hin nicht auf einen stabilen, von der Haltedauer unabhängigen Wert, sondern oberhalb von Haltedauern zwischen 3 bis 10 h wurde jeweils ein Abklingen des Risswachstums und Rissarrest beobachtet. Für Haltedauern > 3 bis 10 h fiel die SpRK-Risswachstumsrate jeweils unterhalb die „BWR VIP SpRK-Grenzkurve 1“, womit deren konservativer Charakter weiter bestätigt wurde [22].



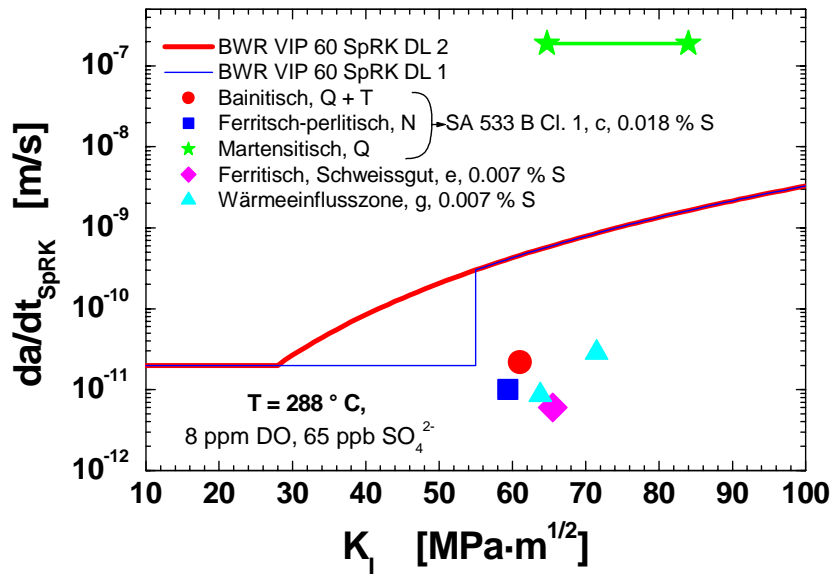
**Figur 52:** Einfluss der Haltedauer  $\Delta t_H$  auf die SpRK-Risswachstumsrate  $da/dt_{SpRK}$  in Versuchen mit periodischer Teillastung.

### 4.3.2 Einfluss der Mikrostruktur

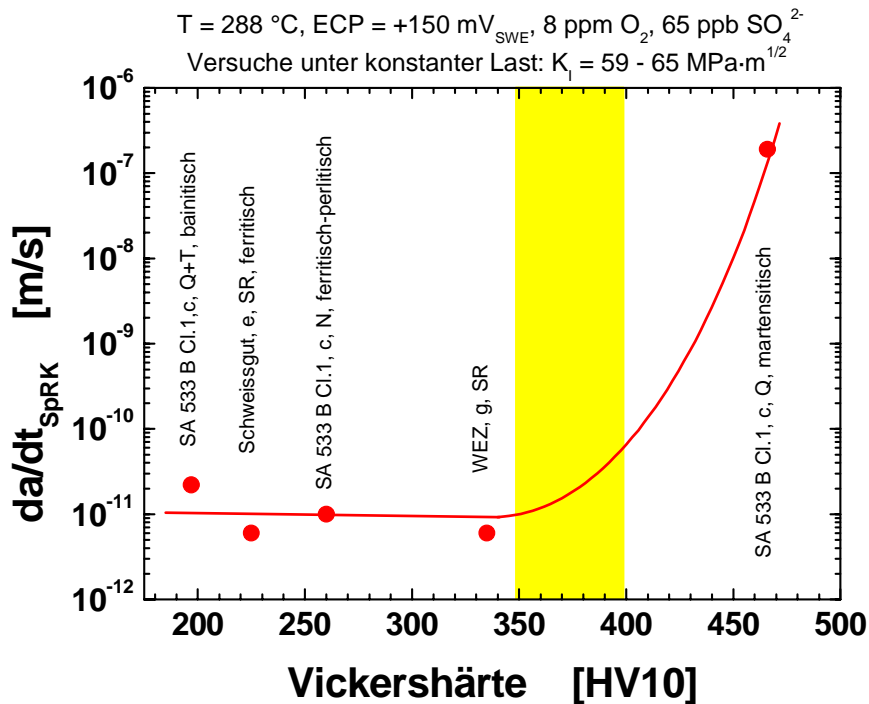
#### 4.3.2.1 Einfluss der Mikrostruktur und der Härte/Streckgrenze bei 288 °C

In Figur 53 werden die SpRK-Risswachstumsraten des Schweissguts e und der WEZ g mit verschiedenen Gefügeständen im RDB-Stahl c in sauerstoffhaltigem Heisswasser (8 ppm  $O_2$ , 65 ppb  $SO_4^{2-}$ ) bei 288 °C miteinander verglichen. Die unterschiedlichen Gefügestände im RDB-Stahl c wurden durch verschiedene Wärmebehandlungen erzeugt und sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Unter konstanter Last trat in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei 288 °C beim martensitischen Gefüge schnelles, stabiles SpRK-Risswachstum im Bereich von  $2 \cdot 10^{-7}$  m/s (6300 mm/Jahr) auf, während das SpRK-Risswachstum bei den anderen Gefügen sehr rasch abklang und Risswachstumsraten  $< 2 \cdot 10^{-11}$  m/s (0.6 mm/Jahr) beobachtet wurden. Das Schweissgut e und die WEZ g zeigten also bei 288 °C ebenso wie das bainitische Standard- und das ferritische-perlitische Gleichgewichtsgefüge des RDB-Stahls c dasselbe SpRK-Verhalten. S-Gehalt und Orientierung der Proben zeigten hier zudem keinen erkennbaren Einfluss auf das SpRK-Risswachstum, was primär auf die extrem geringe SpRK-Anfälligkeit unter diesen Bedingungen zurückgeführt werden konnte [1, 22].

Figur 54 zeigt den Einfluss der Härte (bzw. der Streckgrenze) auf das SpRK-Risswachstum bei 288 °C. Die verschiedenen Gefüge mit unterschiedlichen Härten zeigten ein vergleichbares SpRK-Verhalten mit sehr geringen SpRK-Risswachstumsraten solange die Vickershärte (Streckgrenze) auf Werte  $< 350$  HV10 ( $< 800$  MPa) beschränkt blieb. Oberhalb dieser kritischen Härte wurde in Versuchen unter sehr aggressiven Umgebungsbedingungen [42, 43] mit ansteigender Härte eine starke Zunahme der SpRK-Risswachstumsraten/Abnahme des SpRK-Schwellwertes  $K_{ISpRK}$  beobachtet [42]. In WEZ von RDB-Schweißnähten ist die Vickershärte in der am stärksten aufgehärteten Zone durch die lange Spannungsarmglühung knapp unterhalb der Anlasstemperatur auf Werte  $< 350$  HV10 beschränkt. Allerdings können lokal deutlich erhöhte Mikrohärtewerte von bis zu 400 HV0.2 erreicht werden, so dass in gewissen kritischen, eng lokalisierten Zonen durchaus eine erhöhte SpRK-Risswachstumsanfälligkeit vorliegen könnte. Die Überprüfung dieses Sachverhaltes erfordert die Verwendung spezieller Kompaktzugproben mit Rundkerbe, da es unmöglich ist einen Schwingriss gezielt in diese kritische Zone zu legen.



**Figur 53:** Einfluss der Mikrostruktur auf das SpRK-Risswachstum in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei 288 °C. Die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“ wurden hier nur für das martensitische Gefüge überschritten.

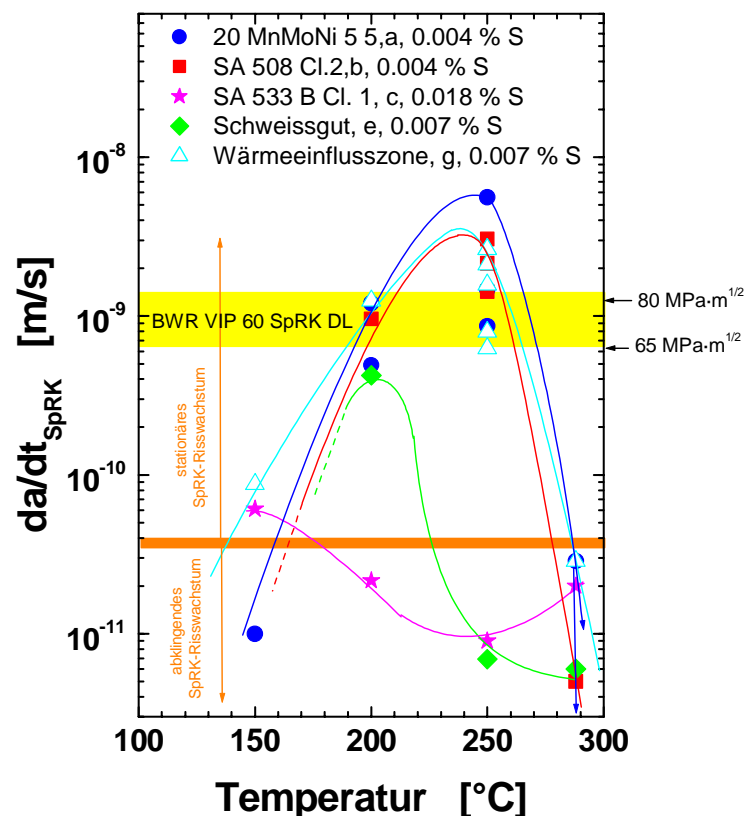


**Figur 54:** Einfluss der Härte auf das SpRK-Risswachstum. Bis zu einer kritischen Härte von ca. 350 HV10 wurde nur ein äusserst geringes SpRK-Risswachstum von  $\leq 2 \cdot 10^{-11}$  m/s beobachtet, darüber stieg die SpRK-Risswachstumsrate stark mit zunehmender Härte an.

#### 4.3.2.2 Einfluss der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Temperatur

Der Einfluss der Mikrostruktur (Grundwerkstoff/Schweissgut/WEZ) auf das SpRK-Risswachstum in Abhängigkeit der Temperatur wurde in Versuchen mit den RDB-Stählen a - c, dem Schweissgut e sowie der Wärmeeinflusszone g in Heisswasser mit einem Sauerstoff- und Sulfatgehalt von 8 ppm bzw. 65 ppb untersucht. Das Korrosionspotential nahm hierbei leicht von +250 mV<sub>SWE</sub> bei 150 °C auf +130 mV<sub>SWE</sub> bei 288 °C ab. Durch eine sägezahnförmige, zyklische Belastung bei einer Frequenz von  $8 \cdot 10^{-4}$  Hz und einem Spannungsverhältnis R von 0.8 wurde jeweils vor der Versuchsphase unter konstanter Last ein aktiv wachsender Korrosionsriss (3 bis 300 mm/Jahr) erzeugt.

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Legierungen in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei hohen  $K_I$ -Werten von 65 - 80 MPa·m<sup>1/2</sup> ist in Figur 55 zusammengestellt. Die RDB-Stähle a und b mit niedrigem S- und Al-Gehalt und hoher DSA-Anfälligkeit zeigten dabei sowohl bei 200 als auch 250 °C stabiles, stationäres SpRK-Risswachstum mit Risswachstumsraten von bis zu  $5 \cdot 10^{-9}$  m/s (158 mm/Jahr) bei einem relativ hohen  $K_I$ -Wert von 75 MPa·m<sup>1/2</sup>. Bei 288 °C und 150 °C hingegen wurde eine extrem geringe SpRK-Anfälligkeit mit sehr geringen SpRK-Risswachstumsraten (< 0.6 mm/Jahr) beobachtet. Ebenso zeigten das Schweissgut e und die WEZ g bei mittleren Temperaturen von 200 bzw. 250 °C schnelles, stabiles SpRK-Risswachstum mit Risswachstumsraten im Bereich oder knapp oberhalb der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve“. Bei 288 °C wurde hingegen trotz des relativ hohen  $K_I$ -Wertes nur eine geringe SpRK-Anfälligkeit mit Risswachstumsraten < 0.6 mm/Jahr beobachtet. Im RDB-Stahl c mit hohem S- und Al-Gehalt wurde über den ganzen Temperaturbereich von 150 – 288 °C zeitlich abklingendes SpRK-Risswachstum mit extrem geringen Risswachstumsraten deutlich unterhalb der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve“ beobachtet.

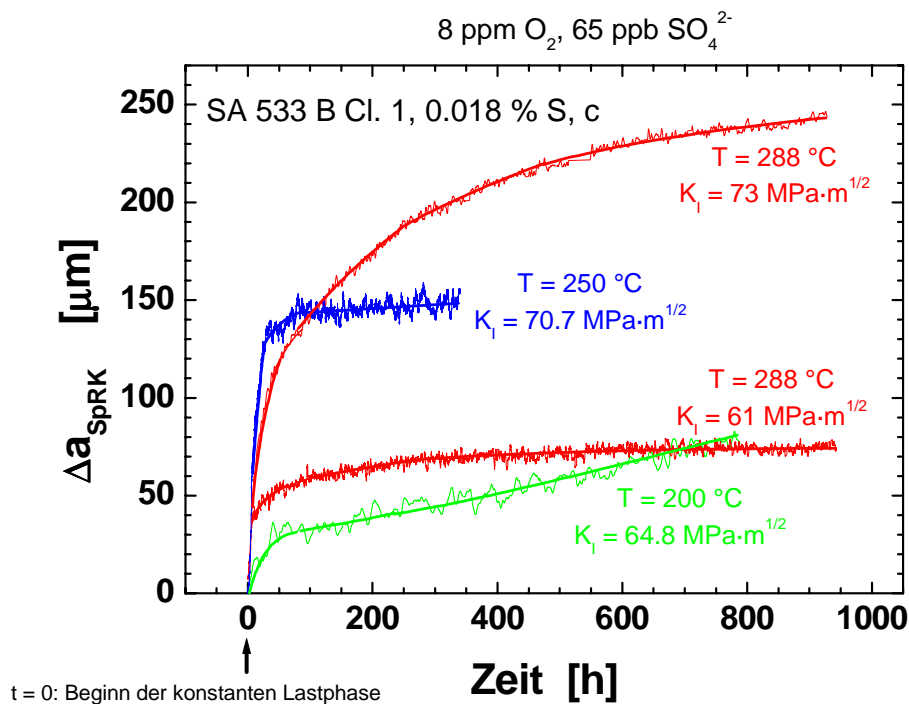


**Figur 55:** Einfluss der Temperatur auf das SpRK-Risswachstum in sauerstoffhaltigem Heisswasser in den RDB-Stählen a – c, im Schweissgutwerkstoff e und in der WEZ g.

### 4.3.3 Einfluss der Temperatur

Der im vorangehenden Kapitel beschriebene unterschiedliche Temperatureinfluss auf das SpRK-Risswachstum der verschiedenen Materialien soll in diesem Kapitel anhand der RDB-Stähle a und c verdeutlicht und erklärt werden.

Das SpRK-Risswachstum des RDB-Stahls c mit hohem S- und Al-Gehalt zeigte über den ganzen Temperaturbereich das identische Verhalten wie bei 288 °C. Das Risswachstum klang eine kurze Zeitdauer nach dem Übergang zu konstanter Last ab und fiel innerhalb von 1000 Stunden auf sehr geringe Werte von  $\leq 0.6$  mm/Jahr. Das beobachtete Verhalten ist in Figur 56 beispielhaft für verschiedene Temperaturen und hohe  $K_I$ -Werte zwischen 61 und 73  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  dargestellt.

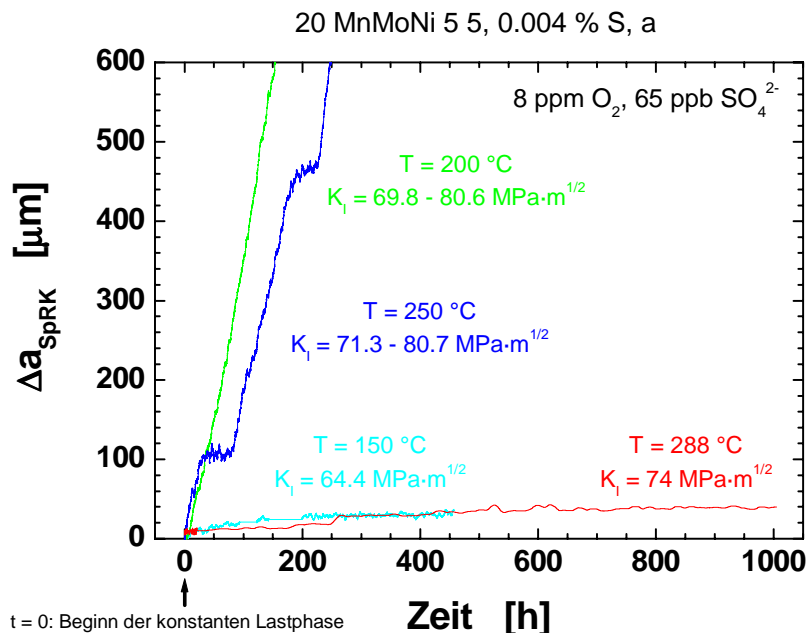


**Figur 56:** Verlauf des SpRK-Risswachstums unter konstanter Last in Legierung c in sauerstoffhaltigem Heisswasser (8 ppm DO, 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei verschiedenen Temperaturen.

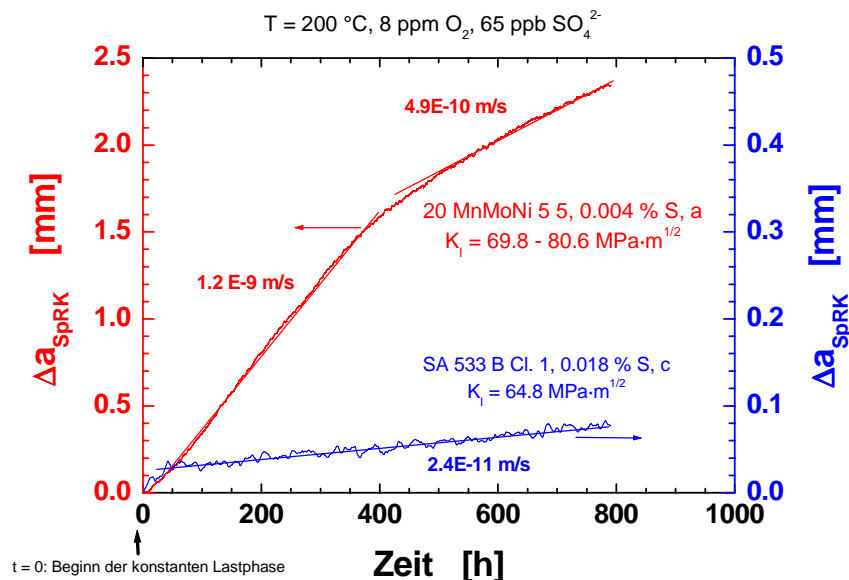
Der RDB-Stahl a mit niedrigem S- und Al-Gehalt und hoher DSA-Anfälligkeit zeigte bei 288 °C in einer Vielzahl von Versuchen qualitativ dasselbe Verhalten wie Legierung c mit hohem S- und Al-Gehalt [1, 22]. Bei mittleren Temperaturen von 200 und 250 °C trat hingegen überraschenderweise ein vollkommen anderes Verhalten auf (Figur 57). Hier zeigte dieser Stahl bei relativ hohen  $K_I$ -Werten von 70 bis 81  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  stationäres, stabiles SpRK-Risswachstum mit Risswachstumsraten bis in den Bereich von 40 mm/Jahr. Die Risswachstumsraten hingen bei 200 und 250 °C nicht vom Spannungsintensitätsfaktor ab, was auf ein Plateau-Verhalten hindeutete. Bei 150 °C wurde wiederum das bekannte Verhalten wie bei 288 °C beobachtet.

In Figur 58 ist stellvertretend das unterschiedliche SpRK-Risswachstum der beiden Stähle bei mittleren Temperaturen durch zwei gleichzeitig in einer Kette getesteten Proben bei 200 °C dargestellt. Der Stahl mit niedrigem S-Gehalt zeigte dabei wie auch bei 250 °C eine bis zu einem Faktor 50 höhere Risswachstumsrate! Aufgrund bisheriger Modellvorstellungen kann dieses Ergebnis nicht verstanden werden, da man unter diesen Versuchsbedingungen entweder eine grössere oder zumindest vergleichbare SpRK-Risswachstumsanfälligkeit für den Stahl mit höherem S-Gehalt erwarten würde. Wie bei der DRK wird auch hier die DSA als mögliche Ursache für das Maxi-

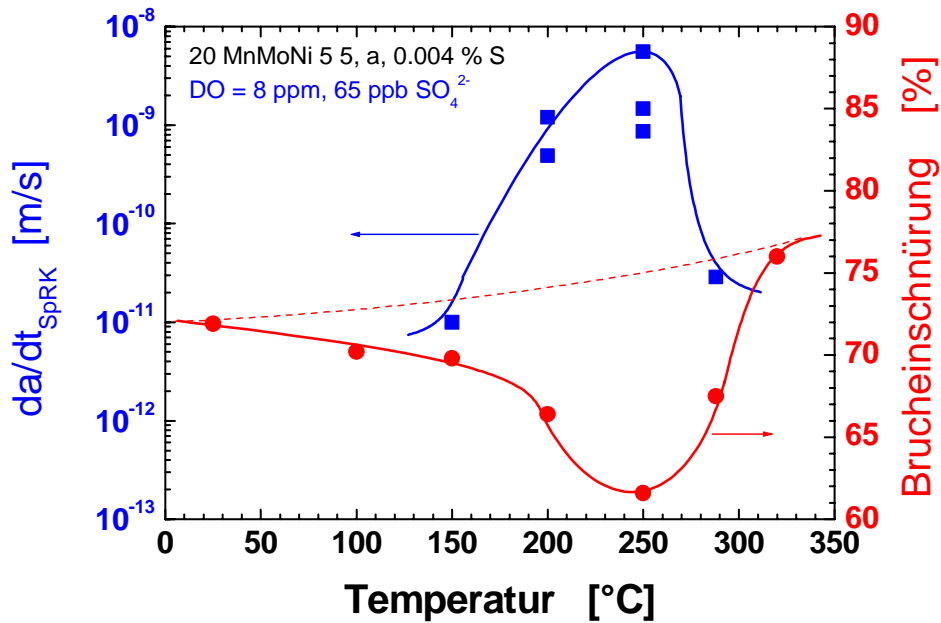
mum der SpRK-Anfälligkeit bei mittleren Temperaturen betrachtet, da das Maximum der SpRK-Risswachstumsanfälligkeit recht gut mit dem Maximum der DSA-Anfälligkeit zusammenfällt. Dies ist in Figur 59 beispielhaft für den RDB-Stahl a gezeigt. Zudem korrelierten die SpRK-Risswachstumsraten der untersuchten Stähle bei einer Temperatur von 250 °C recht gut mit der unterschiedlichen DSA-Anfälligkeit (Figur 60).



