

**Forschungen zum
Wasserstoffeinfluss
auf das Verhalten von
Konstruktionswerkstoffen
in Kernkraftwerken**

Forschungen zum Wasserstoffeinfluss auf das Verhalten von Konstruktionswerkstoffen in Kernkraftwerken

Stephan Faust
Isabell Fleck
Uwe Jendrich

Juli 2020

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde liegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) unter dem Kennzeichen 4717R01339 durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Auftragnehmer.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

Deskriptoren

Betriebserfahrung, Komponenten, Rissbildung, Versprödung, Wasserstoff, Werkstoffverhalten

Kurzfassung

Wasserstoff in metallischen Konstruktionswerkstoffen stellt ein hohes Risikopotenzial dar, da er zur Versprödung des Werkstoffs und zu Rissbildungen führen kann. Wasserstoff kann sowohl bei der Herstellung oder durch chemische Reaktionen bei der Metallverarbeitung, als auch im Betrieb aus dem Betriebsmedium oder durch Korrosion an der Oberfläche in den Werkstoff eindringen.

Die Anfälligkeit für wasserstoffbedingte Schädigungen hängt stark vom Werkstoff ab. Relativ anfällig sind hochfeste bzw. gehärtete Stähle, aber auch Hydride bildende Metalle wie Zirconium und seine Legierungen. Nickellegierungen und Stähle geringerer Festigkeit sind weniger anfällig. Eine allgemeingültige mechanistische Erklärung für die wasserstoffbedingte Veränderung der Werkstoffeigenschaften bzw. Schädigungen existiert bisher nicht. Eine besondere Schwierigkeit, Schäden als wasserstoffbedingt zu identifizieren und den Mechanismus aufzuklären, liegt dabei in der Tatsache, dass der Wasserstoff selbst nach Eintritt des Schadens in der Regel nicht mehr im Werkstoff vorhanden ist.

Die Auswertung der deutschen Betriebserfahrung ergab verhältnismäßig wenige meldepflichtige Ereignisse durch wasserstoffbedingte Schädigungen. Relativ häufig waren Schrauben, Federn und ähnliche Bauteile aus hochfesten Stählen betroffen, deutlich weniger Brennstäbe und Kernbauteile aus Zirconiumlegierungen, nur selten Rohrleitungen oder Behälter aus Stählen mittlerer oder geringer Festigkeit und in keinem Fall Behälter-Einbauten. Bei allen betroffenen Bauteilen überwiegt der Anteil der Schäden durch herstellungsbedingten Wasserstoff. Die internationale Betriebserfahrung zeigt ein ähnliches Bild. Hinzu kommen jedoch Schädigungen an Komponenten, die in deutschen Anlagen so nicht vorhanden sind, z. B. Rissbildungen an CANDU-Druckrohren aus Zirconium-Legierungen.

Die tatsächliche sicherheitstechnische Bedeutung war in der überwiegenden Zahl der Fälle gering. Für einige Ereignisse mit potenziell größerer sicherheitstechnischer Bedeutung wurden in GRS-Weiterleitungsnachrichten (WLN) und/oder Stellungnahmen der Reaktor-Sicherheitskommission (RSK) Empfehlungen abgegeben. Einige Fälle mit besonderer Bedeutung werden im Kapitel 7 im Hinblick auf deutsche Anlagen detailliert behandelt. Insgesamt ergeben sich im Rahmen dieses Vorhabens keine neuen Erkenntnisse, aus denen aus Sicht der GRS weiterer Handlungsbedarf für deutsche Anlagen abzuleiten ist.

Abstract

Hydrogen in metallic structural materials represents a high potential risk as it may involve embrittlement of the material and crack formation. Hydrogen may enter the material at the stage of manufacturing, processing or operation.

The susceptibility to hydrogen-induced degradation depends strongly on the material. High-strength and hardened steels and also hydride-forming metals, such as zirconium, and its alloys are rather susceptible, while nickel alloys and steels of lower strength are less susceptible. A generally valid mechanistic theory for the hydrogen-induced changes of the material properties or degradation does not yet exist. A particular difficulty identifying hydrogen as the root cause of any damage lies in the fact that hydrogen has generally left the material after creating the damage.

The evaluation of German operating experience showed that there were only few reportable events due to hydrogen-induced damage. Bolts, springs and similar parts made of high-strength steels were affected relatively often, while fuel rods and other core internals made of zirconium alloys were significantly less affected. Piping and vessels made of medium- or low-strength steels were rarely affected and there was no case of vessel internals. Regarding all cases of hydrogen-induced damage altogether, manufacturing was the dominating source of hydrogen. International operating experience shows a similar picture, with additional damage of some components that are not present in German plants, e.g. cracking of CANDU pressure tubes made of zirconium alloys.

The actual significance for safety was low in most cases. For some cases of potentially higher significance, recommendations were published in a GRS information notice and/or a statement of the Reactor Safety Commission (RSK). In Chapter 7 of this report some cases with particular significance are addressed in detail with regard to German plants. Overall, from the point of view of GRS, there are no new findings resulting from this project calling for action with regard to German plants.

Inhaltsverzeichnis

	Kurzfassung.....	I
	Abstract.....	III
1	Einleitung	1
2	Wasserstoffbedingte Schädigungen	3
2.1	Wasserstoffversprödung	5
2.2	Wasserstofflocken	7
2.3	Fischaugen.....	8
2.4	Pinholes.....	8
2.5	Wasserstoffblasen (Hydrogen Blistering)	10
2.6	Kaltrisse/Unterplattierungsrisse	11
2.7	Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion	13
2.8	SOHIC, SSC, SWC, HIC.....	14
2.9	Ausscheidung von Hydriden	15
2.10	Reaktion mit Legierungs- und Begleitelementen, Methanisierung.....	16
3	Theorien der Wechselwirkung Wasserstoff – Werkstoff.....	19
3.1	Drucktheorie	20
3.2	Dekohäsionstheorie (HEDE).....	20
3.3	Entfestigung (HELP)	20
3.4	Erhöhung der Leerstellendichte (HESIV)	21
3.5	Adsorptionstheorie (AIDE)	21
4	Wasserstoff in verschiedenen Werkstofftypen.....	23
4.1	Stähle	23
4.1.1	Quellen für die Wasserstoffeinlagerung	23
4.1.2	Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in Stählen.....	23
4.1.3	Ferritische Stähle.....	26
4.1.4	Austenitische Stähle	32

4.1.5	Martensitische Stähle	33
4.2	Zirconium-Legierungen	34
4.3	Nickellegierungen	36
4.4	Titan und Titan-Legierungen	39
4.5	Messing	40
5	Potenzieller Einfluss von Wasserstoff auf verschiedene Komponenten	41
5.1	Betriebsbedingungen der Systeme	41
5.1.1	DWR-spezifische Systeme	41
5.1.2	SWR-spezifische Systeme.....	42
5.1.3	Kühlwassersysteme	42
5.2	Einfluss auf Brennelemente und Kernbauteile	42
5.2.1	Eingesetzte Werkstoffe	42
5.2.2	Bauteile aus CrNi-Stählen und Nickellegierungen.....	43
5.2.3	Bauteile aus Zirconium-Legierungen.....	45
5.3	Einfluss auf Druckführende Komponenten	50
5.3.1	Eingesetzte Werkstoffe in deutschen Anlagen	50
5.3.2	Behälter und Rohrleitungen aus ferritischen Stählen	50
5.3.3	Behälter und Rohrleitungen aus austenitischen Stählen und Mischnähte	52
5.3.4	Schrauben und Muttern	53
5.4	Einfluss auf Behälter-Einbauten	53
5.4.1	Eingesetzte Werkstoffe	53
5.4.2	RDB-Einbauten.....	54
5.4.3	Dampferzeuger-Heizrohre und andere Wärmetauscherrohre	55
6	Betriebserfahrung mit wasserstoffbedingten Schädigungen	57
6.1	Deutsche Betriebserfahrung	57
6.1.1	Weiterleitungsnachrichten.....	57
6.1.2	Meldepflichtige Ereignisse	62
6.2	Internationale Betriebserfahrung	74

6.2.1	WLN 1990/10: Schäden an Steuerstabführungsrohren.....	74
6.2.2	WLN 1990/12: Rissbefunde am RDB-Deckel, Unterplattierungsrisse.....	74
6.2.3	International Reporting System (IRS).....	75
6.2.4	Schadensuntersuchungen am Materials Ageing Institute.....	80
6.2.5	CODAP-Datenbank	81
6.3	Ausgewählte Beispiele.....	81
6.3.1	Unterplattierungsrisse im RDB von Tricastin-1.....	81
6.3.2	Ultraschallanzeigen im RDB von Doel-3 und Tihange-2.....	83
6.3.3	WLN 2016/05: Lösen eines Brennstabbündels vom Brennelementkopf ...	86
7	Sicherheitstechnische Bedeutung für deutsche Anlagen	88
7.1	Druckführende Komponenten	89
7.1.1	Meldepflichtige Ereignisse in deutschen Anlagen	89
7.1.2	Sicherheitstechnische Bedeutung von Rissen im RDB	92
7.1.3	Unterplattierungsrisse im RDB.....	94
7.1.4	Wasserstofflocken im RDB	96
7.2	Brennelemente und Kernbauteile.....	100
7.2.1	Brennstabschäden in deutschen Anlagen.....	100
7.2.2	Bruch der Tragstruktur eines SWR-Brennelements	102
7.2.3	Schäden an Steuerstabführungsrohren	105
7.3	Behälter-Einbauten	105
7.4	Sonstige Federn und Schrauben	106
7.5	Schlussfolgerungen für deutsche Anlagen im Leistungsbetrieb	107
8	Fortschreibung der Wissensbasis Komplnt	109
8.1	Allgemeine Fortschreibung der Wissensbasis.....	109
8.2	Erweiterungen in der AlmaMater.....	110
9	Zusammenfassung	113
	Literaturverzeichnis.....	117
	Abbildungsverzeichnis.....	135

Tabellenverzeichnis.....	135
Abkürzungsverzeichnis.....	137

1 Einleitung

Wasserstoff in metallischen Konstruktionswerkstoffen stellt ein hohes Risikopotenzial dar, da er zur Versprödung des Werkstoffs und zu Rissbildungen führen kann. Versprödung bedeutet eine Abnahme der Zähigkeit und Duktilität, was unter Beanspruchungen eine stärkere Neigung zu Rissbildungen nach sich zieht und damit unter Umständen zu einem katastrophalen Versagen führen kann. Auch in Kernkraftwerken (KKW) sind in Einzelfällen durch den Einfluss von Wasserstoff Risse innerhalb der Wandung von Reaktordruckbehältern (RDB) aufgetreten und Brennelementstrukturen gebrochen. Diese Fälle sind Anlass für dieses Forschungsvorhaben zum Wasserstoffeinfluss auf das Verhalten von Konstruktionswerkstoffen, die in KKW eingesetzt werden.

Der nachteilige Einfluss von Wasserstoff auf Werkstoffeigenschaften ist schon seit langem bekannt. So gab es bereits im 19. Jahrhundert erste Beobachtungen zu Wasserstoffversprödung /HOW 17/, /JOH 74/, auch wasserstoffbedingte Rissbildung wurde bereits im frühen 20. Jahrhundert beobachtet. Aufgrund der enormen wirtschaftlichen und technologischen Bedeutung dieser Thematik wurden schon früh intensive Forschungen dazu aufgelegt. Ein Großteil der (meist phänomenologischen) Beschreibung der Wasserstoffeinflüsse auf verschiedene Werkstoffe datiert aus den 1950er bis 1970er Jahren, bei Wasserstoffversprödung auch schon aus den 1930er Jahren, und ist für viele praktische Anwendungen immer noch ausreichend. Betroffen waren vor allem große Industriezweige wie z. B. die Öl- und Gasindustrie und weitere Industriezweige, die mit Großkomponenten und/oder großen Wasserstoffmengen arbeiten. In diesem Zeitraum wurden ebenfalls typische Gegenmaßnahmen und Fertigungstechniken etabliert, die im Prinzip bis heute Gültigkeit haben. Der Einfluss von Wasserstoff auf Metalle ist auch heute noch immer Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Allerdings hat sich der Schwerpunkt mehr auf das mechanistische Verständnis, auf neue Werkstoffe oder neue Einsatzbedingungen hin verschoben.

Wasserstoff kann sowohl bei der Herstellung, z. B. beim Gießen oder Schweißen aus der Atmosphäre oder durch chemische Reaktionen bei der Metallverarbeitung (z. B. beim Beizen), als auch im Betrieb durch Korrosion an der Oberfläche oder durch Radiolyse entstehen. Wegen seiner extrem hohen Diffusionsgeschwindigkeit in atomarer Form kann der so gebildete Wasserstoff auch bei moderaten Temperaturen tief in den Werkstoff eindringen.

Innerhalb des Werkstoffs kann atomarer Wasserstoff zur Versprödung führen, aber auch wieder zu molekularem Wasserstoff rekombinieren und dabei direkt Rissbildungen (z. B. Kaltrisse, Wasserstofflocken) auslösen. In einigen Werkstoffen, z. B. Zirkonium-Legierungen, kann Wasserstoff auch Hydride bilden, die im Metallgitter Ausscheidungen bilden und unter Beanspruchung Ausgangspunkte für Rissbildungen sein können. In allen Fällen lagern sich der Wasserstoff oder die Metallhydride bevorzugt an Fehlstellen oder Korngrenzen ab. Eine allgemeingültige mechanistische Erklärung für die wasserstoffbedingte Veränderung der Werkstoffeigenschaften bzw. Schädigungen existiert bisher nicht. Es existieren verschiedene Theorien (z. B. Drucktheorie, Dekohäsionstheorie), die – jede für sich – bestimmte Phänomene deuten können, bei anderen hingegen versagen.

Übergeordnetes Ziel dieses Vorhabens war es, den Kenntnisstand zum möglichen Einfluss von Wasserstoff auf die Eigenschaften verschiedener in KKW eingesetzter Konstruktionswerkstoffe umfassend aufzuarbeiten und daraus Schlussfolgerungen für die Integrität der potenziell betroffenen Komponenten und die Sicherheit der in Betrieb befindlichen deutschen Anlagen zu ziehen. Der erreichte Kenntnisstand fließt in die GRS-Wissensbasis Komplt ein, um diesen für die GRS-Mitarbeiter zu erhalten und eine schnelle Einarbeitung neuer Mitarbeiter in dieses Thema zu erleichtern.

2 Wasserstoffbedingte Schädigungen

Eine allgemeingültige mechanistische Erklärung für die wasserstoffbedingte Veränderung der Werkstoffeigenschaften bzw. Schädigungen existiert bisher nicht. Eine besondere Schwierigkeit, Schäden als wasserstoffbedingt zu identifizieren und den Mechanismus aufzuklären, liegt dabei in der Tatsache, dass der Wasserstoff selbst in der Regel nicht mehr vorhanden ist. Allgemeiner Konsens ist bisher: Wegen seiner extrem hohen Diffusionsgeschwindigkeit in atomarer Form kann der gebildete Wasserstoff auch bei moderaten Temperaturen tief in den Werkstoff eindringen, aber auch wieder hinaus diffundieren. Molekularer Wasserstoff hingegen kann nicht – oder nur sehr schwer – durch das Metall diffundieren. Zur mechanistischen Deutung einzelner Schädigungsphänomene existieren verschiedene Theorien, die – jede für sich – bestimmte Phänomene deuten können, bei anderen hingegen versagen.

Bei allen Schädigungsmechanismen, an denen Wasserstoff beteiligt ist, spielen die Diffusion und das trapping (Einfangen in „Fallen“) von Wasserstoff eine große Rolle. Dabei handelt es sich bei beiden um thermisch aktivierte Prozesse. Zu den „Fallen“ zählen beispielsweise Punktdefekte, Versetzungen, Korn- und Phasengrenzen, ehemalige Austenitkorn Grenzen in ferritischen Stählen, Partikel einer zweiten Phase und das durch sie verzerrte Gitter in ihrer Umgebung. Der Einfluss dieser „Fallen“ für Wasserstoff ist abhängig von der jeweiligen Bindungsenergie, der Temperatur und anderen Randbedingungen /STE 15/, /TUR 02/. Diese Wasserstofffallen besitzen eine höhere Bindungsenergie für Wasserstoff als die Zwischengitterplätze. Somit nehmen sie Einfluss auf die Kinetik der Diffusion des Wasserstoffs im Werkstoff /REH 14/.

Es wird zwischen reversiblen und irreversiblen Fallen unterschieden. Bei reversiblen Fallen besteht für die Wasserstoffatome die Möglichkeit herein- oder herauszuspringen. Irreversible Fallen werden besetzt und bei der vorliegenden Temperatur nicht mehr verlassen. Sowohl reversible als auch irreversible Fallen erhöhen die Löslichkeit von Wasserstoff im Werkstoff und können Einfluss auf das Diffusionsverhalten des Wasserstoffs nehmen. Der Gehalt an interstitiell eingelagertem Wasserstoff kann durch die Werkstoffzusammensetzung und die Wärmebehandlung beeinflusst werden. Auch die Partikeldichte (Ausscheidungen, Karbide) hat einen Einfluss auf die Diffusionsfähigkeit, da sowohl die Partikel als auch deren Phasengrenze Wasserstofffallen darstellen können /TUR 02/. So wie die Fallen kann auch die Werkstoffschädigung, die aus der Wasserstoffaufnahme resultiert, reversibel oder irreversibel sein /KÜH 11/.

In der Wissenschaft wurde zudem diskutiert, ob die durch Neutronenstrahlung erzeugten Gitterdefekte als Wasserstofffallen fungieren oder nicht. In einem Forschungsvorhaben konnte gezeigt werden, dass dies bei üblichen Betriebstemperaturen im Leichtwasserreaktor (LWR) nicht der Fall ist. Bei Raumtemperatur hingegen wird mit Neutronen bestrahlter RDB-Stahl anfälliger gegen zusätzliche Versprödung durch Wasserstoff /UHL 04/.

Die Abb. 2.1 gibt einen Überblick über die Prozesse, die im Zusammenhang mit Wasserstoff auftreten können. Strahlung begünstigt die Radiolyse des Wassers und erhöht somit das Wasserstoffangebot. Salzgehalt und pH-Wert des Kühlmittels wirken sich auf die Korrosionsbedingungen aus und damit auf das dadurch entstehende Wasserstoffangebot aus. Sulfatreduzierende Bakterien stellen die Hauptverursacher von mikrobiell-induzierter Korrosion (MIK) dar, was ebenfalls zu einer Erhöhung des Wasserstoffangebotes führen kann. Das Anlegen von Schutzpotentialen (u. a. zum Korrosionsschutz) kann auch eine Quelle für externen Wasserstoff sein. Promotoren (Katalysatoren wie z. B. Pt oder Pd) steigern die Aktivität von Wasserstoff und begünstigen dadurch die Wasserstoffabsorption. Inhibitoren verringern die Wasserstoffaufnahme durch den Werkstoff.

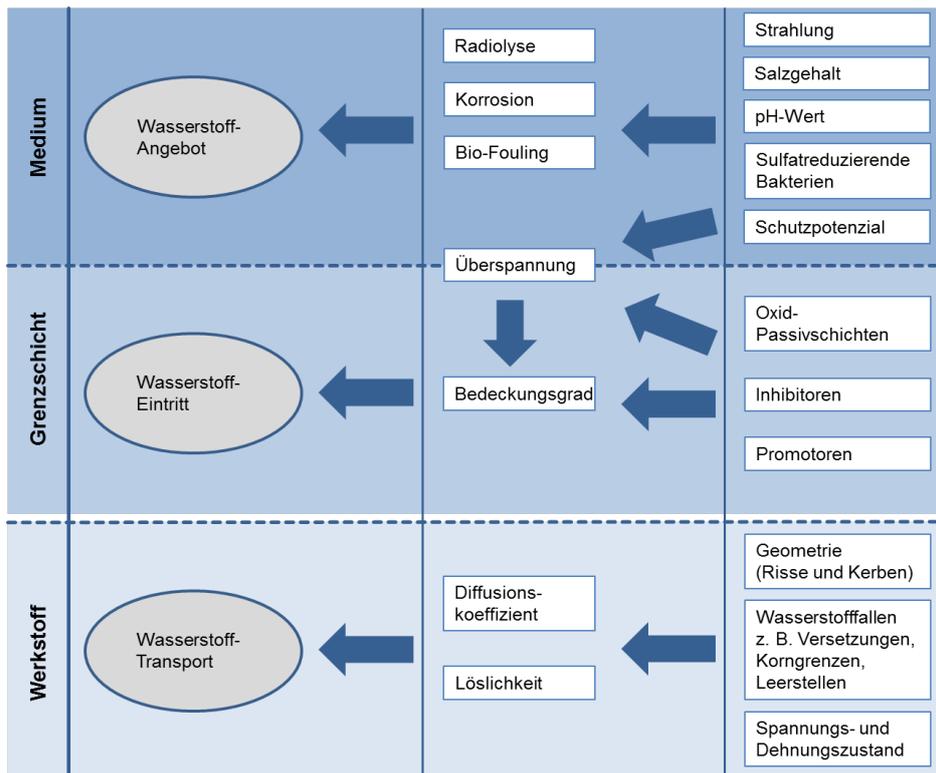


Abb. 2.1 Schematische Darstellung einiger möglicher Einflussgrößen in einem Werkstoff-Medium-Paar auf die verschiedenen Phasen während wasserstoffinduzierter Rissausbreitung (modifiziert nach /JUI 00/)

Für wasserstoffbedingte Risse und Brüche werden aufgrund der unterschiedlichen Erscheinungsformen und Entstehungsursachen verschiedene Begriffe verwendet, die im Folgenden erläutert werden. Darüber hinaus werden weitere Schädigungsarten angesprochen, beginnend mit der Wasserstoffversprödung.

2.1 Wasserstoffversprödung

Wasserstoffversprödung ist eine Schadensart, die in gewissem Maße jeden metallischen Strukturwerkstoff beeinträchtigen kann. Die Gegenwart von Wasserstoff ist unter den normalen Betriebsbedingungen der meisten industriellen Anwendungen von Strukturwerkstoffen nicht zu vermeiden. Obwohl die Thematik der Wasserstoffversprödung bereits seit den 1930er Jahren intensiv untersucht wird, gibt es bezüglich des Schädigungsmechanismus weiterhin Diskussionen /STE 15/. Nach /WU 15/ verläuft Wasserstoffversprödung in einem dreistufigen Prozess: Im ersten Schritt gelangt atomarer Wasserstoff in den Werkstoff, im zweiten verteilt sich dieser im Kristallgitter und führt im dritten zur Rissentstehung und zum Risswachstum.