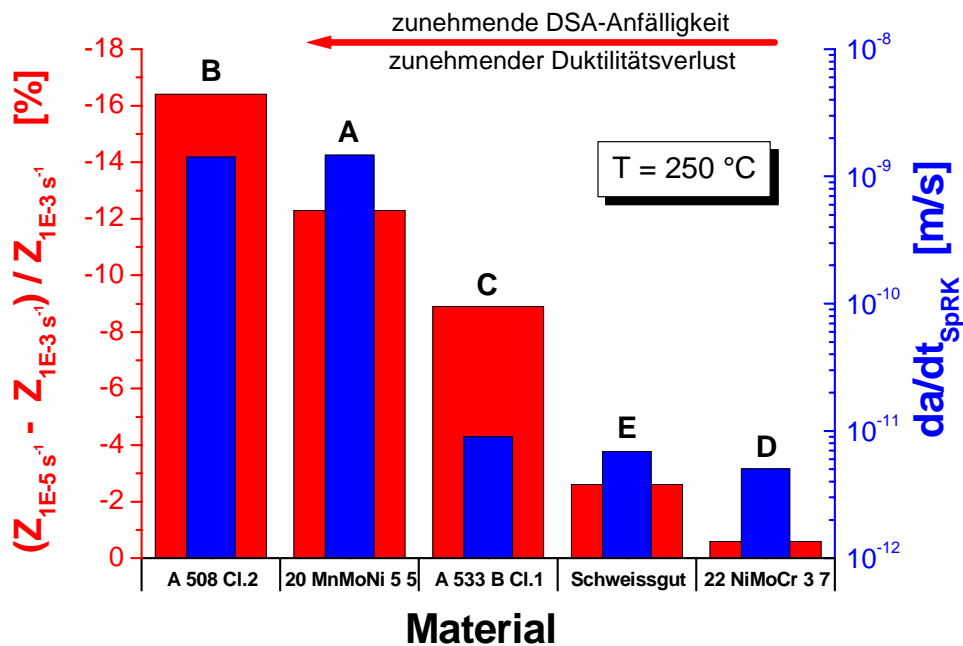
**Figur 57:** Verlauf des SpRK-Risswachstums unter konstanter Last in Legierung a in sauerstoffhaltigem Heisswasser (8 ppm DO, 65 ppb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei verschiedenen Temperaturen.



**Figur 58:** SpRK-Risswachstum unter konstanter Last in Abhängigkeit der Zeit für einen Stahl mit niedrigem (Legierung a) und hohem (Legierung c) S- und Al-Gehalt in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei 200 °C (unterschiedliche Skalierung der y-Achsen!).

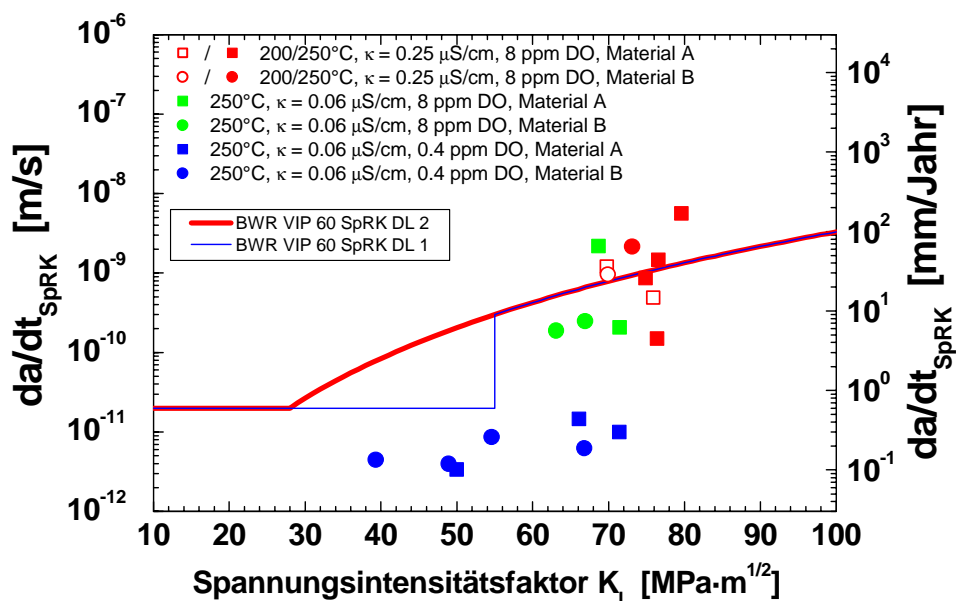


**Figur 59:** Zusammenfallen des Maximums der SpRK-Risswachstumsraten im RDB-Stahl a mit dem Minimum der Brucheinschnürung (Maximum der DSA-Anfälligkeit) in Zugversuchen an Luft.



**Figur 60:** Grobe Übereinstimmung zwischen den in sauerstoffhaltigem Heisswasser bei 250 °C beobachteten SpRK-Risswachstumsraten und der DSA-Anfälligkeit (relative Abnahme der Brucheinschnürung bei einer Reduktion der Dehnrates von  $10^{-3}$  auf  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) der verschiedenen Werkstoffe bei dieser Temperatur.

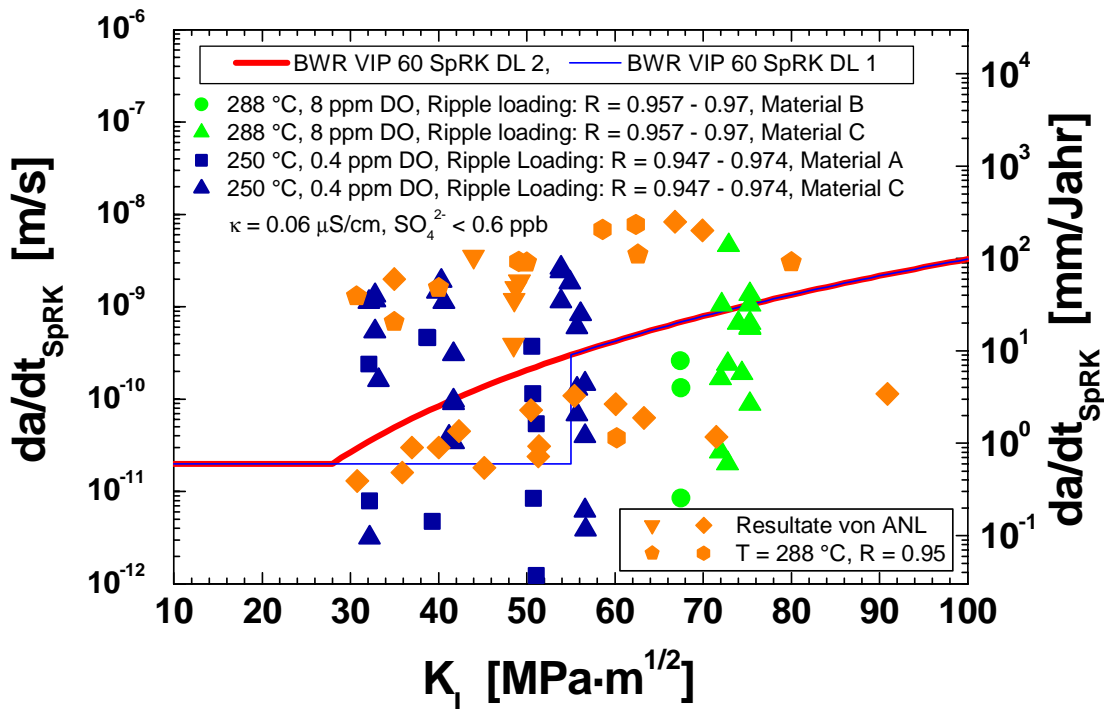
Der mögliche Einfluss der DSA wurde in weiteren Versuchen mit den beiden RDB-Stählen a und b mit der höchsten DSA-Anfälligkeit bei einer Temperatur von 250 °C bei realitätsnahen Wasserchemiebedingungen ( $\kappa = 0.06 \mu\text{S/cm}$ , 0.4 oder 8 ppm  $\text{O}_2$ ) und tieferen  $K_I$ -Werten untersucht. Bei einem durch einen erhöhten Sauerstoffgehalt eingestelltem realitätsnahen Korrosionspotential von ca. +200 mV<sub>SWE</sub> trat in höchstem Heisswasser mit einer Leitfähigkeit von ca. 0.06  $\mu\text{S/cm}$  in beiden Werkstoffen weiterhin schnelles stabiles SpRK-Risswachstum knapp unterhalb oder leicht oberhalb der „BWR VIP 60 SpRK Grenzkurven“ auf. Bei einer Reduktion des Sauerstoffgehalts auf 0.4 ppm (entspricht ca. +50 mV<sub>SWE</sub>) wurden hingegen bis zu hohen Werten des Spannungsintensitätsfaktors von 73 MPa·m<sup>1/2</sup> nur sehr geringe SpRK-Risswachstumsraten von < 0.3 mm/Jahr beobachtet (Figur 61). Die deutlich reduzierte SpRK-Risswachstumsanfälligkeit bei 0.4 ppm  $\text{O}_2$  muss jedoch noch durch weitere Versuche verifiziert werden.



**Figur 61:** SpRK-Risswachstumsraten in den RDB-Stählen a und b mit höchster DSA-Anfälligkeit bei mittleren Temperaturen von 200 – 250 °C in Heisswasser ( $<1 \text{ ppb}/65 \text{ ppb SO}_4^{2-}$ ) bei einem realitätsnahen Korrosionspotential von +200 mV<sub>SWE</sub> (8 ppm  $\text{O}_2$ ) und einem praxisnahen Sauerstoffgehalt von 0.4 ppm.

#### 4.3.4 Einfluss kleiner Lastfluktuationen bei sehr hohem Spannungsverhältnis

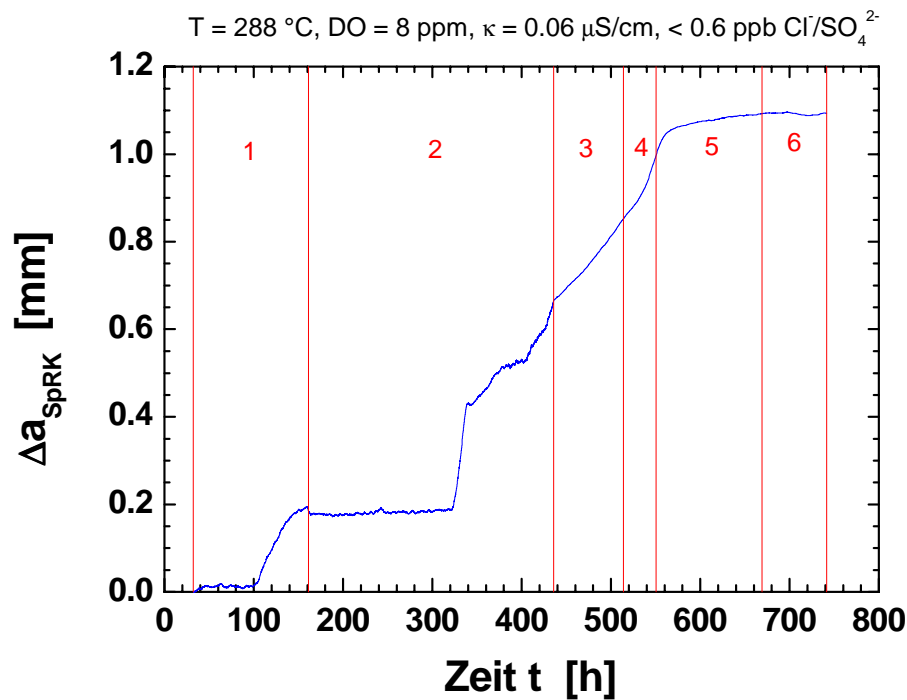
Der Einfluss niederfrequenter Lastwechsel kleiner Amplitude bei sehr hohem Spannungsverhältnis („Ripple Loading“) im Bereich des Schwellwertes der Ermüdung  $\Delta K_{\text{th}}$  an Luft von 1 – 3 MPa·m<sup>1/2</sup> wurde an den RDB-Stählen a, b und c bei einem R-Wert von 0.947 bis 0.97 ( $\Delta K$  von 3.3 bis 1.5 MPa·m<sup>1/2</sup>) in hochreinem Heisswasser ( $\kappa = 0.06 \mu\text{S/cm}$ ,  $<0.6 \text{ ppb Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ) bei 288/250 °C und einem Sauerstoffgehalt von 8 ppm (+150 bis +200 mV<sub>SWE</sub>) bzw. 0.4 ppm (+50 mV<sub>SWE</sub>) untersucht. Für die Lastschwankungen wurde eine asymmetrische Sägezahnbelastung gewählt und die Belastungsfrequenz systematisch zwischen  $5 \cdot 10^{-2}$  und  $4 \cdot 10^{-5}$  Hz variiert. In Figur 62 sind die Ergebnisse dieser Experimente mit den „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“ verglichen. Zusätzlich sind entsprechende Ergebnisse aus ähnlichen Untersuchungen durch das Argonne National Laboratory (USA) unter vergleichbaren Versuchsbedingungen eingetragen [54].



**Figur 62:** Vergleich der „BWR VIP 60 SpRK Grenzkurven“ mit den unter „Ripple Load“-Belastung in hochreinem Heisswasser bei einem realitätsnahen Korrosionspotential bzw. Sauerstoffgehalt in den RDB-Stählen a – c bei Belastungsfrequenzen von  $5 \cdot 10^{-2}$  bis  $10^{-5}$  Hz beobachteten SpRK-Risswachstumsraten. Die Ergebnisse von ANL sind aus [54] entnommen.

Im Belastungsfrequenzbereich von  $5 \cdot 10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  Hz wurde in den Stählen a, b und c bei einem Sauerstoffgehalt von 8 und 0.4 ppm zumindest phasenweise für längere Perioden stabiles, stationäres SpRK-Risswachstum mit Risswachstumsraten von  $10^{-9}$  bis zu  $5 \cdot 10^{-9}$  m/s bei einem  $K_I^{\max}$  von 30 – 77  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  beobachtet. In einzelnen Fällen blieb der Riss zwischenzeitlich (eventuell durch Risssschliesseffekte) stehen, um nach einer grösseren Zyklenzahl wieder fortzuschreiten. Zu niedrigeren Belastungsfrequenzen hin ( $10^{-5}$  Hz) klang das Risswachstum jeweils ab und kam zum Stillstand. Im Vergleich zur rein statischen Belastung hatte die „Ripple Load“ Belastung im geeigneten Frequenzbereich in diesen Werkstoffen bei identischen  $K_I$ -Werten und Umgebungsbedingungen bis zu zwei Grössenordnungen höhere SpRK-Risswachstumsraten zur Folge.

Figur 63 zeigt dieses Verhalten beispielhaft anhand der Ergebnisse eines „Ripple Load“ Versuches mit dem Stahl c mit hohem S-Gehalt bei einem R-Wert von 0.957 bzw. 0.97 mit einem  $\Delta K$  von 3.3 bzw. 2.3  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  in hochreinem Heisswasser ( $< 0.6$  ppb  $\text{SO}_4^{2-}$ ) bei 288 °C und einem ECP von +200  $\text{mV}_{\text{SWE}}$  (8 ppm DO). Die genauen Belastungsbedingungen können Tabelle 8 entnommen werden.



**Figur 63:** SpRK-Risswachstum in sauerstoffhaltigem Heisswasser unter „Ripple Load“-Belastung (Belastungsbedingungen: siehe Tabelle 8).

Phase	1	2	3	4	5	6
$\Delta t_R$ [h]	0.01	0.1	1	0.7	7	10
$\nu$ [Hz]	1.4E-2	2.5E-3	2.7E-4	3.8E-4	3.9E-5	2.7E-5
R [-]	0.957	0.957	0.957	0.970	0.970	0.957
$\Delta K$ [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	3.1	3.2	3.3	2.3	2.3	3.3

**Tabelle 8:** Belastungsbedingungen für „Ripple Load“-Belastung in Figur 63.

Der RDB-Stahl c mit hohem S-Gehalt zeigte gegenüber den Stählen mit niedrigem S-Gehalt (a und b) über einen etwas weiteren Parameterbereich schnelles SpRK-Risswachstum und i. A. leicht höhere SpRK-Risswachstumsraten. Bei einem Sauerstoffgehalt von 0.4 und 8 ppm wurden vergleichbare, maximale SpRK-Risswachstumsraten beobachtet, die im Bereich von 30 bis 77 MPa·m<sup>1/2</sup> nur unwesentlich vom Spannungsintensitätsfaktor  $K_{I,max}$  und nur leicht vom Material abhängen. Die maximalen SpRK-Risswachstumsraten aus den „Ripple Load“-Versuchen lagen auch bei einem Sauerstoffgehalt von 0.4 ppm und kleinen  $K_{I,max}$ -Werten von 30 MPa·m<sup>1/2</sup> zum Teil deutlich oberhalb der „BWR VIP SpRK Grenzkurve 2“, die bis zu einem gewissen Grad auch zyklische Belastungen wie das „Ripple Loading“, die nicht durch die Ermüdungsbewertung und -überwachung erfasst werden, mit abdecken sollte. Bei Erniedrigung der  $\Delta K$ -Werte unterhalb von 1.5 bis 2 MPa·m<sup>1/2</sup> wurde allerdings jeweils ein rasches Abklingen der Risswachstumsgeschwindigkeiten unterhalb der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 1“ beobachtet, oft verbunden mit einem Rissstillstand. Es deutet sich deshalb aus diesen Versuchen ein Schwellwert  $\Delta K_{SwRK}$  für das Auftreten von Risskorrosion von 1.5 bis 2 MPa·m<sup>1/2</sup> an.

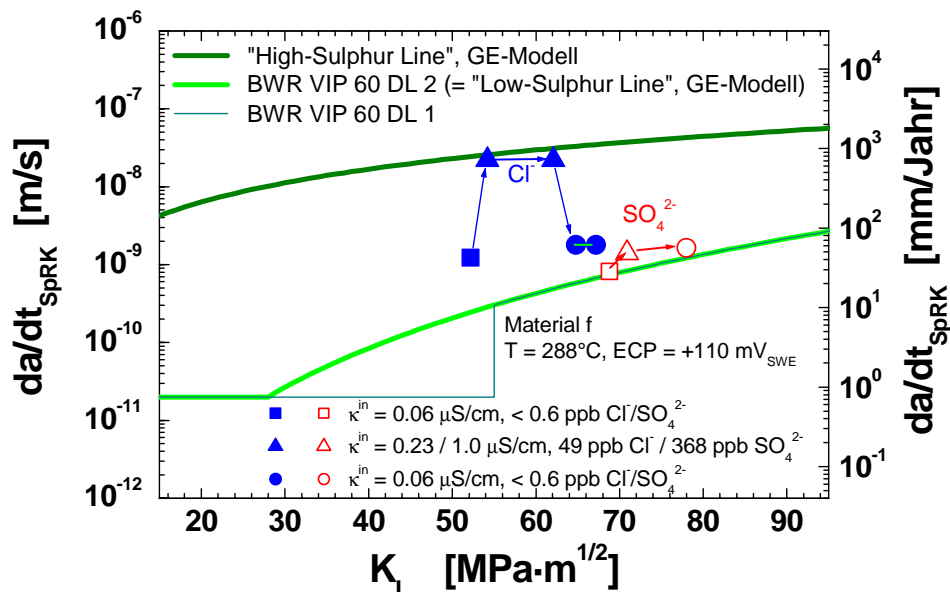
Die bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, dass das Risswachstum unter „Ripple Load“ Belastung als normale SwRK bei kleinen  $\Delta K$ - und sehr hohen R-Werten verstanden werden kann und nicht als neuartiges Phänomen gedeutet werden muss. Da diese „Ripple Load“ Belastungen

weder bei der Ermüdungsbewertung noch durch entsprechende Überwachungs- und Monitoringprogramme erfasst werden, erscheint aus praktischer Sicht ein Vergleich der zeitabhängigen Risswachstumsraten mit den „BWR VIP 60 SpRK-Risswachstumskurven“ dennoch sinnvoller als ein entsprechender Bezug der Rissfortschritte pro Zyklus zu den „ASME XI Referenzermüdungsrisswachstumskurven“.

Der Schwellwert  $\Delta K_{\text{SWRK}}$  und der starke Einfluss dieser kleinen Lastfluktuationen sollte noch bei praxisnahen Bedingungen, d.h. bei tieferen  $\Delta K$ -Werten sowie signifikant höheren Belastungsfrequenzen überprüft werden. Die Versuche bei sehr hoher Frequenz können allerdings nicht mit den Belastungseinrichtungen des PSI simuliert werden.

#### 4.3.5 Einfluss von Wasserchemietransienten

Im Rahmen des CASTOC-Projektes wurde der Einfluss von kurzzeitigen Sulfat- und Chloridtransienten, wie sie bei Einbrüchen von Ionentauscherharzen oder bei Leckagen des Kondensators auftreten können, unter stark oxidierenden Umgebungsbedingungen (8 ppm  $\text{O}_2$ ) in Versuchen mit periodischer Teillastung untersucht [55 – 57]. In diesen Untersuchungen führten selbst extreme Sulfat-Transienten von 365 ppb zu keiner Beschleunigung des SpRK-Risswachstums. Unter konstanter Last lagen die SpRK-Risswachstumsraten unterhalb der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 1“. Im Gegensatz hierzu führte schon eine relativ geringe Menge von 50 ppb Chlorid nach wenigen Stunden zu einer Beschleunigung des Risswachstums um mehr als eine Größenordnung und zu stabilen, schnellen SpRK-Risswachstumsraten unter konstanter Last im Bereich von 300 mm/Jahr bei  $K_I$ -Werten von 55 – 62  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (Figur 64). Die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 2“ für Wasserchemietransienten wurde dabei um mehr als eine Größenordnung überschritten und deckt deshalb das SpRK-Risswachstum bei Chloridtransienten (> „EPRI Action Level 2“) im Gegensatz zu Sulfattransienten nicht konservativ ab! Mögliche Langzeiteffekte von Chloridtransienten konnten zudem nicht vollständig ausgeschlossen werden. Es wird deshalb empfohlen dieses wichtige Ergebnis und das Übergangsverhalten nach einer Chloridtransiente bei tieferen Chloridkonzentrationen (nahe den Grenzwerten 1 und 2 der EPRI-Wasserchemierichtlinien) sowie bei tieferen  $K_I$ -Werten und Sauerstoffgehalten von 400 ppb weiter zu überprüfen



**Figur 64:** Vergleich der SpRK-Risswachstumsraten vor (WC 1), während (WC 2) und nach (WC 3) einer Chlorid- bzw. Sulfat-Transiente mit den „BWR VIP 60 SpRK-Risswachstumskurven“ in Versuchen mit periodischer Teillastung.

Die Experimente mit Chlorid können auch zur Erklärung der in älteren Versuchen [1] in statischen Autoklaven z. T. beobachteten hohen Risswachstumsraten von bis zu 3 m/Jahr herangezogen werden. In Versuchen in statischen Autoklaven traten gegenüber der heutzutage in SWR im Speise- und Reaktorwasser erzielten hohen Reinheit ( $< 1$  ppb) stets erhöhte Konzentrationen an Chlorid und Sulfat auf ( $> 20$  ppb) auf. Unsere Ergebnisse mit 50 ppb Chlorid lagen im Bereich der SpRK-Risswachstumsraten aus statischen Autoklaven und im oberen Streuband aller verfügbaren Literaturdaten [55 - 57].

#### 4.3.6 Konservativität der „BWR VIP 60 SpRK-Risswachstumsgrenzkurven“

Stabiles, stationäres SpRK-Risswachstum mit Risswachstumsraten oberhalb der „BWR VIP 60 SpRK Grenzkurven“ wurden in unseren Untersuchungen beobachtet bei:

- niederfrequenten ( $10^{-2} - 10^{-4}$  Hz) Lastfluktuationen bei hohem R-Wert ( $> 0.95$ ).
- mittleren Temperaturen (200 – 250 °C) bei Stählen (Grundwerkstoff, Schweissgut und WEZ) mit ausgeprägter DSA-Anfälligkeit, d.h. mit hohem Gehalt an freiem N oder C.
- periodischer Teillastung mit Haltedauern  $\leq 3 - 10$  h.
- Belastungen nahe der plastischen Grenzlast oder  $K_I \rightarrow K_{I,J}$  (Gew.% S $\uparrow$ , DSA  $\uparrow \rightarrow K_{I,J} \downarrow$ ).
- $Cl^- \geq \approx 20$  ppb ( $>$  „EPRI Action Level 2“),  $SO_4^{2-} \geq \approx 500$  ppb ( $>$  „EPRI Action Level 3“).
- hoher Härte/Streckgrenze ( $\geq \approx 350$  HV10 / 800 MPa).
- martensitischer Mikrostruktur.

Ansonsten decken die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“ die Versuchsergebnisse konservativ ab.

#### 4.3.7 Zusammenfassung des Kenntnisstandes zur SpRK

Eine erhöhte Anfälligkeit für eine Anrissbildung durch SpRK an der Werkstoffoberfläche von fehlerfreien ferritischen Komponenten besteht nur bei Kombinationen von hohen mechanischen Spannungen deutlich oberhalb der Warmstreckgrenze und hohen Konzentrationen an  $O_2$ ,  $Cl^-$  und  $SO_4^{2-}$  sowie quasi-stagnierenden Bedingungen. Eine Anrissbildung durch SpRK im stationären SWR-Leistungsbetrieb ist deshalb äusserst unwahrscheinlich. [21]

In hochreinem Heisswasser ( $\kappa \approx 0.1$   $\mu S/cm$ ) wurde selbst unter stark oxidierenden Bedingungen (+150  $mV_{SWE}$ ) für Spannungsintensitätsfaktoren  $K_I \leq 60$   $MPa \cdot m^{1/2}$  beim Übergang von zyklischer/langsam ansteigender (transiente Betriebsbedingungen) zu statischer Last (störungsfreier, stationärer Leistungsbetrieb) jeweils ein Abklingen des schnellen DRK/SwRK-Risswachstums (von bis zu einigen m/Jahr) auf Raten in den Bereich der „BWR VIP SpRK-Grenzkurve 1“ innerhalb weniger bis maximal 100 h beobachtet. Diese Beobachtung wurde auch durch Versuche mit trapezförmiger Belastung (periodische Teillastung) mit zunehmender Haltezeit bei konstanter Maximallast bestätigt, bei denen für lange Haltezeiten ( $> 3 - 10$  h) ein starkes Abklingen des Risswachstum mit anschliessendem Rissstillstand beobachtet wurde.

Unter den folgenden fünf Bedingungen

- statische Belastung
- Kleinbereichsflussbedingungen (linear-elastisch) und EDZ
- $K_I$ -Werte  $< 55$   $MPa \cdot m^{1/2}$
- hohe Reinheit des Heisswassers ( $\kappa$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-} <$  „EPRI Action Level 1“) und  $T \approx 288$  °C
- Härte  $< 350$  HV10

liegt das SpRK-Risswachstum in sauerstoffhaltigem Heisswasser ( $\leq 8$  ppm  $O_2$ ) unterhalb der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 1“. Das SpRK-Risswachstum unter rein statischer Belastung für den RDB im störungs- und transientenfreien SWR/NWC-, SWR/HWC- und DWR-Leistungsbetrieb

wird deshalb ausreichend konservativ durch die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 1“ abgedeckt. Unter gewissen Bedingungen („Ripple Loading“, mittlere Temperaturen und Anfälligkeit für DSA) wurden selbst bei höchster Reinheit des Heisswassers SpRK-Risswachstumsraten im Bereich oder z. T. leicht oberhalb der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 2“ beobachtet.

Für den RDB im stationären SWR-Leistungsbetrieb liegen die Temperaturen typischerweise im Bereich von 270 – 290 °C und für die meisten Bereiche kann mit sehr guter Approximation eine statische Beanspruchung vorausgesetzt werden. Die Grenzkurven sind hier für den RDB-Grundwerkstoff konservativ und müssen nur noch durch einige zusätzliche Versuche mit Schweissgutwerkstoffen und WEZ besser abgesichert werden. Für den Speisewasserstutzen hingegen, wo deutlich tiefere Temperaturen bis hinab zu 220 °C auftreten und zumindest temporär auch gewisse Belastungsfluktuationen beobachtet werden können, stellt sich die Frage, ob hier die Grenzkurven allenfalls angepasst werden müssen.

Schnelles, langanhaltendes SpRK-Risswachstum scheint nur bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer, ungünstiger Bedingungen möglich zu sein. Kombinationen folgender Faktoren können ein schnelles SpRK-Risswachstum oberhalb der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 2“ begünstigen:

- ein hohes Korrosionspotential  $ECP > +100 \text{ mV}_{SWE}$  oder ein hoher Sauerstoffgehalt ( $> 200 \text{ ppb}$ ).
- quasi-stagnierende Strömungsbedingungen.
- erhöhte Konzentrationen an Chlorid ( $> \text{„EPRI Action Level 2“}$ , d. h.  $\geq 20 \text{ ppb}$ ) und an S-haltigen Anionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $> \text{„EPRI Action Level 3“}$ , d. h.  $\geq 100 \text{ ppb}$ ).
- ein hoher S-Gehalt ( $> 0.020 \text{ Gew.}\%$  S) des Stahls, insbesondere bei Auftreten von Schwefel-Segregationszonen.
- mittlere Temperaturen (180 – 270 °C) in Verbindung mit einer ausgeprägten DSA-Anfälligkeit (d. h. hoher Gehalt an interstitiell gelöstem N und C).
- stark aufgehärtete Zonen (Härte  $> 350 \text{ HV}_{10}$ ,  $R_p > 800 \text{ MPa}$ ) in der WEZ von Schweissnähten bei unsachgemässer Schweissung/Wärmebehandlung.
- hohe mechanische Belastungen mit hohen Nennspannungen im Ligament nahe der Warmstreckgrenze und insbesondere bei starker Verletzung von Kleinbereichsflussbedingungen ( $\rightarrow$  Niedertemperaturkriechfließvorgänge).
- überlagerte Lastfluktuationen mit kleiner Amplitude bei hohem Lastverhältnis  $R > 0.95$  („Ripple Loading“) oder überlagerte relativ häufige Laständerungen (z. B. periodische Teillastung).

Unter diesen in vielen Fällen für den störungsfreien Reaktorbetrieb und ordnungsgemäss hergestellte und wärmebehandelte ferritische Komponenten untypischen Bedingungen kann das SpRK-Risswachstum durch die „High-Sulphur“ SpRK-Risswachstumskurve ( $da/dt_{\text{SpRK}} = 9.6 \cdot 10^{-11} \cdot K_I^{1.4}$ , in  $\text{m/s}$  bzw.  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ) [39] konservativ abgeschätzt werden.

## 4.4 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR DSA

### 4.4.1 Hintergrund

Unsere eigenen Untersuchungen deuten darauf hin, dass materialeitig neben dem Schwefelgehalt auch die Dynamische Reckalterung („Dynamic Strain Ageing“, DSA) einen starken Einfluss auf das Risskorrosionsverhalten niedriglegierter Druckbehälterstähle in Heisswasser, insbesondere auf deren Dehnraten- und Temperaturabhängigkeit, haben kann [14, 15, 22] (siehe Figuren 26, 59 und 60). Die DSA wird in niedriglegierten Stählen im Temperaturbereich von 100 – 350 °C bei (plastischen) Dehnraten unterhalb von  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  beobachtet. Vergleichbare Temperatur/ Dehnraten-Verhältnisse treten in druckführenden Komponenten typischerweise während transienten SWR-Betriebszuständen, wie z. B. dem Anfahren/Abfahren einer Anlage, auf. Die Betriebstemperatur von druckführenden SWR-Komponenten (RDB: 270 – 290 °C, Speisewasserleitungssystem: 200 – 220 °C) liegen zudem im Bereich maximaler DSA-Effekte.

Phänomenologisch äussert sich die DSA in Zugversuchen in einem Maximum der Festigkeits- ( $R_m$ ,  $R_p$ ) und Minimum der Duktilitätswerte ( $Z$ ,  $A_5$ ) bei mittleren Temperaturen von ca. 200 – 250 °C. Ohne diesen Effekt nehmen die Festigkeits- und Duktilitätswerte bei Temperaturzunahme kontinuierlich ab bzw. zu. Des weiteren wird eine Zunahme (Abnahme) der Festigkeitswerte (Duktilitätswerte) mit abnehmender Dehnraten beobachtet (negative Dehnratenabhängigkeit), während ausserhalb des DSA-Bereichs genau die entgegengesetzten Effekte auftreten. In der Spannungs-Dehnungskurve werden in diesem Bereich oft periodisch meist sägezahnförmige Spannungsabfälle von bis zu 50 MPa, sogenannte „Serrations“ beobachtet (siehe Figur 65). In anfälligen Werkstoffen wird im DSA-Bereich ausserdem auch eine Verschlechterung der Ermüdungs- und Bruchzähigkeitseigenschaften beobachtet. Mikroskopisch äussert sich die DSA in einer starken Zunahme der Versetzungsdichte und starken Lokalisierung der plastischen Verformung. Die Abnahme der lokalen Bruchzähigkeit und insbesondere die starke Lokalisierung und Verstärkung der plastischen Verformung in der plastischen Zone vor der Risspitze und die damit einhergehende Erhöhung der Risssspitzendehnung und –dehnrate sind vermutlich die Hauptgründe für den Einfluss der DSA auf das korrosionsgestützte Risswachstum [14, 22].

Das DSA-Verhalten niedriglegierter Stähle wird im wesentlichen durch den Gehalt an interstitiell gelöstem, freiem C und N bestimmt. Wegen seiner deutlich höheren Löslichkeit bei Raumtemperatur und seiner geringeren Tendenz Ausscheidungen während des Abkühlens oder Anlassens zu bilden, wurde bisher dem freien N eine stärkere Bedeutung zugeordnet. Der Effekt von C und N ist additiv und umso ausgeprägter, je grösser die Konzentration an freiem C und N ist. Der Gehalt an freiem C und N hängt vom Stahlherstellungsprozess (Al- oder Si-beruhigt), von der Versetzungsdichte (Kaltverformungsgrad), vom Wärmebehandlungszustand (Temperatur des Anlassens oder der Spannungsarmglühung) als auch von der chemischen Zusammensetzung ( $C_{\text{tot}}$ ,  $N_{\text{tot}}$ , Al, Cr, Mo, V, O, etc.) des Stahles ab. Wichtig sind hier insbesondere der Gesamtgehalt an C und N, sowie Legierungselemente wie Al, Cr, Mo und V, die als starke Nitrid- und Karbidbildner wirken und den Gehalten an freiem C und N reduzieren können. Bei hohen Sauerstoffgehalten (Schweissnähte) bilden sich eher Aluminiumoxideinschlüsse anstelle von Aluminiumnitriden. Mn bildet mit C und N Mn-C und Mn-N-Paare, und erschwert somit die Diffusion von N und C. Mit zunehmendem Mn-Gehalt verschiebt sich das DSA-Gebiet deshalb zu höheren Temperaturen hin. Die Gehalte an freiem N und C sind nicht in den kerntechnischen Regelwerken spezifiziert. Unterschiedliche Gehalte an freiem C und N von ansonsten identischen niedriglegierten RDB-Stählen mögen deshalb ein weiterer Grund für die grosse Streuung der Risskorrosionsdaten, insbesondere für die unterschiedlichen Temperaturtrends, sein.

Risskorrosion wird in niedriglegierten RDB-Stählen auch unter Temperatur-/Dehnraten-Bedingungen oder in Materialien beobachtet, unter denen keine oder nur geringe DSA-Effekte zu erwarten sind. DSA ist deshalb keine Voraussetzung für das Auftreten von Risskorrosion und sollte demnach als zusätzlicher Beitrag zum Risswachstumsprozess zusammen mit anodischer Auflösung und Wasserstoffversprödung betrachtet werden.

Wegen des möglichen, starken Einflusses der DSA auf die Risskorrosion niedriglegierter RDB-Stähle unter SWR-Bedingungen, wurde das DSA-Verhalten der untersuchten Stähle eingehend charakterisiert. Hierzu wurde die Konzentration an interstitiell gelöstem N und der Gesamtgehalt an N in Zusammenarbeit mit Prof. Atkinson (Sheffield Hallam University) bestimmt. Das plastische Deformationsverhalten wurde am PSI in SSRT-Zugversuchen an Luft charakterisiert. In Zusammenarbeit mit Prof. Hänninen (Helsinki University of Technology) wurde das DSA-Verhalten von ausgewählten Stählen weiter durch Messung der inneren Reibung („Internal Friction“) mittels eines Torsionspendel bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden an der „10<sup>th</sup> Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors“ publiziert [14]. Eine eingehende Diskussion dieser Ergebnisse, der metallphysikalischen Grundlagen der DSA sowie der möglichen Wechselwirkungen zwischen der DSA und der Risskorrosion findet sich im RIKORR-Zwischenbericht [22]. Im folgenden werden deshalb nur einige ausgewählte Ergebnisse beispielhaft dargestellt.

#### 4.4.2 Charakterisierung des DSA-Verhaltens mittels Zugversuchen

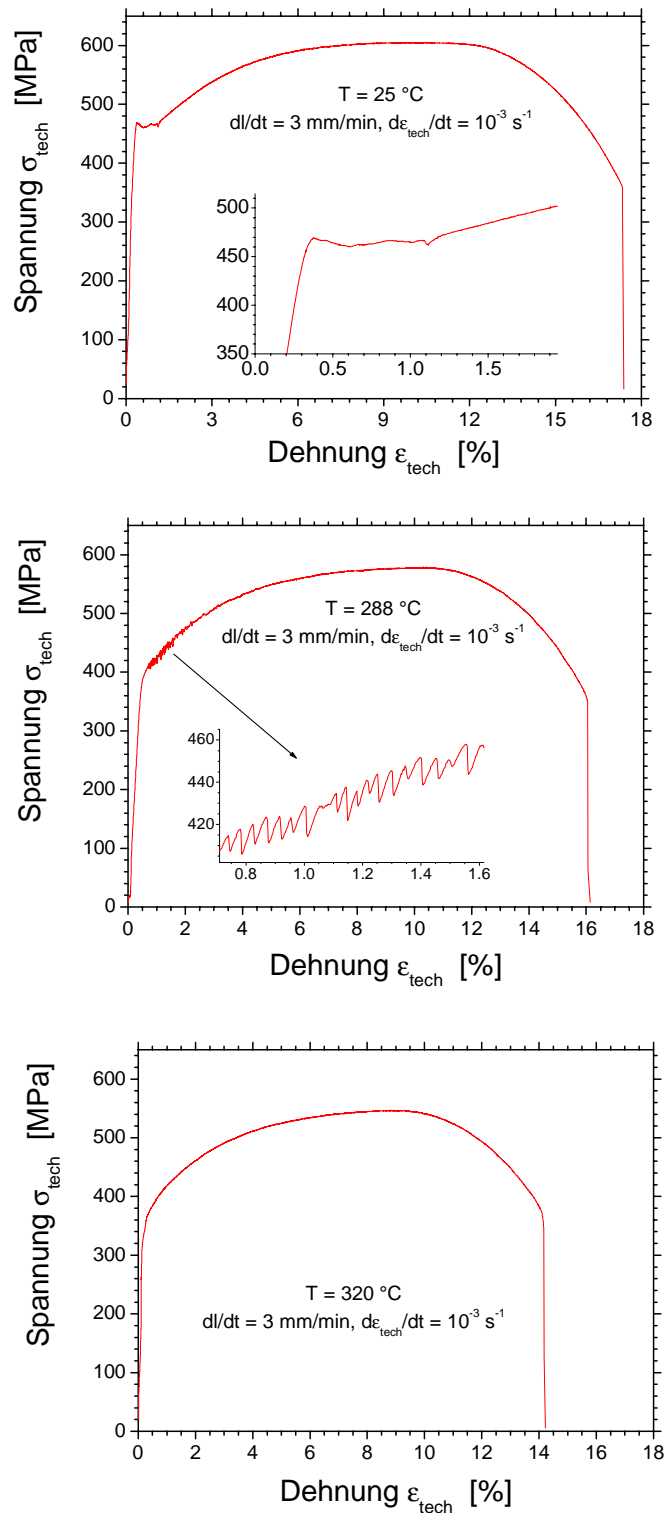
Das DSA-Verhalten der Legierungen a - d und des Schweissgutes e (siehe Tabelle 2 - 4) wurde in Zugversuchen an Luft bei Dehnraten zwischen  $2 \cdot 10^{-6}$  und  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  im Temperaturbereich von 25 bis 350 °C charakterisiert. Die Versuche wurden weggesteuert in einer elektromechanischen Zugmaschine mit zylindrischen Rundzugproben mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Messlänge von 50 mm durchgeführt. Die Verschiebung wurde mit einem optischen Extensometer an den Proben direkt gemessen. Die aufgeprägte konstante Abzugsgeschwindigkeit des Querhauptjochs resultierte in einer konstanten Dehnrates (technische Dehnung). Die Wärmebehandlung und ausgewählte chemische Elemente, welche einen starken Einfluss auf das DSA-Verhalten haben, sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Material	S [%]	C [%]	N <sub>tot</sub> [ppm]	N <sub>frei</sub> [ppm]	O [ppm]	Al [ppm]	Mn [%]	Max. Anlass- bzw. PWHT-Temperatur
20 MnMoNi 5 5 a	0.004	0.21	70	30	140	130	1.26	640 - 650 °C
SA 508 Cl. 2 b	0.004	0.21	110	2		150	0.69	600 °C
SA 533 B Cl. 1 c	0.018	0.25	60	<1	20	300	1.42	660 °C
22 NiMoCr 3 7 d	0.007	0.22	80	3		180	0.91	640 - 650 °C
S3 NiMo 1 Schweissgut e	0.007	0.05	110	16	260	53	1.19	610 °C

**Tabelle 9:** Übersicht der untersuchten Werkstoffe: Wärmebehandlungen und ausgewählte Legierungselemente, die einen Einfluss auf das DSA- und EAC-Verhalten ausüben können.

Die Spannungs-Dehnungskurven zeigten über den untersuchten Temperatur- und Dehnratenbereich ein komplexes Verhalten. In allen Werkstoffen wurden klare Anzeichen für DSA beobachtet, wenn auch in unterschiedlichem Masse. Die ausgeprägtesten Effekte traten bei der Zugfestigkeit und etwas weniger stark bei der Bruchdehnung und Streckgrenze zeigten hingegen keine klar erkennbaren Trends oder die Effekte gingen innerhalb der typischerweise beobachteten Streubreite dieser Größen unter.

Figur 65 zeigt am Beispiel von Legierung d die unterschiedlichen Verläufe der Spannungs-Dehnungskurven bei verschiedenen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 100 - 150 \text{ °C}$ ) wurde in allen Materialien direkt oberhalb der Streckgrenze ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Fließplateau, welches auf die statische Reckalterung zurückzuführen ist, mit Lüdersdehnungen von bis zu 2% beobachtet. In einigen Fällen wurde auch eine ausgeprägte obere und untere

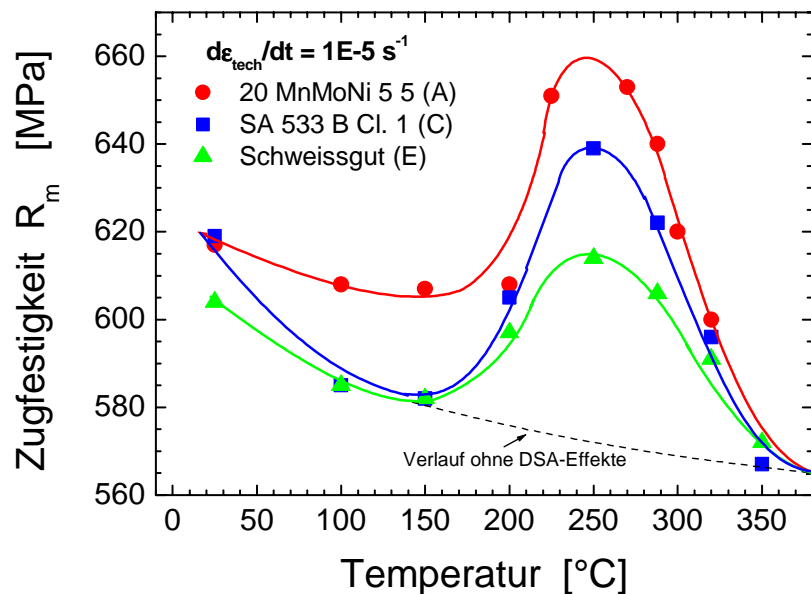


**Figur 65:** Typische Spannungs-Dehnungskurven aus Zugversuchen an Luft mit Legierung d bei einer Dehnrates von  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 25, 288 und 320 °C. Bei 25 °C sind ein Fließplateau und bei 288 °C sägezahnförmige Spannungsabfälle erkennbar, während bei 320 °C weder ein Fließplateau noch Spannungsabfälle beobachtet wurden.