Für das Auftreten von Wasserstoffversprödung sind die folgenden drei kritischen Einflussfaktoren gleichzeitig notwendig /PAA 11/, /ZIC 17/:

- eine Wasserstoffquelle
- mechanische Beanspruchung
- ein anfälliger Werkstoffzustand

Der Begriff „Wasserstoffversprödung“ wird in der Literatur oftmals als Oberbegriff für wasserstoffinduzierte Schädigung verwendet. Der Begriffsteil „Versprödung“ ist dabei nur insoweit richtig, als dass es makroskopisch zu einem spröden Bruch kommen kann sowie unter zyklischer Belastung erhöhter Rissfortschritt bzw. früherer Anriss auftritt. Der alternativ verwendete Begriff „Mikroplastizität“ ist jedoch auch nicht ganz korrekt. Er zielt darauf ab, dass mikroskopisch lokal die Plastizität zunimmt (s. u.), der Werkstoff aber makroskopisch sprödere Eigenschaften zeigt /ZIC 17/.

In /HÖL 03/ werden verschiedene Mechanismen beschrieben, die zur Wasserstoffversprödung führen können: Wasserstoffinduzierte Entfestigung (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP), Abschnitt 3.1.3) sowie Wasserstoffinduzierte Dekohäsion (Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE), Abschnitt 3.1.5). Im Falle von ferritischen Stählen können außerdem durch die Agglomeration von Wasserstoffatomen und die dortige Bildung von Leerstellenclustern im Spannungsfeld von Rissspitzen, Hohlräume entstehen, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind und sich durch den Gasdruck vergrößern können. Auch die Vereinigung einzelner Hohlräume ist möglich. Durch diesen Mechanismus kann bei hohen Wasserstoffkonzentrationen die Neigung zum Sprödbbruch verstärkt werden.

Vor allem in ferritischen, martensitischen und metastabilen, zur Bildung von Verformungsmartensit neigenden, austenitischen Stählen kann es zu Wasserstoffversprödung kommen. Durch Wasserstoffversprödung entsteht im Prinzip kein bleibender Schaden, da die Mikrostruktur sich nicht verändert und der Wasserstoff durch entsprechende Wärmebehandlung wieder entfernt werden kann. Bleibender Schaden entsteht erst durch Risse, Flocken o. ä., die sich als Folge der Wasserstoffversprödung bilden /ZIC 17/.

Die üblichen Folgen von Wasserstoffversprödung werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert. Auf werkstoffspezifische Besonderheiten wird in den jeweiligen Abschnitten in Kapitel 4 eingegangen.

2.2 Wasserstoffflocken

Wasserstoffflocken werden hauptsächlich in Stählen beobachtet, besonders bei großen Schmiedeteilen, aber auch bei Gussblöcken, gewalzten Blechen, Rohren und Schienen /BRU 14/. Die Flocken sind üblicherweise flächig-runde Materialtrennungen und in Richtung des Materialflusses orientiert /NRC 13/. Die Bezeichnung Flocken stammt von dem Erscheinungsbild auf der Bruchfläche, das an Schneeflocken erinnert. Eine weitere verwendete Bezeichnung ist Haarrisse, da sie im Querschnitt senkrecht zur Ebene des Defekts als kurze, dünne Risse erscheinen /BRU 14/. Daher werden sie manchmal auch als Wasserstoffflockenrisse bezeichnet.

Wasserstoffflocken werden bereits während der Herstellung gebildet. Trotz des großen Forschungsaufwands zwischen den Jahren 1920 und 1980 konnte der Bildungsmechanismus der Wasserstoffflocken nicht vollständig geklärt werden. Dennoch gilt die Drucktheorie als klassische Erklärung für die Entstehung von Wasserstoffflocken (siehe Abschnitt 3.1). Danach läuft die Entstehung in folgenden Schritten ab:

1. Wasserstoff dringt bei der Fertigung atomar in den Werkstoff ein, z. B. aus der Luftfeuchte, durch nicht ausreichende Entgasung oder bei Beizprozessen.
2. Der atomare Wasserstoff diffundiert durch das Metallgitter und rekombiniert an Fehlstellen im Gitter, den sogenannten Wasserstofffallen. Dies sind Einschlüsse oder Ausscheidungen wie Mangansulfide oder Karbide, Stellen mit Seigerungen¹ oder martensitischem Gefüge, aber auch Korngrenzen oder durch einen ungeeigneten Herstellungsprozess entstandenen Mikrorisse.
3. Der durch die Rekombination bedingte ansteigende Druck erhöht die Spannungen an der Spitze des Hohlraums. Diese „Risspitze“ behält durch die Einwirkung des Wasserstoffs ihre scharfe Ausbildung und breitet sich in ferritischen und martensitischen Stählen bevorzugt entlang vormaliger Austenitkorngrenzen aus. Da die Ausbreitung aufgrund der Erweiterung des Hohlraums zu einem Druckabbau führt, stoppt der Flockenriss bei einer gewissen Größe.

¹ Seigerungen sind Entmischungen einer Schmelze bei der Metallherstellung, die unmittelbar zu einer örtlichen Zu- oder auch Abnahme (positive oder negative Seigerungen) von bestimmten Elementen innerhalb des Mischkristalls führen. Sie entstehen beim Übergang der Schmelze in den festen Zustand. Dabei spielen die unterschiedliche Löslichkeit der Legierungselemente in flüssiger und fester Phase und unter anderem die unterschiedliche Dichte bei unterschiedlicher Zusammensetzung eine Rolle.

Die Flocken bilden sich üblicherweise nach Inkubationszeiten, die zwischen zwei und zwanzig Tagen liegen und bei martensitischen Stählen wegen der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit auch Monate betragen können. Die langen Inkubationszeiten kommen dadurch zustande, dass Umwandlungsvorgänge beim oder nach dem Abkühlen sowie Diffusion zur Umverteilung des Wasserstoffs zwischen verschiedenen Phasen oder Bereichen mit verschiedenen Spannungszuständen und letztlich zu den Wasserstofffallen einige Zeit brauchen. Sie nimmt mit zunehmendem Querschnitt ab /BRU 14/.

2.3 Fischeugen

Der Bildungsmechanismus von Fischeugen ist dem von Wasserstoffflocken vergleichbar. Der wesentliche Unterschied ist, dass die Risse erst durch Zugspannung ausgelöst werden und nicht schon durch Eigenspannungen entstehen /ZIC 17/.

Die Ausbildung von Fischeugen ist daher beispielsweise nach einem Zugversuch zu beobachten. Bauteile, die von dieser Schadensursache betroffen sind, können bei einer zerstörungsfreien Prüfung nach der Herstellung unauffällig sein, da erst die im Betrieb auftretenden Spannungen zur Auslösung führen. Fischeugen verringern den belastbaren Querschnitt des Werkstoffs und können Ausgangsstellen für Ermüdung darstellen. Um das Auftreten von Fischeugen im Werkstoff zu vermeiden, werden die gegen Schädigungen durch Wasserstoff üblichen Maßnahmen ergriffen, d. h. der Kontakt der Schmelze mit Feuchtigkeit muss vermieden und der Werkstoff nach dem Erstarren einer Wärmebehandlung unterzogen werden /LOU 08/.

2.4 Pinholes

Pinholes treten in Gussstücken aus Gusseisen, Temperguss oder Stahlguss auf /FOU 17/. Die Löslichkeit der Gase Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff (in Form von Kohlenmonoxid) nimmt allgemein mit abnehmender Temperatur ab und ist im festen Metall deutlich niedriger als in der Schmelze. Daher konzentrieren sich die Gase beim Erstarrungsprozess in den zuletzt erstarrenden Bereichen auf und können dort zu Blasenbildung („pinholes“) führen /CAH 91/.

Pinholes können in allen Bereichen eines Gussstückes auftreten und werden auch als Nadelstichporosität bezeichnet. Oft werden sie erst durch eine mechanische Bearbei-

tung sichtbar. Es kommen verschiedene Erscheinungsformen vor. Die Bildung von Pinholes wird oft durch mehrere Ursachen ausgelöst. Wasserstoff-Pinholes und Wasserstoff-Stickstoff-Pinholes lassen sich nicht unterscheiden. Daneben können durch CO-Schlackenreaktion Pinholes auftreten. Mögliche Gründe für das Auftreten der Pinholes können in den Eigenschaften des Eisens oder der Materialien der Gießformen (Formstoffsystem) liegen. Das nicht vollständige Abziehen der Schlacke kann durch Schlackeeinschlüsse ebenfalls zu Pinholes führen, da diese Keime für die Gasbildung darstellen können. Bei Gusseisen mit Kugelgraphit können die zahlreich vorhandenen Oxide selbst zur Pinholebildung beitragen. Die Gießtechnik selbst übt zusätzlich einen Einfluss auf die Bildung von Pinholes aus /FOU 17/.

Ist der Wasserstoffgehalt der Schmelze erhöht, z. B. durch Feuchtigkeit aus den bei der Verarbeitung eingesetzten Stoffen (Einsatzstoffen) wie Ferrolegierungen² oder auch Luftfeuchtigkeit, können Pinholes entstehen. Ebenso können sie bei einem erhöhten Stickstoffgehalt der Schmelze, z. B. durch Stickstoffträger wie Stahlschrott und Aufkohlungsmittel³, entstehen. Die Elemente Chrom, Vanadium, Molybdän, Mangan und Titan erhöhen die Löslichkeit für Stickstoff und Wasserstoff. Hingegen wird sie z. B. durch Kohlenstoff, Silizium und Phosphor erniedrigt. Im Fall eines hohen Aluminiumgehaltes führt die Umsetzung des Aluminiums mit dem Wasserdampf des Formgases⁴ zu der Bildung von Aluminiumoxid und Wasserstoff, der dann zu Blasenbildung führt. Formstoffbedingte Ursachen der Pinhole-Bildung umfassen z. B. zu hohe Stickstoffgehalte und Feuchtigkeitsgehalte in Formsanden⁵ oder zu hohe Stickstoffgehalte in Kernsanden⁶ /FOU 17/.

Bei der Bildung von Wasserstoff-Pinholes und Wasserstoff-Stickstoff-Pinholes reagiert zunächst der Wasserdampf mit den Eisenbegleitern. Neben Metalloxiden bildet sich dabei atomarer Wasserstoff. Dieser diffundiert in die Metallschmelze ein. Stickstoff-Wasserstoffverbindungen werden aufgespalten und diffundieren ebenfalls ein. Durch die Reaktion der Metalloxide mit dem Kohlenstoff in der Schmelze entstehen durch die

² Legierung auf Eisenbasis (Eisen als Trägermaterial) mit einem Zusatzstoff (Hauptlegierungselement, z. B. Chrom)

³ Zusatzmittel mit möglichst hohem Kohlenstoffgehalt zur Aufkohlung von Gusseisenschmelzen

⁴ Formgase entstehen beim Gießen in der Form durch chemische- und Verbrennungsreaktionen. Es gehört aber auch die in der Form enthaltende und zu verdrängende Luft dazu.

⁵ Gießereiformsande zur Herstellung von Sandformen bestehen aus feuerfestem Mineral (i. d. R. Quarzsand), einem Bindemittel und Wasser.

⁶ Kernsand (meist Quarzsand) wird in der Gießereitechnik zur Herstellung von Kernen verwendet. Kerne dienen dem Formen von inneren Konturen sowie Hinterschneidungen in den Außenkonturen von Gussteilen.

Gasbildung Mikroblasen. Wasserstoff und ggf. Stickstoff können in die Mikroblasen eindiffundieren und diese vergrößern /FOU 17/.

2.5 Wasserstoffblasen (Hydrogen Blistering)

Wasserstoffblasen (Hydrogen (-Induced) Blistering) treten während oder nach Absorption des Wasserstoffs durch das Metall auf. Wasserstoff sammelt sich an Fehlstellen im Kristall, an denen die Gitterstruktur gestört ist oder inneren Oberflächen und rekombiniert, beispielsweise an der Phasengrenze Einschluss/Matrix. Dort baut er je nach Konzentration des absorbierten Wasserstoffs sowie dem Anteil von in Wasserstofffallen befindlichem und gelöstem Wasserstoff einen bestimmten Druck auf. Dieser Druck kann so hoch werden, dass die Umgebung plastisch verformt wird. Bei Verformung nahe einer Oberfläche können Beulen oder Blasen an der Außenoberfläche entstehen, vorausgesetzt der Werkstoff ist auch in Anwesenheit des Wasserstoffs und hoher Spannungen noch ausreichend duktil /LOU 08/.

In solchen Fällen, in denen die Duktilität und Zähigkeit des Werkstoffs nicht ausreichen, findet nur eine geringe plastische Verformung statt und es bildet sich bei der Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff an inneren Oberflächen eher Risse als Blasen /LOU 08/. Dies gilt typischerweise für hochfeste Legierungen, bei denen der Wasserstoff die Zähigkeit deutlich herabsetzt.

Die Beladung des Metalls kann durch eine chemische Reaktion an der Oberfläche oder durch eine Wasserstoffgasatmosphäre geschehen. Bei der chemischen Variante entsteht der naszierende Wasserstoff⁷ als Folge kathodischer Reaktionen, bei der anderen durch Dissoziation von Wasserstoffmolekülen /LOU 08/. Die Konzentration von naszierendem Wasserstoff an der Oberfläche des Metalls durch eine chemische Reaktion, z. B. beim Beizen, kann um Größenordnungen höher sein als beim Kontakt mit gasförmigem Wasserstoff (auch bei hohem Druck > 700 bar). Bei durch Beizen entstandenen Blasen spricht man von Beizblasen /LOI 14/.

⁷ Frisch entstehender Wasserstoff in atomarem Zustand

Maßnahmen zur Vermeidung der Blasenbildung, die daraus folgen sind /LOU 08/:

- Vermeidung großer innerer Oberflächen durch Reinheit des Metalls bzw. der Legierung
- Minimierung der Wasserstoffaufnahme bei Reinigung und Verarbeitung
- Wärmebehandlung zum Wasserstoffaustrag nach der Bearbeitung
- Nutzung von Inhibitoren zur Vermeidung von Korrosion der Oberflächen
- Nutzung von Metallen, die eine geringe Neigung zu Wasserstoffansammlung an Fehlstellen oder anderen besonderen Stellen im Kristall zeigen (z. B. austenitische statt ferritische oder martensitische Stähle)

2.6 Kaltrisse/Unterplattierungsrisse

Bei dem Mechanismus der wasserstoffinduzierten Rissbildung (Hydrogen Assisted Cracking (HAC)) wird unterschieden zwischen Internal Hydrogen Assisted Cracking (IHAC) und Hydrogen Environment Assisted Cracking (HEAC). Die gleichen Phänomene sind auch unter den Begriffen Internal Hydrogen Embrittlement (IHE) und Hydrogen Environment Embrittlement (HEE) bekannt. Die zuerst genannten werden jedoch z. T. bevorzugt verwendet, da sie die Eigenschaft des Wasserstoffs beschreiben, jene mikroskopischen Prozesse zu unterstützen, die den Rissfortschritt erzeugen. IHAC und HEAC unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Quelle des beteiligten Wasserstoffs /GAN 03/. Extern bedeutet dabei, dass wasserstoffreies Material im Betrieb aus dem Umgebungsmedium Wasserstoff aufnimmt. Intern bedeutet, dass der Wasserstoff von Beginn an im Werkstoff vorhanden ist, z. B. durch den Fertigungsprozess.

Die Rissbildung beginnt üblicherweise an lokalen Besonderheiten im Werkstoff und verläuft in mehreren Stufen. Zunächst bilden sich viele kurze Risse. Diese können sich unter Beanspruchung vereinigen und ggf. einen dominanten Riss bilden, der schließlich zum Versagen führt. Gleichzeitig können Wasserstoffrisse auch Ausgangspunkte für andere rissbildende Schädigungsmechanismen wie z. B. Relaxationsrisse sein. Die Anwesenheit von Wasserstoff erhöht zudem die Gefahr eines Terrassenbruches erheblich /REU 78/.

Notwendige Voraussetzung für die wasserstoffinduzierte Rissbildung ist die Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffs im betreffenden Werkstoff. Auch das Risswachstum wird

durch die Möglichkeit des Wasserstoffs kontrolliert, zur Risspitze zu wandern und sich dort anzusammeln /PAR 01/.

Viele Formen der wasserstoffinduzierten Rissbildung sind mit dem Vorgang des Schweißens verknüpft. Beim Schweißen ist ein Wasserstoffeintrag schwer zu verhindern, beispielsweise aus der Luftfeuchtigkeit. Die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur und so kann der Wasserstoff schnell vom Schweißgut aus in die stark erhitzten Bereiche des Grundwerkstoffs, d. h. die Wärmeeinflusszone diffundieren /MÖS 84/. Dabei konzentriert sich der Wasserstoff besonders in (Mikro-)Seigerungs-zonen. Die mikrogeseigerten Bereiche sind zudem härter. Beides führt dazu, dass wasserstoffinduzierte Rissbildung, insbesondere in mikrogeseigerten Bereichen, wahrscheinlicher ist als in un-geseigerten /CER 78/. Eine wichtige und effektive Gegenmaßnahme ist die Verwendung wasserstoffarmer und gut getrockneter Schweißhilfsstoffe /REU 78/, /ENQ 80/.

Die sogenannten Kaltrisse können bereits unmittelbar nach dem Schweißen in der Abkühlphase oder auch geraume Zeit später entstehen und so auch Stunden oder Tage danach noch zum Versagen eines Bauteils führen. Sie können im Stahl bei einer besonders ungünstigen Kombination aus Wasserstoffgehalt, empfindlichem Gefüge, Temperatur und Spannungszustand auftreten. Der Einfluss des Gefüges auf die Rissempfindlichkeit ergibt sich beispielsweise durch die chemische Zusammensetzung und die Härte. Die Gefahr der Rissbildung ist bei tiefen Umgebungstemperaturen und ohne Vorwärmung am größten. Als eine Gegenmaßnahme wird durch Vor- und Nachwärmen die Temperatur so hoch gehalten, dass der eingelagerte Wasserstoff weitgehend effundieren kann bzw. durch geringere Abkühlraten Härte und Eigenspannungen im Gefüge reduziert werden. Die auftretende Spannung ergibt sich u. a. aus dem Schweißquerschnitt, der Schweißgeometrie, der Abkühlgeschwindigkeit sowie aus Streckgrenzen von Grundwerkstoff und Zusatzwerkstoff. Ausgangsstellen für Wasserstoffrisse sind oft Einschlüsse und andere Fehlstellen. Dafür müssen in der Wärmeeinflusszone (WEZ) von Schweißnähten in ferritischen Bauteilen gleichzeitig Wasserstoffgehalt, Gefüge, Temperatur und Spannungszustand kritische Werte erreichen. Kaltrisse können sowohl transkristallin als auch interkristallin sein /ENQ 80/, /REU 78/, /GAN 03/, /SIN 12/.

Bei der speziellen Form der Unterplattierungsrisse, die nach dem Schweißplattieren von ferritischen Komponenten mit austenitischer Plattierung entstehen können, sind die Risse weitgehend auf die Tiefe der WEZ begrenzt. Sie verlaufen im ferritischen Werkstoff senkrecht zur Oberfläche. Als empfindliches Gefüge ist hier die Grobkornzone der WEZ

anzusehen. Neben den oben genannten Gegenmaßnahmen ist hier die geeignete Wahl der Schweißparameter zu nennen, die die Grobkornzone möglichst klein halten /ENQ 80/. Beim Vorwärmen haben sich in der Praxis Temperaturen von über 150 °C bei einfachen Baustählen und über 250 °C bei höher legierten Stählen bewährt /REU 78/, /CER 78/.

2.7 Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion

Damit wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion (Hydrogen Stress Corrosion Cracking (HSCC)) auftritt, muss ein kritisches System aus Medium, Werkstoff und mechanischer Zugbelastung vorliegen /KÜH 11/. Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion wird im Wesentlichen durch bei Korrosionsprozessen entstehenden Wasserstoff ausgelöst. Sie wurde früher als kathodische SpRK bezeichnet, wobei sich schon früh herausgestellt hatte, dass das an der Oberfläche anliegende elektrische Potenzial nur geringen Einfluss auf die SpRK hat und somit die Bezeichnung irreführend ist /HIC 78/.

Gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion empfindlich sind i. d. R. hochfeste niedriglegierte Stähle, hochfeste martensitische Stähle und generell Stähle in sehr hartem Zustand. In der Literatur wird häufig eine untere Schwelle in der Festigkeit des Werkstoffes von rund 1000 MPa als Grenze für das Auftreten von wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion angegeben. Diese Grenze ist aber von anderen Parametern wie bspw. Gefüge- und Spannungszustand sowie vom Medium abhängig. Als untere Schwelle, unterhalb derer generell eine geringe Anfälligkeit zu erwarten ist, wird in /HIC 78/ ein Wert von rund 600 MPa angegeben. Übliche Strukturwerkstoffe in LWR sind aufgrund der relativ geringen Härte bzw. Festigkeit nicht betroffen. Lediglich Stellen mit besonderem Gefüge (z. B. Schweißnähte, Beschädigungen) können von wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion betroffen sein /HIC 78/.

Der Einfluss des Mediums hingegen ist eher gering, sobald Luftfeuchtigkeit bzw. Wasser als notwendige Voraussetzung vorhanden sind. Gelöste Bestandteile im Wasser wie bspw. Chloride wie auch der pH-Wert in ungepufferten Lösungen haben nur einen vernachlässigbaren Einfluss. In gepufferten Lösungen und bei Anwesenheit bestimmter Elemente und Verbindungen kann die Risswachstumsgeschwindigkeit hingegen deutlich zunehmen. Bekanntes Beispiel ist in diesem Zusammenhang H_2S . Als Erklärung dient, dass die Korrosionsbedingungen an der Rissspitze weitgehend selbstregulierend

sind, so dass hier nur bei starken Pufferlösungen ein Einfluss zu erwarten ist. Als Konsequenz lässt sich wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion nicht durch Zugabe von Inhibitoren vermindern /HIC 78/.

Eine Wärmebehandlung (Glühen) von Schweißverbindungen wirkt sich durch den Abbau von Eigenspannungen positiv aus, kann jedoch, besonders bei vanadiumlegierten Stählen, zu Karbid- und Nitridausscheidungen in der Grobkornzone führen. Diese reduzieren die Beständigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion durch ihre Wirkung als Wasserstofffallen und mögliche Rissstarter sowie durch lokale Erhöhung der Eigenspannung /SUS 94/.

2.8 SOHIC, SSC, SWC, HIC

Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking (SOHIC) tritt in gewalztem oder geschmiedetem C-Mn-Stahl auf und ist eine Form von Sulfide Stress Cracking (SSC) /PAR 07/. SSC wurde von der National Association of Corrosion Engineers (NACE) definiert als Rissbildung im Metall unter dem kombinierten Einfluss von Zugspannungen und Korrosion bei Anwesenheit von Wasser und H_2S /OGD 05/. Bei SOHIC sind parallel zur Oberfläche verlaufende Risse durch weitere Risse verbunden, die senkrecht zu dieser verlaufen. Voraussetzungen für das Auftreten von SOHIC ist neben den vorliegenden Spannungen Wasserstoff, der in den Werkstoff eingebracht wird /PAR 07/. Die Unterscheidung zwischen SOHIC und Hydrogen Induced Cracking (HIC), auch Stepwise Cracking (SWC) genannt, ist nicht ganz präzise, denn auch bei SWC liegen Risse parallel zueinander vor und sind durch Risse dazwischen verbunden und beide Mechanismen können in einem anfälligen Werkstoff gleichzeitig auftreten /OGD 05/, /PAR 07/. SOHIC entwickelt sich oft aus HIC- oder SSC-Rissen nahe der Oberfläche und orientiert sich an den vorliegenden Spannungen /MOS 05/. Die verbindenden Risse werden bei SWC durch die Schubspannungen zwischen den „Haupttrissen“ verursacht /OGD 05/.

Im Gegensatz zu HIC und SSC verlaufen die Risse im Fall von SOHIC transkristallin und in Dickenrichtung. Die Risse entstehen und breiten sich senkrecht zur anliegenden Spannung aus und werden üblicherweise bei Gefügen mit hoher Härte in der Wärmeinflusszone beobachtet /OGD 05/. Experimentelle Untersuchungen und Erfahrungen der Industrie legen nahe, dass besonders bei Werkstoffen, die unempfindlich gegenüber HIC sind, hohe Spannungen und Bedingungen, die zu starker Wasserstoffbelastung führen, benötigt werden, damit SOHIC auftritt /PAR 07/.

2.9 Ausscheidung von Hydriden

In vielen hydridbildenden Werkstoffen ist die Löslichkeit für Wasserstoff klein, jedoch größer als in Metallen, die keine Hydride bilden, wie z. B. Aluminium und Kupfer. In Stahl oder Aluminium führt eine Überschreitung der Löslichkeit zu Wasserstoffblasen oder Rissbildung, während sich bei hydridbildenden Werkstoffen Metallhydride ausscheiden /LOU 08/. Betroffene Legierungen sind üblicherweise neben Zirkonium- auch Niob-, Titan- und Vanadiumlegierungen. Eisen bildet unter üblichen Bedingungen keine Hydride, so dass Versprödung aufgrund von Hydridbildung in Stählen üblicherweise vernachlässigt werden kann /LOI 14/. Hydrid-Ausscheidungen sind ein wichtiges Thema bei den Brennstab-Hüllrohren aus Zirkoniumlegierungen. Im Betrieb fällt durch Korrosion naszierender Wasserstoff an, der neben den durch die Fertigung bereits vorhandenen Hydriden zu weiteren Ausscheidungen führen kann. Die Thematik „Hydride in Zirkonium-Legierungen“ wird in Abschnitt 4.2 weiter behandelt /LOU 08/.

Metallhydride bilden potenzielle Risskeime und setzen damit makroskopisch die effektive Zähigkeit des Werkstoffs herab. Daher wird Hydridbildung allgemein als ein Mechanismus der Wasserstoffversprödung genannt. Die durch die geringere Dichte der Hydride verursachte Volumenexpansion führt zusätzlich zu Druckspannungen in ihrer Umgebung. Die Interaktion von äußeren oder Eigenspannungen mit diesen kann sich auf die Verteilung und Orientierung der Hydrid-Ausscheidungen auswirken /LOU 08/.

Die Herabsetzung der Zähigkeit kann auf verschiedene Arten stattfinden. Kleine Hydride können das Zusammenwachsen kleiner Hohlräume (microvoids) begünstigen. Größere brüchige Hydride können brechen, wodurch die auf sie wirkenden Spannungen abgebaut werden. Die Spannungen konzentrieren sich dann an der neuen Risspitze. Dort kann sich der Prozess wiederholen, bei dem sich erst Wasserstoff ansammelt, dann Hydride ausscheiden und anschließend ein Bruch entsteht /BAC 18/, /LOU 08/.

Hydridbildung kann dazu führen, dass noch Wochen nach dem Schweißen Risse auftreten. Vermieden werden können sie durch die Verwendung trockener Schweißelektroden bzw. trockenen Schweißdrahts und die Verwendung von Schutzgas zur Vermeidung der Aufnahme von Wasserstoff während des Schweißens /LOU 08/.

Der Einfluss der Hydrid-Ausscheidung auf die Werkstoffeigenschaften ist von ihrer Verteilung und der Orientierung im Bauteil abhängig. Hydridplättchen neigen zur Anhäufung

und zu einer Ausrichtung senkrecht zu anliegenden Zugspannungen, wodurch ihr negativer Effekt als Ausgangspunkt für Rissbildungen noch verstärkt wird /LOU 08/. Im Falle von vorhandenen Rissen sammeln sich die gebildeten Hydride bevorzugt im Spannungsfeld einer Rissspitze. Einzelne Hydride können zu größeren Ansammlungen koagulieren /LOI 14/ und Hydrid-Ausscheidungen bilden, die sich dann wieder nach den vorliegenden Spannungen ausrichten. Bei kaltverformtem Material richtet sich die Orientierung zusätzlich nach der Verformungsrichtung. Die Kombination aus spannungs- und verformungsorientierter Ausrichtung bewirkt, dass die Hydrid-Ausrichtung schließlich vom Herstellungsprozess, sowie den von außen aufgebrachtten Spannungen und den Eigenspannungen abhängig ist. Auch während des Betriebes kann es vorkommen, dass sich Hydride im Werkstoff umorientieren /LOU 08/.

2.10 Reaktion mit Legierungs- und Begleitelementen, Methanisierung

Wasserstoff kann mit Legierungs- und Begleitelementen unter Bildung von zumeist gasförmigen, unlöslichen Phasen reagieren. Auslösend für den Wasserstoffangriff kann auch Wasserstoff aus Korrosionsvorgängen sein /LOU 08/.

Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Methan in Verbindung mit Karbiden oder Kohlenstoff im Stahl. Bei hohen Wasserstoffdrücken und gleichzeitig hohen Temperaturen (meist über 200 °C) beginnt zunächst die Reaktion an der Oberfläche. Nach der Aufnahme von dissoziiertem Wasserstoff ins Werkstoffinnere können die Vorgänge auch dort ablaufen. Die Entkohlung des Werkstoffs bzw. der Zerfall von Karbiden (beispielsweise von Fe_3C in Perlit) reduziert die Festigkeit des Stahls. Das im Werkstoffinneren gebildete Methan verbleibt innerhalb von Mikroporen oder dem durch den Karbidzerfall verursachten Defekt. Der Methandruck steigt bis zum Gleichgewicht zwischen Methan und Karbiden an oder führt sogar zu einer Aufweitung des Hohlraums. Der Gleichgewichtsdruck des Methans hängt von der Stabilität der Karbide ab. Daher kann der Zusatz von starken Karbidbildnern wie Vanadium, Titan oder Niob den Methandruck, der sich in den Poren bildet, minimieren und die Resistenz gegenüber Wasserstoffangriff verstärken. Jedoch kann auch bei einem geringen Gleichgewichtsdruck eine kriechartige Vergrößerung der Poren unter Einwirkung von anliegenden Spannungen eintreten. Bei diesem Prozess spielen Oberflächen- und Korngrenzendiffusion sowie Versetzungsbewegungen eine Rolle /LOU 08/, /ZIC 17/.

Bei weiterem Wachstum der Poren kann es zu deren Zusammenwachsen kommen. Mikrorisse können sich bilden und sich zu einem interkristallinen Riss verbinden. Dies kann über die Verringerung des belastbaren Querschnitts schließlich zum Bruch führen /LOU 08/.

3 Theorien der Wechselwirkung Wasserstoff – Werkstoff

Meist wird als Ursache für wasserstoffbedingte Schädigungen eine Kombination verschiedener Mechanismen angenommen, da oftmals ein Schadensbild nicht durch einen einzelnen zufriedenstellend zu erklären ist /LOI 14/. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 3.1 wesentliche Dissoziations-, Transport- und Rekombinationsprozesse von Wasserstoff im Metall und in der angrenzenden flüssigen Phase dargestellt.

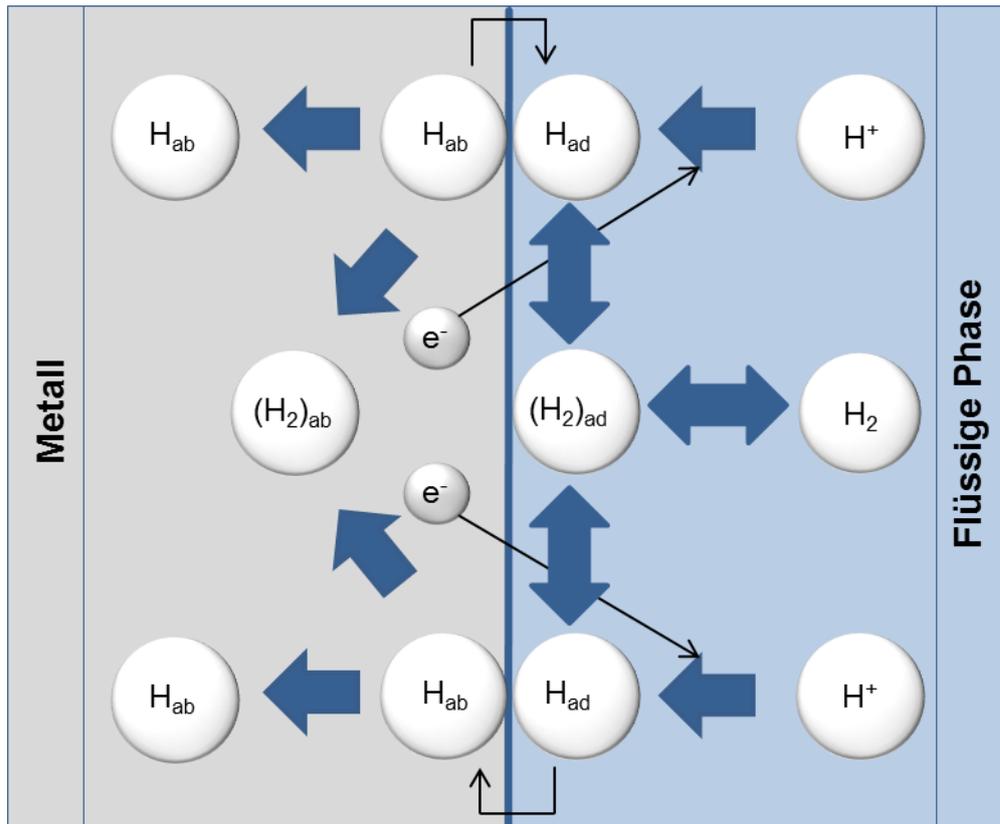


Abb. 3.1 Wesentliche Dissoziations-, Transport- und Rekombinationsprozesse von Wasserstoff im Metall und in der angrenzenden flüssigen Phase /RIC 81/

Der Wasserstoff wird an der Metalloberfläche molekular adsorbiert und anschließend dissoziiert. In dieser Form wird der Wasserstoff absorbiert und kann im Werkstoff weiter diffundieren /KÜH 11/. Innerhalb des Werkstoffs kann sich der Wasserstoff z. B. an Gitterfehlern ansammeln. Im Folgenden werden verschiedene Theorien bezüglich der Wechselwirkung von Wasserstoff mit dem Werkstoff und dessen Bestandteilen erläutert.

3.1 Drucktheorie

Einer der ältesten Erklärungsansätze, insbesondere für die Bildung von Wasserstofflocken und Fischaugen, ist die Drucktheorie /NAG 16/. Sie basiert darauf, dass atomarer Wasserstoff gut diffundieren kann, molekularer hingegen nicht. Aus Korrosionsprozessen oder aus der Fertigung (z. B. Beizen) gebildeter, atomarer Wasserstoff diffundiert demnach durch den Werkstoff und rekombiniert an Gefügeinhomogenitäten wie z. B. Ausscheidungen zu Wasserstoffmolekülen. Diese können zum einen nicht weiter durch den Werkstoff diffundieren, zum anderen nehmen sie etwa das 25-fache Volumen ein, wodurch sich lokal ein sehr hoher Druck aufbaut. Dies begünstigt lokale Rissbildungen /LOI 14/. Durch das Risswachstum wird dieser innere Druck abgebaut /NAG 16/.

3.2 Dekohäsionstheorie (HEDE)

Bei der Dekohäsionstheorie (Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE)) geht man davon aus, dass lokale Anhäufungen von Wasserstoff in der Werkstoffmatrix die Bindungskräfte der Atome schwächen. Die Rissentstehung wird dadurch begünstigt /LOI 14/, /ZIC 17/. Ein Risswachstum durch das Aufbrechen atomarer Bindungen wird dann erwartet, wenn die Spannungsintensität an der Rissspitze die Kohäsionskraft übersteigt /BAC 18/, /NAG 16/. Die Anhäufungen von Wasserstoff entstehen an elastisch aufgeweiteten Bereichen der Metallmatrix sowie an Korngrenzen, Phasengrenzen oder ähnlichen Stellen. Spannungsfelder an der Rissspitze führen zu einem elastisch verzerrten Gitter und somit zu einer potenziell großen Anreicherung an Wasserstoff. Die Rissausbreitung erfolgt bevorzugt entlang der Korngrenzen, Phasengrenzen und vergleichbaren Inhomogenitäten. Die Dekohäsionstheorie kann durch numerische Simulationen gestützt werden. Ein experimenteller Nachweis ist bislang nicht erfolgt /LOI 14/, /ZIC 17/.

3.3 Entfestigung (HELP)

Die wasserstoffinduzierte Entfestigung (Hydrogen Enhanced Local(ized) Plasticity (HELP)), auch lokalisierte Plastizität genannt, basiert auf einer Erhöhung der Versetzungsbeweglichkeit durch Wasserstoff und führt zu einer erhöhten lokalisierten Plastizität. Wasserstoff sammelt sich im Bereich von Spannungsfeldern (ähnlich wie bei der Dekohäsionstheorie, Abschnitt 3.2) von Versetzungen und vermindert dieses Spannungsfeld. Die Wechselwirkungen der Versetzungen untereinander und zu anderen Hin-

ernissen werden dadurch ebenfalls reduziert, wodurch sich die Versetzungen bei niedrigeren Spannungen bewegen können. Die Rissausbreitung wird begünstigt. Wasserstoffinduzierte Entfestigung konnte experimentell nachgewiesen werden /BAC 18/, /LOI 14/, /HÖL 03/, /ZIC 17/.

3.4 Erhöhung der Leerstellendichte (HESIV)

Bei der wasserstoffinduzierten Erhöhung der Leerstellendichte (Hydrogen Enhanced Strain-induced Vacancies (HESIV)) wird die Bildungsenergie von Leerstellen durch den Wasserstoffeinfluss verringert, wodurch sich diese vermehrt bilden können /BAC 18/. In den Gleitebenen und entlang der Korngrenzen bilden sich Nanoporen. Aufgrund der Spannungskonzentrationen an den Poren können dann Rissinitiierung und -wachstum erfolgen /ZIC 17/.

3.5 Adsorptionstheorie (AIDE)

Die Adsorptionstheorie (adsorption induced dislocation emission (AIDE)) beruht auf der Adsorption von Wasserstoff an der Werkstoffoberfläche. Damit sind sowohl die Außenoberfläche als auch interne Oberflächen wie z. B. Poren oder Anrisse zu verstehen. Durch den adsorbierten Wasserstoff werden die Oberflächenspannung, damit verbunden die Bildungsenergie für Versetzungen und auch die Bruchspannung des Werkstoffes erniedrigt, wodurch sich makroskopisch eine Versprödung einstellt /BAC 18/, /LOI 14/.

Vereinfacht ausgedrückt werden die atomaren Bindungskräfte in den Spannungsfeldern der Gitterfehlstellen reduziert (vergleichbar HEDE (siehe Abschnitt 3.2) bzw. HESIV (siehe Abschnitt 3.4)) und mit einer Rissausbreitung nach dem HELP-Mechanismus (siehe Abschnitt 3.3) kombiniert. Die Porenbildung vor dem Riss führt zu einer kontinuierlichen Verschärfung der Risspitze. Rissbildung erfolgt über Mikrofließen und Zusammenwachsen von Mikroporen /ZIC 17/.

4 Wasserstoff in verschiedenen Werkstofftypen

4.1 Stähle

4.1.1 Quellen für die Wasserstoffeinlagerung

Wasserstoff ist in kommerziell hergestellten Stählen nicht ganz zu vermeiden. Bei der Stahlherstellung gibt es vielfältige Wasserstoffquellen. Dazu zählen insbesondere die Feuchtigkeit in der Luft, in Feuerfestmaterialien, Zusätzen zur Desoxidation, Legierungsmitteln und Gießpulver, das hydrophile Calciumoxid in der Schlacke und die Zersetzung von Bindemitteln. Dabei hat auch die Zusammensetzung einer Stahlschmelze einen Einfluss auf deren Wasserstoffaufnahme. Legierungselemente wie Nickel, Chrom, Mangan und Niob erhöhen die Wasserstofflöslichkeit, was zu Konzentrationen an gelöstem Wasserstoff von über 25 ppm in einer Schmelze führen kann. Hingegen verringern Elemente wie Aluminium, Silizium, Kohlenstoff, Cobalt und Molybdän die Löslichkeit von Wasserstoff in der Schmelze. Mittels moderner Sauerstoffblasverfahren und anschließender Vakuumbehandlung kann der Wasserstoffgehalt auf bis zu 1 bis 2 ppm abgesenkt werden. Bei der Stahlverarbeitung ist eine Quelle für Wasserstoff das elektrolytische Verzinken. Dabei kommt erschwerend hinzu, dass die Zinkschicht eine Effusionsbarriere darstellt, so dass der Wasserstoff nur langsam aus den verzinkten Teilen effundieren kann. Außerdem kann während des Schweißens Wasserstoff aus Feuchtigkeit in der Luft, wasserstoffhaltigem Schutzgas oder feuchten Elektroden oder anderen Schweißzusätzen vom Stahl aufgenommen werden. Des Weiteren entsteht Wasserstoff bei Korrosionsvorgängen /DEK 04/, /SEC 15/, /OUT 12/, /KÜH 11/.

4.1.2 Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in Stählen

Im Kristallgitter von Eisen lagert sich der Wasserstoff aufgrund seines kleinen Atomdurchmessers bevorzugt auf Zwischengitterplätzen („interstitiell gelöst“) an. Im kubisch-raumzentrierten Kristallgitter von Eisen bzw. ferritischen Stählen kommen dafür sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordinierte Plätze in Frage. Unterhalb von 100 °C ist es jedoch aufgrund des höheren Platzangebots wahrscheinlicher, dass mehr Tetraederlücken vom Wasserstoff besetzt werden. Im kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter von Eisen bei höheren Temperaturen bzw. austenitischen Stählen bieten die Oktaederlücken mehr Platz für die Einlagerung von Wasserstoff als die Tetraederlücken. Durch die Mischkristallbildung kommt es lokal zu einer Aufweitung des Gitters /KÜH 11/.

Die Löslichkeit ist im austenitischen Gitter deutlich höher als im ferritischen Gitter von Eisen bzw. Stählen. Sie folgt bei Temperaturen größer als etwa 300 °C für die jeweilige Gitterstruktur in etwa einem Arrhenius-Ansatz (siehe Abb. 4.1). Andererseits ist die Diffusionsgeschwindigkeit im austenitischen Gitter deutlich geringer als im ferritischen. Die Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit in α - und γ -Eisen werden auf die höhere Packungsdichte in γ -Eisen und die Unterschiede in der Löslichkeit auf die größeren Oktaederlücken im kubisch-flächenzentrierten im Vergleich zum kubisch-raumzentrierten Gitter des Eisens zurückgeführt /LOI 14/, /STR 06/.

Die tatsächlichen Löslichkeiten in Eisen und insbesondere in Stahl sind bei niedrigen Temperaturen jedoch um Größenordnungen höher, als nach einer Extrapolation von höheren Temperaturen zu erwarten wäre. Dies wird auf die Wasserstofffallen zurückgeführt (s. u.). Umgekehrt führen diese Fallen auch zu einer deutlichen Reduzierung der Diffusionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen /PIL 12/, /CHO 81/.

Anhaltswerte für Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Eisen und verschiedenen Stahltypen bei Raumtemperatur sind nach /LOI 14/, /STR 06/:

- Reineisen $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Unlegierter Kohlenstoffstahl $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Ferritischer Edelstahl $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Martensitischer Edelstahl $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Austenitischer nicht-rostender Stahl $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$

Aus Messungen an mehreren unterschiedlichen Proben des austenitischen CrNi-Stahl-Typs 316L ergeben sich nach /BAC 18/ Werte von etwa $3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur und 1 bis $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 280 °C.