Streckgrenze beobachtet. Die Höhe des Fließplateaus und die Lüdersdehnung nahmen jeweils mit zunehmender Temperatur ab und verschwanden vollständig oberhalb von 150 °C. Im untersuchten Dehnratenbereich wurden abrupte, sägezahnförmige Spannungsabfälle von 10 bis 50 MPa in den Spannungs-Dehnungskurven bei allen Materialien bei Temperaturen zwischen 200 und 250 °C (in einigen wenigen Fällen auch bei 288 °C) beobachtet. Die abrupten Spannungsabfälle erschienen jeweils direkt nach dem Überschreiten der Streckgrenze (→ sehr geringe kritische Dehnungen für DSA) und wurden z. T. bis hin zur Zugfestigkeit beobachtet. Oberhalb von 288 °C wurden weder Fließplateaus noch Spannungsabfälle beobachtet.

In Figur 66 sind der Verlauf der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Dehnrate von  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  von Legierung a und c sowie vom Schweissgut e miteinander verglichen. Für alle Materialien wurde ein Maximum der Zugfestigkeit (und Minimum der Brucheinschnürung) bei ca. 250 °C beobachtet. Alle Werkstoffe zeigten die typischen Merkmale der DSA (Maximum/Minimum der Zugfestigkeit/Brucheinschnürung bei mittleren Temperaturen, negative Dehnratenabhängigkeit der Festigkeits- und Duktilitätswerte im DSA-Bereich, periodische Spannungsabfälle, usw.), allerdings mit unterschiedlichem Ausmass. Basierend auf der Änderung von Zugfestigkeit oder Brucheinschnürung (siehe Figur 1) nimmt die Anfälligkeit gegenüber DSA in der folgenden Reihenfolge ab:

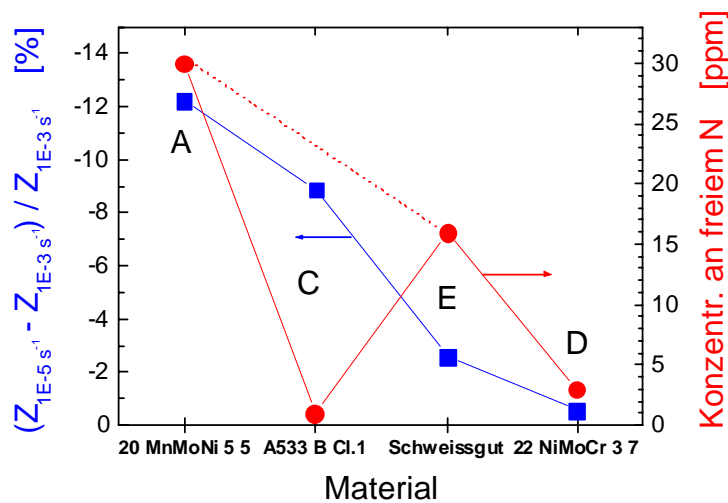
SA 508 Cl. 2 (b) > 20 MnMoNi 5 5 (a) > SA533 B Cl. 1 (c) > Schweissgut (e) > 22 NiMoCr 3 7 (d)



**Figur 66:** Verlauf der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Dehnrate von  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  für die Legierung a, c und das Schweissgut e. Der verschieden stark ausgeprägte Anstieg der Zugfestigkeit bei ca. 250 °C spiegelt die unterschiedliche DSA-Anfälligkeit der verschiedenen Werkstoffe wieder. Ohne DSA-Effekte würde die Zugfestigkeit in etwa der gestrichelten Linie folgen.

Abgesehen von Legierung c korreliert die DSA-Anfälligkeit der Werkstoffe sehr gut mit der gemessenen Konzentration an interstitiell gelöstem N (Figur 67). Die ausgeprägte DSA-Anfälligkeit in Legierung c ist vermutlich auf einen erhöhten interstitiellen Kohlenstoffgehalt aufgrund der hohen Kohlenstoffgesamtkonzentration zurückzuführen. Die beobachtete DSA-Anfälligkeit korrelierte

auch sehr gut mit der experimentell beobachteten DRK- und SpRK-Anfälligkeit dieser Werkstoffe bei mittleren Temperaturen (siehe auch Figur 26, 59 und 60).



**Figur 67:** Vergleich der Konzentration von interstitiell gelöstem Stickstoff mit der DSA-Anfälligkeit der Legierungen a, c, d und des Schweissgutes e. Die relative Änderung der Bruchdehnung bei einer Reduktion der Dehnrates von  $10^{-3}$  auf  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei  $250 \text{ °C}$  kann dabei als Mass für die unterschiedliche DSA-Anfälligkeit der Legierungen a, c, d und des Schweissgutes e betrachtet werden.

#### 4.4.3 Charakterisierung des DSA-Verhaltens mittels Messungen der inneren Reibung

Die Messung der inneren Reibung („Internal Friction, IF oder  $Q^{-1}$ “) erfolgte an der Helsinki University of Technology mit ausgewählten Werkstoffen (Legierung a, c und Schweissgut e) mit einem invertierten Torsionspendel bei einer aufgeprägten Dehnrates von  $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und einer Heizrate von  $1.5 \text{ °C/min}$  zwischen RT und  $450 \text{ °C}$ . Die Proben ( $1.5 \times 0.8 \times 50 \text{ mm}$ ) wurden in L-Richtung gefertigt. Neben dem Ausgangszustand wurden die Werkstoffe auch mit und ohne Wasserstoffbeladung sowie bei unterschiedlichen Kaltverformungsgraden (Kaltwalzen bis zu 40 % Dickenreduktion) getestet, um die Verhältnisse in der plastischen Zone vor der Riss Spitze zu simulieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind eingehend in [14] diskutiert. Im folgenden sollen nur einige ausgewählte Beispiele gezeigt werden.

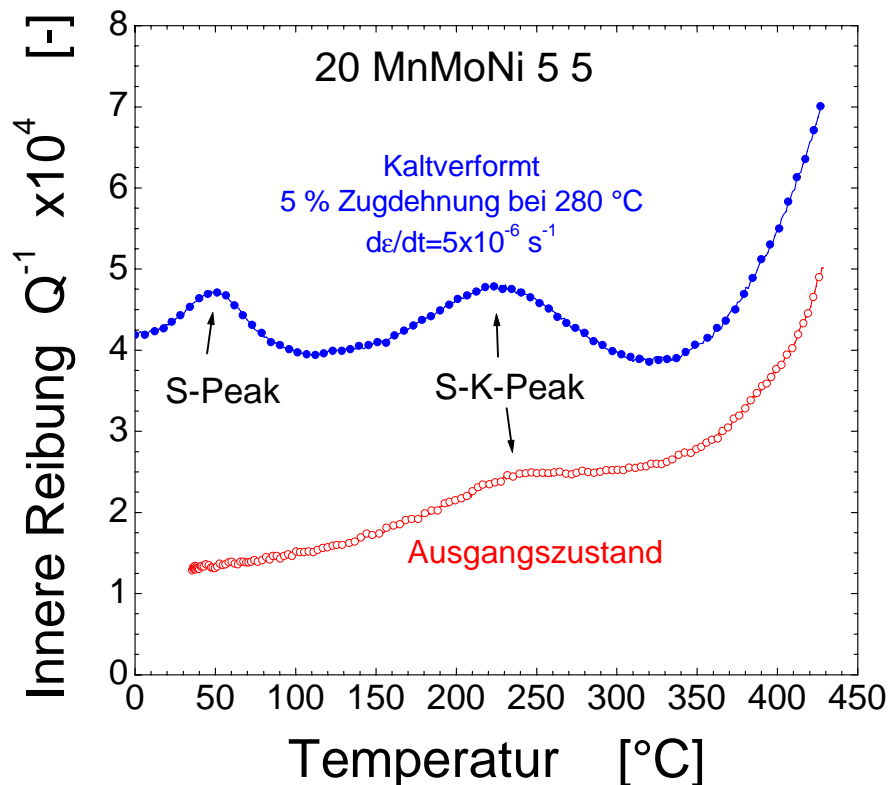
Bei einem Torsionspendel wird jeweils die Eigenschwingung des Systems angeregt und anschliessend die Dämpfung der freien Schwingung verfolgt. Aus dem Abklingen der Amplitude aufeinanderfolgender Schwingungen lässt sich der Energieverlust pro Schwingung (= innere Reibung) bestimmen. Durch unterschiedliche Pendelgewichte lassen sich unterschiedliche Eigenfrequenzen einstellen.

Figur 68 zeigt beispielhaft ein IF-Spektrum der Legierung a im Ausgangszustand und nach 5 % Kaltverformung. In einem typischen IF-Spektrum ist die Innere Reibung  $Q^{-1}$  als Mass für die Energiedissipation bei anelastischem Verhalten gegen die Temperatur aufgetragen. Aus der Lage und Grösse der Peaks sowie aus der Temperaturverschiebung von Peak-Maxima bei unterschiedlichen Frequenzen lassen sich Rückschlüsse bezüglich des Verhaltens von Zwischengitteratomen und ihrer Wechselwirkung mit Versetzungen ziehen. Ein typisches IF-Spektrum niedriglegierter Stähle enthält jeweils ein „Snoek“-Peak, welcher mit der Umverteilung von C und N Zwischengitteratomen zwischen Oktaederlücken im kubischraumzentrierten Gitter erklärt wird. Die Höhe des „Snoek“-Peaks (S-Peak) ist ein Mass für die Konzentration von stochastisch im ganzen Gitter verteiltem interstitiellem C und N und kann deshalb auch als Mass für die DSA-Anfälligkeit der untersuchten RDB-Stähle betrachtet werden. Neben dem „Snoek“-Peak wird meist auch ein

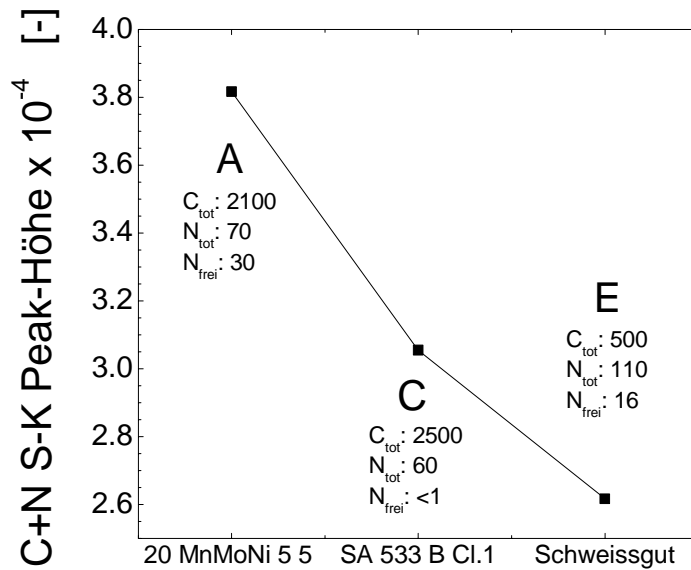
breiter „Snoek-Koester“-Peak (S-K-Peak) bei Temperaturen zwischen 150 und 250 °C beobachtet. Dieser wird mit der Bewegung der Zwischengitteratome im Spannungs-Dehnungsfeld von Versetzungen in Verbindung gebracht. Die Höhe des „Snoek-Koesters“-Peak korreliert mit der Dichte von beweglichen Versetzungen und der Konzentration an Zwischengitteratomen entlang dieser Versetzungen und ist deshalb ein Mass für die Stärke der auftretenden DSA-Effekte.

Im Ausgangszustand wurde nur im Schweissgutmaterial ein schwacher „Snoek“-Peak beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Bulk-Konzentration von interstitiellem N im Schweissgut am höchsten war. In Legierung a und c lag der Bulk-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 10 ppm. In allen Materialien wurde ein schwacher „Snoek-Koester“-Peak bei einer Temperatur von ca. 230 °C beobachtet. Legierung c zeigte den ausgeprägtesten S-K-Peak, was vermutlich auf den erhöhten C-Gehalt zurückzuführen ist.

Im kaltverformten Zustand mit einer deutlich höheren Versetzungsdichte wurde dagegen wie erwartet ein ausgeprägter S-K-Peak, aber auch ein S-Peak beobachtet. Die Höhe des S-K-Peaks nahm mit zunehmender Kaltverformung bzw. Versetzungsdichte zu. In Figur 69 ist die S-K-Peak-Höhe bei jeweils 30% Kaltverformung mit der Konzentration an Zwischengitteratomen in den unterschiedlichen Werkstoffen verglichen. Im Gegensatz zu bisherigen Annahmen, bei denen die DSA-Anfälligkeit niedriglegierter Stähle primär auf den freien N-Gehalt zurückgeführt wurde, zeigten diese Untersuchungen klar, dass der freie C-Gehalt ebenso wichtig ist wie der freie N-Gehalt und im Fall von Legierung c (mit sehr niedrigem N-Gehalt) sogar zu dominieren scheint. Zur Zeit gibt es allerdings keine direkte Methode zur Messung des freien C-Gehaltes, so dass dieser nur indirekt über die Messung des freien N-Gehaltes und IF-Messungen abgeschätzt werden kann.

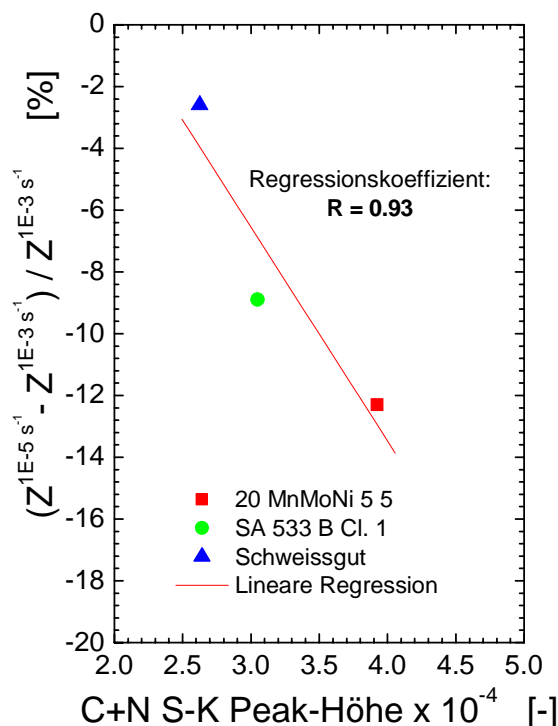


**Figur 68:** IF-Spektrum der Legierung a im Ausgangszustand und bei 5 % Kaltverformung im DSA-Bereich bei 280 °C. Im Ausgangszustand ist ein schwacher „Snoek-Koester“-Peak, im kaltverformten Zustand ein ausgeprägter „Snoek-Koester“- und „Snoek“-Peak zu erkennen.



**Figur 69:** Höhe des C+N-„Snoek-Koesters“-Peak bei einem Kaltverformungsgrad von 30 % sowie Gehalte an freiem N und Gesamtkonzentration von C und N für Legierung a, c und das Schweissgut e.

Die IF-Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Resultaten der Zugversuche und der beobachteten Risskorrosionsanfälligkeit überein. So korreliert z. B. die S-K-Peak-Höhe sehr gut mit der in Zugversuchen beobachteten DSA-Anfälligkeit (Figur 70).



**Figur 70:** Korrelation zwischen der C+N-„Snoek-Koester“-Peak-Höhe bei einem Kaltverformungsgrad von 30 % und der relativen Änderung der Brucheinschnürung bei einer Reduktion der Dehnrates von 10<sup>-3</sup> auf 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> bei 250 °C.

#### 4.4.4 Zusammenfassung zur DSA

Die DSA wird in niedriglegierten Stählen im Temperaturbereich von 100 – 350 °C bei (plastischen) Dehnraten unterhalb von  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  beobachtet. Phänomenologisch äussert sich die DSA in Zugversuchen in einem Maximum der Festigkeits- ( $R_m$ ,  $R_p$ ) und Minimum der Duktilitätswerte ( $Z$ ,  $A_5$ ) bei mittleren Temperaturen von ca. 200 – 250 °C. Des weiteren wird eine Zunahme (Abnahme) der Festigkeitswerte (Duktilitätswerte) mit abnehmender Dehnraten beobachtet (negative Dehnratenabhängigkeit). In anfälligen Werkstoffen wird im DSA-Bereich ausserdem auch eine Verschlechterung der Ermüdungs- und Bruchzähigkeitseigenschaften beobachtet. Mikroskopisch äussert sich die DSA in einer starken Zunahme der Versetzungsdichte und starken Lokalisierung der plastischen Verformung.

Die starke Lokalisierung und Verstärkung der plastischen Verformung in der plastischen Zone vor der Risssspitze und die damit einhergehende Erhöhung der Risssspitzendehnung und –dehnraten sind die Hauptgründe für den Einfluss der DSA auf das korrosionsgestützte Risswachstum, da die EAC-Risswachstumsrate sehr stark von der Risssspitzendehnraten abhängt. DSA ist jedoch keine Voraussetzung für das Auftreten von Risskorrosion und sollte demnach als zusätzlicher Beitrag zum Risswachstumsprozess zusammen mit anodischer Auflösung und Wasserstoffversprödung betrachtet werden. Ein Einfluss der DSA auf die Risskorrosion wurde in unseren Experimenten sowohl bei der DRK, SwRK und SpRK bei mittleren Temperaturen von 200 – 250 °C und sehr niedrigen Dehnraten  $< 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bzw. Belastungsfrequenzen  $< 3 \cdot 10^{-5} \text{ Hz}$  beobachtet.

Das DSA-Verhalten niedriglegierter Stähle wird im wesentlichen durch den Gehalt an interstitiell gelöstem, freiem C und N bestimmt. Der Gehalt an freiem C und N ist in den kerntechnischen Regelwerken nicht spezifiziert und hängt vom Stahlherstellungsprozess (Al- oder Si-beruhigt), von der Versetzungsdichte (Kaltverformungsgrad), vom Wärmebehandlungszustand (Temperatur des Anlassens oder der Spannungsarmglühung) als auch von der chemischen Zusammensetzung ( $C_{\text{tot}}$ ,  $N_{\text{tot}}$ , Al, Cr, Mo, V, O, etc.) des Stahles ab. Unterschiedliche Gehalte an freiem C und N von ansonsten identischen niedriglegierten RDB-Stählen mögen deshalb ein weiterer wichtiger Grund für die grosse Streuung der Risskorrosionsdaten, insbesondere für die unterschiedlichen Temperaturtrends, sein.

Alle untersuchten RDB-Werkstoffe zeigten klare Merkmale der DSA, wenn auch in unterschiedlich starkem Masse. Aufgrund der Zugversuche und der Messung der inneren Reibung nahm die DSA-Anfälligkeit in folgender Reihenfolge ab:

SA 508 Cl. 2 (b) > 20 MnMoNi 5 5 (a) > SA533 B Cl. 1 (c) > Schweissgut (e) > 22 NiMoCr 3 7 (d)

Die DSA-Anfälligkeit der RDB-Stähle kann nicht aufgrund der chemischen Zusammensetzung abgeschätzt werden, diese kann bestenfalls als Indikator dienen. Eine zuverlässige Abschätzung erfordert entweder eine Messung der inneren Reibung oder zumindest einige wenige Zugversuche bei einer mittleren Temperaturen von 200 oder 250 °C und einer Dehnraten von  $10^{-6}$  und  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

## 5 Praxisrelevante Ergebnisse der Literaturrecherche

Im Rahmen des SpRK-II und RIKORR-Projektes wurde eine umfassende Durchsicht der Literatur zur Risskorrosion in ferritischen Stählen unter LWR- und Heisswasserbedingungen durchgeführt und in einem ausführlichen Bericht zusammengefasst [21]. Basierend auf den eigenen experimentellen Arbeiten und einer kritischen Bewertung der verfügbaren Literatur sollen in diesem Kapitel einige aus Sicht der Autoren für die Praxis wichtige Schlussfolgerungen zusammengefasst werden. Nach einem Vergleich der Betriebserfahrung (Kap. 5.1) mit den aus Laboruntersuchungen abgeleiteten EAC-Anfälligkeitsbedingungen (Kap. 5.2) und Haupteinflussfaktoren (Kap. 5.3) wird in Kap. 5.4 die Konservativität der EAC-Risswachstumskurven in den Regelwerken unter kritischen Systembedingungen diskutiert. Darauf aufbauend werden Komponenten und Betriebszustände mit einer möglichen Risskorrosionsanfälligkeit identifiziert (Kap. 5.5) und mögliche Massnahmen zur Vermeidung von Korrosionsrissbildungen diskutiert (Kap. 5.6). Abschliessend werden die aus sicherheitstechnischer Sicht wesentlichen offenen Fragen aufgeführt (Kap. 5.7).

### 5.1 ZUSAMMENFASSUNG DER BETRIEBSERFAHRUNG

Die Fälle von betrieblichen Rissbildungen durch korrosionsgestütztes Risswachstum in druckführenden un- oder niedriglegierten, ferritischen Komponenten waren in der Vergangenheit im Vergleich zur konventionellen Kraftwerkstechnik relativ selten. Die Schadensfälle traten meist in SWR und kaum in DWR auf. Am häufigsten betroffen waren dünnwandige Rohrleitungen, selten Druckbehälter und extrem selten Reaktordruckbehälter. Bei den betroffenen Komponenten handelte es sich um:

- Frischdampf- und Speisewasserleitungen sowie Kondensatsysteme von SWR (häufig stagnierende oder nur zeitweise betriebene Systeme, meist horizontal verlegte Rohr-/Formstück- bzw. Rohr-/Rohrbogenverbindungen, vereinzelt Geraderohre an Festpunkten).
- Speisewasserstutzenkante von SWR-RDB.
- Speisewasserleitungen und -behälter sowie Wärmetauscher im Sekundärkreislauf von DWR, Speisewasserstutzen von DWR-Dampferzeugern.

Rissbildungen wurden sowohl im Grundwerkstoff als auch in Schweissnähten und ihren Wärmeinflusszonen beobachtet. Die Risse sind fast immer im Zuge der Wiederkehrenden Prüfung entdeckt worden und führten somit nur selten zu grossen Leckagen. In fast allen dieser Fälle waren sowohl relevante (bei der Auslegung nicht oder nur unzureichend berücksichtigte oder antizipierte) dynamische mechanische Zusatzbeanspruchungen (z. B. durch Temperaturschichtungsphänomene, Temperatur- und Druckzyklen während transienter Betriebsbedingungen, wie z. B. Anfahr-/Abfahrvorgänge) als auch oxidierende Umgebungsbedingungen (Sauerstoff, Cu-Kationen, Sauerstoffaufkonzentration in stagnierendem Dampfkondensat) involviert.

Herstellungsbedingte Unzulänglichkeiten (Spannungskonzentration an Kerben und Übergängen, Kantenversatz oder Wurzelkerben bei Schweissnähten) oder eine fehlerhafte oder ungünstige Konstruktion haben oft eine lokale Plastifizierung der Werkstoffoberfläche und somit eine Rissbildung begünstigt. Medienberührte Spannungskonzentrationsstellen an Kerben waren deshalb sehr häufig Rissausgangspunkte. In gut durchströmten Systemen wurde im Gegensatz zu quasi-stagnierenden Bedingungen nur wenige Rissbildungen beobachtet, da eine starke Strömung sowohl der Sauerstoffaufkonzentration in Kondensatfilmen als auch der Anreicherung von gefährlichen Verunreinigungen (Chlorid, Sulfat, ...) und Korrosionsprodukten in Spalten, Oberflächendefekten oder Korrosionsgrübchen entgegenwirkt.

Die wenigen Rissbildungen unter DWR-Bedingungen waren entweder wesentlich auf besondere Betriebszustände mit einer oxidierenden Umgebung (Sauerstoff, Cu-Kationen) und/oder auf sehr hohe Konzentrationen an gefährlichen anionischen Verunreinigungen (Sulfat, Chlorid) ausserhalb der EPRI-Wasserchemierichtlinien zurückzuführen. In einigen Fällen hat hier ein atypischer Materialzustand ausserhalb der Spezifikationen (stark aufgehärtete Zone in der WEZ mit Härten  $\geq 400$  HV) wesentlich zur Rissbildung beigetragen.

Die aufgetretenen Rissbildungen werden gemäss Tabelle 1 der DRK oder der niederzyklischen SWRK zugeordnet. Unter stationären SWR-Normalbetriebsbedingungen, d.h. bei vorwiegend statischer mechanischer Belastung und hoher Reinheit des Speise- und Reaktorwassers, trat bislang kein Korrosionsrisswachstum durch SpRK auf. Aufgrund der gegenüber dem SWR deutlich niedrigeren Korrosionspotentiale (DWR: -800 bis -600 mV<sub>SWE</sub>, SWR/NWC: -50 bis +200 mV<sub>SWE</sub>) besteht im stationären DWR-Betrieb sowie beim Anfahren/Abfahren bei Einhaltung der Wasserchemierichtlinien keine Gefahr für eine SpRK- und DRK-Rissbildung (falls unkontrollierte transiente Beanspruchungen ausgeschlossen werden können).

Meist haben also mehrere gleichzeitig aufgetretene ungünstige Umstände, die aber nicht in jedem Fall ausserhalb der Betriebs-, Material- oder Fertigungsspezifikationen lagen, eine Rissbildung begünstigt. Durch Optimierung verschiedener konstruktiver, werkstoff- und fertigungstechnischer sowie betrieblicher Massnahmen (Kap. 5.6) konnte das Auftreten von neuen DRK-Rissbildungen sehr stark eingeschränkt werden. Eine ausgeprägte und generische Anfälligkeit ferritischer Komponenten unter den heutigen, optimierten Betriebsbedingungen lässt sich deshalb nicht ableiten.

## 5.2 ANFÄLLIGKEITSBEDINGUNGEN FÜR DIE RISSKORROSION

### 5.2.1 Anfälligkeitsbedingungen für die SpRK

Tabelle 10 zeigt ein von der Betriebserfahrung und aus Laborversuchen abgeleitetes Beurteilungsschema für die SpRK-Anfälligkeit von Komponenten aus un- oder niedriglegierten ferritischen Stählen normaler Festigkeit (d. h. mit Streckgrenzen < 600 MPa) im SWR/NWC [58, 59].

Betriebsmedium: Hochtemperaturwasser oder Dampfkondensat bei T > 170 °C						
O <sub>2</sub> -Gehalt in ppm	Strömungsverhältnisse	Leitfähigkeit* in µS/cm	Risseinleitung durch SpRK?	Ableitung	Risswachstum durch SpRK?	Ableitung
< 0,2	reaktortypisch	reaktortypisch (d.h. < 0,1)	keine Anfälligkeit	1	keine Anfälligkeit	1
< 0,2	quasi-stagnierend	(etwa 0,2)	keine Anfälligkeit	1	keine Anfälligkeit	2
< 0,2	quasi-stagnierend	erhöht (z.B. durch Schmiermittel)	<sup>a</sup> (bei Spannungen an der medienberührten Oberfläche im Bereich der Warmstreckgrenze)	2	°	3
0,2–0,4	reaktortypisch	reaktortypisch (d.h. etwa 0,2)	keine Anfälligkeit	1	keine Anfälligkeit	1
0,2–0,4	quasi-stagnierend	(etwa 0,2)	<sup>a</sup> (bei Spannungen an der medienberührten Oberfläche > Warmstreckgrenze)	2	°	2
0,2–0,4	quasi-stagnierend	erhöht (z.B. durch Schmiermittel)	<sup>a</sup> (bei Spannungen an der medienberührten Oberfläche im Bereich der Warmstreckgrenze)	2	°	2
>> 0,4	reaktortypisch	reaktortypisch (d.h. < 0,2)	im allgemeinen keine Anfälligkeit (? bei Spannungen >> Warmstreckgrenze)	1 3	Anfälligkeit wird durch Strömung unterbunden	2
>> 0,4	quasi-stagnierend	< 1 (etwa 0,2)	<sup>a</sup> (bei Spannungen an der medienberührten Oberfläche > = Warmstreckgrenze)	2	°	2
>> 0,4	quasi-stagnierend	erhöht (z.B. durch Schmiermittel)	<sup>a</sup> (bei Spannungen an der medienberührten Oberfläche im Bereich der Warmstreckgrenze)	2	°	2

<sup>a</sup> nicht auszuschließen; eventuell lange Inkubationszeit  
<sup>b</sup> nicht auszuschließen; auch bei bestehendem Riß  
 eventuell erst nach Inkubationszeit  
 \* bezogen auf 25 °C

Ableitung:  
 1 aus Versuchsergebnissen unter verschärften Bedingungen  
 2 aus Ergebnissen entsprechender Autoklavenversuche  
 3 keine unmittelbaren Versuchsergebnisse

**Tabelle 10:** Beurteilungsschema für SpRK-Anfälligkeit (Rissinitiierung und Risswachstum) von Komponenten aus niedriglegierten Stählen normaler Festigkeit (d. h. mit Streckgrenzen < 600 MPa) in SWR (aus [58, 59]).

Eine erhöhte Anfälligkeit für eine Anrissbildung durch SpRK an der Werkstoffoberfläche von fehlerfreien ferritischen Komponenten besteht nur bei Kombinationen von hohen mechanischen Spannungen deutlich oberhalb der Warmstreckgrenze und hohen Konzentrationen an O<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sowie quasi-stagnierenden Bedingungen. Eine Anrissbildung durch SpRK im stationären SWR-Leistungsbetrieb scheint deshalb äusserst unwahrscheinlich.

### 5.2.2 Anfälligkeitsbedingungen für DRK- und niederzyklische SwRK (< ca. $10^2$ Hz):

Im Gegensatz zur SpRK besteht für die DRK/SwRK auch unter reaktortypischen SWR/NWC-Bedingungen eine mögliche Anfälligkeit. Aus heutiger Sicht kann eine Korrosionsrissbildung durch DRK und SwRK in hochreinem Heisswasser ( $\kappa < 0.3 \mu\text{S/cm}$ ) auftreten, falls folgende notwendigen Bedingungen gleichzeitig und während eines ausreichend langen Zeitraumes auftreten:

- Korrosionspotential  $ECP > ECP_{\text{crit}} = -200 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ . Je nach Strömungsbedingungen, Werkstoff und Temperatur ist hierzu ein Sauerstoffgehalt in wässriger Lösung von 20 – 80 ppb ausreichend. Die Anfälligkeit steigt dabei mit zunehmendem ECP und Sauerstoffgehalt an.
- Dehnrate im kritischen Bereich:  $0 < \dot{\epsilon}_{\text{crit,min}} \leq \dot{\epsilon} \leq \dot{\epsilon}_{\text{crit,max}} = 10^{-1} \text{ \%}/\text{s}$ . Die Anrissempfindlichkeit steigt dabei mit abnehmender Dehnrate  $\dot{\epsilon}$  an.
- Lokale Dehnung im überelastischen Bereich:  $\epsilon \geq \epsilon_{\text{crit}} = 0.1 - 0.3 \text{ \%}$  ( $\sigma_{\text{crit}} > R_p$ ). Die Anrissempfindlichkeit nimmt mit zunehmender Dehnung stark zu.
- Temperatur  $T > 120 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$  (unsicher.) In SSRT-Experimenten deutet sich ein Maximum der Anrissempfindlichkeit bei  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  an während in LCF-Versuchen zwischen  $150$  und  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ein monotoner Anstieg der Anrissempfindlichkeit mit zunehmender Temperatur beobachtet wird.
- S-Gehalt  $> 0.003 \text{ Gew.\% S}$  (unsicher). Die Anrissempfindlichkeit steigt mit zunehmendem S-Gehalt an. Ein ausgeprägte DSA-Anfälligkeit oder eine niedrige Streckgrenze können zudem eine Rissbildung begünstigen.

Wird eine dieser kritischen Bedingungen nicht erfüllt, kann eine DRK-Anfälligkeit weitgehend ausgeschlossen werden und es treten keine oder nur äusserst geringfügige Umgebungseffekte bei der Rissbildung durch Ermüdung auf. Umgebungsgestütztes Risswachstum ist unter den definierten kritischen Bedingungen grundsätzlich möglich. Die Dehnrate ist hier sinngemäss durch die Rissspitzendehnrates zu ersetzen. Im Bereich der Rissspitze ist die Bedingung einer plastischen Dehnung auch für kleine Beanspruchung i. A. immer gegeben. Es wird zudem betont, dass ausgehend von langen Rissen ein SwRK-Risswachstum auch in hochreinem Wasser unter DWR-Bedingungen bei Korrosionspotentialen  $< -500 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  möglich ist, falls ausreichend hohe Belastungen in einem kritischen Frequenzbereich ( $10^{-2}$  bis  $10 \text{ Hz}$ ) auftreten [21]. Beim EAC-Risswachstum deutet sich zudem keine Temperaturschwelle an und es wird z. B. SwRK-Risswachstum bis hinunter zur Raumtemperatur beobachtet.

### 5.2.3 Vergleich von Betriebserfahrung und experimentellem Hintergrundwissen

Eine ausreichende hohe Menge an Sauerstoff und eine langsam zunehmende mechanische Belastung mit örtlich plastischer Werkstoffverformung sind entscheidend für die Korrosionsrissbildung und das korrosionsgestützte Risswachstum in ferritischen Stählen. In einem SWR liegen bei der Normalwasserchemiefahrweise die Korrosionspotentiale bzw. der Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 11) praktisch immer über den in Kap. 5.2.2 definierten kritischen Grenzwerten. Falls zusätzlich Betriebszustände mit langsamen und überelastischen thermomechanischen Dehnungen auftreten, muss mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für eine Korrosionsrissbildung gerechnet werden. Da druckführende Komponenten so ausgelegt sind, dass die Betriebsbeanspruchungen im stationären Dauerbetrieb weitgehend im elastischen Bereich liegen ( $\sigma_{\text{Design}} < R_p/S$ ), stehen für eine Korrosionsrissbildung Komponentenbereiche mit erhöhten (lokalen) Spannungen (Kerben, Schweißfehler, Schweißseignspannungen,...) sowie transiente Betriebszustände mit hohen thermischen Sekundärspannungen im Vordergrund. Betriebszustände, bei denen es in horizontalen Rohrleitungen und den angrenzenden Stützen zu Temperaturschichtungsphänomenen kommen kann sowie Änderungen von Betriebszuständen, die mit ausreichend hohen und nicht zu schnellen Änderungen von Temperatur und Innendruck verbunden sind, scheinen deshalb besonders kritisch bezüglich der DRK und niederfrequenten SwRK zu sein. Typische Grössenordnungen von Dehnungen und Dehnraten für verschiedene druckführende SWR-Komponenten für unterschiedliche Betriebszustände sind in Tabelle 12 zusammengestellt [60] und können mit den in Kap 5.2.2

definierten Anfälligkeitsbedingungen verglichen werden. Man erkennt, dass bei gewissen transienten Betriebszuständen der für die DRK/SwRK kritische Bereich durchlaufen wird.

Parameter	Stationärer Betrieb	Anfahren
Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	0.1	1.0 (bei 25 °C) $\rightarrow$ 0.1 (stationär)
Temperatur [°C]	290	25 $\rightarrow$ 290
pH <sub>T</sub>	5.6	5.6 – 8.6 (bei 25 °C) $\rightarrow$ 5.6 (stationär)
O <sub>2</sub> [ppm]	0.2	8.0 $\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ 0.02 $\xrightarrow{290^\circ\text{C}}$ 0.2 (stationär)
H <sub>2</sub> [ppm]	0.0125	0 $\rightarrow$ 0.0125
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [ppm]	0 - 0.4*	0 $\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ 1.0 $\xrightarrow{290^\circ\text{C}}$ 0 - 0.4*
Cl <sup>-</sup> [ppb]	1	< 5 - 10
ECP [mV <sub>SWE</sub> ]	+50 bis +200	keine Messwerte vorhanden

\* an Probenentnahmestellen wegen der thermischen Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen und der heterogenen Katalyse auf Grenzflächen nicht bestimmbar. Konzentrationsabnahme mit zunehmender Distanz vom Reaktorkern.

**Tabelle 11:** Vergleich der Wasserchemie (Reaktorwasser) während des Anfahrens und im stationären SWR/NWC-Leistungsbetrieb.

Komponente	Betriebszustand	O <sub>2</sub> [ppb]	T [°C]	$\Delta\epsilon$ [%]	d $\epsilon$ /dt [s <sup>-1</sup> ]
SWR SpW-Stutzen	Anfahren	20/200	216/38	0.2 – 0.4	10 <sup>-4</sup>
SWR SpW-Leitung	Anfahren	20/200	216/38	0.2 – 0.5	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-4</sup>
SWR SpW-Leitung	Anfahren	20/200	288/38	0.067 – 0.1	4·10 <sup>-8</sup> – 8·10 <sup>-8</sup>
SWR SpW-Leitung	„Turbine Roll“	< 200	288/80	0.4	3·10 <sup>-6</sup> – 6·10 <sup>-6</sup>
SWR SpW-Leitung	“Hot Stand-by”	< 200	288/90	0.26	4·10 <sup>-6</sup>
SWR SpW-Leitung	Abfahren	< 20	288/RT	0.2	> 6·10 <sup>-6</sup>
SWR SpW-Leitung	Schichtung	200	250/50	0.2 – 0.7	10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-5</sup>

**Tabelle 12:** Beanspruchungsbedingungen für verschiedene druckführende SWR-Komponenten bei unterschiedlichen Betriebstransienten [60].

Aufgrund von Laboruntersuchungen lässt sich eine ausgeprägte SpRK-Anfälligkeit ordnungsgemäss hergestellter und wärmebehandelter, ferritischer RDB- und Rohrleitungsstähle sowohl unter DWR als auch SWR-Bedingungen weitgehend ausschliessen, falls die heute geltenden Wasserchemierichtlinien im Betrieb eingehalten werden. Diese Beobachtung stimmt mit der weltweit akkumulierten Betriebserfahrung von SWR und DWR überein, wo bisher keine Rissbildungen durch SpRK beobachtet wurden.

Während im transientenfreien SWR/NWC-Leistungsbetrieb eine Rissbildung in ferritischen RDB- und Rohrleitungsstählen durch SpRK äusserst unwahrscheinlich oder sogar unmöglich erscheint, kann eine Rissbildung durch DRK/SwRK unter SWR/NWC-Betriebsbedingungen zumindest nach einer ausreichend hohen Anzahl transienter Betriebszustände mit relativ hohen thermomechanischen Beanspruchungen nicht ausgeschlossen werden. Praktisch alle DRK/SwRK-Rissbildungen im Kraftwerksbetrieb waren sowohl auf relevante dynamische mechanische Zusatzbeanspruchungen (z. B. durch Temperaturschichtungsphänomene, Temperatur- und Druckzyklen während transienter Betriebsbedingungen, wie z. B. Anfahr-/Abfahrvorgänge) als auch auf oxidierende Um-

gebungsbedingungen (Sauerstoff, Cu-Kationen, Sauerstoffaufkonzentration in stagnierendem Dampfkondensat) zurückzuführen. Die im Labor beobachteten Anfälligkeitsbedingungen stimmen dabei sehr gut mit den an den Orten mit Rissbildungen abgeschätzten lokalen wasserchemischen und thermomechanischen Randbedingungen überein. Die Auswertung der DRK-Schadenfälle deuten allerdings auf einen höheren kritischen Sauerstoffgehalt in wässriger Lösung von mehr als 300 ppb unter vorwiegend stagnierenden Bedingungen hin. Unter strömenden Bedingungen wird in der Praxis zusätzlich eine sehr deutliche Reduktion der Anfälligkeit gegenüber DRK beobachtet.

Die im Kraftwerksbetrieb aufgetretenen Rissbildungen können sehr gut durch das aus Laboruntersuchungen gewonnene experimentelle Hintergrundwissen und des daraus entwickelten mechanistischen Verständnisses erklärt werden. Bei genauer Berücksichtigung der Systembedingungen im Kraftwerksbetrieb und der Randbedingungen der Versuche sind keine wesentlichen Widersprüche zu erkennen. Die in älteren Laboruntersuchungen z. T. beobachteten hohen SpRK-Risswachstumsraten sind primär darauf zurückzuführen, dass die entsprechenden Untersuchungen unter mechanischen Belastungsbedingungen (starke Verletzung von Kleinbereichsflussbedingungen), die sich nicht auf die Struktur des RDB übertragen lassen, und/oder bei einer aggressiven Wasserchemie (hoher Chlorid-/Sulfat-Gehalt), die für den (heutigen) Anlagenbetrieb nicht realistisch ist, durchgeführt wurden.

### 5.3 EINFLUSSFAKTOREN FÜR DAS KORROSIONSGESTÜTZTE RISSWACHSTUM

Folgende Einflussparameter auf die Risskorrosion ferritischer RDB- und Rohrleitungsstähle unter Heisswasserbedingungen wurden bisher identifiziert:

#### • Umgebungsparameter:

- Korrosionspotential ECP bzw. Sauerstoffgehalt.
- Temperatur.
- Konzentration an anionischen Verunreinigungen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ...
- Strömungsgeschwindigkeit.

#### • Materialparameter:

- S-Gehalt.
- Morphologie, Grösse, räumliche Verteilung und chemische Zusammensetzung der MnS-Einschlüsse.
- DSA-Verhalten: Konzentration an interstitiell gelöstem Stickstoff und Kohlenstoff ( $\rightarrow$  N/Al-Verhältnis, Konzentration an starken (Sonder-)Karbid- und Nitridbildner, PWHT- oder Anlass-Temperatur, Mn-Konzentration,....).
- Härte/Streckgrenze falls  $> 350 \text{ HV}_{10}/800 \text{ MPa}$ .

#### • Belastungsparameter:

- Belastungsgeschwindigkeit (Frequenz) oder Dehnrates:  $dK_I/dt$ ,  $d\varepsilon/dt$ ,  $v$ .
- Höhe der Belastung, Spannung oder Dehnung:  $K_I$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ .

Die Wirkungsweise der einzelnen Parameter ist in [21] ausführlich dargestellt und wird deshalb hier nicht weiter diskutiert. Tabelle 13 zeigt eine Zusammenstellung der möglichen Einflussparameter, die bisher (qualitativ und z. T. quantitativ) gut verstanden und untersucht bzw. nicht oder nur unzureichend charakterisiert wurden.

Relativ gut untersucht und verstanden	Nicht oder unzureichend charakterisiert
<ul style="list-style-type: none"> <li>• ECP/Sauerstoff-Gehalt</li> <li>• S-Gehalt, MnS-Einschlüsse</li> <li>• Sulfat-Gehalt der Umgebung</li> <li>• Anfälligkeitsbedingungen</li> <li>• Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit/-frequenz</li> <li>• Stationäre Systembedingungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatur</li> <li>• Gefüge (WEZ, Schweissgut, ...)</li> <li>• Dynamische Reckalterung (DSA)</li> <li>• Strömungsgeschwindigkeit</li> <li>• Rissinitierungs- und -wachstumsmechanismen</li> <li>• Transiente Bedingungen</li> <li>• Bestrahlungseffekte</li> </ul>

**Tabelle 13:** Zusammenstellung von gut und unzureichend charakterisierten/verstandenen Einflussparametern auf das Risskorrosionsverhalten niedriglegierter RDB-Stähle in Heisswasser.

#### 5.4 KONSERVATIVITÄT DER RISSWACHSTUMSKURVEN IN DEN REGELWERKEN

Ein vollständiger Integritätsnachweis in sicherheitsrelevanten druckführenden Komponenten bezüglich der Risskorrosion setzt eine Risswachstumsbetrachtung ausgehend von postulierten Rissen oder dem Befund der Wiederkehrenden Prüfung (WKP) voraus, da einerseits während des SWR/NWC-Betriebes eine Rissbildung durch DRK/SwRK oder Ermüdung nicht vollständig auszuschliessen und andererseits das Vorhandensein kleiner Anrisse aufgrund der Nachweisgrenzen der ZfP-Methoden möglich ist. Das Prüfintervall für die nächste WKP ist dabei so festzulegen, dass ein mögliches Korrosionsrisswachstum ausgehend vom Befund der letzten WKP vor Erreichen der maximal zulässigen Risslänge durch die ZfP-Methoden entdeckt wird. Neben der DRK/SwRK ist trotz der geringen Anfälligkeit auch ein mögliches SpRK-Risswachstum zu berücksichtigen, da aufgrund der langen Betriebsdauer im stationären Leistungsbetrieb selbst ein sehr langsames Risswachstum mit der Zeit zu einem erheblichen, nicht vernachlässigbaren Rissfortschritt führen kann. Solche Betrachtungen setzen eine genaue Kenntnis des Materialverhaltens und konservative Risswachstumskurven in Abhängigkeit von mechanischen Belastungsparametern voraus. Im folgenden werden die Konservativität der heute für SWR-Bedingungen verfügbaren Risswachstumskurven für die SpRK („BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven 1 und 2“) und für die DRK/SwRK („ASME XI“) im Hinblick auf die neusten Laborergebnisse diskutiert.