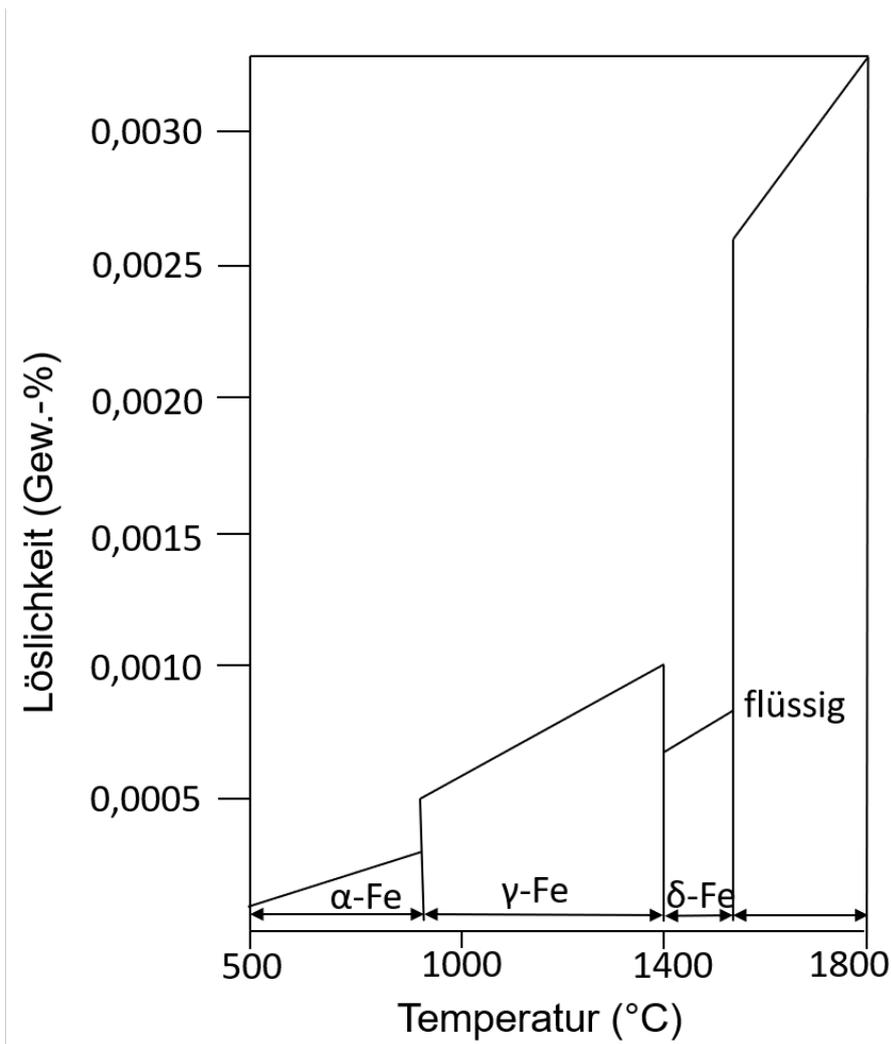


Abb. 4.1 Löslichkeit von Wasserstoff in verschiedenen Eisen-Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur /BRU 14/

Im festen Stahl wird unterhalb von 300 °C neben dem interstitiell gelösten Wasserstoff ein deutlich größerer Teil in sogenannten **Wasserstofffallen** (eng. Traps) gebunden. Dies sind energetisch günstige Positionen im Gefüge, in denen der Wasserstoff mehr oder weniger stark gebunden wird. Dabei wird je nach Bindungsenergie zwischen reversibel und irreversibel gebundenem Wasserstoff unterschieden. Nur reversibel gebundener Wasserstoff kann durch Wärmezufuhr wieder in den diffusiblen Zustand übergehen. Die Bindungsenergien nehmen in folgender Reihenfolge ab: Karbide (an Grenzflächen), Mikroporen, Versetzungen, Korngrenzen. Auch Fremdatome, Einschlüsse, Risse und Bereiche im Werkstoff, die unter Zugspannungen stehen, sind Orte, an denen Wasserstoff gebunden wird /SCH 12/, /SCH 10a/, /LOI 14/, /KÜH 11/. Durch alle diese Störungen im Metallgitter kann sich das Aufnahmevermögen des realen Stahlgefüges gegenüber einem „perfekten Metallgitter“ um mehrere Größenordnungen erhöhen /MÖS 84/.

Dieses größere Aufnahmevermögen bedeutet auch eine geringere Anfälligkeit gegen wasserstoffbedingte Schädigungen wie Wasserstoffversprödung oder die Bildung von Wasserstofflocken. So besitzen feinkörnige Stähle bzw. Stähle mit einer höheren Dichte an Seigerungen und Ausscheidungen eine größere Beständigkeit gegenüber Wasserstoffversprödung als grobkörnige bzw. hochreine Stähle /BEN 02/, /ELE 12/.

4.1.3 Ferritische Stähle

4.1.3.1 Verminderung der Bruchzähigkeit von RDB-Stählen

Durch die Einlagerung von Wasserstoff kann die Zähigkeit eines Stahls herabgesetzt werden. Nach /TAY 09/ zeigt unbestrahlter RDB-Stahl eine deutliche Verminderung der Bruchzähigkeit (K_{Ic} bzw. J_{Ic}) nach Vorbeladung und auch bei ständiger Beladung mit Wasserstoff bei Testtemperaturen von 20 und 120 °C. Die vorbeladenen Proben wurden nach dem Beladen mit Ni und Cu plattiert, um ein Entweichen des Wasserstoffs zu verhindern. Im spröde-duktil Übergangsbereich bei 20 °C führt die Wasserstoffbeladung zu größeren Sprödbbruchanteilen mit Spaltbruch und interkristallinem Bruch, während in der Hochlage der Zähigkeit bei 120 °C der Widerstand gegen zähe Risserweiterung erniedrigt wird, was sich in einer feineren Wabenstruktur der Bruchfläche zeigt. Die Proben waren aus der WEZ und dem darunter liegenden Grundwerkstoff des für Thermoschockversuche benutzten NESCI-Zylinders entnommen worden, der aus dem Werkstoff A508 Class 3 gefertigt und einer speziellen Wärmebehandlung unterzogen worden war, um einen relativ spröden Zustand zu erreichen /HUR 01/. In seinem grundsätzlichen Verhalten kann RDB-Stahl als repräsentativ für niedrig-legierte Feinkornbaustähle mittlerer Festigkeit angesehen werden, wie sie für die meisten großen Druckbehälter in KKW eingesetzt werden.

Nach verschiedenen Hinweisen auf synergistische Effekte zwischen Neutronenbestrahlung und Wasserstoff wurden verschiedene, bei 255 °C bestrahlte RDB-Stähle (Grundwerkstoffe vom Typ MnMoNi nach ASTM-Spezifikationen A 533B Class 1 und A 508 Class 3 sowie vom Typ CrMoV nach russischer Spezifikation 15 Kh2MFA) im Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) untersucht /MÜL 06/. Bei Zugversuchen bei Raumtemperatur wurde nur bei gleichzeitiger (in-situ) Wasserstoffbeladung ein Effekt des Wasserstoffs in Form einer reduzierten Brucheinschnürung gefunden. Dieser Effekt war bei bestrahlten Proben stärker ausgeprägt. Zugversuche bei Raumtemperatur und bei 250 °C nach vorheriger Wasserstoffbeladung zeigten diesen Effekt jedoch nicht.

Aus diesen Ergebnissen und weiteren Untersuchungen, u. a. mit Neutronen-Kleinwinkelstreuung, wurde geschlossen, dass die strahlungsinduzierten Defekte keine effektiven Fallen für Wasserstoff darstellen und der verstärkte Effekt von in-situ Wasserstoffbeladung auf die Brucheinschnürung von bestrahlten Proben nur die größere Empfindlichkeit von spröderen und härteren Werkstoffen gegenüber Wasserstoff zeige.

Eine Ausnahme bildeten einige bei niedrigen Temperaturen von etwa 60 °C bestrahlte Proben, bei denen bei Raumtemperatur auch eine Vorbeladung mit Wasserstoff zu einer reduzierten Brucheinschnürung führte. Es wird vermutet, dass die Bestrahlung bei solch niedrigen Temperaturen zu Agglomeraten von Leerstellen führen, die Wasserstoff stärker binden können, als die Defekte nach Bestrahlung bei höheren Temperaturen von 255 °C und höher, wie sie in Leistungsreaktoren üblich sind. Versuche bei 250 °C an diesen Proben zeigen eine gegenüber Raumtemperatur erhöhte Zähigkeit, mit und ohne Wasserstoffvorbeladung. Vermutlich heilen die Leerstellen-Agglomerate bei diesen Temperaturen teilweise wieder aus /RSK 08/, /MÜL 06/.

Insgesamt zeigen diese Versuche, dass ein diffundierter Wasserstoff die Zähigkeit dieser Stähle deutlich reduzieren kann, dieser Effekt jedoch reversibel ist und bei erhöhten Temperaturen verschwindet, wenn der Wasserstoff nicht im Werkstoff eingeschlossen wird. An RDB-Stählen wurde nachgewiesen, dass Wasserstoff aus dem Betrieb bei Temperaturen über 250 °C wieder aus dem Metallgitter effundiert. Dies führt dazu, dass bei diesen Temperaturen keine Versprödung durch Wasserstoff auftritt. Durch Bestrahlung des Werkstoffs entstehen zwar zusätzliche potenzielle Fallen für Wasserstoff, sie leisten jedoch unter Betriebsbedingungen keinen Beitrag zur Versprödung von RDB-Stählen /KÜH 11/, /RSK 08/.

4.1.3.2 Korrosionsgestützte Rissbildung

Korrosionsbedingt in sauerstoffhaltigem Heißwasser entstehender Wasserstoff kann in ferritischen Feinkornbaustählen, die u. a. für die großen Behälter der Druckführenden Umschließung (DFU) verwendet werden, zur korrosionsgestützten Rissbildung und zum korrosionsgestützten Risswachstum beitragen. Für Letzteres sind Bedingungen notwendig, die wiederholt zum Einreißen und/oder Nichtwiederausheilen der örtlichen Deckschicht führen. Der Mechanismus besteht in diesem Fall aus einer Kombination bzw. Überlagerung aus anodischer Auflösung mit darauffolgender Wasserstoffbildung und Rissfortschritt. Der Wasserstoff kann dabei in die unter Zugbeanspruchung stehende

Zone vor der Rissspitze eindringen und dort die Zähigkeit vermindern bzw. zur Entfestigung des Gitters führen und damit den Rissfortschritt beschleunigen. Je nach Randbedingungen ist mal der eine, mal der andere Mechanismus führend. Verschiedene Risswachstumsmodelle wurden aufgestellt /DEI 04/.

4.1.3.3 Methanisierung

Die in Abschnitt 2.10 beschriebene Methanisierung wurde auch an den meistverbreiteten Chrom-Molybdän-Stählen vom Typ 2,25 % Cr-1 % Mo untersucht /PAR 01/. Diese Stähle werden für Druckbehälter und Reaktoren in der Erdölaufbereitung, aber auch von einigen Herstellern in der Kerntechnik eingesetzt, z. B. für Dampferzeuger⁸. Der Stahl wird im normalgeglühten und angelassenen oder weichgeglühten Zustand genutzt. Die bei der Wärmebehandlung erhaltenen Karbide sind von der nötigen Morphologie und Verteilung, um die benötigte Festigkeit durch Ausscheidungshärtung zu erhalten. Der darin enthaltene Kohlenstoff kann bei erhöhten Temperaturen ($> 250\text{ °C}$) und gleichzeitiger Konfrontation mit Druckwasserstoff ($> 2\text{ MPa}$) Methan bilden. Die gebildeten Methanblasen entstehen und wachsen bevorzugt an Korngrenzen. Daraus resultiert wiederum eine Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften /PAR 01/.

Da jedoch die Fugazität⁹ des Wasserstoffs in den Kreisläufen von LWR, beispielsweise in Dampferzeugern, sehr viel geringer ist, stellt die Wasserstoffversprödung dort kein Problem dar. Der Wasserstoff hat bei erhöhten Temperaturen die Gelegenheit, in atomarer Form schnell aus den kubisch-raumzentrierten (bcc)/tetragonal-raumzentrierten (bct) Strukturen heraus zu diffundieren. Korrodiert derselbe Stahl jedoch bei Umgebungstemperaturen (i. W. Raumtemperatur) bei der Herstellung, Begutachtung, Lagerung oder Inbetriebnahme, kann der dabei gebildete Wasserstoff eindiffundieren und zu **wasserstoffinduzierter Rissbildung** führen /PAR 01/.

4.1.3.4 Kaltrisse/Unterplattierungsrisse

Beim Schmelzschweißen während der Fertigung oder Reparaturarbeiten kann Wasserstoff leicht in die Wärmeeinflusszone eindiffundieren. Durch die schnelle Abkühlung der

⁸ Jedoch nicht in Anlagen von Siemens/KWU oder Westinghouse, dort werden 22 NiMoCr 3 7 oder 20 MnMoNi 5 5 bzw. die analogen Typen nach ASTM Spezifikation A508 (Schmiedegüte) oder A533 (Blechgüte) verwendet.

⁹ D. h. der Partialdruck multipliziert mit einem „Fugazitätskoeffizienten“ f , der die Abweichungen gegenüber dem Verhalten eines idealen Gases in der Gleichung berücksichtigt.

Schweißnaht verbleiben u. U. größere Mengen an Wasserstoff im Gefüge. Diese fördern bei aufhärtenden Werkstoffen zusammen mit Schweißseignspannungen die Bildung von Kaltrissen in der Wärmeeinflusszone, noch bevor eine Wärmebehandlung der Schweißnaht durchgeführt werden kann (vgl. auch Abschnitt 2.6). Im Falle von Verbindungsschweißnähten werden diese Risse auch als Nebennahtrisse, im Falle einer Schweißplattierung als Unterplattierungsrisse bezeichnet, die in der Betriebserfahrung bereits vorkamen (s. a. Abschnitt 6.3.1) /PAR 01/, /KÜH 11/.

Eine Unterplattierungsrisssbildung wurde erstmals im Jahr 1970 bei einem europäischen RDB-Hersteller entdeckt. Unterplattierungsrisse entstehen unmittelbar unterhalb der Plattierung im ferritischen Grundwerkstoff in Folge des Plattierungsprozesses. Dabei wird ein dünnes, etwa 50 bis 100 mm breites Band (früher auch ein oder mehrere Drähte) eines austenitischen Stahls auf der inneren Oberfläche des RDB aufgeschweißt. Es werden zwei Arten der Unterplattierungsrisssbildung unterschieden:

- Wiedererwärmungs- oder Relaxationsrisse können bei der Spannungsarmglühung nach dem Schweißen durch eine ausscheidungsbedingte Behinderung der Relaxationsdehnungen entstehen. Diese Risse sind nach bisheriger Erfahrung auf den Grobkornbereich der 1. Lage beschränkt, erreichen nur eine Tiefe von 2 bis 4 mm und stehen nicht in Zusammenhang mit Wasserstoff /BAM 02/.
- Kaltrisse können nach dem Aufbringen der zweiten und dritten Lage einer mehrlagigen Plattierung ohne ausreichende vorangegangene oder nachfolgende Wärmebehandlung auftreten. Ursächlich für eine solche Risssbildung ist die Kombination aus hohen Eigenspannungen in der Wärmeeinflusszone der zweiten (bzw. dritten) Lage und einer großen Menge an diffusionsfähigem Wasserstoff aus dem Schweißgut /BAM 02/. Auch nach deutscher Erfahrung aus den 1970er Jahren können insbesondere in Seigerungszone Risse unter der Plattierung während oder nach dem Schweißen der 2. Lage entstehen, wenn nicht ausreichend vorgewärmt wird. Die Risse traten vor allem in Dampferzeuger-Rohrböden auf, da hier oberflächennahe Makroseigerungen nur schwer vermieden werden können. Die Gussblöcke werden nicht ausgelocht und die Umformgrade sind relativ niedrig /CER 80/, /SCH 83/. Die Risse orientieren sich senkrecht zur Oberfläche und quer zur Schweißraupe. Ihre Tiefe ist in etwa auf die Ausdehnung der Wärmeeinflusszone der zweiten (bzw. dritten) Lage beschränkt. Nach /BAM 02/ sind typische Abmessungen 2 bis 4 mm Tiefe und 5 mm Länge, maximale Abmessungen 8 mm Tiefe und 50 mm Länge.

Beide Arten von Rissen entstehen an der Grenze zwischen Grundwerkstoff und Plattierung und setzen sich von dort senkrecht zu Oberfläche in den Grundwerkstoff fort.

4.1.3.5 Wasserstofflocken

Im frühen 20. Jahrhundert wurde festgestellt, dass bestimmte Haarrisse in großen Schmiedestücken auf den Einfluss von Wasserstoff zurückzuführen waren. Diese wurden als Wasserstofflocken bezeichnet und es wurde intensiv an deren Bildung und Vermeidung geforscht. Der Bildungsmechanismus wird bis heute kontrovers diskutiert. Es wurde berechnet, dass der Druck, der sich durch den Wasserstoff im Material aufbauen kann, ausreicht, um selbst einen hochfesten Stahl zu schädigen /GAB 18/.

Ein besonders hohes Potenzial zur Bildung von Wasserstofflocken besteht beim Abkühlen von großen Gussblöcken un- oder niedrig-legierter Stähle aus der Schmelze. Die Löslichkeit für Wasserstoff ist in der flüssigen Phase wesentlich größer als in der festen, außerdem in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur von Stahl (z. B. γ -Austenit) größer als in einer kubisch-raumzentrierten (z. B. α -Ferrit). Bei der Abkühlung dieser Stähle erfolgt die Umwandlung von Austenit zu Ferrit zunächst in Bereichen mit negativer Seigerung oder ohne Seigerung. Dies hat eine Anreicherung des Wasserstoffs in den Bereichen positiver Seigerung zur Folge, die aufgrund der Anreicherung einiger Elemente (vor allem Kohlenstoff) länger austenitisch bleiben und sich erst bei tieferer Temperatur in α -Ferrit umwandeln. Bei der Umwandlung in α -Ferrit mit seiner deutlich geringeren Löslichkeit sind diese Bereiche an Wasserstoff übersättigt und der Wasserstoff rekombiniert an Wasserstofffallen, wo dann bei Abkühlung auf Umgebungstemperatur Wasserstofflocken entstehen können, wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben. Die Dichte und Kapazität solcher Stellen zur Absorption von Wasserstoff spielen eine Rolle bei der Empfindlichkeit des Werkstoffs gegenüber Wasserstofflockenbildung. Nicht angelassener Martensit ist am empfindlichsten, da er sehr spröde ist und gleichzeitig hohe Eigenspannungen aus der Umwandlung aus dem austenitischen Gefüge vorliegen. Auch ein Mischgefüge mit einem geringen Anteil Martensit wird als besonders empfindlich gegenüber Flockenbildung angesehen /BRU 14/.

Wasserstofflocken finden sich insbesondere in mit Mangan, Chrom oder Nickel legierten Stählen. Der Mangangehalt im Stahl hat aufgrund der besonders starken Neigung des Mangans zur Sulfidbildung einen deutlichen Einfluss auf die Bildung von Wasserstofflo-

cken /VER 96/, /NRC 13/, /CAH 91/. Diese Mangansulfide haben einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als Stahl, so dass beim Abkühlen in der Umgebung von Sulfid-Ausscheidungen mikroskopische Leerräume entstehen, die bevorzugte Wasserstofffallen sind, in denen der Wasserstoff auch rekombinieren kann /BRU 14/. Die Wirkung der Mangansulfide als Wasserstofffallen wird dadurch verstärkt, dass sie bevorzugt in Bereichen mit positiver Seigerung liegen.

Die Tendenz zu Stählen mit geringem Schwefelgehalt sorgt für eine größere Reinheit und dient der Optimierung der Werkstoffeigenschaften, insbesondere der Bruchzähigkeit. Jedoch wird durch die geringere Dichte und Größe von Sulfid-Ausscheidungen bei gleichzeitiger Tendenz des Wasserstoffs dorthin zu diffundieren, schnell der kritische Wert für die Wasserstoffkonzentration an diesen Stellen überschritten, und es kommt schon bei geringeren mittleren Wasserstoffkonzentrationen zur Bildung von Rissen /VER 96/, /NRC 13/, /CAH 91/, /GAB 18/. Im Zusammenhang mit der Bildung von Wasserstoffclustern sind neben MnS auch andere Einschlüsse wie Al_2O_3 , SiO_2 und TiN zu nennen. Die Morphologie der Einschlüsse hat auch einen Einfluss: Große, langgestreckte Einschlüsse sind empfindlicher gegenüber Clustereinkapselung. MnS werden beispielsweise durch Schmieden oder Walzen langgestreckt und sind dadurch anfälliger für Rissbildung durch Wasserstoff /BRU 14/.

Generell kommt es bei einem Wasserstoffgehalt unter 0,8 ppm (vor dem ersten Abkühlen auf Raumtemperatur) nicht zur Bildung von Wasserstoffclustern. Daher hat die Einführung der Vakuumdegasierung von Stahl, die zu einem deutlich geringeren Wasserstoffeintrag aus der Luft führt, wesentlich zu der Reduzierung des Problems der Clustereinkapselung beigetragen /NRC 13/. Gießen unter Vakuum reduziert den Wasserstoffgehalt und damit die Neigung zur Clustereinkapselung, reicht aber als Gegenmaßnahme nicht immer aus. In einigen Fällen werden elektromagnetisches Rühren und Rühren mit Argon während der Vakuumbehandlung eingesetzt, um den Wasserstoffgehalt in kurzer Zeit auf unter 1 ppm zu senken. Die Dauer der Vakuumbehandlung liegt, in Abhängigkeit von der Stahlgüte und dem herzustellenden Querschnitt, bei etwa 10 bis 30 Minuten /GAB 18/.

Eine weitere Gegenmaßnahme ist eine gezielte Wärmebehandlung. Eine Clustereinkapselung vor dem Schmieden kann verhindert werden, wenn der abgegossene Block vor dem Schmieden nicht auf Raumtemperatur abkühlt, sondern heiß gehalten wird. Eine Wärmebehandlung nach dem Schmieden kann zugleich den Wasserstoffgehalt senken und Spannungen reduzieren. Außerdem kann der Wasserstoffgehalt von ferritischen Stählen

durch eine längere Wasserstoff-Effusionsglühung (auch Wasserstoffarmglühen oder Dehydrieren genannt) bei Temperaturen oberhalb von 200 °C („Warmablage“) weiter reduziert werden, da die Diffusionsgeschwindigkeit bei diesen Temperaturen ausreichend hoch, die Löslichkeit aber recht niedrig ist. Diese sollte vor dem ersten Abkühlen des Gussblocks auf Raumtemperatur geschehen. Eine solche Wärmebehandlung ist jedoch zeit- und kostenintensiv. Die benötigte Zeit steigt mit dem Durchmesser des Halbzeugs an /REU 78/, /RSK 13/, /GAB 18/. Es gibt unterschiedliche Varianten, deren Gestaltung hauptsächlich auf den praktischen Erfahrungen der Hersteller basiert /BRU 14/.

Trotz aller Gegenmaßnahmen gilt: Je größer ein Gussblock oder Schmiedestück ist und je weniger Wasserstoff darin vorkommt, desto größer ist die Gefahr der Wasserstoffflockenbildung. D. h. gerade bei den großen Schmiedestücken für die großen Komponenten von LWR sind eine sorgfältige Kontrolle des Wasserstoffgehalts und daran angepasste Wärmebehandlungen nach wie vor essentiell, um Wasserstoffflocken zu vermeiden /ELE 12/, /LOU 08/, /VER 96/, /NRC 13/, /CAH 91/, /BRU 14/.

4.1.4 Austenitische Stähle

Das Verhalten von Wasserstoff in austenitischen Stählen unterscheidet sich wesentlich von dem in ferritischen Stählen. Die Zusammensetzung sowie die Kristallstruktur haben einen großen Einfluss darauf. Die sehr geringe Diffusivität des Wasserstoffs bei Raumtemperatur führt zu einer oftmals sehr inhomogenen Verteilung in austenitischen nichtrostenden Stählen /NAG 16/. Andererseits erhöhen Legierungselemente wie Cr und Ni die Löslichkeit von Wasserstoff im Stahl, so dass seine Löslichkeit deutlich höher ist, als in ferritischen Stählen. Daher sind sie weniger anfällig für Wasserstoffbruch im unteren Temperaturbereich (< 80 °C) und es lässt sich erklären, warum es sehr viel länger dauert, bis ein nichtrostender austenitischer Stahl durch eindiffundierenden Wasserstoff versprödet /WAN 86/, /COT 00/.

Insbesondere höher legierte austenitische Stähle wie AISI316L (X 2 CrNiMo 17-12-2, oder X 2 CrNiMo 18-14-3) und AISI310 (X 15 CrNiSi 25-10) sind bei Raumtemperatur resistent gegenüber Wasserstoffversprödung, während AISI304 (X 5 CrNi 18-10) als niedriger legierter austenitischer Werkstoff weniger resistent ist /MAR 11/. Generell hängt die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung stark von der Mikrostruktur ab. Eine α -

Martensit-Phase¹⁰ kann in AISI304L zu starker Versprödung und ausgeprägter Rissbildung führen. Zurückgeführt wird dies auf Wasserstofftransport über Versetzungen bis hin zur Phasengrenze der α -Martensit-Phase /LAI 13/. Oberhalb einer Wasserstoffkonzentration von 30 ppm wurde in AISI304L die wasserstoffinduzierte Bildung martensitischer Phasen beobachtet. Dabei hängt die Abnahme der Plastizität linear mit dem Volumenanteil Martensit zusammen. Ebenso wurde wasserstoffinduzierte Rissbildung beobachtet, die mit steigender Wasserstoffkonzentration einen geringeren Spannungsintensitäts-Faktor benötigt /PAN 03/.

In austenitischen Schweißnähten und Schweißplattierungen spielt der δ -Ferrit-Gehalt eine wesentliche Rolle. Auf der einen Seite fungiert die Phasengrenze zwischen δ -Ferrit und austenitischer Phase als Wasserstofffalle. Zum anderen steigt die Wasserstoffversprödung mit steigendem δ -Ferrit-Gehalt im Gefüge an. Zudem beeinflusst der δ -Ferrit-Gehalt die Bruchstruktur /LUP 99/. Vergleichbar mit den Ergebnissen in AISI304L wurde auch in Schweißnähten aus AISI308 und AISI347L Martensitbildung oberhalb eines Wasserstoffgehaltes von 30 ppm beobachtet. Zugleich nimmt auch die Plastizität mit steigendem Wasserstoffgehalt ab und erreicht bei etwa 100 ppm einen Plateau-Wert /PAN 02/.

Interne Spannungen und die Anwesenheit von martensitischen Phasen im Gefüge austenitischer Werkstoffe begünstigen Wasserstoffversprödung und verzögerte Rissbildung. Verzögerte Rissbildung wird dadurch verursacht, dass der diffusible Wasserstoff sich in den durch lokale Spannungen aufgeweiteten Gitterbereichen aufkonzentriert. An AISI304 wurden verschiedene Verfahren erprobt, um das Ausmaß der Versprödung anhand der Mikrostruktur zu charakterisieren /YE 13/. Die problematischen Martensitphasen können im Zuge der Austenit-Martensit-Umwandlung bei der Kaltverformung entstehen /PAA 11/.

4.1.5 Martensitische Stähle

Martensitische Güten haben im Vergleich zu ferritischen einen höheren Kohlenstoffgehalt. Es handelt sich zu einem großen Teil um FeCrC-Legierungen. Sie haben eine tetragonal-raumzentrierte Struktur und enthalten nur geringe weitere Legierungsanteile, um das martensitische Gefüge zu erhalten /SIN 12/. Sie können in Wasser, Öl oder Luft

¹⁰ Martensit mit einer tetragonal verzerrten kubisch-raumzentrierten Gitterstruktur

gehärtet werden und es besteht die Möglichkeit einer Verbesserung der Zähigkeit durch Anlassen. Der Wärmebehandlungszustand hat einen bedeutenden Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit des jeweiligen Stahls. Bei gehärtetem Stahl liegen die für die Korrosionsbeständigkeit wichtigen Elemente in Lösung vor und können daher wirksam sein. Anlassen kann durch die Bildung von Karbiden die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigen. Die klassischen martensitischen Stahlsorten unterliegen diesem Effekt, während die Korrosionsbeständigkeit bei den nickelmartensitischen Sorten mit drei bis sechs Prozent Nickel und maximal 0,06 % Kohlenstoff durch eine Anlassbehandlung nicht beeinträchtigt wird /OUT 17/. Zwischen Anlassversprödung und einer erhöhten Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung wurde ein Zusammenhang hergestellt. Eine wesentliche Rolle bei der Anlassversprödung bilden sowohl Verunreinigungen als auch Legierungselemente. Insbesondere Mn und S beeinflussen die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung /NAG 16/.

Hochfeste martensitische Stähle sind z. T. stark anfällig für Wasserstoffversprödung. Wasserstoffbedingte interkristalline Brüche treten an ehemaligen Austenit-Korngrenzen auf. Diese stellen die Haupt-Wasserstofffallen dar. Das Ausmaß der Wasserstoffversprödung in martensitischen Stählen hängt stark von der Mikrostruktur und den Verformungsbedingungen ab. Mit verminderter Verformungsgeschwindigkeit steigt die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung. Die Gründe für dieses letztere, leidlich bekannte Phänomen sind noch nicht verstanden. Lokale Wasserstoffansammlungen an ehemaligen Austenit-Korngrenzen und an Karbid-Ausscheidungen werden als beitragender Faktor angesehen, der zu lokal erhöhter Sprödigkeit führt /MOM 17/, /WU 15/.

Aufgrund der Bedeutung der Wasserstoffversprödung bei hochfesten martensitischen Stählen wurden im Laufe der Zeit Modelle entwickelt und verfeinert. Ziel ist dabei die Vorhersage von Versprödung und Versagen von Bauteilen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen mit und ohne Vorliegen von Rissen im Werkstoff /WU 15/.

4.2 Zirconium-Legierungen

Auch bei Zirconium-Legierungen nehmen Bruchzähigkeit und Duktilität bei Wasserstoffaufnahme ab. Atomarer Wasserstoff wird in den Tetraederlücken des hexagonalen (hcp)

Gitters von α -Zr¹¹ eingelagert und bewirkt eine Verzerrung des Gitters, die auch als Vergrößerung der mittleren Gitterabstände messbar ist und zu entsprechenden Spannungen durch Fehlpassung zwischen den Körnern führt /BLA 16/. Aus diesem Grund segregiert Wasserstoff in den Gebieten mit bereits vorhandenen Gitterverzerrungen aufgrund von elastischen Spannungen. Durch besonders hochauflösende Neutronenradiographie konnte am Paul-Scherrer-Institut gezeigt werden, dass sich Wasserstoff in der Zugzone vor einer Riss Spitze von 600 auf 730 ppm anreichert /GON 18/. Dazu wurden gekerbte unbestrahlte Proben aus Zircaloy-4 mit Wasserstoff beladen und durch Biegung beansprucht. Oberhalb von 500 °C kann reines α -Zirkonium bis zu 6 at.-% Wasserstoff lösen (in fester Lösung), die Löslichkeit sinkt jedoch stark mit sinkender Temperatur (0,7 at.-% bei 300 °C, 10^{-4} at.-% bei Raumtemperatur) /KUM 11/.

Bei Überschreiten der Löslichkeit bilden sich Hydride. Die in den Untersuchungen an Zircaloy-4 von /KUM 11/ gefundenen Hydride befanden sich hauptsächlich an den Korngrenzen, jedoch auch innerhalb der Körner. Die gebildeten Hydride sind mit einem Lichtmikroskop erkennbar. Ihre Bildung bewirkt keine Volumenvergrößerung, da das partielle Molvolumen von Wasserstoff in α -Zr das gleiche ist, wie in den Hydriden. Die Gitterverzerrung bei der Aufnahme von Wasserstoff spielt jedoch eine große Rolle bei der Ausscheidung von Hydriden. Drei verschiedene Hydridphasen wurden bisher nachgewiesen, die im Zr-H-Phasendiagramm als γ (ZrH), δ (ZrH_{1,66}) und ϵ (ZrH₂) bezeichnet werden. Die Literatur zu den Bildungsmechanismen verschiedener Hydridphasen ist widersprüchlich /KUM 11/.

Die Hydride scheiden sich bevorzugt in Form von Plättchen aus. Aus kleinen Hydrid-Plättchen können durch Gruppierung lange Hydride gebildet werden. Die Spannungen, die aufgrund dieser langen Hydride auftreten, führen zu einer Akkumulation von Versetzungen in ihrer Nähe und begünstigen wiederum die Bildung kleiner Hydride. So können sich Ketten von langen Hydriden bilden, welche die Duktilität des Zirkoniums vermindern /KUM 11/.

Für die Abnahme der Bruchzähigkeit und Duktilität von Zirkonium-Legierungen durch Wasserstoffaufnahme werden zwei verschiedene Mechanismen verantwortlich gemacht, die beide auf der Bildung von Hydriden beruhen: Auf der einen Seite die Bildung

¹¹ Reines Zirkonium wandelt sich bei 865 °C in die kubisch-raumzentrierte β -Phase um. Diese wird hier jedoch nicht weiter betrachtet.

von senkrecht zur Hauptspannungsrichtung ausgerichteten Hydriden, die direkt zu einem spröden Verhalten bei Verformung führen, auf der anderen Seite verzögerte hydridische Rissbildung (Delayed Hydride Cracking (DHC)), bei der der Wasserstoff zu einer vorhandenen Rissspitze diffundiert und dort Hydrid-Ausscheidungen bildet und so weiteren Rissfortschritt induziert /BAC 18/. Für beide Mechanismen wurden Nachweise veröffentlicht /BER 02/.

Bei der Korrosion von Zirkonium bzw. Zirkoniumlegierungen in Wasser wird ein Teil des entstehenden Wasserstoffs im Metall aufgenommen. Dabei wächst das Oxid in die Metallphase hinein. Der Anteil des aufgenommenen Wasserstoffs ist unterschiedlich und hängt neben anderen Faktoren von der chemischen Zusammensetzung der Legierung ab /KUM 11/.

Über die Aufnahme von adsorbiertem, nicht durch Korrosion entstandenen Wasserstoff in den Werkstoff wurden mit der Zeit verschiedene Theorien aufgestellt. Eine Gemeinsamkeit besteht in der Annahme, dass eine möglichst defektfreie Oberfläche oder auch eine Optimierung der chemischen Zusammensetzung der Legierung helfen können, den Wasserstoffeintrag zu verringern. Auch aufgrund des festgestellten Zusammenhangs zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffadsorption, ist es jedoch schwierig, die Wasserstoffaufnahme zu eliminieren. Unterhalb von 500 °C nimmt die Löslichkeit von Wasserstoff mit steigender Sauerstoffkonzentration ab. Bei Temperaturen oberhalb davon nimmt sie zu /KUM 11/.

4.3 Nickellegierungen

Alle in LWR üblichen Nickellegierungen basieren auf einem Cr-Ni-Fe-Mischkristall mit einer kubisch-flächenzentrierten Gitterstruktur, die dem des reinen Nickels entspricht /MIC 10/. Während die nicht ausscheidungsgehärteten Nickellegierungen wie Alloy 600, 690 und 800 sowie die artgleichen Schweißzusatzwerkstoffe Alloy 52, 152, 82 und 182 für Dampferzeuger-Heizrohre, kleine Stützen und deren Schweißnähte sowie Mischnähte von druckführenden Komponenten eingesetzt werden, finden die ausscheidungsgehärteten Legierungen wie Alloy X-750 und Alloy 718 Anwendung für Verbindungselemente bei RDB-Einbauten und Kernbauteilen.

Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Nickellegierungen ist deutlich niedriger als in Eisen, bei Temperaturen zwischen 320 und 340 °C vergleichbar mit dem in Eisen bei

Raumtemperatur /FÉR 16/. Die Löslichkeit in reinem Nickel ist bei 300 °C etwa eine Größenordnung größer als in Eisen /NAG 16/. Der Permeations-Koeffizient in Nickellegierungen ist unter gleichen Bedingungen sogar 20-mal größer als in Eisen /FÉR 16/. Entsprechend könnte bei Nickellegierungen grundsätzlich eine signifikante Wasserstoffaufnahme unter Primärkühlmitteltemperatur erwartet werden. Jedoch hat sich gezeigt, dass Oxidschichten besonders in dem Temperaturbereich zwischen 20 und 300 °C als Barriere wirken.

Es kann dabei zwischen drei verschiedenen Prozessen unterschieden werden, welche durch die Oxidschichten kinetisch gehemmt werden /FÉR 16/:

- Wasserstoffdissoziation an der Oxidoberfläche
- kathodische Reaktion in Anwesenheit einer Passivschicht auf der Oberfläche
- Wasserstoffpermeation in die Legierung als Konsequenz der geringen Wasserstoffdiffusivität in der Oxidschicht.

Die Anfälligkeit von mehreren Nickellegierungen für Wasserstoffversprödung wurde bereits in verschiedenen Studien untersucht. Es wurden zu diesem Zweck Zugversuche an mit mehreren zehn ppm Wasserstoff beladenen Proben durchgeführt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur getestet und zeigten eine deutlich verminderte Duktilität. Alloy 82 zeigte dabei bei der gleichen Versuchsdurchführung eine größere Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung als die anderen Legierungen /FÉR 16/.

Rissfortschrittsuntersuchungen an Alloy 182 offenbarten in DWR-Kühlmittel (Druckwasserreaktor (DWR)) eine starke Abnahme der Zähigkeit bei 80 °C. Es wurde der gleiche interdendritische Rissfortschritt beobachtet wie bei mit Wasserstoff beladenem Alloy 82. Diese Ergebnisse weisen auf einen starken Einfluss des Wasserstoffs auf den Rissfortschrittsmechanismus bei niedrigen Temperaturen hin. Daraus wurde gefolgert, dass HAC-Mechanismen auch bei abgeschaltetem Reaktor berücksichtigt werden müssen /FÉR 16/.

Nickellegierungen haben sich als besonders anfällig gegenüber wasserstoffinduzierter Rissbildung (HAC) gezeigt und dies in einem großen Temperaturbereich und bei verschiedenen Umgebungsbedingungen. In Primärkühlmittel kann HAC auch bei hohen Temperaturen (360 °C) auftreten. Die Voraussetzung ist, dass die Probenoberfläche während der plastischen Verformung einer hohen Wasserstoffaktivität ausgesetzt wird.

Die Ergebnisse von Untersuchungen zum Einfluss von Wasserstoff auf Interkristalline Spannungsrisskorrosion (ISpRK) zeigen jedoch keine direkte Abhängigkeit. Sie lassen aber vermuten, dass im Primärkühlmittel gelöster Wasserstoff Einfluss auf die Passivierung haben könnte, beispielsweise auf die Art der Oxidschichten und die Wachstumsrate /FÉR 16/.

Andere Untersuchungen an Alloy 600 in Primärkühlmittel von DWR ergaben eine deutliche Abnahme der Inkubationszeit für ISpRK bei Zunahme der Wasserstoffkonzentration von sehr geringen bis zu mittleren Konzentrationen von etwa 20 bis 40 cm³/kg (entsprechend etwa 2 bis 4 ppm¹²) bei 350 °C /MIC 10/. Diese Ergebnisse wurden qualitativ durch weitere Untersuchungen bestätigt /MOL 11/, /MOL 11/. Sie weisen darauf hin, dass die Anfälligkeit von Alloy 600 gegenüber interkristalliner Spannungsrisskorrosion gerade unter den üblichen Bedingungen des Primärkreises von DWR besonders hoch ist.

Die meisten der HAC-Mechanismen in kubisch-flächenzentrierten Werkstoffen hängen, theoretischen Überlegungen und praktischen Untersuchungen zufolge, mit Wechselwirkungen zwischen im Gitter vorhandenem Wasserstoff sowie stationären und/oder beweglichen Wasserstofffallen (traps) zusammen. Die Rolle der Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Versetzungen bei wasserstoffinduziertem interkristallinem Bruch an Alloy 600 wurde für einen großen Temperatur- und Dehnratenbereich untersucht. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Versagensart auf vielfältigen Parametern beruht. An erster Stelle steht jedoch der Anteil belegter beweglicher Wasserstofffallen. Dieser kontrolliert die Umverteilung des Wasserstoffs während der plastischen Verformung /FÉR 16/.

Wasserstoff kann mit ausscheidungsgehärteten Nickellegierungen wie Alloy 718 wechselwirken sowie zu Versprödung und Rissbildung führen. Die Art der Wechselwirkung und das Ausmaß der Versprödung hängen dabei stark von der Mikrostruktur des Werkstoffes ab, die maßgeblich durch den Fertigungsprozess bestimmt wird. Als Wasserstofffallen fungieren dabei sowohl Karbonitride von Niob und Titan als auch Phasengrenzen zwischen γ' - und γ'' -Phase sowie die δ -Phase. Erstere gelten dabei als irreversible Fallen mit starker Wechselwirkung, während letztere beide als reversible Fallen mit relativ

¹² Für die Umrechnung wurde davon ausgegangen, dass sich die Angabe cm³/kg auf die Dichte von Wasserstoff unter Normalbedingungen (STP: 0 °C, 1013 mbar) bezieht. Dann ist die Dichte 0,0899-mg/cm³.

schwacher Wechselwirkung gelten, wobei der Einfluss insbesondere der δ -Phase auf die Wasserstoffversprödung dennoch als bedeutend beschrieben wird. Die Bruch-Morphologie variiert dabei je nach Mikrostruktur zwischen mehrheitlich interkristallinem bis hin zu rein transkristallinem Sprödbruch /REZ 15/.

Titan-Karbonitride (Ti-C-N-Verbindungen) finden sich auch in der Matrix von nicht ausscheidungsgehärteten Nickellegierungen, während sich in den ausscheidungsgehärteten Legierungen mit größeren Zusätzen von Aluminium, Titan oder Niob noch weitere Phasen ausscheiden. Dabei wird die Phase des Cr-Ni-(Fe) Mischkristalls allgemein als γ -Phase und Ausscheidungen des Typs $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ als γ' -, des Typs Ni_3Ti als γ'' - und des Typs Ni_3Nb als δ -Phase bezeichnet /MIC 10/.

Wasserstoffbedingte Rissbildung wurde im Zusammenhang mit Ermüdungsuntersuchungen an Alloy 690 beobachtet. Der Wasserstoff stammt dabei aus Korrosionsprozessen unter simulierten DWR-Primärkühlmittelbedingungen. Durch die im Vergleich zu austenitischen Stählen reduzierte Korrosionsneigung ist auch das Ausmaß der wasserstoffbedingten Rissbildung an Alloy 690 geringer als bei austenitischen Stählen /HON 14/.

4.4 Titan und Titan-Legierungen

Titan ist wie das schwerere Atom Zirconium ein Element der 4. Gruppe des Periodensystems und weist daher viele Ähnlichkeiten mit diesem auf. Bei Raumtemperatur hat die α -Phase von reinem Titan ebenfalls eine hexagonale Gitterstruktur und kann bei 300 °C bis zu 7 at.-% Wasserstoff (etwas 1600 ppm bezogen auf die Masse¹³) lösen. Die Löslichkeit sinkt jedoch stark mit sinkender Temperatur. Außerdem kann Titan, ähnlich wie Zirconium, Hydride bilden. In der Nähe von Raumtemperatur können sich drei verschiedene Hydride mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen und Gitterstrukturen ausscheiden. Sowohl gelöster Wasserstoff als auch die Hydrid-Ausscheidungen reduzieren die Duktilität und die Zähigkeit des Werkstoffs /TAL 05/.

¹³ Ausgehend von einem Atommasse von Titan von 47,9 u

Für die wasserstoffbedingte Abnahme der Bruchzähigkeit und Duktilität von Zirkonium-Legierungen werden zwei verschiedene Mechanismen verantwortlich gemacht /TAL 05/, /SHI 88/:

1. Bei relativ geringer Spannungsintensität können sich in elastisch aufgeweiteten Zonen Hydride bilden (ähnlich dem Delayed Hydride Cracking in Zirkonium-Legierungen), die durch Verformung bei Raumtemperatur spröde brechen.
2. Bei hoher Spannungsintensität kann durch Wasserstoff verstärkte lokalisierte Verformung in der Nähe einer Rissspitze zum Bruch führen.

Die Empfindlichkeit gegenüber „Wasserstoff-Versprödung“ ist bei reinem, feinkörnigem Titan unter langsamer und gleichmäßiger Zugverformung relativ gering, sie steigt jedoch bei Anwesenheit einer Kerbe, schneller Verformung oder grobkörnigem Gefüge. Als Schwellwert für die Wasserstoffkonzentration in kommerziell reinem Titan, ab der eine deutliche Absenkung der Zähigkeit und Duktilität ermittelt wurde, wird in /DON 00/ 30 – 40 ppm angegeben, während in /ZWI 74/ eine Toleranzgrenze von 100 – 150 ppm zitiert wird. Dabei ist die Aufnahme von Wasserstoff aus dem umgebenden Medium ähnlich wie die Korrosionsbeständigkeit von kommerziellem Titan deutlich von den Verunreinigungen im Werkstoff und seiner thermomechanischen Behandlung abhängig /DON 00/.

Reines Titan wandelt sich oberhalb von 882°C in die kubisch-raumzentrierte β -Phase um, in der sich deutlich mehr Wasserstoff lösen und auch schneller diffundieren kann. Wasserstoff stabilisiert die β -Phase und kann die Umwandlungstemperatur bis auf die eutektoide Temperatur von 300°C absenken. Auch häufige Legierungselemente wie Aluminium und Vanadium stabilisieren die β -Phase und führen schon bei Raumtemperatur zu zweiphasigen Legierungen, deren Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff stark von der genauen Zusammensetzung und dem Gefüge abhängen /TAL 05/.

4.5 Messing

Zum Einfluss von Wasserstoff auf Messing wurden bei der Recherche praktisch keine Forschungsergebnisse gefunden, während in einigen Übersichtsartikeln kurze Hinweise auf die Unempfindlichkeit von Messing gegenüber Wasserstoff gegeben werden /BAR 06/. Diese Unempfindlichkeit wird daher als Stand von Wissenschaft und Technik angenommen.