##### 5.4.1 „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“

Die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven 1 und 2“ [50] beschreiben das SpRK-Risswachstum in un- und niedriglegierten, ferritischen Stählen unter SWR/NWC und HWC-Bedingungen in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors:

• „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 1“ für den störungsfreien SWR/NWC- und HWC-Dauerbetrieb:

- statische Belastung.
- Kleinbereichsflussbedingungen (und EDZ).
- $\kappa < 0.3 \mu\text{S/cm}$ , Wasserchemie innerhalb „EPRI Action Level 1“.

$$\underline{K_I < 55 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}}: \quad da/dt \neq f(K_I) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mm/s (entspricht 0.6 mm/Jahr)}$$

$$\underline{K_I \geq 55 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}}: \quad da/dt = 3.29 \cdot 10^{-14} \cdot K_I^4 \quad da/dt \text{ in mm/s, } K_I \text{ in MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$$

• „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 2“ für transiente SWR/NWC- und HWC-Betriebsbedingungen:

- während und 100 h nach einer Wasserchemietransiente (> „EPRI Action Level 1“)
- während und 100 h nach Betriebsperioden mit kleinen Lastfluktuationen, die nicht durch die normale Ermüdungsüberwachung/-bewertung gemäss ASME BPV erfasst werden.

$$\underline{K_I < 28 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}}: da/dt \neq f(K_I) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mm/s (entspricht 0.6 mm/Jahr)}$$

$$\underline{K_I \geq 28 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}}: da/dt = 3.29 \cdot 10^{-14} \cdot K_I^4 \quad da/dt \text{ in mm/s, } K_I \text{ in MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$$

Aus Versuchen in statischen Autoklaven unter extrem aggressiven Umgebungsbedingungen deutet sich ein hoher Schwellwert  $K_{I, \text{SpRK}}$  von 20 – 30  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  für das Auftreten von SpRK in ferritischen Stählen unter Heisswasserbedingungen an, der im Prinzip auch durch die Versuche mit langsam monoton ansteigender Last am PSI bestätigt wurde [1, 22]. Dennoch empfiehlt es sich wie bei den „BWR VIP 60 Kurven“ keinen Schwellwert anzunehmen.

Aufgrund mehrerer unabhängiger Untersuchungen (PSI, MPA, CASTOC, GE) herrscht heute in der Fachwelt weitgehend Einigkeit darüber, dass die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 1“ das SpRK-Risswachstum unter rein statischer Belastung für den störungs- und transientenfreien SWR/NWC- und SWR/HWC-Leistungsbetrieb für den RDB-Grundwerkstoff und Temperaturen von ca. 288 °C ausreichend konservativ abgedeckt. Unsicherheiten bestehen noch bezüglich der Gültigkeit der Kurven für Schweissnähte und ihre WEZ sowie für Temperaturen unterhalb von 270 °C.

Während die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 2“ selbst extreme Sulfat-Transienten konservativ abdeckt [56], sind die Gültigkeitsgrenzen insbesondere für Chlorid-Transienten [57] und kleine Lastfluktuationen unklar und die Datenbasis sehr klein.

Aus Laborergebnissen kann geschlossen werden, dass langanhaltendes, relativ schnelles SpRK-Risswachstum nur unter ganz spezifischen Bedingungen auftritt. Kombinationen folgender ungünstiger Faktoren können zu einem stationären SpRK-Risswachstum oberhalb der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 1 und 2“ führen:

- hohes Korrosionspotential  $ECP > +100 \text{ mV}_{\text{SWE}}$  / hoher Sauerstoffgehalt ( $\gg 200 \text{ ppb}$ ).
- quasi-stagnierende Strömungsbedingungen.
- $Cl^- > \text{„EPRI Action Level 2“}$ ,  $SO_4^{2-} > \text{„EPRI Action Level 3“}$ .
- hoher S-Gehalt ( $> 0.020 \text{ Gew.}\%$  S) des Stahls, insbesondere bei Auftreten von Schwefel-Segregationszonen.
- mittlere Temperaturen (180 – 270 °C) in Verbindung mit einer ausgeprägten DSA-Anfälligkeit (d.h. hoher Gehalt an interstitiell gelöstem N und C).
- stark aufgehärtete Zonen (Härte  $> 350 \text{ HV}_{10}$ ,  $R_p > 800 \text{ MPa}$ ) in der WEZ von Schweissnähten bei unsachgemässer Schweissung/Wärmebehandlung.
- sehr hohe mechanische Belastungen (mit Verletzung von Kleinbereichsflussbedingungen).
- überlagerte Lastfluktuationen mit kleiner Amplitude bei hohem Lastverhältnis ( $R > 0.95$ , „Ripple Loading“) oder überlagerte relativ häufige Laständerungen.

Unter diesen, für den störungsfreien Reaktorbetrieb und ordnungsgemäss hergestellte und wärmebehandelte ferritische Komponenten untypischen Bedingungen können die SpRK-Raten sehr hohe Werte von bis zu wenigen m/Jahr erreichen. Das Risswachstum kann unter diesen Bedingungen durch die „High-Sulphur“ SpRK-Risswachstumskurve des GE-Modells konservativ abgeschätzt werden:

• „High-Sulphur“ SpRK-Grenzkurve:  $da/dt = 9.6 \cdot 10^{-8} \cdot K_I^{1.4}$   $da/dt$  in mm/s,  $K_I$  in  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

Strukturintegritätsbetrachtungen für den RDB ausgehend von einer durchgerissenen Plattierung haben gezeigt, dass ein mögliches SpRK-Risswachstum entsprechend der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven 1 und 2“ bei den heute üblichen Inspektionsintervallen der WKP von vier bis zehn Jahren rechtzeitig mit einem ausreichendem Sicherheitsabstand erkannt werden kann. Eine Anpassung des WKP-Intervalls ist für diese Ausgangsrisslängen („kein Befund der letzten WKP“, Nachweisgrenze der US-Prüfung) nicht notwendig. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im störungs- und transientenfreien SWR- und DWR-Dauerbetrieb eine Gefährdung des RDB durch SpRK alleine nicht gegeben ist. [3, 49, 50]

#### 5.4.2 ASME BPV Code, Section XI, Appendix A, Article A-4300

Im ASME BPV Code, Section XI, Appendix A, Article A-4300 befindet sich ein Satz von Referenzrisswachstumskurven für die Ermüdung in ferritischen RDB- und Rohrleitungstählen an Luft (z. B. für Unterplattierungsrisse oder Risse auf der Aussenseite von Rohrleitungen) und in Heisswasser bei direktem Kontakt des Risses zum LWR-Kühlmittel. Der Rissfortschritt pro Zyklus  $da/dN$  hängt dabei nur von der Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K$  und dem Spannungsverhältnis  $R$ , nicht aber von der Belastungsfrequenz ab. Dem starken Einfluss von Korrosionspotential, Belastungsfrequenz, Temperatur und S-Gehalt bei der SwRK wird dabei keine Rechnung getragen. Eine Fallunterscheidung in SWR- und DWR-Bedingungen und für verschiedenen RDB-Werkstoffe (z. B. S-Gehalt, Grundwerkstoff vs. Schweissgut) findet dabei nicht statt.

##### • Ermüdungsrisswachstum an Luft, „ASME XI Inert“:

$$da/dN = 1.48 \cdot 10^{-11} \cdot (\Delta K / (2.88 - R))^{3.07}$$

##### • Ermüdungsrisswachstum bei Kontakt zum LWR-Kühlmittel, „ASME XI Wet“:

###### $R \leq 0.25$ :

$$\Delta K \leq 19.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}: da/dN = 1.48 \cdot 10^{-14} \cdot \Delta K^{5.95}$$

$$\Delta K > 19.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}: da/dN = 2.3 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta K^{1.95}$$

###### $R \geq 0.65$ :

$$\Delta K \leq 13.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}: da/dN = 1.74 \cdot 10^{-13} \cdot \Delta K^{5.95}$$

$$\Delta K > 13.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}: da/dN = 5.33 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta K^{1.95}$$

$$da/dN \text{ in m/Zyklus, } \Delta K \text{ in MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$$

Die Berechnung der Risswachstumsrate für R-Werte zwischen 0.25 und 0.65 erfolgt über eine lineare Interpolation. Falls  $K_{\min} < 0$  ist, wird der R-Wert auf 0 gesetzt, d. h. es wird nur die positive Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors verwendet.

Wie in Kap. 4.2 gezeigt, werden die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ im ASME BPV Regelwerk insbesondere unter Bedingungen, bei denen mit einer deutlich erhöhten Risskorrosionsanfälligkeit (siehe Kap. 5.2.2) gerechnet werden muss und die „ASME III Design Kurven“ z. T. nicht konservativ sind [21], deutlich überschritten. So wurden beispielsweise die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ in allen untersuchten Werkstoffen (Grundwerkstoff, Schweissgut und WEZ) bei Temperaturen  $\geq 150$  °C und Belastungsfrequenzen unterhalb von  $10^{-2}$  Hz unter stark oxidierenden Bedingungen ( $ECP > 0$  mV<sub>SWE</sub>, 0.4 – 0.8 ppm O<sub>2</sub>) selbst in höchstem ( $\kappa \leq 0.06$   $\mu\text{S/cm}$ ) Wasser sowohl für niedrige und hohe Lastverhältnisse  $R$  bei Schwingbreiten des Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K \geq 2$  MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup> z. T. deutlich überschritten und sind deshalb im Gegensatz zu hohen Frequenzen nicht konservativ. Die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ beschreiben das experimentell in sauerstoffhaltigem Heisswasser (simulierte SWR/NWC-Bedingungen) beobachtete SwRK-Risswachstumsverhalten ferritischer RDB- und Rohrleitungstähle deshalb nur unzureichend und ungenau. Je nach Systembedingungen sagen die Risswachstumskurven entweder deutlich zu niedrige oder zu hohe Risswachstumsraten voraus. Bei Belastungsfrequenzen oberhalb von 10 bis 100 Hz wird zudem kein Umgebungseinfluss mehr beobachtet.

In dem für die SWR/HWC-Fahrweise charakteristischen Bereich mittlerer Korrosionspotentiale (-500 bis -200 mV<sub>SWE</sub>) liegen nur wenige experimentelle Daten vor. Es wird aber davon ausgegangen, dass ähnlich wie für DWR-Bedingungen die „ASME XI Wet Referenzer-müdungsrisswachstumskurven“ ein mögliches DRK- und SwRK-Risswachstum weitgehend konservativ abdecken, was aber noch durch Experimente zu überprüfen ist.

## 5.5 KRITISCHE KOMPONENTEN UND SYSTEMBEDINGUNGEN

Basierend auf Kap. 5.1 und 5.2 könnte im SWR/NWC an folgenden ferritischen Primärkreislaufkomponenten eine mögliche Anfälligkeit zur Korrosionsrissbildung auftreten:

- Speisewasserstutzen und angrenzende horizontale Rohrleitungsabschnitte, insbesondere falls Temperaturschichtungsphänomene auftreten.
- Rohrleitungen, die im stationären Betrieb stagnierenden Dampf führen oder nichtentgas-tes Kondensat enthalten (oder welche nur zeitweise benutzt werden).
- Komponentenbereiche, in denen während transienter Betriebszustände hohe sekundäre Spannungen mit lokaler Plastifizierung auftreten können: Orte mit hohen Temperaturgradienten/Schichtungsphänomenen, mit lokaler Dehnungsbehinderung (z. B.: dünnwan-dige Rohrleitungen und Rohrbögen in Verbindung mit ungeeigneter Lagerung, Halterun-gen und Aufhängung) oder mit Kerben (z. B. Kantenversatz bei Schweissnähten, Ein-brandkerben, scharfe Übergänge, ...).

Besondere Aufmerksamkeit gelten Betriebszuständen, die einerseits ausreichend häufig auftreten und die andererseits mit relativ langsamen thermomechanischen Beanspruchungen mit hohen lokalen Dehnungen in den plastischen Bereich hinein sowie mit hohen Sauerstoffgehalten und quasi-stagnierenden Bedingungen/erhöhten Leitfähigkeiten verbunden sind. Im Falle des RDB bzw. des RDB-Speisewasserstutzens von SWR können entsprechende Bedingungen beispie-lsweise während des An-/Abfahrens, im „Hot Stand-By“ sowie bei „Turbine Trips“ auftreten.

## 5.6 MÖGLICHE MASSNAHMEN ZUR VERMEIDUNG VON KORROSIONSRISSBILDUNGEN

Die Strategie zur Vermeidung von Korrosionsrissbildungen in der Kerntechnik besteht darin, herstellungs- oder fertigungsbedingte Fehler/Risse vor der Inbetriebnahme der Anlage durch geeignete qualitätssichernde Massnahmen und durch eine umfassende zerstörungsfreie Prüfung soweit als möglich auszuschliessen. Zusätzlich wird versucht im Betrieb jene Kombinationen von Wasserchemie und thermomechanischer Beanspruchung, welche zur Korrosionsrissbildung oder hohen Risswachstumsraten führen könnten, zu vermeiden. Fahrweise und Konstruktion sollten dahingehend optimiert werden, dass Temperaturgradienten und Sauerstoffanreicherungen soweit wie möglich reduziert werden und Temperaturschichtungsphänomene sowie stagnierende Bedingungen möglichst nicht auftreten.

Das Risiko für das Auftreten von Risskorrosion kann durch folgende werkstoff- und fertigungs-technische sowie verfahrenstechnische und betriebliche Massnahmen minimiert werden:

- Wahl geeigneter Werkstoffe mit relativ geringer Risskorrosionsanfälligkeit (z. B. mit sehr niedrigem S-Gehalt (< 0.003 Gew.% S)) und optimierter Zähigkeit (→ höhere kritische Risslängen) sowie geringer DSA-Anfälligkeit .
- Wahl geeigneter Fertigungstechniken zur Vermeidung von Schweissfehlern und WEZ mit hohen Härten (< 300 HV10 durch geeignete Wärmebehandlung) und zur Reduktion von Schweisseigen-spannungen (Spannungsarmglühen, Engspaltschweissung).
- optimierte Konstruktion von Komponenten (Vermeidung von Unstetigkeiten oder Dehnungsbehinderungen) zur Reduktion oder Vermeidung von lokalen Spannungsüber-höhungen (z. B. durch grössere Wandstärke, ebenes Beschleifen von Schweissnaht-wurzeln, optimierte Schweissverfahren, Reduktion der Anzahl Schweissnähte, optimierte Aufhängungen, ...).

- Reduktion der Anzahl Temperaturwechsel und/oder der Höhe der Temperaturdifferenz durch optimierte Fahrweisen und ein optimiertes Design der Komponenten (Thermoschutzhemd des Speisewasserstutzen, Speisewasserverteiler, Leitungsaufhängungen) Reduktion von Kalt- und Warmstarts, generell schonende Fahrweise im Hinblick auf die Ermüdung.
- Vermeidung von stagnierenden Bedingungen und Reduktion des Sauerstoffgehalts durch optimierte Konstruktion (Vermeidung von Ansammlung von Kondensat durch ausreichendes Leitungsgefälle) und Fahrweisen (Entlüftung, Entgasung (Evakuierung) und Durchströmung von Rohrleitungen, Entwässerung von horizontalen Rohrleitungen, ...).
- Einhaltung einer möglichst hohen Reinheit des Speise- und Reaktorwassers mit konsequenter Einhaltung der EPRI- oder VGB-Wasserchemierichtlinien. Vermeidung von Spalten und stagnierenden Medienbedingungen.
- Wasserstoffchemiefahrweise (HWC), eventuell in Verbindung mit der Edelmetalltechnologie (NMCA), zur Reduktion des Korrosionspotentials.
- Hinsichtlich der Risskorrosion optimierte Überwachungsprogramme.

Die Fahrweise von SWR ist heutzutage sowohl bezüglich Ermüdung als auch Wasserchemie weitgehend optimiert. Auf betrieblicher Seite kann eine weitere Reduktion der Risskorrosionsanfälligkeit im wesentlichen nur noch durch die Absenkung des Korrosionspotentials durch Wasserstoffeinspeisung, eventuell in Kombination mit der Edelmetalltechnologie erzielt werden.

## 5.7 OFFENE FRAGEN

Als wichtige offene Fragen haben sich folgende Aspekte ergeben:

### • Alle Risskorrosionsarten:

- Einfluss der DSA auf Korrosionsrissbildung und Korrosionsrisswachstum.
- Korrosionsrissbildung und –risswachstum in Schweißnähten und ihren WEZ.
- Einfluss der Strömungsverhältnisse auf Korrosionsrissbildung und –risswachstum.
- Instationäre thermische Randbedingungen.

### • SpRK:

- Einfluss von Lastfluktuationen kleiner Amplitude bei hohem Spannungsverhältnis ( $R > 0.95$ ) auf das SpRK-Risswachstum („Ripple Loading“).
- Einfluss von mittleren Temperaturen (100 – 270 °C) (insbesondere in Verbindung mit Stählen mit einer hohen DSA-Anfälligkeit).
- Einfluss von kurzzeitigen Cl-Transienten auf das SpRK-Risswachstum.

### • SwRK/DRK:

- Einfluss anionischer Verunreinigungen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) auf die Rissbildung und das Risswachstum.
- Einfluss von Lochfrass und Mittelspannung auf die Rissbildung.
- Einfluss von Blocksequenz- und Randombelastung auf die Rissbildung und das Risswachstum.
- Schutzwirkung der HWC oder HWC/NMCA-Fahrweise bezüglich der Rissbildung und dem Risswachstum.

Insbesondere Untersuchungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und zum Kurzrisswachstum könnten entscheidend mithelfen (unnötige) Überkonservativitäten abzubauen.

## 6 Internationale Zusammenarbeit und Technologietransfer

Auf nationaler Ebene fand die Zusammenarbeit und der Technologietransfer in erster Linie im unmittelbaren kerntechnischen Umfeld statt. Die Überwachungs- und Aufsichtsbehörde HSK und die Schweizer Kraftwerke wurden im Rahmen der HSK-PSI-Projektstatusgespräche/Halbjahres-sitzungen und anderer Veranstaltungen (z. B.: [61], [62]) regelmässig über den aktuellen Stand der Arbeiten informiert.

Während der Projektperiode beteiligte sich das PSI im Rahmen der Risskorrosionsthematik an folgenden internationalen Projekten:

- CASTOC (5. EU-Rahmenprogramm, 2000 – 2003, 6 Europäische Institute) [63].
- VGB SpRK Round Robin (4 Europäische Partner, Abschluss 2000) [53].

Daneben wurden innerhalb des RIKORR-Projektes kleinere, bilaterale Zusammenarbeiten mit der Helsinki University of Technology (Charakterisierung der DSA-Anfälligkeit mittels Messung der inneren Reibung), dem Fraunhofer Institut für Zerstörungsfreie Prüfung in Dresden (Eigenspannungsmessungen in der Biblis C Schweissnaht) sowie der Seoul National University/FRONTICS/RIAM (instrumentierte Härtemessung in der WEZ der Biblis C Schweissnaht) durchgeführt.

Als aktives Mitglied der Fachgruppe ICG-EAC (International Co-operative Group on Environmentally-Assisted Cracking of Light Water Reactor Materials) stehen wir in engem Kontakt mit der internationalen Fachwelt. Die eigenen Forschungsbeiträge wurden in diesem internationalen Gremium regelmässig vorgestellt, diskutiert und mit anderen Projekten koordiniert (siehe Kap. 9). Ein reger Erfahrungs-/Informationsaustausch fand mit Institutionen wie EPRI (BWR VIP Projekt „BWR VIP 60 SpRK-Disposition Lines“, „ASME XI“) [50, 62], VGB [51, 53] sowie im Rahmen breiterer internationaler Zusammenarbeit (OECD/NES/CSNI PWG 3 [64], AMES (CASTOC)) statt.

Die neuen Ergebnisse des PSI zur SwRK unter SWR/NWC-Bedingungen wurden im Mai letzten Jahres durch Ernie Eason (Modelling & Computer Services, ICG-EAC-Mitglied und Bindeglied zum ASME BPV Regelwerkausschuss, Mitentwickler des neuen Code Case N-643 für SwRK in ferritischen Stählen unter DWR-Bedingungen) der „ASME Section XI Working Group on Flaw Evaluation“ im Auftrag des PSI vorgestellt. Dieser ASME BPV Regelwerks-Unterausschuss begutachtet Vorschläge für neue Ermüdungsrisswachstumskurven in ferritischen Stählen. Grundsätzlich besteht die Bereitschaft über eine Revision der „ASME XI Risswachstumskurven“ oder einen SWR/NWC Code Case nachzudenken. Im Rahmen des nächsten Treffens des ASME BPV Regelwerkausschusses im Februar 2003 in San Francisco ist geplant, dass J. Hickling von EPRI in unserem Auftrag die PSI-Ergebnisse zur SwRK und SpRK nochmals dem Code Committee vorstellt.

## 7 Schlussfolgerungen und offene Fragen

### 7.1 ALLGEMEINE BEWERTUNG DES RIKORR-PROJEKTES

Die Zielsetzungen für das RIKORR-Projekt wurden vollumfänglich erreicht. Das Projekt konnte Ende 2002 erfolgreich und innerhalb des budgetierten finanziellen Rahmens abgeschlossen werden. Eine Vielzahl neuer Ergebnisse und Erkenntnisse wurden gewonnen, die in Fachzeitschriften und an internationalen Konferenzen publiziert wurden. Die Schweizer Aufsichtsbehörde HSK und die Kernkraftwerke wurden regelmässig über den Stand der Arbeiten und die Schlussfolgerungen informiert. Die Ergebnisse des Projektes haben wesentlich zur Festlegung der „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“ (SpRK-II-Projekt) sowie zu deren Akzeptanz durch die NRC (RIKORR-Projekt) beigetragen. Der ASME BPV Regelwerksausschuss wurde über die neuen SwRK-Ergebnisse in Kenntnis gesetzt.