5 Potenzieller Einfluss von Wasserstoff auf verschiedene Komponenten

Aus den Ausführungen in den Kapiteln 2 und 4 ergeben sich potenzielle Einflüsse und Auswirkungen auf die jeweiligen Komponenten. In den folgenden Abschnitten werden anhand der Betriebsbedingungen der betrachteten Systeme die Auswirkungen nach den Komponentenklassen Brennelemente und Kernbauteile, Druckführende Komponenten und Druckbehälter-Einbauten aufgeschlüsselt und analysiert.

5.1 Betriebsbedingungen der Systeme

Die folgenden Werte sind entnommen aus der VGB-Wasserrichtlinie /VGB 06/ und den entsprechenden Systembeschreibungen.

5.1.1 DWR-spezifische Systeme

Die Bedingungen im Normalbetrieb von DWR sind:

- Im Primärkreis:
Temperatur bis zu 350 °C (im Druckhalter), Druck 157 bar; pH-Wert bei 300 °C etwa bei 7. Dem Primärkühlmittel wird Wasserstoff hinzugegeben, um den durch Radio-lyse gebildeten Sauerstoff zu binden und so Korrosion zu verringern. Dabei soll sich eine Konzentration von 1,5 bis 4 ppm H₂ einstellen und der Sauerstoffgehalt unter 5 ppb gehalten werden.
- Im Nachkühlsystem:
bis zu 150 °C, 15 bar, Primärkühlmittel
- Im Volumenregelsystem und angrenzende Systeme:
50 °C, 5 bar, Primärkühlmittel, aber O₂ < 50 ppb.
- Im Sekundärkreis:
Temperatur bis zu 290 °C, 70 bar; pH-Wert bei 25 °C > 9,8, O₂ < 5 ppb.

Der Sekundärkreis aller noch in Betrieb befindlichen DWR-Anlagen wird mit der sogenannten Hoch-AVT-Fahrweise (All Volatile Treatment (AVT)) betrieben. Damit wird ein hoher pH-Wert eingestellt, wodurch einerseits die Bildung von Ablagerungen im Dampferzeuger und andererseits Erosionskorrosion in ferritischen Leitungen minimiert werden.

5.1.2 SWR-spezifische Systeme

Die Bedingungen im Normalbetrieb von Siedewasserreaktoren (SWR) sind:

- Im Wasser-Dampfkreislauf: Temperatur bis zu 290 °C, Druck 70 bar
Wasserstoff wird in deutschen Anlagen nicht eingespeist, jedoch entsteht durch Radiolyse eine geringe, aber nicht spezifizierte Konzentration von Wasserstoff. Diese liegt im Reaktorwasser nach /RUI 89/ deutlich unter 1 ppm. Wegen der hohen Dampflichkeit verteilt sich der Wasserstoff recht unterschiedlich im Kreislauf, verbleibt auch im Kondensator in der Dampfphase und wird dort abgesaugt.
- Reaktorwasserreinigung: 50 °C, 5 bar, Reaktorwasser

In deutschen Anlagen mit SWR ist das Reaktorwasser hochreines Deionat. In einigen ausländischen Anlagen wird zur Korrosionsverminderung Wasserstoff hinzugegeben. Die Konzentration schwankt je nach Anlage üblicherweise zwischen 2 und 30 ppm.

5.1.3 Kühlwassersysteme

- Zwischenkühlwassersystem: Temperatur bis zu 50 °C, max. 10 bar, Deionat
- Haupt- und Nebenkühlwasser:
Fluss- oder Brackwasser; bei Kühlturbetrieb wird das Wasser teilweise chemisch oder durch Bestrahlung behandelt, um die Belastung mit Bakterien zu reduzieren. Dies geschieht üblicherweise nach konventionellen Richtlinien.

Der Wasserstoffgehalt ist in diesen Systemen gering und wird nicht überwacht. Genauere Angaben liegen daher nicht vor.

5.2 Einfluss auf Brennelemente und Kernbauteile

5.2.1 Eingesetzte Werkstoffe

Brennelemente (BE) von LWR einschließlich der Strukturteile im Kern wie Steuerstabführungsrohre und Abstandhaltergitter in DWR sowie Wasserkanäle und BE-Kästen in SWR sind in deutschen und ausländischen Anlagen bis auf Kopf und Fuß aus Zirkoniumlegierungen gefertigt. Als weitere Werkstoffe sowohl für BE-Kopf und -Fuß als auch für Kernbauteile wie Steuerelemente, Kerninstrumentierung und Drosselkörper werden fast ausschließlich austenitische CrNi-Stähle verwendet. Dabei werden im Unterschied

zu den Anlagen der meisten anderen ausländischen Hersteller (außer den russischen Anlagen vom Typ WWER (Wasser-Wasser-Energie-Reaktor („russischer DWR“)) in deutschen Anlagen ausschließlich stabilisierte CrNi-Stähle eingesetzt. In deutschen Anlagen sind das die Stähle X 6 CrNiNb 18-10 oder X 6 CrNiTi 18-10.

Nur für einige Federn und Verbindungselemente werden auch Nickellegierungen eingesetzt, meist ausscheidungsgehärtete Typen wie Alloy X-750 und Alloy 718. RDB-Einbauten wurden im Hinblick auf Schädigungsmechanismen und Betriebserfahrung bereits in /ELM 15/ behandelt.

5.2.2 Bauteile aus CrNi-Stählen und Nickellegierungen

Für die voll-austenitischen CrNi-Stähle sind nach den Ausführungen in Abschnitt 4.1.4 keine signifikanten Schädigungen durch die Wasserstoffkonzentration im Kühlmittel aus Radiolyse und Einspeisungen zu erwarten, da die Konzentrationen dort mit maximal etwa 4 ppm zu gering sind. Dies wird durch die Auswertung der Betriebserfahrung in Kapitel 6 gestützt. Über Schäden, die direkt durch Wasserstoff ausgelöst worden sind, wird nicht berichtet. Dies gilt auch für Nickellegierungen, obwohl für diese in Studien ein zähigkeitsreduzierender Effekt von Wasserstoff nachgewiesen wurde (siehe Abschnitt 4.3).

Wasserstoff im Kühlmittel spielt jedoch eine Rolle bei der Anfälligkeit gegen ISpRK. Diese Rolle ist allerdings bei CrNi-Stählen und Nickellegierungen unterschiedlich: In nicht stabilisierten austenitischen CrNi-Stählen reduziert Wasserstoffeinspeisung in SWR-Umgebung die Anfälligkeit bzw. die Risswachstumsgeschwindigkeit durch ISpRK /ELM 15/. Dieser Effekt wird möglicherweise bei höheren Strahlendosen (mehr als etwa 4 dpa), die in unmittelbarer Nähe des Kerns in wenigen Zyklen erreicht werden, weitgehend nivelliert. Umgekehrt wird bei Nickellegierungen über kürzere Inkubationszeiten für das Auftreten von ISpRK bei Wasserstoffeinspeisung in DWR-Umgebung berichtet /MIC 10/, wie bereits in Abschnitt 4.3 beschrieben. Welche Rolle dabei in den Werkstoff eindringender Wasserstoff spielt, ist nicht geklärt.

Bei beiden Legierungstypen dringt vermutlich vorwiegend Wasserstoff aus Korrosionsvorgängen in den Werkstoff bzw. die Oxidschicht:

- Nach Auslagerung unter DWR-Bedingungen einschließlich Bestrahlung wurden sowohl in austenitischen Stählen (Typ 316L) als auch Nickellegierungen erhöhte Wasserstoffkonzentrationen gefunden /BAC 18/. Auch unter SWR-Bedingungen in verschiedenen Reaktoren bestrahlte Proben des Stahltyps 304 enthalten im Mittel deutlich höhere Wasserstoffkonzentrationen (19 ppm) als unbestrahlte Proben (5 ppm). Die Rolle der Bestrahlung ist jedoch nicht geklärt. Nach einer älteren Untersuchung hängt die Wasserstoffkonzentration weder von der Neutronen-Flussdichte noch der Fluenz ab /JAC 87/.
- Auf der Basis von Versuchen verschiedener Autoren an einem austenitischen Stahl (316L) und einer Nickellegierung (Alloy 600) nach Auslagerung in Hochtemperaturwasser schließt Bach, dass es sich bei dem eingelagerten Wasserstoff im Wesentlichen um Korrosionswasserstoff handelt und nicht um gasförmigen Wasserstoff aus dem Kühlmittel. Dabei wurden verschiedene Versuchsabläufe mit Deuterium als Tracer ausgewertet. Die Dissoziation des Wassers findet danach an der Oberfläche der inneren Oxidschicht¹⁴ statt. Bei austenitischen Stählen diffundieren dann der atomare Wasserstoff und Sauerstoffanionen durch die Oxidschicht bis ins Metall hinein. Bei Nickellegierungen gibt es Hinweise auf eine Diffusion von Hydroxidionen durch dessen Oxidschicht. Dies gilt sowohl für bestrahlte als auch unbestrahlte Werkstoffe /BAC 18/.

Die Bindungsenergien der Wasserstoffatome an die meisten Fallen (Versetzungen und andere Gitterverzerrungen, Korngrenzen) sind anscheinend zu schwach, um den Wasserstoff auch noch bei Temperaturen oberhalb von etwa 200 °C zu binden. Entsprechend können bei diesen erhöhten Temperaturen die (hypothetischen) Schädigungsmechanismen HEDE, HELP und AIDE nicht zum Tragen kommen. Allein Leerstellen und besonders Agglomerate von Leerstellen bzw. Nanoporen stellen bei diesen Temperaturen noch irreversible Fallen dar. In oxidiertem, aber unbestrahltem 316L existieren diese in erhöhter Konzentration in der Nähe der Grenzfläche zu der inneren Oxidschicht. Möglicherweise entstehen sie durch Diffusion von Metallkationen zu dieser Grenzfläche. Diese These wird durch ein Maximum der Konzentrationen von Deuterium nahe dieser

¹⁴ Generell wird zwischen einer inneren, fest haftenden und schützenden Oxidschicht und einer äußeren, lockeren und nicht schützenden Oxidschicht unterschieden, siehe auch /FAU 18/.

Grenzfläche bei den schon weiter oben angesprochenen Versuchen mit Deuterium als Tracer gestützt. Wasserstoff wird außerdem auch in die innere Oxidschicht eingelagert. Dieser nahe der Oberfläche eingelagerte Wasserstoff könnte eine Rolle bei der Empfindlichkeit gegen ISpRK spielen /BAC 18/.

Auch in bestrahlten Proben des Werkstoffs 316L wird durch Oxidation in simuliertem DWR-Primärkühlmittel Wasserstoff sowohl in der inneren Oxidschicht als auch im Metall eingelagert. Im Metall wird der größte Teil in den durch Bestrahlung in höherer Dichte entstandenen Agglomeraten von Leerstellen und Nanoporen gefangen, wo er auch rekombinieren kann, ein kleinerer Teil wird weniger stark an Versetzungsringe gebunden. Ein Zusammenhang des oberflächennah eingelagerten Wasserstoffs mit der Neigung zu Spannungsrisskorrosion (SpRK) wird vermutet, wurde aber bisher noch nicht untersucht. Die Bestrahlung wurde bei diesen Versuchen mit Eisenionen (Fe^{3+} und Fe^+) verschiedener Energien bei 500 °C vorgenommen, um die Strahlenschäden durch hohe Neutronenfluenzen in Kernnähe zu simulieren /BAC 18/.

Garner et al. weisen darauf hin, dass bei Bestrahlung mit einem breiten Energiespektrum der Neutronen neben der Erzeugung von Helium durch schnelle Neutronen in einer nachfolgenden Reaktion mit epithermischen Neutronen auch Wasserstoff entsteht /GAR 99/. Dies führe z. B. für die kernnahen Teile der Kernumfassungsschrauben in DWR zu etwa gleichen Konzentrationen an Helium und Wasserstoff von mehr als 1000 appm¹⁵ (für Wasserstoff in Stahl entspricht dies etwas mehr als 18 ppm) bei einer Bestrahlungsdosis von 100 dpa, die von kernnahen RDB-Einbauten nach etwa 40 Jahren Betrieb erreicht wird (/KEN 12/, zitiert in /ELM 15/).

5.2.3 Bauteile aus Zirkonium-Legierungen

Zirkonium wurde wegen seines sehr niedrigen Wirkungsquerschnitts für die Reaktion mit thermischen Neutronen als Basismetall für Kernbauteile und insbesondere die Hüllrohrlegierungen ausgewählt. Diese Legierungen wurden durch geringe Zusätze von Zinn, Eisen, Chrom, Nickel oder Niob und Variation der Fertigungsverfahren weiter optimiert. Dabei haben sich in westlichen Ländern zunächst Legierungen mit 1,2 bis 1,7 % Sn durchgesetzt (Zircaloy-2 für BE-Hüllrohre in SWR und Calandria-Rohre in CANDU-

¹⁵ Die Angabe in appm bezieht sich auf die Anzahl der Atome und ist für Wasserstoff durch die mittlere Atommasse des Werkstoffs zu teilen, um sie mit den Angaben in ppm bezogen auf die Masse bzw. das Gewicht zu vergleichen.

Reaktoren und Zircaloy-4 für Hüllrohre in DWR), während in WWER schon länger eine binäre Legierung Zr-1% Nb (E110) und auch Zr-1% Nb1.2% Sn (E635) eingesetzt wird. Für DWR dominieren inzwischen ebenfalls Zr-1% Nb-Legierungen mit den Herstellernamen M5 bzw. ZIRLO. Letztere enthält zusätzlich Sn als Legierungselement. Druckrohre in CANDU-Reaktoren werden aus einer Zr-2,5% Nb-Legierung hergestellt, die sich durch eine höhere Festigkeit auszeichnet. Die verschiedenen Legierungen unterscheiden sich teilweise deutlich in ihrem Korrosionsverhalten, der Aufnahme von Wasserstoff und auch der Morphologie der Hydrid-Ausscheidungen /MOT 15/, /KUM 11/.

Die Aufnahme von Wasserstoff durch diese Werkstoffe im Reaktorkern geschieht im Wesentlichen durch Korrosion in Heißwasser, wobei ein Teil des freiwerdenden Wasserstoffs atomar in das Kristallgitter aufgenommen wird. Davon sind neben Brennstab-Hüllrohren auch die anderen Bauteile von BE aus Zirkonium-Legierungen wie Steuerstab-Führungsrohre in DWR oder Wasserkanäle in SWR und auch die Druck- und Calandria-Rohre in CANDU-Reaktoren in ähnlicher Weise betroffen. Allerdings stellen die verschiedenen Zirkonium-Legierungen, Konstruktion und Fertigung der Bauteile und deren thermo-mechanischen Beanspruchungen jeweils Besonderheiten dar, die zu besonderen Ausprägungen der Schädigungen führen. Die Ausführungen im Folgenden fokussieren auf Brennstab-Hüllrohre, da diese in üblichen LWR die wichtigsten Bauteile aus Zirkonium-Legierungen darstellen. Schäden durch Wasserstoff in Druck- und Calandria-Rohren von CANDU-Reaktoren wurden u. a. in den beiden IAEA-TECDOCs /IAEA 98/ und /IAEA 04/ zusammengefasst und werden hier nicht weiter behandelt.

Bei der Korrosion in Heißwasser liegt der Anteil des aufgenommenen Wasserstoffs, bezeichnet als Pickup-Faktor, für DWR-Hüllrohre zwischen 15 % für Zircaloy-4 und 7 % für M5. Nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff gebildete Hydridplättchen scheiden sich bevorzugt nahe der äußeren (kälteren) Oberfläche des Hüllrohres und in Umfangsorientierung aus. Die Hydride in Hüllrohrwerkstoffen werden der δ -Phase ($ZrH_{1.66}$) zugeordnet, allerdings mit einer gewissen Variation des stöchiometrischen Verhältnisses, das auch als $ZrH_{1.5}$ angegeben wird /KUM 11/. Diese Hydride haben für die Hüllrohre aus Zircaloy bis zu einer Konzentration von bis zu 500 ppm Wasserstoff keine nennenswerten Einbußen der Festigkeit gegen den betrieblichen Innendruck zur Folge /SCH 10b/.

Die Vorzugsorientierung ergibt sich durch die ausgeprägte Textur des Gefüges der Hüllrohre, die bei der Fertigung gezielt hergestellt wird. Die Hüllrohre werden üblicherweise,

ausgehend von dickwandigen, hohlen Stangen in einem mehrstufigen Pilgerschrittverfahren kalt gewalzt, mit Zwischenglühungen zur Rekristallisation. Die Textur wird dabei entscheidend durch den letzten Walzschrift und die dabei erreichten Änderungen von Durchmesser und Wanddicke der Rohre sowie in geringerem Maße auch durch die letzte Wärmebehandlung beeinflusst /BAI 96/.

Durch ungünstige Parameter am Ende der Rohrfertigung bzw. ungünstige betriebliche Umstände können sich die Hydride auch anders orientieren bzw. umorientieren. Dabei können die mechanischen Eigenschaften von Bauteilen aus Zirkonium-Legierungen durch Hydride senkrecht zur Hauptspannungsrichtung stark beeinträchtigt werden. In Hüllrohren wären dies sogenannte radiale Hydride. Diese können einerseits durch eine nicht optimale Textur der Hüllrohre durch ungünstige Parameter am Ende der Fertigung entstehen, andererseits jedoch auch durch einen Prozess der Umorientierung gebildet werden. Dieser Prozess läuft nach der gängigen Vorstellung über eine Auflösung eines Teils der Hydride bei erhöhten Temperaturen mit entsprechend höherer Löslichkeit des Wasserstoffs und einer Neubildung in anderer Orientierung beim Abkühlen, wenn die Hüllrohre dabei unter einer ausreichend hohen Umfangsspannung stehen. Durch die mit der Umfangsspannung verbundenen elastischen Gitterverzerrungen wird die Bildung radialer Hydride energetisch günstiger /CIN 15/, /KUM 11/, /SCH 10b/.

Diese Umfangsspannungen werden durch den während des Reaktorbetriebs entstehenden Innendruck in den Brennstäben erzeugt, der sich mit zunehmendem Abbrand erhöht, aber im Betrieb durch den Wasserdruck von außen weitgehend kompensiert wird. Eine besonders ungünstige Situation entsteht daher, wenn nach dem Entladen der BE der äußere Druck wegfällt und die BE aus dem BE-Becken entnommen, dann getrocknet und trocken gelagert werden, wobei die Temperatur zunächst bis etwa 400 °C ansteigen kann, dann aber über Jahrzehnte langsam abfällt. Aus diesem Grund sind derartige Szenarien von mehreren Autoren simuliert worden, um die bevorzugte Orientierung der Hydride und ihre Auswirkungen auf die Integrität der Hüllrohrmaterialien bei der Zwischenlagerung und die anschließende Handhabbarkeit der BE zu untersuchen. Dabei wurden auch kritische Spannungszustände bestimmt, infolge derer eine Reorientierung der Hydride stattfindet. Eine bevorzugte Reorientierung in radialer Richtung wird schon ab Umfangsspannungen unterhalb von 100 MPa festgestellt, wobei dieser Wert auch von der Mehrachsigkeit des Spannungszustandes abhängt /CHA 15/, /CIN 15/, /KUM 11/, /SCH 10b/, /BER 19/.

Die Ergebnisse von Forschungsarbeiten zu diesem Thema nach damaligem Stand wurden von der GRS im Hinblick auf die Zwischenlagerung hoch abgebrannter Brennstäbe bereits in dem GRS-A-Bericht /SCH 10b/ ausführlich beschrieben. Diese werden hier durch Ergebnisse neuerer Untersuchungen ergänzt. Die meisten Untersuchungen wurden an Zircaloy-4 und Zircaloy-2 durchgeführt, viele Versuche an unbestrahlten Proben. Teilweise zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten Proben sowie zwischen spannungsarm geglühtem und rekristallisiertem Material. Es wird auch über unterschiedliche Ausbildung der Hydride zwischen unbestrahlten, oxidierten und nicht oxidierten Proben berichtet. So zeigen z. B.

- Hüllrohre mit einer höheren Wasserstoffkonzentration (500, 650 ppm) eine geringere Neigung zur Reorientierung der Hydride bei 400 °C als solche mit niedrigerer Wasserstoffkonzentration (250, 300 ppm). Außerdem bilden sich kürzere Hydride. Dies wird dadurch erklärt, dass die Hydride sich bei 400 °C nur bis zu einer Konzentration des gelösten Wasserstoffs von etwa 230 ppm auflösen, eine neue Ausscheidung bei dieser Temperatur aber einer Übersättigung mit etwa 350 ppm gelöstem Wasserstoff bedürfte. Deshalb werden bei den Materialien mit den höheren Wasserstoffkonzentrationen nicht alle umfangsorientierten Hydride aufgelöst und neue Hydride bilden sich erst beim Abkühlen. Dabei behindern anscheinend die verbliebenen umfangsorientierten Hydride des Hüllrohrmaterials mit höherer Wasserstoffkonzentration das Wachstum neuer Hydride in radialer Richtung /CHA 15/, /SCH 10b/, /JAN 17/.
- bestrahlte Proben aus Zircaloy-4 eine geringere Neigung zur Reorientierung der Hydride als nicht bestrahlte /JAN 17/.
- bestrahlte Proben aus Zircaloy-4 bei nachträglicher Beladung mit Wasserstoff eine Abnahme der Festigkeit, während diese bei nicht bestrahlten Proben zunimmt /JAN 17/.
- oxidierte Proben eine geringere Neigung zur Reorientierung der Hydride, als nicht oxidierte, und die Hydride sind kürzer. Dies ist möglicherweise durch die höhere Löslichkeit von Wasserstoff bei höherer Sauerstoffkonzentration zu erklären. Diese führt zu einer neuen Ausscheidung beim Abkühlen erst bei tieferen Temperaturen, damit kleineren Diffusionskoeffizienten und kleineren Hydriden in größerer Dichte. Das entspricht auch der Abnahme der Hydridlänge mit größerer Abkühlgeschwindigkeit, erklärt aber noch nicht die geringere Neigung zur Reorientierung /CHA 15/.

- Ringdruckversuche, dass auch die äußere, spröde Oxidschicht selbst als Rissstarter fungieren kann. Nach Entfernen der Oxidschicht zeigen die Proben eine höhere Duktilität/Bruchdehnung /SCH 10b/.

Außerdem ist zu berücksichtigen, dass auch die Bestrahlung zu einer deutlichen Versprödung des Werkstoffs, d. h. einer Verminderung der Duktilität und der Zähigkeit führt, während die Hydride vor allem als Riskeime und Orte erhöhter Eigenspannungen wirken. Ihre Auswirkungen hängen daher nicht nur von ihrer Größe und Orientierung, sondern auch von der Zähigkeit der umgebenden Metallmatrix und ihrer Lage ab. Bei Hüllrohren unter Innendruck führen insbesondere radiale Hydride nahe der Innenoberfläche zu einem spröden Versagen bei geringerem Versagensdruck /SCH 10b/. Da die Umfangsspannungen bei Hüllrohren unter Innendruck von außen nach innen zunehmen, nimmt tendenziell auch die Konzentration der radialen Hydride von außen nach innen zu /CHA 15/.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Ergebnissen folgern, dass eine Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf Hüllrohre nach Einsatz im Reaktor nur sehr eingeschränkt möglich ist und einer sorgfältigen Überprüfung bedarf.

Schließlich sind auch Unterschiede im Verhalten der Zr-Nb-Legierungen im Vergleich zu Zircalloys zu erwarten. So haben Kumar et al. an unbestrahlten Proben nach Wasserstoffbeladung in einer Gasatmosphäre an Blechen aus E110, einer Zr-1% Nb-Legierung, eine andere Orientierung und Morphologie der Hydride festgestellt als an Proben aus Zircaloy-4. Die Hydride in E110 waren deutlich dicker und kürzer und hatten keine klare Vorzugsorientierung /KUM 11/. Eine Übertragung der Ergebnisse von Zircalloys auf die heute in DWR hauptsächlich eingesetzten Hüllrohre aus M5 oder ZIRLO bedarf daher ebenfalls der Überprüfung. Aufgrund der sehr komplexen Zusammenhänge verbieten sich hier Aussagen über ihr Verhalten, zumal für diese Legierungen bisher kaum entsprechende Untersuchungen veröffentlicht wurden.

5.3 Einfluss auf Druckführende Komponenten

5.3.1 Eingesetzte Werkstoffe in deutschen Anlagen

Für die größeren Behälter und Rohre werden üblicherweise niedrig legierte (d. h. ferritische), vergütete Feinkornbaustähle mit moderater Festigkeit und hoher Zähigkeit verwendet. Neben geschmiedeten, gewalzten oder gepressten Halbzeugen kommen bei Armaturengehäusen auch solche aus Gusswerkstoffen zum Einsatz. Die DFU von DWR und die RDB von SWR sind von innen mit einer Schweißplattierung aus stabilisiertem austenitischen CrNi-Stahl gegen Korrosion geschützt. Im Frischdampf- und Speisewas- serbereich von SWR bestehen die Rohrleitungen aus niedrig legierten Stählen ohne Plattierung (H II, 15 NiCuMoNb 5 und 15MnNi 6-3) /KGG 07/.

Rohre mit kleinerem Durchmesser (die Volumenausgleichsleitung und andere Leitungen kleiner DN 300) und dünnwandige Behälter sind aus den stabilisierten austenitischen CrNi-Stählen X 6 CrNiNb 18-10 oder X 6 CrNiTi 18-10 gefertigt. Dampferzeuger-Heiz- rohre werden im Abschnitt 5.4 unter Einbauten behandelt.

Mischnähte zwischen ferritischen und austenitischen Bauteilen sind in der Regel aus den Nickellegierungen Alloy 182 oder Alloy 82 geschweißt, häufig von innen austenitisch plattiert. Ausnahmen bilden die Mischnähte der Druckrohre der Steuerstabantriebe von DWR und weitere Mischnähte aus Alloy 82, die nicht plattiert sind /JEN 07/.

Wegen der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten werden für Schrauben und Muttern von Flanschverbindungen an ferritischen Behältern warmfeste oder höher- feste, ferritische Vergütungsstähle eingesetzt, für solche an austenitischen Flanschen höherfeste, austenitische Stähle.

5.3.2 Behälter und Rohrleitungen aus ferritischen Stählen

Nach den Ausführungen in Abschnitt 4.1.3 sind bei den hier eingesetzten niedrig legier- ten ferritischen Stählen, vor allem bei der Herstellung, Vorkehrungen zu treffen, um Schädigungen durch Wasserstoff zu vermeiden. Dies sind insbesondere Wasserstoffflo- ckenrisse bei großen Schmiedestücken, Kaltrisse unter der Plattierung oder neben Schweißnähten, d. h. Unterplattierungs- oder Nebennahtrisse. Die entsprechenden Maßnahmen wie Entgasen der Schmelze, Abgießen unter Vakuum, Trocknen von

Schweißzusatz- und anderen Hilfsstoffen und Vorwärmen vor dem Plattieren sind seit langer Zeit bekannt und effektiv.

Dennoch auftretende Risse von sicherheitstechnisch relevanter Größe in ferritischen Komponenten können durch zerstörungsfreie Prüfungen mit den schon seit längerer Zeit zur Verfügung stehenden Techniken erkannt werden /ELM 12/. Geeignete Prüfungen werden üblicherweise während und nach der Herstellung durchgeführt /ELM 16/, /KTA 17a/, /KTA 17b/, /KTA 17c/, /KTA 17d/. In Abschnitt 6.3 werden zwei Fälle aus Anlagen im Ausland beschrieben, in denen die Herstellungsprüfungen offensichtlich nicht ausreichend waren und Wasserstofflockenrisse bzw. Unterplattierungsrisse im RDB erst im Laufe des Betriebs festgestellt wurden.

Mit Ausnahme von korrosionsgestütztem Risswachstum ist nicht mit Schäden durch betrieblich eindringenden Wasserstoff zu rechnen, da die Wasserstoffkonzentrationen in der DFU bzw. den Wasser-Dampf-Kreisläufen gering sind und der eventuell eindringende Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von 200°C relativ schnell wieder effundiert. Korrosionsgestütztes Risswachstum lässt sich jedoch nicht ganz ausschließen, vor allem, wenn bereits Risse oder Kerben an der benetzten Oberfläche der Komponenten vorhanden sind und lokal erhöhte Spannungen vorliegen. In Abschnitt 6.1.2.5 sind drei Ereignisse aus älteren Anlagen in Deutschland beschrieben, in denen derartige Rissbildungen aufgrund von ungünstigen konstruktiven Gegebenheiten aufgetreten sind. Diese sind alle bereits in den 70er Jahren und außerhalb der DFU festgestellt worden. In den neueren Anlagen sind derartige Schäden nicht mehr aufgetreten. Dies entspricht auch der generellen Betriebserfahrung mit druckführenden Komponenten von Anlagen in Deutschland, nach der generell konstruktive Verbesserungen und qualitätssichernde Maßnahmen zu deutlich weniger Schäden in den neueren Anlagen geführt haben /ELM 16/.

In dem mit Fluss- oder Brackwasser beaufschlagten Kühlwasserbereich wird kein Wasserstoff eingespeist und gelangt daher nur durch Korrosions- oder Fäulnisprozesse in diese Bereiche. Wasserstoffbedingte Veränderungen der Werkstoffeigenschaften durch lokale Aufkonzentration im Werkstoff selbst aufgrund von lokalen Dehnungen sind nicht zu erwarten. Das Spannungsniveau ist im Kühlwasserbereich bei Normalbetrieb aufgrund der geringen Innendrucke niedrig. Lokale Dehnungen sind entsprechend gering. Außerdem werden nur niedrig bis mäßig feste Stähle verwendet, die wenig empfindlich gegen betrieblichen Wasserstoffeinfluss sind. Der entstandene Wasserstoff kann allen-

falls die lokalen chemischen Bedingungen unter Beschichtungen oder biologischen Filmen verändern und dadurch zu Flächen- oder Muldenkorrosion beitragen. Dies entspricht auch der Betriebserfahrung mit diesen Systemen.

Bei der Übertragbarkeit dieses Mechanismus auf die DFU ist zu beachten, dass die DFU von DWR und die mit Heißwasser benetzten Teile des RDB von SWR vollständig mit einer austenitischen Schweißplattierung versehen und damit die ferritischen Oberflächen vor Korrosion geschützt sind. Zwar korrodiert auch die Oberfläche der austenitischen Plattierung, jedoch in deutlich geringerem Maße. Außerdem hemmt die niedrige Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Plattierung das Eindringen von dabei entstehendem Wasserstoff in den ferritischen Grundwerkstoff. Korrosionsgestütztes Risswachstum von plattiertem ferritischem Grundwerkstoff setzt daher die vorherige Durchtrennung der Plattierung voraus. Eine solche Durchtrennung sehen wir als wenig wahrscheinlich an, da die Plattierungen in deutschen Anlagen mit Schweißzusätzen aus stabilisiertem austenitischem CrNi-Stahl und unter Vorwärmung /JEN 00/ gefertigt wurden und recht unempfindlich gegen wasserstoffinduzierte Rissbildung und auch gegen SpRK sind.

5.3.3 Behälter und Rohrleitungen aus austenitischen Stählen und Mischnähte

Ähnlich wie bei den Kernbauteilen sind nach den Ausführungen in Abschnitt 4.1.4 keine signifikanten Schädigungen durch Wasserstoff aus dem Betrieb an den austenitischen Bauteilen (Behälter und Gehäuse, Rohrleitungen und Schweißnähte) zu erwarten. Die Wasserstoffkonzentration im Kühlmittel aus Radiolyse und Einspeisungen ist zu gering und die austenitischen Stähle mit niedriger Festigkeit wenig empfindlich gegen Wasserstoff. Die in den Mischnähten verwendeten Nickellegierungen haben eine hohe Löslichkeit und Permeabilität für Wasserstoff, so dass bei den geringen Konzentrationen im Medium auch für diese kein signifikanter Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu erwarten ist. Ähnlich den Unterplattierungsrissen kann eine herstellungsbedingte Rissbildung in der ferritischen WEZ durch Wasserstoff aus dem Schweißprozess jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Auch Korrosionswasserstoff entwickelt sich bei diesen Werkstoffen und den eingesetzten Kühlwasserbedingungen nur wenig. Gegenüber den Kernbauteilen sind die erwarteten Wasserstoffkonzentrationen im Werkstoff bei Abwesenheit eines signifikanten Strahlenpegels nach den in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen experimentellen Ergebnissen

deutlich geringer. Auch aus der Auswertung der Betriebserfahrung in Kapitel 6 ergeben sich keine Hinweise auf wasserstoffbedingte Schäden.

5.3.4 Schrauben und Muttern

Die für diese Bauteile eingesetzten höherfesten Stähle sind, wie schon in Abschnitt 4.1 ausgeführt, deutlich empfindlicher gegen wasserstoffinduzierte Rissbildung und auch gegen SpRK. Das gilt für die austenitischen und besonders für die ferritischen und martensitischen Stähle. Die Schrauben und Muttern werden jedoch an der Außenseite der druckführenden Komponenten an Luft eingesetzt. Eine Aufnahme von Wasserstoff kann daher nur durch den Herstellungsprozess (Beizen oder Verzinken) oder im Betrieb durch Korrosionsprozesse bei ausreichender Luftfeuchte stattfinden. Da besonders Schrauben generell unter hohen Zugspannungen stehen, können Risse dann direkt wasserstoffinduziert oder durch SpRK auftreten.

5.4 Einfluss auf Behälter-Einbauten

Der Kenntnisstand zu möglichen Schädigungsmechanismen an sicherheitsrelevanten Einbauten in Druckbehältern von KKW mit DWR und SWR wurde in /ELM 15/ zusammengefasst. Den Untersuchungen zufolge sind als relevante Schädigungsmechanismen insbesondere SpRK und Ermüdung zu sehen. Über wasserstoffinduzierte Schäden wurde bisher nicht berichtet. Ergänzend wird an dieser Stelle das Potenzial für wasserstoffinduzierte Schäden beleuchtet und der Betrachtungsumfang auf einige wichtige, aber nicht sicherheitsrelevante Behältereinbauten erweitert.

5.4.1 Eingesetzte Werkstoffe

Die Einbauten der RDB und der anderen Behälter im Kontakt mit Primärkühlmittel sind überwiegend aus den stabilisierten austenitischen CrNi-Stählen X 6 CrNiNb 18-10 oder X 6 CrNiTi 18-10 gefertigt. Dies gilt auch für die Wärmetauscherrohre und die Rohrkammern der Nachwärmekühler sowie die Einbauten der Kondensationskammer von SWR (Kondensationsrohre, Abblaserohre, Dampfverteiler mit Lochrohrdüsen) und die Wärmetauscherrohre zu deren Kühlung. Verbindungselemente der RDB-Einbauten wurden auch aus dem etwas höher legierten und höherfesten Stahl X 6 CrNiMoTi 17-12-2 oder der Nickellegierung X-750 hergestellt. Eine Besonderheit stellen die Dampferzeuger-

Heizrohre dar, die bei deutschen DWR aus dem extrem hoch legierten austenitischen CrNi-Stahl X 2 NiCrAlTi 32-20 bestehen /ELM 15/, /KGG 07/, /KKK 08/.

Auf der Sekundärseite der Dampferzeuger sowie auch der Zwischenkühlwasserseite der Nachwärmekühler werden auch Teile aus un- oder niedrig-legierten Stählen geringer bis mittlerer Festigkeit eingesetzt. In diesen Medien sind die Wasserstoffkonzentrationen so gering, dass für diese Stähle keine wasserstoffinduzierten Schäden zu erwarten sind.

Die mit Fluss- oder Brackwasser beaufschlagten Turbinenkondensatoren und Zwischenkühler haben wieder Wärmetauscherrohre aus korrosionsbeständigeren Werkstoffen: Kondensatorrohre sind bei DWR aus dem durch Zusatz von Molybdän besonders korrosionsbeständigen austenitischen Stahl X 2 CrNiMoN17-13-5 oder Titan, bei SWR aus Messing. Für die Wärmetauscherrohre der Zwischenkühler werden in den deutschen Anlagen überwiegend Titan- aber auch Messinglegierungen eingesetzt. Dies ist an dieser Stelle unabhängig vom Reaktortyp, da hier die Qualität des Kühlwassers zu berücksichtigen ist, die Chemie des Wasser-Dampf-Kreislaufs aber keine Rolle spielt /SIE 10/, /KGG 07/, /AUF 14/.

5.4.2 RDB-Einbauten

Für RDB-Einbauten sind die Randbedingungen ähnlich wie bei den Kernbauteilen: In Kernnähe spielt auch hier die Neutronenstrahlung eine Rolle, wenn auch mit zunehmendem Abstand vom Kern in abnehmendem Maße. Für diese Bauteile lassen sich die Ergebnisse aus Abschnitt 5.2.2 weitgehend übertragen. D. h. wegen der geringen Wasserstoffkonzentration im Kühlmittel aus Radiolyse und Einspeisungen von maximal etwa 4 ppm sind keine signifikanten Schädigungen durch Wasserstoff aus dem Kühlmittel zu erwarten. Auch die bereits in dem schon genannten Projekt der GRS /ELM 15/ ausgewertete Betriebserfahrung mit RDB-Einbauten bestätigt diese Erwartung. Der Wasserstoff kann jedoch einen Einfluss auf die Empfindlichkeit der RDB-Einbauten gegen Spannungsrissskorrosion haben, der allerdings für austenitische Stähle (die Zugabe von Wasserstoff reduziert die Empfindlichkeit in SWR) und Nickellegierungen (die Zugabe von Wasserstoff reduziert die Inkubationszeiten in DWR) unterschiedlich ist (siehe Abschnitt 5.2.2). Möglicherweise sind diese Effekte eher der Wirkung des Wasserstoffs auf das elektrochemische Potential des Kühlmittels und der entsprechenden Neigung zu SpRK zuzuschreiben, als auf eine direkte Wirkung des Wasserstoffs im Werkstoff.

Entsprechend den in Abschnitt 5.2.2 dargestellten Ergebnissen werden unter starker Neutronenbestrahlung in unmittelbarer Nähe des Reaktorkerns in CrNi-Stählen und Nickellegierungen durch Korrosionswasserstoff und möglicherweise durch Kernreaktionen deutlich höhere Konzentration von Wasserstoff als im Kühlmittel erreicht. Da die in diesen Werkstoffen stets vorhandenen Fallen (einzelne Leerstellen, Versetzungen, Korn- und Phasengrenzen) den Wasserstoff bei Betriebstemperaturen nicht binden können, wird dieser vermutlich teilweise in Agglomeraten von Leerstellen bzw. Nanoporen gefangen, die erst bei hohen Strahlendosen erzeugt werden. Da der Wasserstoff dort dann in rekombinierter Form vorliegt, ist er nicht mehr diffusionsfähig, kann aber im Sinne der Drucktheorie zu Rissbildungen führen, die von diesen Poren ausgehen. Inwieweit unter diesen Bedingungen durch den Wasserstoff eine wasserstoffinduzierte Bildung martensitischer Phasen in austenitischen CrNi-Stählen oder auch eine Herabsetzung der Zähigkeit von Nickellegierungen bewirkt wird, erscheint auch nach den in Abschnitten 4.1.4 und 4.3 dargestellten Forschungsergebnissen unklar.

5.4.3 Dampferzeuger-Heizrohre und andere Wärmetauscherrohre

Der besonders hoch legierte austenitische Stahl der Dampferzeuger-Heizrohre ist nach den Ausführungen in Abschnitt 4.1.4 unempfindlich gegen Wasserstoff und auch gegen wasserstoffinduzierte Martensitbildung. Außerdem sind die Wasserstoffkonzentrationen sowohl auf der Primär- als auch auf der Sekundärseite gering. Ein ungünstiger Einfluss auf die Eigenschaften der Heizrohre ist daher nicht zu unterstellen.

An den Zwischenkühlern und Turbinenkondensatoren liegen sowohl von Zwischenkühlwasser- als auch von Kühlwasserseite nur geringe Wasserstoffkonzentrationen vor, so dass diese Medien keine Quelle von Wasserstoff darstellen. Innerhalb der Turbinenkondensatoren ist der Gesamtdruck schon gering (typischerweise etwa 40-50 mbar, abhängig von der Kühlwassertemperatur /KSG 14/), der Wasserstoff verbleibt in der Dampfphase und wird abgesaugt. Daher erreicht auch der Wasserstoff-Partialdruck im Dampf nur geringe Werte, auch wenn diese in verschiedenen Anlagen unterschiedlich ausfallen. Im Wasser-Dampfkreislauf von deutschen Anlagen mit SWR sind die Wasserstoffkonzentrationen besonders gering, da hier kein Wasserstoff eingespeist wird. In ausländischen Anlagen mit SWR und Wasserstoffeinspeisung liegen entsprechend den Einspeiseraten etwas höhere Konzentrationen vor.

Sofern in diesen Systemen messingberohrte Kondensatoren eingesetzt werden, sind keine wasserstoffinduzierten Schäden zu erwarten. Nach Kenntnis der GRS ist dies bei

den Kondensatoren von Anlagen mit SWR weitgehend der Fall. Biologischer Bewuchs auf der Kühlwasserseite ist auf diesen Rohren aufgrund der bioziden Wirkung des hohen Kupferanteils ebenfalls nicht zu erwarten.

Auch für die weiteren für Wärmetauscherrohre der Zwischenkühler und Kondensatoren verwendeten Werkstoffe X 2 CrNiMoN17-13-5 und Titan kann nach den Ausführungen in den Abschnitten 4.1.4 und 4.4 eine ausreichende Unempfindlichkeit gegenüber den geringen Wasserstoffkonzentrationen in den angrenzenden Medien angenommen werden. Abhängig von der Kühlwasserqualität und der Reinigung der Rohre kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass das Wasserstoffangebot auf der Kühlwasserseite durch biologischen Bewuchs erhöht sein kann. Schäden durch MIK sind daher nicht auszuschließen, werden aber eher durch andere Mechanismen ausgelöst als durch wasserstoffinduzierte Korrosion. Zu Schäden an austenitischen Stählen in Nebenkühlwassersystemen liegt auch entsprechende Betriebserfahrung vor /WLN 05/.

6 Betriebserfahrung mit wasserstoffbedingten Schädigungen

6.1 Deutsche Betriebserfahrung

Die deutsche Betriebserfahrung wurde auf Basis meldepflichtiger Ereignisse und WLN ausgewertet. Dabei wurde der komplette zur Verfügung stehende Zeitraum bis einschließlich 2018 ausgewertet.

6.1.1 Weiterleitungsnachrichten

6.1.1.1 WLN 1988/10: Defekte Schrauben an Frischdampf (FD)-Isolationsventilen

Beim Zusammenbau eines äußeren Frischdampf-Isolationsventils in einer deutschen SWR-Anlage kam es zum Bruch einer Schraube. Es handelte sich um eine Innensechskantschraube aus dem warmfesten Schrauben-Werkstoff 21 CrMoV 5 11. Mit Hilfe dieser Schrauben wird der Verschlusskörper am Deckel befestigt. Eine anschließende Überprüfung dieser Schrauben an den restlichen Isolationsventilen ergab bei ca. 50 % der Schrauben einen Oberflächenrissprüfungsbefund /WLN 88/.

Rückstandsuntersuchungen an den Schrauben und Untersuchungen der Bruchflächen lassen auf **wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion** schließen, die durch die Verwendung eines molybdändisulfidhaltigen (MoS_2) Schmiermittels und die gleichzeitige Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgelöst wurde.

Da als Ursache für das Auftreten der wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion das molybdändisulfidhaltige Schmiermittel ermittelt wurde, wurden in der betroffenen Anlage folgende Maßnahmen getroffen, um ein erneutes Auftreten der Schäden auszuschließen:

- Reinigung aller Schraubenlöcher der Verbindungen Verschlusskörper-Deckel und Kegelkolben
- Verwendung neuer Schrauben aus dem Material 21 CrMoV 5 7
- Verwendung eines molybdändisulfidfreien Graphit-Schmiermittels

Die Funktion der Isolationsventile war bei dem festgestellten Schadensausmaß noch voll gegeben.

An ausgebauten Schrauben aus einer anderen deutschen SWR-Anlage wurden ebenfalls Risse im Kopfbereich gefunden. Der Schadensmechanismus ist der gleiche. Auch hier kamen MoS₂-haltige Schmiermittel zur Anwendung.

Vor allem aus den USA war eine größere Anzahl von Vorkommnissen aus DWR-Anlagen bekannt geworden, bei denen es durch ungeeignete Schmiermittel zu Korrosion an Befestigungselementen kam /MER 86/.

6.1.1.2 WLN 1993/02: Rissbildung an Tellerfedern

Bei einer wiederkehrenden Prüfung der Radialschieber des Lagerdruckwassersystems und der Reaktorwasserreinigung einer deutschen SWR-Anlage im Juni 1992 zeigte eine Armatur eine verlängerte Schließzeit und die Wirkleistungsaufnahme der Armatur eine leichte Erhöhung am Ende des Schließweges. In dem betroffenen Antrieb wurden von insgesamt 52 Tellerfedern elf gebrochen vorgefunden. Bei der Inspektion der restlichen Armaturen wurde ein weiterer Antrieb mit drei gebrochenen Federn und einer mit einer leicht verformten Feder vorgefunden /WLN 93/.