### 7.2 WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SCHLUSSFOLGERUNGEN

Folgende Schlüsse können aus den Versuchsergebnissen und der durchgeführten Literaturrecherche gezogen werden:

#### 1. EAC-Risswachstumsmechanismus:

Das beobachtete Risswachstumsverhalten kann am besten durch eine Kombination und Überlagerung der folgenden Mechanismen verstanden werden:

- Oxidfilmbruch/anodische Auflösung („Film Rupture/Anodic Dissolution“ (FRAD))
- Wasserstoffinduzierte Risskorrosion („Hydrogen-Assisted EAC“ (HAC))
- Dynamische Reckalterung („Dynamic Strain Ageing“ (DSA))

Bei Temperaturen  $\geq 120 - 180$  °C und mittleren Festigkeitswerten ( $R_p \approx 300 - 500$  MPa) dominiert der FRAD-Mechanismus. Bei Temperaturen  $\leq 120 - 180$  °C oder bei hoher Festigkeit/Härte ( $R_p \geq 800$  MPa,  $\geq 350$  HV10) dominiert die wasserstoffinduzierte Risskorrosion. Bei bestimmten Kombinationen von Temperatur ( $150 - 300$  °C) und Belastungsgeschwindigkeit ( $10^{-8} \text{ s}^{-1} \leq d\epsilon/dt \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) und einem anfälligen Werkstoff (hohe Konzentration an freiem N und C) kann auch die DSA, insbesondere über den Risseinleitungsprozess, wesentlich zum Rissfortschritt beitragen. Die DSA führt gegenüber einem Werkstoff mit geringer Anfälligkeit i. A. zu einer Ausweitung des Gebietes mit hohen Risskorrosionsraten und übt insbesondere einen Einfluss auf die Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit der EAC aus.

#### 2. Kontrollfaktoren für das EAC-Risswachstum:

Das EAC-Risswachstum (Risse  $> 100$   $\mu\text{m}$ ) wird im wesentlichen durch die Rissspitzendehnraten und die Konzentration an S-haltigen Anionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) im Rissspitzenelektrolyt (bzw. dem pH) kontrolliert. Für das Auftreten von EAC müssen im Bereich der Rissspitze kritische Bedingungen, d.h. eine ausreichend hohe Konzentration an S-haltigen Anionen (niedriger pH) und eine langsame positive Dehnraten, gleichzeitig auftreten und aufrechterhalten werden.

Die Rissspitzendehnraten werden im wesentlichen durch die Belastungsgeschwindigkeit ( $d\epsilon/dt$ ,  $dK_i/dt$ ) und -höhe ( $\epsilon$ ,  $K_i$ ,  $\Delta K$ ), durch das Risswachstum selbst sowie durch das Deformationsverhalten ( $R_p$ , Verfestigung, DSA, Viskosplastizität) des Materials bestimmt. Die Konzentration an S-haltigen Anionen wird durch die Auflösung der MnS-Einschlüsse im Risskanal, die Konzentration an S-haltigen Anionen im Kühlmittel sowie durch den Stofftransport im Risskanal durch Diffusion, Migration und Konvektion bestimmt. Ein hohes Korrosionspotential (Migration) und eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit (vernachlässigbare Konvektion) begünstigen die Anreicherung von S-haltigen Anionen im Bereich der Rissspitze und somit eine hohe EAC-Risswachstumsrate.

### 3. Wesentliche Einflussparameter für die Risskorrosion:

Folgende Einflussparameter wurden identifiziert:

#### • Umgebungsparameter:

- Korrosionspotential bzw. Sauerstoffgehalt.
- Temperatur.
- Konzentration an anionischen Verunreinigungen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ....
- Strömungsgeschwindigkeit.

#### • Materialparameter:

- S-Gehalt.
- Morphologie, Grösse, räumliche Verteilung und chemische Zusammensetzung der MnS-Einschlüsse.
- DSA-Verhalten: Konzentration an interstitiell gelöstem Stickstoff und Kohlenstoff.
- Härte/Streckgrenze falls  $> 350 \text{ HV}/800 \text{ MPa}$ .

#### • Belastungsparameter:

- Belastungsgeschwindigkeit (Frequenz) oder Dehnrate:  $dK_I/dt$ ,  $d\varepsilon/dt$ ,  $v$ .
- Höhe der Belastung, Spannung oder Dehnung:  $K_I$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ .

### 4. Anfälligkeitsbedingungen für Korrosionsrissbildungen:

Eine Anfälligkeit für eine Anrissbildung durch SpRK an der Werkstoffoberfläche von fehlerfreien ferritischen Komponenten besteht nur bei Kombinationen von hohen mechanischen Spannungen deutlich oberhalb der Warmstreckgrenze und hohen Konzentrationen an  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sowie quasi-stagnierenden Bedingungen. Eine Anrissbildung durch SpRK im stationären SWR-Leistungsbetrieb ist deshalb äusserst unwahrscheinlich.

Im Gegensatz zur SpRK besteht für die DRK/SwRK auch unter reaktortypischen SWR/NWC-Bedingungen eine mögliche Anfälligkeit. Aus heutiger Sicht kann eine Korrosionsrissbildung durch DRK und SwRK in hochreinem Heisswasser ( $\kappa < 0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) auftreten, falls folgende notwendigen Bedingungen gleichzeitig und während eines ausreichend langen Zeitraumes auftreten:

- Korrosionspotential  $\text{ECP} > \text{ECP}_{\text{crit}} = -200 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ . Je nach Strömungsbedingungen, Werkstoff und Temperatur ist hierzu ein Sauerstoffgehalt in wässriger Lösung von 20 – 80 ppb ausreichend. Die Anfälligkeit steigt dabei mit zunehmendem ECP und Sauerstoffgehalt an.
- Dehnrate im kritischen Bereich:  $0 < \dot{\varepsilon}_{\text{crit,min}} \leq \dot{\varepsilon} \leq \dot{\varepsilon}_{\text{crit,max}} = 10^{-1} \text{ \%/s}$ . Die Anrissempfindlichkeit steigt dabei mit abnehmender Dehnrate  $\dot{\varepsilon}$  an.
- Lokale Dehnung im überelastischen Bereich:  $\varepsilon \geq \varepsilon_{\text{crit}} = 0.1 - 0.3 \text{ \%}$ , ( $\sigma_{\text{crit}} > R_p$ ). Die Anrissempfindlichkeit nimmt mit zunehmender Dehnung stark zu.

Wird eine dieser kritischen Bedingungen nicht erfüllt, kann eine DRK-Anfälligkeit weitgehend ausgeschlossen werden und es treten keine oder nur äusserst geringfügige Umgebungseffekte bei der Rissbildung durch Ermüdung auf.

### 5. Konservativität der Risswachstumskurven in den Regelwerken:

• „ASME XI“: Die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ im ASME BPV Regelwerk berücksichtigen den starken Einfluss von Belastungsfrequenz  $v$  und Korrosionspotential ECP nicht und beschreiben deshalb das experimentell in sauerstoffhaltigem Heisswasser (simulierte SWR/NWC-Bedingungen) beobachtete SwRK-Risswachstumsverhalten ferritischer RDB- und Rohrleitungsstähle unausgewogen. Je nach Systembedingungen ergeben die „ASME XI Risswachstumskurven“ entweder eine deutlich zu hohe (z. B. bei  $v > 10^{-1} \text{ Hz}$  und  $\Delta K > 10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  oder  $v < 10^{-2} \text{ Hz}$  und  $\text{ECP} \leq -200 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) oder zu niedrige (z. B. bei  $v < 10^{-2} \text{ Hz}$  und  $\text{ECP} > 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) Risswachstumsrate. Unter stark oxidierenden SWR/NWC-Bedingungen ( $\text{ECP} > 0 \text{ mV}_{\text{SWE}}$ , 0.4 – 8 ppm  $\text{O}_2$ ,  $\kappa \leq$

0.06  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) wurden die „ASME XI Wet Risswachstumskurven“ in allen untersuchten Werkstoffen (Grundwerkstoff, Schweissgut und WEZ) bei Temperaturen  $\geq 150\text{ }^\circ\text{C}$  und Belastungsfrequenzen unterhalb von  $10^{-2}\text{ Hz}$  z. T. deutlich überschritten und sind deshalb im Gegensatz zu hohen Frequenzen nicht konservativ. Es wird deshalb vorgeschlagen neue, realistischere Referenzkurven auf Basis eines einfachen Superpositions-Modells, welches den starken Einfluss der Belastungsfrequenz zu berücksichtigen vermag, für SWR/NWC- und SWR/HWC-Bedingungen zu entwickeln.

- „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurven“: Die „BWR VIP 60 SpRK-Grenzkurve 1“ deckt ein mögliches SpRK-Risswachstum in einem ordnungsgemäss gefertigten RDB im störungs- und transien-freien SWR/NWC-Leistungsbetrieb für  $K_I$ -Werte  $< 60\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ausreichend konservativ ab. Die „BWR VIP 60 SpRK Grenzkurven“ für das SpRK-Risswachstum unter SWR-Bedingungen ( $\geq 0.4\text{ ppm O}_2$ ,  $\text{ECP} > 0\text{ mV}_{\text{SWE}}$ ) können allerdings bei kleinen Lastfluktuationen („Ripple Loading“), bei mittleren Temperaturen ( $180 - 270\text{ }^\circ\text{C}$ ) für WEZ und RDB-Stähle/-Schweissgutwerkstoffe mit einer hohen DSA-Anfälligkeit, in stark aufgehärteten Bereichen ( $> 350\text{ HV}_{10}$ ) der WEZ sowie bei Chlorid-Transienten ( $>$  „EPRI Action Level 2“) deutlich überschritten werden. Für den RDB-Speisewasserstutzen ( $T \approx 220 - 270\text{ }^\circ\text{C}$ , kleine Lastfluktuationen nicht ausschliessbar) muss deren Anwendung durch weitere Experimente verifiziert werden. Die Grenzkurve 1 ist auf ihre Gültigkeit bei mittleren Temperaturen und für RDB-Schweissnähte und WEZ, insbesondere bei tieferen Belastungen, hin zu überprüfen. Die Konservativität der Grenzkurve 2 ist bei tieferen Chlorid-Konzentrationen im Bereich des „EPRI Action Level 1 und 2“ sowie bei kleinen Lastfluktuationen weiter zu untersuchen.

#### 6. Betriebserfahrung und Vergleich mit experimentellem Hintergrundwissen:

Fälle von betrieblichen Rissbildungen durch korrosionsgestütztes Risswachstum in druckführenden ferritischen Komponenten waren in der Vergangenheit relativ selten. Die Schadensfälle traten meist in SWR und nur sehr selten in DWR auf. Am häufigsten betroffen waren Rohrleitungen, selten Druckbehälter und extrem selten Reaktordruckbehälter. In den meisten dieser Fälle waren sowohl dynamische mechanische Zusatzbeanspruchungen (z. B. durch Temperaturschichtungsphänomene, Temperatur- und Druckzyklen während transienter Betriebsbedingungen, z.B. Anfahr-/Abfahrvorgänge) als auch oxidierende Umgebungsbedingungen involviert. Die aufgetretenen Fälle wurden der DRK oder der niederzyklischen SwRK zugeordnet. Unter stationären SWR-Normalbetriebsbedingungen, d. h. bei vorwiegend statischer mechanischer Belastung von Behältern und Rohrleitungen und hoher Reinheit des Speise- und Reaktorwassers wurde bislang kein Korrosionsrisswachstum beobachtet. Durch Optimierung verschiedener konstruktiver, werkstoff- und, fertigungstechnischer sowie betrieblicher Massnahmen konnte das Auftreten von neuen DRK-Rissbildungen sehr stark eingeschränkt werden.

Die aufgetretenen Rissbildungen in ferritischen Komponenten können gut durch das experimentelle und mechanistische Hintergrundwissen zur Risskorrosion erklärt werden und bei genauer Berücksichtigung der Randbedingungen der Versuche und im Betrieb sind keine wesentlichen Widersprüche zu erkennen. Betriebserfahrung und experimentelles Hintergrundwissen zeigen, dass eine ausreichend hohe Menge an Sauerstoff und eine langsam zunehmende mechanische Belastung mit örtlich plastischer Werkstoffverformung entscheidend für die Korrosionsrissbildung und das korrosionsgestützte Risswachstum in ferritischen Stählen sind. Die Betriebserfahrung deutet zudem darauf hin, dass eine hohe Strömungsgeschwindigkeit i. A. zu einer deutlichen Reduktion der Risskorrosionsanfälligkeit führt.

#### 7. Komponenten und Systembedingungen mit möglicher Risskorrosionsanfälligkeit:

Für ferritische Komponenten im Primärkreislauf von SWR besteht keine generelle Risskorrosionsanfälligkeit, eine Rissbildung ist aber unter ungünstigen Umständen möglich. Komponenten mit einer möglichen Anfälligkeit sind:

- Speisewasserstutzen und angrenzende horizontale Rohrleitungsabschnitte, insbesondere falls Temperaturschichtungsphänomene auftreten.
- Rohrleitungen, die im stationären Betrieb stagnierenden Dampf führen oder nichtentgas-tes Kondensat enthalten (oder die nur zeitweise benutzt werden).

- Komponentenbereiche, in denen während transienter Betriebszustände hohe sekundäre Spannungen mit lokaler Plastifizierung auftreten können: Orte mit hohen Temperaturgradienten/Schichtungsphänomenen, mit lokaler Dehnungsbehinderung (z. B.: dünnwandige Rohrleitungen und Rohrbögen in Verbindung mit ungeeigneter Lagerung, Halterungen und Aufhängung) oder mit Kerben (z. B. Kantenversatz bei Schweissnähten, Einbrandkerben, scharfe Übergänge,...).

Besondere Aufmerksamkeit gelten Betriebszuständen, die ausreichend häufig auftreten und die mit relativ langsamen thermomechanischen Beanspruchungen mit hohen lokalen Dehnungen in den plastischen Bereich hinein sowie mit hohen Sauerstoffgehalten und quasi-stagnierenden Bedingungen/erhöhten Leitfähigkeiten verbunden sind. Im Falle des RDB bzw. des RDB-Speisewasserstutzens von SWR können entsprechende Bedingungen beispielsweise während des An-/Abfahrens, im „Hot Stand-By“ sowie bei „Turbine Trips“ auftreten.

#### 8. Mögliche Massnahmen zur Vermeidung von Korrosionsrissbildungen:

Im Betrieb sind jene Kombinationen von Wasserchemie und thermomechanischer Beanspruchung, die zur Korrosionsrissbildung oder hohen Risswachstumsraten führen könnten, soweit als möglich zu vermeiden. Durch verfahrenstechnische und konstruktive Massnahmen sollten Temperaturgradienten und Sauerstoffanreicherungen soweit wie möglich reduziert sowie Temperaturschichtungsphänomene, konstruktive Kerben/Spalten und stagnierende Bedingungen möglichst vermieden werden. Eine schonende Fahrweise im Hinblick auf die Ermüdung und die Einhaltung einer möglichst hohen Reinheit des Speise- und Reaktorwassers tragen wesentlich zur Minimierung des Risikos für eine Korrosionsrissbildung bei. Konstruktion und Fahrweisen der heutigen SWR-Anlagen sind weitgehend in diese Richtung optimiert. Darüber hinaus tragen die Einspeisung von Wasserstoff (HWC) und Edelmetallen (HWC/NMCA) zu einer weiteren Erhöhung der Sicherheit bei.

#### 9. Offene Fragen:

##### • Alle Risskorrosionsarten:

- Einfluss der DSA auf Korrosionsrissbildung und Korrosionsrisswachstum.
- Korrosionsrissbildung und –risswachstum in Schweissnähten und ihren WEZ.
- Einfluss der Strömungsverhältnisse auf Korrosionsrissbildung und –risswachstum.
- Schutzwirkung der HWC oder HWC/NMCA-Fahrweise bezüglich des Risswachstums.

##### • SpRK:

- Einfluss von Lastfluktuationen kleiner Amplitude bei hohem Spannungsverhältnis ( $R > 0.95$ ) auf das SpRK-Risswachstum („Ripple Loading“).
- Einfluss von mittleren Temperaturen (100 – 270 °C), insbesondere in Verbindung mit Stählen mit einer hohen DSA-Anfälligkeit.
- Einfluss von kurzzeitigen Cl<sup>-</sup>-Transienten auf das SpRK-Risswachstum.

##### • SwRK/DRK:

- Einfluss anionischer Verunreinigungen (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) auf die Rissbildung und das Risswachstum.
- Einfluss von Lochfrass und Mittelspannung auf die Rissbildung.
- Einfluss von Blocksequenz- und Randoebelastung und von seltenen Überlasten auf die Rissbildung und das Risswachstum.
- Instationäre thermische Randbedingungen.
- Studium des Kurzrissswachstums.

## 8 Vorschlag für weiteres Vorgehen

Basierend auf den Schlussfolgerungen und den sich daraus ergebenden offenen Fragen wurde ein Vorschlag für eine Fortsetzung des Projektes mit einer Laufzeit von 3 Jahren ausgearbeitet und mit der HSK diskutiert [65, 66]. Der Vertrag für das neue Programm RIKORR-II soll in Kürze unterschrieben werden. Im Rahmen des neuen Projektes sollen folgende Aufgabenstellungen bearbeitet werden:

- Erweiterung der EAC-Risswachstumsdatenbasis unter SWR/NWC-Bedingungen mit Anpassung der Wasserchemie und Belastung an reale Betriebstransienten:
  - für WEZ (Kompaktzugprobe mit Rundkerbe) und Schweissgutwerkstoffe.
  - für RDB-Werkstoffe mit ausgeprägter DSA-Anfälligkeit.
  - für „Ripple Load“-Belastung bei kleinerem  $\Delta K$  und höheren Frequenzen.
  - für Chlorid-Transienten im Bereich des „EPRI Action Level 2“ (20 ppb Cl<sup>-</sup>).
- Nachrüstung der PSI-Heisswasserkreisläufe zur Implementierung der Wasserstoffchemiefahrweise (HWC).
- Überprüfung der Schutzwirkung der HWC-Fahrweise in Bezug auf
  - die DRK/SwRK unter Beanspruchungen, bei denen die „ASME XI Wet Referenzermüdungsrisswachstumskurven“ bei SWR/NWC-Fahrweise nicht konservativ sind.
  - die SpRK unter Beanspruchungen, bei denen die „BWR VIP 60 SpRK-Risswachstumskurven“ bei SWR/NWC-Fahrweise nicht konservativ sind („Ripple Load“ Belastung, mittlere Temperaturen und Werkstoffe mit hoher DSA-Anfälligkeit).
- Untersuchungen zum Einfluss des Korrosionspotentials ECP auf das SwRK-Risswachstum:
  - Ermittlung der unteren kritischen Risswachstumsrate  $da/dt_{crit}$ /kritischen Belastungsfrequenz  $\nu_{crit}$  in Abhängigkeit des ECP.
  - Ermittlung der Parameter C und m des Superpositionsmodells in Abhängigkeit des ECP.
- RIKORR-On-Call: Teilnahme am internationalen ICG-EAC-Ringversuch zur SpRK in In182-Schweisnähten unter SWR und DWR-Bedingungen (2003 – 2005, 22 Institutionen aus Nordamerika, Europa und Asien).

## 9 Publikationen 2000 – 2002

Im Rahmen des RIKORR-Projektes wurden zwei Artikel in wissenschaftlichen Fachzeitschriften, elf Konferenzbeiträge, vier PSI-Berichte und ein gemeinsamer Institutsbericht erstellt. Zwei weitere Zeitschriftenartikel und drei Konferenzbeiträge befinden sich in Vorbereitung.

Im folgenden sind die wichtigsten Publikationen thematisch geordnet aufgeführt:

### Spannungsrissskorrosion:

- **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Stress Corrosion Cracking Behaviour of Low-Alloy Reactor Pressure Vessel Steels and of a Weld Filler Material under Simulated BWR Environment“, NACE Corrosion 2003, CD-ROM, Paper No.03664, San Diego, USA, 16. – 20. März 2003.
- **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy Reactor Pressure Vessel Steels and of a Weld Filler Material under BWR Conditions“, 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress ICC, CD-ROM, Paper No. 648, pp. 1 – 9, Granada, Spanien, 22. – 27. September 2002.
- **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Spannungsrissskorrosion an ferritischen Reaktordruckbehälter-Stählen unter Siedewasserreaktor-Bedingungen“, 27. MPA-Seminar, Paper Nr. 25, pp. 25-1 – 25-20, Stuttgart, Deutschland, 4. – 5. Oktober 2001.
- **J. Heldt, H.P. Seifert**, „Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy, Reactor-Pressure-Vessel Steels in Oxygenated, High-Temperature Water“, Nuclear Engineering and Design, Vol. 206, 2001, pp. 57 - 89.
- **H.P. Seifert, S. Ritter**, „SCC of Low-Alloy RPV Steels under BWR Conditions – New Observations“, Minutes of the 2001 Annual Meeting of the International Cooperative Group on Environmentally Assisted Cracking of Light Water Reactor Materials, Ed.: J. Hickling, Low-Alloy Steel Session, Paper L4, pp. L4.1 – L4.40, Kyongju, Korea, 23. – 27. April 2001.
- **J. Heldt, H.P. Seifert**, „Stress Corrosion Cracking of Reactor Pressure Vessel Steels under Boiling Water Reactor Conditions“, Eurocorr 2000, CD-Rom, Paper 00020405.pdf, pp. 1 – 13, Queen Mary and Westfield College, University of London, UK, 10. – 14. September 2000.
- **A. Wünsche, D. Blind, F. Hüttner (MPA Stuttgart), K. Küster (HEW), P. Karjalainen-Roikonen, U. Ehrnstén (VTT), A. Roth (Siemens KWU), H.P. Seifert, J. Heldt (PSI)**, „European Round Robin Test on EAC of LAS under BWR Conditions“, Final Report, MPA Stuttgart, März 2000.
- **B. Tirbonod**, „Modelling of the Stress Corrosion Cracking Behaviour for Low Alloy Steels in High Temperature Water“, PSI-Bericht Nr. 00-08, November 2000.
- **H.P. Seifert, J. Heldt, U. Ineichen, U. Tschanz, B. Tirbonod**, „Spannungsrissskorrosion von Stählen für Reaktor-Komponenten in Heisswasser“, BFE-Abschlussbericht, Februar 2000.

### Dehnungsinduzierte Risskorrosion und Schwingrissskorrosion:

- **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Strain-Induced Corrosion Cracking of Low-Alloy RPV-Steels under BWR Conditions“, Power Plant Chemistry, Vol. 5, No.1, 2003, pp. 17 - 29.
- **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Strain-Induced Corrosion Cracking of Low-Alloy RPV-Steels under BWR Conditions“, NACE Corrosion 2002, CD-ROM, Paper No. 02516, pp. 1 – 18, Denver, USA, 8. – 12. April 2002.
- **H.P. Seifert, S. Ritter**, „SICC and Low-frequency Corrosion Fatigue of Low-Alloy RPV Steels, of a Weld Filler and Weld HAZ Material under BWR Conditions – Effect of Temperature and Loading Rate/Frequency“, Minutes of the 2002 Annual Meeting of the International Cooperative Group on Environmentally Assisted Cracking of Light Water Reactor Materials, Ed.: J. Hickling, Low-Alloy Steel Session, Paper L4, Lyon, Frankreich, 14 – 19. April, 2002.
- **H.P. Seifert, S. Ritter**, „Strain-Induced Corrosion Cracking of Low-Alloy RPV Steels under BWR Conditions“, Minutes of the 2001 Annual Meeting of the International Cooperative Group on En-

Environmentally Assisted Cracking of Light Water Reactor Materials, Ed.: J. Hickling, Low-Alloy Steel Session, Paper L3, pp. L3.1 – L3.47, Kyongju, Korea, 23. – 27. April 2001.

- **H.P. Seifert, S. Ritter, J. Heldt**, „Strain-Induced Corrosion Cracking of Low-Alloy Reactor Pressure Vessel Steels under BWR Conditions“, 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, NACE/TMS/ANS, CD-ROM, Paper No. 3, Lake Tahoe, Nevada, USA, 6. – 10. August 2001.
- **H.P. Seifert, J. Heldt**, „Strain-induced Corrosion Cracking of Low-Alloy RPV Steels in Oxygenated High Temperature Water“, ICG-EAC 2000, Minutes of the 2000 Annual Meeting of the International Cooperative Group on Environmentally Assisted Cracking of Light Water Reactor Materials, Ed.: J. Hickling, Low-Alloy Steel Session, Paper L4, pp. L4.1 – L4.66, Williamsburg, Virginia, USA, 10. – 14. April, 2000.

#### **Alle Aspekte von RIKORR:**

- **H.P. Seifert, S. Ritter**, „Environmentally-Assisted Cracking of Low-Alloy Reactor Pressure Vessel Steels under Boiling Water Reactor Conditions“, PSI-Bericht Nr. 02-05, Februar 2002.

#### **Dynamic Strain Ageing:**

- **H. Hänninen, H.P. Seifert, Y. Yagodzinsky, U. Ehrnstén, O. Tarasenko, P. Aaltonen**, „Effects of Dynamic Strain Aging on Environment-Assisted Cracking of Low Alloy Pressure Vessel and Piping Steels“, 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, NACE/TMS/ANS, CD-ROM, Paper No. 47, Lake Tahoe, Nevada, USA, 6. – 10. August 2001.

#### **Literaturrecherche und Zusammenstellung der Betriebserfahrung**

- **H.P. Seifert**, „Literature Survey on the Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy Steels in High-Temperature Water“, PSI Bericht Nr. 02-06, Februar 2002.

#### **Charakterisierung der Biblis C Umfangsschweissnaht:**

- **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Characterization of the Lower Shell and Weld Material of the Biblis C Reactor Pressure Vessel, PSI-Bericht Nr. 02-01, Januar 2002.

Die folgenden Publikationen mit thematischem Bezug zum RIKORR-Projekt wurden im Rahmen des CASTOC-Projektes angefertigt,

- **U. Ehrnstén, M. Ernestova, J. Foehl, D. Gomez-Briceno, F. Hüttner, J. Lapena, A. Roth, S. Ritter, H. P. Seifert, M. Zamboch**, „Crack Growth of Pressure Vessel Steel in Simulated BWR Environment, a Summary Report on Inter-Laboratory Investigations“, Technical Report WP1, CASTOC R003, 4. Juni 2002.
- **H.P. Seifert, S. Ritter**, „Effect of a Sulphate and Chloride Transient on the EAC Crack Growth Behaviour of two Low-Alloy RPV Steels in Oxygenated High-Temperature Water under Periodical Partial Unloading Conditions“, Minutes of the 2002 Annual Meeting of the International Cooperative Group on Environmentally Assisted Cracking of Light Water Reactor Materials, Ed.: J. Hickling, Low-Alloy Steel Session, Paper L6, Lyon, France, 14. – 19. April 2002.
- **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Effect of a Sulphate Transient on the EAC Crack Growth Behaviour of Low-Alloy RPV Steels under Simulated BWR Operating Conditions“, PSI-Bericht Nr. 02-09, März 2002.
- **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Effect of a Chloride Transient on the EAC Crack Growth Behaviour of Low-Alloy RPV Steels under Simulated BWR Operating Conditions“, PSI-Bericht Nr. 02-23, November 2002.
- **H.P. Seifert, S. Ritter**, „PSI Contribution to the CASTOC Round Robin on EAC of Low-Alloy RPV Steels under BWR Conditions“, PSI-Bericht Nr. 01-08, August 2001.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] **H.P. Seifert, J. Heldt**, „Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy, Reactor-Pressure-Vessel Steels in Oxygenated, High-Temperature Water“, Nuclear Engineering and Design Vol. 206, 2001, pp. 57 - 89.
- [2] **P. Scott, D. Tice**, „Stress Corrosion in Low Alloy Steels“, Nucl. Eng. & Design, Vol. 119, 1990, pp. 399 - 413.
- [3] **D. Blind**, „Zur Korrosionsrissbildung in druckführenden Kraftwerkskomponenten infolge Einwirkung von Hochtemperaturwasser“, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1991.
- [4] **O. K. Chopra**, „Environmental Effects on Fatigue Crack Initiation in Piping and Pressure Vessel Steels“, International Conference on Fatigue of Reactor Components, 31. Juli – 2. August 2000, Napa, Kalifornien, USA.
- [5] **O.K. Chopra, W.J. Shack**, „Low-cycle Fatigue of Piping and Pressure Vessel Steels in LWR Environments“, Nuclear Engineering and Design, Vol. 184, 1998, pp. 49 - 76.
- [6] **Y.S. Garud, S.R. Paterson, R.B. Dooley, R.S. Pathania, J. Hickling, A. Bursik**: „Corrosion Fatigue of Water-Touched Pressure Retaining Components in Power Plants“, EPRI TR-106696, Final Report, November 1997.
- [7] **M. Higuchi, K. Iida**, „Fatigue Strength Correction Factors for Carbon and Low-Alloy Steels in Oxygen-Containing High-Temperature Water“, Nuclear Engineering and Design, Vol. 129, 1991, pp. 293 – 306.
- [8] **S. Majumdar, O.K. Chopra, W.J. Shack**, „Interim Fatigue Design Curves for Carbon, Low-Alloy and Austenitic Stainless Steels in LWR-Environments“, Report No. NUREG/CR-5999 (ANL-93/3), Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA, April 1993.
- [9] **H.S. Metha, S.R. Gosslin**, „An Environmental Factor Approach to Account for Reactor Water Effects in Light Water Reactor Pressure Vessel and Piping Fatigue Evaluations“, EPRI-Report TR-105759, EPRI, Palo Alto CA, USA, Dezember 1995.
- [10] **E.D. Eason, E.E. Nelson, J. D. Gilman**, „Technical Basis for a Revised Fatigue Crack Growth Rate Reference Curve for Ferritic Steels in Light Water Reactor Environments“, ASME PVP94-17, New York, auch in Welding Research Council Bulletin 404, New York, 1995, pp. 38 - 51.
- [11] **E.D. Eason, E.E. Nelson, J.D. Gilman**, „Modelling of Fatigue Crack Growth Rate for Ferritic Steels in Light Water Reactor Environments“, Nuclear Engineering & Design, Vol. 184, 1998, pp. 89 - 111.
- [12] **J. Hickling, D. Blind**, „Strain-Induced Corrosion Cracking in LWR Systems - Case Histories and Identification of Conditions Leading to Susceptibility“, Nucl. Eng. & Design, Vol. 91, 1986, pp. 305 - 330.
- [13] **H.P. Seifert, S. Ritter, J. Heldt**, „Strain-Induced Corrosion Cracking of Low-Alloy Reactor Pressure Vessel Steels under BWR Conditions“, 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, NACE/TMS/ANS, (CD-ROM, Paper No. 3), August 6 - 10, 2001, Lake Tahoe, Nevada, USA.
- [14] **H. Hänninen, H.P. Seifert, Y. Yagodzinsky, U. Ehrnstén, O. Tarasenko, P. Aaltonen**: „Effects of Dynamic Strain Aging on Environment-Assisted Cracking of Low Alloy Pressure Vessel and Piping Steels“, 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, NACE/TMS/ANS, (CD-ROM, Paper No. 47), August 6 - 10, 2001, Lake Tahoe, Nevada, USA.

- [15] **J. Atkinson, Z. Zao, J. Yu**, „Interactive Effect of Dynamic Strain Ageing with High Temperature Water on the Crack Initiation Behaviour of Reactor Pressure Vessel Steels“, Effects of the Environment on the Initiation of Crack Growth, ASTM STP 1298, pp. 199 - 215, W.A. Van der Sluys, R.S. Piascik, R. Zawierucha, Eds., ASTM, 1997.
- [16] **J. Atkinson, J. Yu**, „The Role of Dynamic Strain Ageing in the Environment-Assisted Cracking Observed in Pressure Vessel Steels“, Fatigue Fracture Engng. Mater. Struct., Vol. 20, 1997, pp. 1 – 12.
- [17] **H.P. Seifert, J. Heldt**, „Projektvorschlag: Risskorrosion in druckführenden ferritischen Komponenten des Primärkreislaufes von SWR“, PSI-AN-49-99-01 , 24. 11. 1999.
- [18] **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Strain-Induced Corrosion Cracking of Low-Alloy RPV-Steels under BWR Conditions“, NACE Corrosion 2002, CD-ROM, Paper No. 02516, pp. 1 – 18, Denver, USA, 8. – 12. April 2002.
- [19] **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy Reactor Pressure Vessel Steels and of a Weld Filler Material under BWR Conditions“, 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress ICC, Paper No. 648, pp. 1 – 9, Grenada, Spanien, 22. – 27. September 2002.
- [20] **S. Ritter, H.P. Seifert**: „Characterization of the Lower Shell and Weld Material of the Biblis C Reactor Pressure Vessel, PSI-Bericht Nr. 02-01, Januar 2002.
- [21] **H.P. Seifert**: „Literature Survey on the Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy Steels in High-Temperature Water“, PSI Bericht Nr. 02-06, Februar 2002.
- [22] **H.P. Seifert, S. Ritter**: „Environmentally-Assisted Cracking of Low-Alloy Reactor Pressure Vessel Steels under Boiling Water Reactor Conditions“, PSI-Bericht Nr. 02-05, Februar 2002.
- [23] **H.P. Seifert, J. Heldt, U. Ineichen, U. Tschanz**, „Risskorrosion in druckführenden Komponenten des Primärkreislaufes von SWR“, BFE-Jahresbericht 2000, Dezember 2000.
- [24] **H.P. Seifert, S. Ritter**, „PSI Contribution to the CASTOC Round Robin on EAC of Low-Alloy RPV Steels under BWR Conditions, PSI-Bericht 01 – 08, ISSN 1019 – 0643, August 2001.
- [25] **J. Hickling**, „Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion in niedriglegierten Stählen“, Beitrag Nr. 7, 4. MPA-Seminar, Stuttgart, 4. – 5. Oktober, 1978.
- [26] **H.P. Seifert, J. Heldt, U. Ineichen**, „Messung des Korrosionspotentials mit einer externen Ag/AgCl-Referenzelektrode“, PSI-TM-49-97-15, 14. 11. 1997.
- [27] **H.H. Johnson**, „Calibrating the Electric Potential Method for Studying Slow Crack Growth“, Mater. Res. Stand., Vol. 15, 1965, pp. 442 - 445.
- [28] **ASTM E 1737-96**, „Standard test method for J-Integral characterization of fracture toughness“, 1997 Annual Book of ASTM Standards, Section 3, Metals Test Methods and Analytical Procedures, Vol. 03.01, Metals-Mechanical Testing; Elevated and Low-Temperature; Metallography, pp. 968 - 991.
- [29] **J. Heldt**, „Elektrochemische Entfernung von oxidischen Deckschichten auf Bruchflächen von ferritischem Stahl in einer ENDOX-Lösung“, PSI-TM-49-97-06, 28. Mai 1997.
- [30] **H.P. Seifert, S. Ritter**, „EAC of LAS in Oxygenated High-Temperature Water - Fractographical Observations –“, Minutes of the 2001 Annual Meeting of the International Cooperative Group on Environmentally Assisted Cracking of Light Water Reactor Materials, Ed.: J. Hickling, Low-Alloy Steel Session, Kyongju, Korea, April 23 – 27, 2001.
- [31] **H.P. Seifert, S. Ritter, U. Ineichen, U. Tschanz**, „Risskorrosion in druckführenden Komponenten des Primärkreislaufes von SWR“, BFE-Jahresbericht 2001, Dezember 2001.

- [32] **H.P. Seifert, S. Ritter, U. Ineichen, U. Tschanz, B. Gerodetti**, „Risskorrosion in druckführenden Komponenten des Primärkreislaufes von SWR“, BFE-Jahresbericht 2002, Dezember 2002.
- [33] **H.P. Seifert, J. Heldt**, „1. Quartalssitzung RIKORR“, 22. 8. 2000, HSK, Handout.
- [34] **E. Lenz, N. Wieling**, „Strain-Induced Corrosion Cracking of Low Alloy Steels in LWR-Systems - Interpretation of Susceptibility by Means of a three Dimensional (T,  $\epsilon$ , Dissolved Oxygen) Diagram“, Nucl. Eng. & Design, Vol. 9, 1986, pp. 331 - 344.
- [35] **T. Shoji**, „The Critical Cracking Potential of Reactor Pressure Vessel Steel in Pressurized High Temperature Water“, Proceedings of the 3<sup>th</sup> Int. Atomic Energy Agency Specialists Meeting on Subcritical Growth, NUREG/CP-0112, Vol. 2, pp. 109 - 116, Moskau, UDSSR, 1990.
- [36] **H. Friedrich, J. Frank, H. Gladen, M. Stratmann**, „Stress Corrosion Cracking of Low Alloy Steels Under High Pressure and High Temperature Conditions“, Corrosion 96, 1996, Baltimore, MD, USA, Paper 98, pp. 98-1 - 98-10.
- [37] **J. Congleton, T. Shoji, R.N. Parkins**, „The Stress Corrosion Cracking of Reactor Pressure Vessel Steel in High-Temperature Water“, Corrosion Science, Vol. 25, 1985, pp. 633 - 650.
- [38] **F.P. Ford**, „Environmentally-Assisted Cracking of Low-Alloy Steels“, EPRI NP-7473-L, Electric Power Research Institute, January 1992.
- [39] **F.P. Ford, P.L. Andresen**, „Corrosion Fatigue of A533B/A508 Pressure Vessel Steels in 288 °C Water“, Proc. 3<sup>rd</sup> Int. IAEA Specialist's Meeting on Sub-critical Crack Growth, W. Cullen, Ed., NUREG/CP-0112, Vol. 1, pp. 105 - 124.
- [40] **F.P. Ford**, „Overview of Collaborative Research into Mechanisms of Environmentally Controlled Cracking in the Low-Alloy Pressure Vessel Steel/Water System“, Proc. 2nd Int. IAEA Specialist's Meeting on Sub-critical Crack Growth, NUREG/CP-0067, Vol. 2, pp. 3 - 71.
- [41] **A. Kraus**, „Stress Corrosion Cracking of Pressure Vessel Steels in High Temperature Water“ Diss. ETH Nr. 10644, ETH Zürich, 1994.
- [42] **M.O. Speidel**, „Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue Fracture Mechanics“, Corrosion in Power Generating Equipment, Proceedings of the 8<sup>th</sup> Int. Brown Boveri Symposium, Plenum, New York, USA, 1984, pp. 85 - 132.
- [43] **M. Tsubota, H. Sakamoto, R. Tsuzuki**, „Intergranular Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy and Carbon Steels in High-Temperature Water“, Proc. 6<sup>th</sup> Int. Symp. on Env. Degr. of Mat. in Nucl. Power Systems - Water Reactors, 1993, pp. 53 - 58.
- [44] **J. Hickling**, „Strain-Induced Corrosion Cracking of Low-Alloy Steels under BWR Conditions: Are There Still Open Issues?“, 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, NACE/TMS/ANS, (CD-ROM, Paper No.156), August 6 - 10, 2001, Lake Tahoe, Nevada, USA.
- [45] **ASME XI Appendix A-4300**, 1998 ASME Boiler & Pressure Vessel Code, Section XI, Rules for In-Service Inspection of Nuclear Power Plant Components, Appendix A, Article A-4000, Subsection A-4300: Fatigue Crack Growth Rate“ ASME, New York 1998.
- [46] **A. Gerscha, E. Klausnitzer, D. Blind, J. Jansky, R. Rintamaa, T. Saario, K. Törrönen**, „Cyclic Crack Growth Studies for Predicting Crack Growth in the HDR Thermal Shock Experiments“, Proc. 2<sup>nd</sup> IAEA Specialist's Meeting on Subcritical Crack Growth, NUREG/CP-0067, Vol.2, pp. 431 - 453.

- [47] **U. Ehrnstén, M. Ernestova, J. Foehl, D. Gomez-Briceno, F. Hüttner, J. Lapena, A. Roth, S. Ritter, H. P. Seifert, M. Zamboch**, "Crack Growth of Pressure Vessel Steel in Simulated BWR Environment, a Summary Report on Inter-Laboratory Investigations", Technical Report WP1, CASTOC R003, 4. Juni 2002.
- [48] **W.A. Van der Sluys, R.H. Emanuelson**, "Environmental Acceleration of Fatigue Crack Growth in RPV Materials and Environments", Environmentally-Assisted Cracking: Science and Engineering, ASTM STP 1049, 1990, pp. 117 – 135.
- [49] **H.P. Seifert, J. Heldt, U. Ineichen, U. Tschanz, B. Tirbonod**: „Spannungsrissskorrosion von Stählen für Reaktor-Komponenten in Heisswasser“, BFE-Abschlussbericht, Februar 2000.
- [50] **BWR Vessel and Internals Project**, „Evaluation of Stress Corrosion Crack Growth in Low Alloy Steel Vessel Materials in the BWR Environment (BWR VIP-60), EPRI TR-108709, 1999.
- [51] **G. Brümmer, H. Hoffmann, U. Ilg, O. Wachter, M. Widera, A. Roth**, „Beschreibung einer einhüllenden Risswachstumskurve zum Spannungsrissskorrosionsverhalten von ferritischen Reaktordruckbehälterstählen unter SWR-Bedingungen“, Paper No. 13, pp. 13-1 –13-30, 28. MPA-Seminar, Stuttgart, Deutschland, 10. –11. Oktober 2002.
- [52] **S. Ritter, H.P. Seifert**: „Spannungsrissskorrosion an ferritischen Reaktordruckbehälter-Stählen unter Siedewasserreaktor-Bedingungen“, 27. MPA-Seminar, Paper No. 25, pp. 25-1 – 25-20, Stuttgart, Deutschland, 4. – 5. Oktober, 2001.
- [53] **A. Wünsche, D. Blind, F. Hüttner (MPA Stuttgart), K. Küster (HEW), P. Karjalainen-Roikonen, U. Ehrnstén (VTT), A. Roth (Siemens KWU), H.P. Seifert, J. Heldt (PSI)**, „European Round Robin Test on EAC of LAS under BWR Conditions“, Proc. 9<sup>th</sup> Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, ANS/NACE/TMS, 1. - 5. August 1999, Newport Beach, California, USA, Eds: S. Bruemmer, P. Ford, G. Was, Low Alloy Steel- EAC & Deformation, pp. 911 - 919.
- [54] **H.M. Chung, T.F. Kassner, S. Majumdar, J.Y. Park, A. Purohit, W.E. Rither, J.E. Sanecki, W.J. Shack**, "Environmentally Assisted Cracking in Light Water Reactors", NUREG/CR-4667, Vol. 14, ANL-92/30, R5, August 1992.
- [55] **H.P. Seifert, S. Ritter**: "Effect of a Sulphate and Chloride Transient on the EAC Crack Growth Behaviour of two Low-Alloy RPV Steels in Oxygenated High-Temperature Water under Periodical Partial Unloading Conditions", Minutes of the 2002 Annual Meeting of the International Cooperative Group on Environmentally Assisted Cracking of Light Water Reactor Materials, Ed.: J. Hickling, Low-Alloy Steel Session, Paper L6, Lyon, France, April 14 – 19, 2002.
- [56] **S. Ritter, H.P. Seifert**: „Effect of a Sulphate Transient on the EAC Crack Growth Behaviour of Low-Alloy RPV Steels under Simulated BWR Operating Conditions“, PSI-Bericht Nr. 02-09, März 2002.
- [57] **S. Ritter, H.P. Seifert**: „Effect of a Chloride Transient on the EAC Crack Growth Behaviour of Low-Alloy RPV Steels under Simulated BWR Operating Conditions“, PSI-Bericht Nr. 02-23, November 2002.
- [58] **J. Hickling, U. Reitzner**, „Water Chemistry Aspects of Corrosion Cracking Taking BWR Plants as an Example“, VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 72, 1992, pp. 359 - 367.
- [59] **J. Hickling**, „Evaluation of Acceptance Criteria for Data of Environmentally-Assisted Cracking in Light Water Reactors“, SKI Report 94:14, Statens Kärnkraftinspektion, September 1994.
- [60] **F.P. Ford, S. Ranganath, D. Weinstein**, „Environmentally Assisted Fatigue Crack Initiation in Low-Alloy Steels – A Review of the Literature and the ASME Code Requirements“, EPRI TR-102765, 1993, EPRI, Palo Alto, CA, USA.

- [61] **H.P. Seifert, S. Ritter**, „Risskorrosionsforschung in der Gruppe Bauteilsicherheit des LWV“, KKL-PSI-Meeting, 11. 6. 2002, KKL, Handout.
- [62] **H.P. Seifert**, „Ageing-related LWR Material Research Activities at PSI“, KKL-BWR VIP Meeting, KKL, 6. November 2002, Handout.
- [63] **U. Ehrnstén, J. Foehl, D. Gomez-Briceño, T. Weissenberg, A. Roth, S. Ritter, H. P. Seifert, M. Zamboch**, “Crack Growth Behaviour of Low Alloy Steels for Pressure Boundary Components under Transient Light Water Reactor Operating Conditions – CASTOC”, FISA-Conference on EU Research in Reactor Safety, November 12 – 14, 2001.
- [64] **D. Kalkhof, H.P. Seifert**, „Current Research Activities in the Field of Structural Integrity“, OECD NEA CSNI PWG IAGE Meeting 2002, Paris, Frankreich, 13. – 14. Mai 2002.
- [65] **S. Ritter, H.P. Seifert**, „Ausblick auf Projekt RIKORR-II und Risskorrosion On-Call“, HSK-PSI-Projektstatusgespräch 2002, HSK, 4. 12. 2002, Handout.
- [66] **Vertragsentwurf zu RIKORR-II**, November 2002.