Während der Revision im August 1992 wurden auch die Tellerfedern aller inneren Radialschieber inspiziert. Dabei wurden bei der Oberflächenrissprüfung (OFR) weitere Tellerfedern mit Befunden festgestellt, teilweise erst nach einem Belastungstest. Auch bei den Tellerfedern der äußeren Armaturen wurden weitere Federn mit OFR-Befunden vorgefunden.

Untersuchungen einiger defekter Tellerfedern (Werkstoff: 50 CrV 4) zeigten typische Anzeichen für eine wasserstoffinduzierte Rissbildung, wie interkristalliner Rissverlauf und Ausbildung von "Krähenfüßen". Auch die Brüche der Tellerfedern, die in der Revision 1992 festgestellt wurden, konnte auf wasserstoffinduzierte Risskorrosion zurückgeführt werden. Zusätzlich wurden angerissene Federn aufgebrochen und untersucht. Auch hier war die Schadensursache die gleiche.

Die Herkunft des Wasserstoffes und der Zeitpunkt der Wasserstoffaufnahme waren nicht mehr nachvollziehbar, standen aber möglicherweise mit der Oberflächenbehandlung der Federn in Verbindung, denn aus den Betriebsbedingungen der Schieber ließen sich keine plausiblen Anhaltspunkte für eine Wasserstoffaufnahme während der Einsatzzeit ableiten. Die Oberflächen der befundbehafteten Federn wurden brüniert, neue Federn werden vom Hersteller phosphatiert.

Generell kommt es nach einer Wasserstoffaufnahme im Tages- bzw. Wochenbereich zu ersten Schädigungen, so dass in den vorliegenden Fällen aller Voraussicht nach schon sehr früh Risse in den Federn entstanden sind. Ob diese auch schon zu einem sehr frühen Zeitpunkt zum Bruch geführt haben, konnte nicht mehr geklärt werden.

6.1.1.3 WLN 2004/07: SpRK an Federn eines Sicherheitsventils

Bei der Begehung einer deutschen DWR-Anlage im Rahmen des Abfahrens zur Revision 2002 war eine Korrosionsspur an der Leckagebohrung eines Sicherheitsventils im Volumenregelsystem festgestellt worden. Im Rahmen der Funktionsprüfung sprach das Ventil verfrüht an. Bei der visuellen Inspektion des Sicherheitsventils wurde ein Bruch der Ventildfeder im Bereich der ersten Windung festgestellt. Ferner wurden Korrosionsspuren an der Feder und Ablagerungen auf dem Federteller gefunden. Weiterhin befand sich Flüssigkeit im Faltenbalg und Feuchtigkeit im Federgehäuse /WLN 04a/.

Aufgrund des festgestellten Schadens wurden zwei vergleichbare Sicherheitsventile überprüft. Dabei wurde in einem weiteren Ventil im Volumenregelsystem Flüssigkeit in der Federhaube und Korrosionsspuren an der Feder gefunden.

Zur Schadensursache: Der Bruch der Feder wurde durch wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion hervorgerufen. Startpunkte der Rissbildung waren Lochfraßgruben, die vor allem im Bereich der Bruchfläche auf der Oberfläche der Feder in großer Anzahl gefunden wurden. Es wird davon ausgegangen, dass der aufgetretene Schaden durch die Dekontaminationslösung ausgelöst wurde, die in dem Federgehäuse seit der letzten Dekontamination der Armatur gestanden hat. Der für die Feder eingesetzte Vergütungsstahl 50 CrV 4 ist für seine Anfälligkeit für wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion bekannt.

Ein vergleichbarer Schaden am selben Sicherheitsventil war in der Anlage bereits im Jahr 1998 im Rahmen der Wiederkehrenden Prüfung gefunden und gemeldet worden. Dabei wurde ein vierfacher Bruch der Ventildfeder festgestellt, der ebenfalls auf **korrosionswasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion** zurückgeführt wurde.

6.1.1.4 WLN 2004/12: Mängel an ölarmen 10-kV-Leistungsschaltern

Aus drei deutschen Kernkraftwerken wurden Ereignisse mit Schäden an sogenannten ölarmen 10-kV-Leistungsschaltern gemeldet. Bei den Leistungsschaltern wurden gebrochene bzw. angerissene Federringe an den Befestigungsschrauben der Schaltstiftführungsplatte vorgefunden /WLN 04b/.

In einer betroffenen Anlage ergab die Störungssuche, dass sich beim mittleren Schalterpol im Spalt zwischen Schaltstiftführungsplatte und Schaltstift ein Segment eines gebrochenen Federrings verkeilt hatte. Bei zwei typgleichen Leistungsschaltern wurden ebenfalls schadhafte Federringe festgestellt. Im Zuge der weiteren Überprüfung wurde ein gebrochener Federring in einem 10-kV Leistungsschalter der Notstromdieselschaltanlage erkannt.

In der zweiten betroffenen Anlage wurden vergleichbare Leistungsschalter geprüft. Bei je zwei von sechs Federringen wurde ein Anriss festgestellt. Die Überprüfung weiterer vier Leistungsschalter zeigte bei sechs Federringen der Verschraubung der Schaltstiftführungsplatte eine Rissbildung. Ein Federring war gebrochen, die Federringsegmente jedoch noch durch die Schraube fixiert. Des Weiteren wurden Anrisse an drei von 90 Federringen der Kontaktkorbträger der Leistungsschalter festgestellt.

In der dritten betroffenen Anlage wurden ebenfalls schadhafte Federringe bei 10-kV-Leistungsschaltern festgestellt. Die schadhafte Federringe bestanden aus demselben Werkstoff wie die befundbehafteten Federringe der ersten Anlage. An den Schaltern, bei denen in 1985/1986 die verzinkten Federringe gegen Ringe aus rostfreiem Edelstahl getauscht wurden, wurden keine Befunde festgestellt.

Zur Schadensursache: Die an den verzinkten Federringen der 10-kV-Leistungsschalter in der ersten Anlage aufgetretenen Brüche und Anrisse lassen sich anhand der durchgeführten Werkstoffuntersuchungen auf eine wasserstoffinduzierte Rissbildung zurückführen. Da die Federringbrüche bei insgesamt vergleichbaren Werkstoffen nicht systematisch auftraten, wird unterstellt, dass bei der auf die galvanische Verzinkung folgenden Wärmebehandlung zum Austreiben des Wasserstoffes nicht alle Federringe eine ausreichende Temperatur bzw. Auslagerungszeit erfahren haben. Somit sind die Federringbrüche letztlich auf einen Herstellungsfehler zurückzuführen.

Bei dem Ereignis in der zweiten Anlage handelt es sich laut Betreiber ebenfalls um eine wasserstoffinduzierte Rissbildung. Eine ähnliche Ursache ist auch für die Befunde in der dritten Anlage naheliegend.

6.1.1.5 WLN 2015/09: Anzeigen an Stiftschrauben

In einer DWR-Anlage wurden Auffälligkeiten an den Stiftschrauben mehrerer Rückschlagventilblöcke von Frischdampfabschlussarmaturen festgestellt. Die Prüfung war Teil eines Untersuchungsprogramms im Rahmen des Alterungsmanagements von hochfesten Schrauben mit galvanischer Korrosionsschutzbeschichtung, das aufgrund der Kenntnis über den Schadensmechanismus wasserstoffinduzierte Versprödung/Rissbildung durchgeführt wurde /WLN 15/.

Zur Schadensursache: Die betroffenen Stiftschrauben sind aus dem Schraubenstahl 26 NiCrMo 14 6 (1.6958) gefertigt, die Oberfläche ist galvanisch verzinkt. Im Rahmen der Befundaufnahme wurden lineare Anzeigen im Gewindegrund der Stiftschrauben registriert, während der Dehnschaftbereich der Stiftschrauben befundfrei war. Als Schädigungsmechanismus wird vom Betreiber, unter Verweis auf bekannte Fälle aus der Literatur, durch den Herstellungsprozess bedingte **wasserstoffinduzierte Versprödung/Rissbildung** angegeben. Eine werkstofftechnische Untersuchung zur Schadensanalyse wurde nicht durchgeführt.

Im vorliegenden Fall konnten bei Zugversuchen an betroffenen Stiftschrauben die spezifizierten Festigkeitswerte und Verformungseigenschaften der Schrauben trotz der vorhandenen Anzeigen nachgewiesen werden. Relevante zyklische Beanspruchungen dieser Schrauben sind nicht zu unterstellen. Da sich aus den Zugversuchen keine generelle Aussage über das Rissverhalten bei zyklischen Beanspruchungen ableiten lässt, kann der Ausfall einzelner Sicherheitseinrichtungen infolge Ermüdungsversagen von durch Wasserstoffversprödung vorgeschädigten Schrauben nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

6.1.1.6 WLN 2016/05: Lösen eines Brennstabbündels vom Brennelementkopf

In einer SWR-Anlage löste sich beim Einfädeln in die vorgesehene Lagerposition im BE-Becken ein Brennstabbündel aufgrund eines Bruchs des Wasserkanals (WK) vom BE-Kopf und fiel in die vorgesehene Lagerposition /WLN 16/. Dieses Ereignis wird in den Abschnitten 6.3.3 und 7.2 vertieft behandelt.

6.1.2 Meldepflichtige Ereignisse

6.1.2.1 Überblick

Eine Auswertung der Datenbank VERA ergab eine Reihe von Ereignissen (siehe Tab. 6.1) in den Jahren 1975 bis 2018, die in Zusammenhang mit wasserstoffbedingten Schäden standen bzw. bei denen diese als Ursache vermutet wurden. Die genannten Ursachen umfassen wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion, wasserstoffinduzierte Warm- und Kaltrisse, Wasserstoffversprödung und Hydrierung. Bei einigen Ereignissen wird explizit angegeben, dass Fehler in der Herstellung als Schadensursache angesehen oder angenommen werden. Beispielsweise wurden Schäden an Wellenringen aus ferritischem Federstahl auf eine nicht durchgeführte Wärmebehandlung nach dem Verzinken zurückgeführt. Mehrfach betroffen sind die Federstähle X 7 CrNiAl 17-7 und 50 CrV 4.

Die Abb. 6.1 gibt einen Überblick über die Ereignisse gruppiert nach Wasserstoffquelle bzw. betroffener Bauteilgruppe. In den folgenden Unterkapiteln werden die aufgetretenen Ereignisse vertieft behandelt.

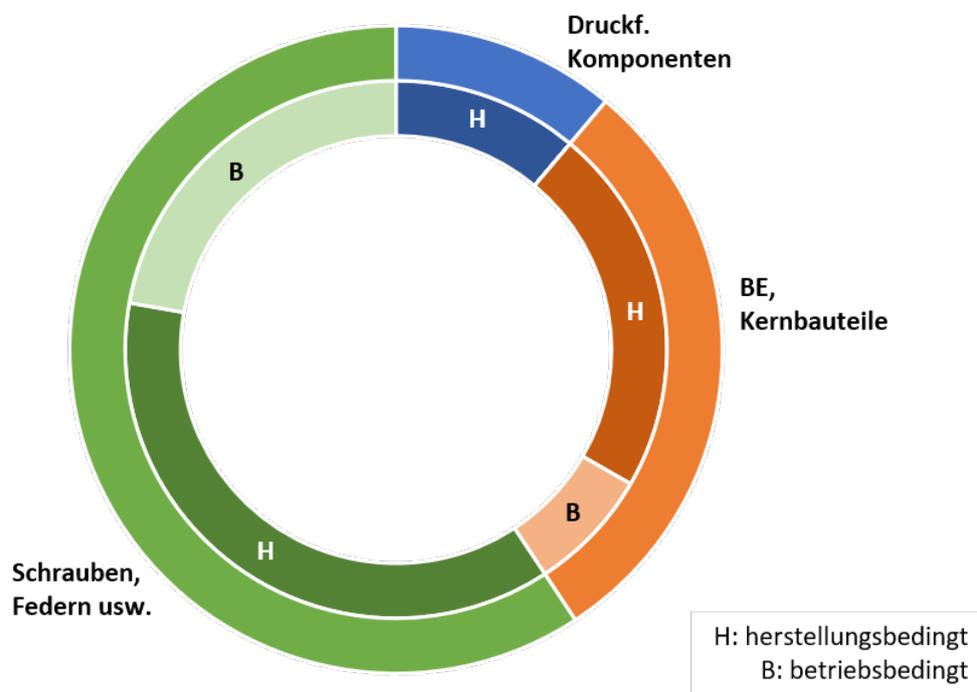


Abb. 6.1 Überblick über die meldepflichtigen Ereignisse in Bezug auf wasserstoffbedingte Schädigung

Äußerer Ring: Zuordnung nach Bauteilgruppe; innerer Ring: Wasserstoffquelle herstellungsbedingt (H, dunklere Farbe) bzw. betriebsbedingt (B, hellere Farbe)

Tab. 6.1 Übersicht über relevante Meldepflichtige Ereignisse mit Angabe des betroffenen Bauteils und der Schadensursache

Nummer	Anlagen- typ	Titel	Bauteil	Werkstoff	Ursache
1969/004	SWR	Schäden an BE bei Stillstand des Reaktors	Brennstab	k. A.	Hydrierung von innen durch Feuchtigkeit aus Herstellung
1975/008	SWR	Schaden am Mantel des Speisewasserbehälters	Behälter, Versteifungsringe	BHW 33, St 37	u. a. möglicherweise wasserstoffinduziert
1977/114	SWR	Risse an Schweißnähten des Dampfumformers	Stutzen	20Mn5 (1.1133)	u. a. wasserstoffinduzierte Kalt- und Warmrisse
1978/033	SWR	Leckage in der Zudampfleitung zur Einspeiseturbine außerhalb der druckführenden Umschließung	Rohrleitung	17 MnMoV6-4 (1.5403) auch: WB 35	Wasserstoffinduzierte Kaltrisse
1985/070	SWR	Gebrochene Feder in einem Magnetsteuerventil einer FD-Isolationsarmatur	Druckfeder	X12 CrNi 17-7 (1.4310)	SpRK, wahrscheinlich wasserstoffinduziert
1985/139	SWR	Gebrochene Federn in Rückschlagarmaturen des Speisewassersystems und des nukl. Nachkühlsystems	Feder	X7 CrNiAl 17-7 (1.4568)	Wasserstoffinduzierte ISpRK bei zu hoher Härte
1986/269	SWR	Gebrochene Federn in Speisewasserrückschlagventilen	Feder	X7 CrNiAl 17-7 (1.4568)	Wasserstoffinduzierte SpRK
1987/130	DWR	Feststellung von defekten Gegen-druckfedern in NH-Sicherungs-last-Trennern bei Inspektion	Gegendruckfeder	Federstahl	Wasserstoffinduzierte Rissbildung (Wasserstoffversprödung)
1988/180 WLN 88/10	SWR	Schäden an Innensechskant-schrauben in den Frischdampf-Isolationsventilen	Befestigungs-schrauben, Verschlusskörper	21CrMoV 5-11 (1.8070)	Wasserstoffinduzierte SpRK durch molybdänhaltiges Schmiermittel, Lochkorrosion durch Halogenide aus d. Schmiermittel

Nummer	Anlagen- typ	Titel	Bauteil	Werkstoff	Ursache
1992/088 WLN 93/02	SWR	Funktionsstörung an einer Abschlussarmatur des Lagerdruckwassersystems	Tellerfedern	50 CrV 4 (1.8159)	Wasserstoffinduzierte Risskorrosion
1998/088	DWR	Federbruch in einem Sicherheitsventil des Volumenregelsystems	Schraubenfeder	50 CrV 4 (1.8159)	Wasserstoffinduzierte SpRK
1998/126	DWR	Defekte Brennelemente beim Sippingtest	Brennstab	k. A.	Vmtl. Hydrierung von innen durch Verunreinigung aus Fertigung
2000/040	DWR	Defekte Brennelemente beim Sippingtest	Brennstab	k. A.	Vmtl. Hydrierung von innen durch Verunreinigung aus Fertigung
2001/008	DWR	Defekte Brennelemente beim Sippingtest	Brennstab	k. A.	Vmtl. Hydrierung von innen durch Verunreinigung aus Fertigung
2001/018	SWR	Defekte Wellenringe an Sicherheitsbehälter-Durchführungen	Wellenring	Ferritischer Federstahl	Wasserstoffversprödung (wird auf fehlende Wärmebehandlung nach Verzinkung zurückgeführt)
2001/073	SWR	Defekte Wellenringe an Sicherheitsbehälter-Durchführungen	Wellenring	Ferritischer Federstahl	Wasserstoffversprödung (wird auf fehlende Wärmebehandlung nach Verzinkung zurückgeführt)
2002/036	SWR	Erhöhung der Kühlmittelaktivität aufgrund von Brennelementeschäden	Brennstab	Zirkaloy mit Zr-Fe-Liner	Hydrieren von innen nach Primärschäden durch Fretting
2002/099	SWR	Defekte Brennelemente beim Sippingtest	Brennstab	k. A.	Vmtl. Hydrierung von innen durch Verunreinigung aus Fertigung
2002/102 WLN 04/07	DWR	Befund an einem Sicherheitsventil im Volumenregelsystem	Schraubenfeder	50 CrV 4 (1.8159)	Korrosionswasserstoffinduzierte SpRK (Ausgangspunkte: Lochfraßgruben)

Nummer	Anlagen- typ	Titel	Bauteil	Werkstoff	Ursache
2004/012	SWR	Bruch der Schließ-/Zuhaltfeder eines Sicherheits- und Entlastungsventils bei Wiederkehrender Prüfung	Federn	X7 CrNiAl 17-7 (1.4568)	Wasserstoffinduzierte SpRK
2004/084 WLN 04/12	DWR	Mängel an ölarmen 10 kV-Leistungsschaltern bei Wartung	Federringe	Federstahl (verzinkt)	Wasserstoffinduzierte Rissbildung
2004/085	DWR	Federbruch in einem Sicherheitsventil des Volumenregelsystems	Feder	50 CrV 4 (1.8159)	Wasserstoffinduzierte SpRK
2004/106 WLN 04/12	SWR	Anriss in Federringen von 10-kV-Leistungsschaltern	Federringe	Federstahl (verzinkt)	Herstellungsbedingte Wasserstoffversprödung
2007/101	SWR	Befunde an Messumformer-Befestigungsschrauben	Schrauben	Galvanisch verzinkt	Wasserstoffinduzierte SpRK
2008/088	DWR	Feststellung von Brennstabschäden an zwei Brennelementen	Brennstab	k. A.	Vmtl. Hydrierung von innen durch Verunreinigung aus Fertigung
2013/029 WLN 15/09	DWR	Anzeigen an Stiftschrauben des Rückschlagventilblocks der Frischdampfabschlussarmaturen	Stiftschraube	26NiCrMo14-6 (1.6958)	herstellungsbedingte Wasserstoffversprödung/Rissbildung durch galvanisches Verzinken
2015/053 WLN 16/05	SWR	Lösen eines Brennstabbündels vom Brennelementkopf	Tragstruktur	Zirkaloy2	Überbeanspruchung nach Versprödung durch Hydridbildung
2018/024	DWR	Geschädigte Dehnschaftschrauben am Schwungrad eines Notspeisenotstromdieselmotors bei WkP	Dehnschrauben	34 CrNiMo 6 (1.6582)	herstellungsbedingte Wasserstoffversprödung durch galvanisches Cadmieren

6.1.2.2 Ereignisse an Federn, Schrauben u. ä. Bauteilen

Der weit überwiegende Anteil der meldepflichtigen Ereignisse trat an Federn, Schrauben und anderen kleinen Bauteilen aus hochfesten Stählen auf. Es handelt sich dabei um wasserstoffbedingte Rissbildung oder SpRK einerseits und andererseits um spröde Brüche der durch Wasserstoffversprödung geschädigten Bauteile. Die Ereignisse verteilen sich ohne erkennbare zeitliche Entwicklung über den kompletten betrachteten Zeitraum.

Die Ursachen für die Schäden liegen einerseits in der Fertigung begründet: Wasserstoffeintrag durch Galvanisieren, fehlende Wasserstoff-Effusionsglühung oder Sensibilisierung des Werkstoffes durch falsche Wärmebehandlung sind die typischen Schadensursachen. In anderen Fällen wurde die wasserstoffbedingte Schädigung durch betrieblich verursachten Wasserstoff aus Korrosionsprozessen verursacht. Die schädigungsauslösende übermäßige Korrosion wurde u. a. durch korrosionsfördernde Verunreinigungen oder unerwartete Aufkonzentration des Mediums verursacht.

6.1.2.3 Ereignisse an BE und Kernbauteilen

Die meisten Schäden an BE und Kernbauteilen traten durch Hydridbildung in den Brennstab-Hüllrohren aus Zirkoniumlegierungen auf. In sechs Fällen waren Hüllrohre betroffen, bei denen keine primäre Schädigung von außen, aber eine Hydrierung von innen festgestellt werden konnte. Diese wird zurückgeführt auf Feuchte oder organische Verunreinigungen, die während der Fertigung eingetragen wurden und während des Betriebs Wasserstoff freigesetzt haben. In einem siebten Fall drang während des Betriebs Wasser über wanddurchdringende Frettingschäden ein.

In einem Fall war die durch die lange Einsatzzeit durch Hydridbildung versprödete Tragstruktur eines SWR-BE betroffen, die unter unvorhergesehenen mechanischen Belastungen bei der Handhabung des BE abbrach.

6.1.2.4 Ereignisse an druckführenden Komponenten

Wasserstoffbedingte Schäden an druckführenden Komponenten betreffen ausschließlich herstellungsbedingte Schäden und stammen abgesehen von Schrauben alle aus der

Zeit vor 1980. In zwei Fällen konnten die Risse auf Wasserstoffrisse aufgrund von Unregelmäßigkeiten während Schweißvorgängen zurückgeführt werden. In einem weiteren Fall wird die Wasserstoffquelle nicht weiter benannt.

6.1.2.5 Kurzbeschreibungen der Meldepflichtigen Ereignisse (ME)

6.1.2.5.1 Defekte Brennstäbe

Insgesamt wurden sieben ME durch Hydrieren der Brennstabhüllrohre von innen gemeldet.

ME 1969/004:

In einer Anlage mit SWR wurde eine große Zahl von Brennstäben des Erstkerns und der ersten Nachladung durch Hydrierung von innen bereits bei geringen Abbränden defekt. Als Ursache wurde Feuchtigkeit ausgemacht, die während der Fertigung nach dem Füllen und vor dem Verschließen der Brennstäbe eindringen kann und während des Betriebs Wasserstoff freisetzt. Als Abhilfemaßnahme wurden anschließend die mit Pellets befüllten Brennstäbe zum Trocknen evakuiert und erhitzt.

ME 1998/126, 2000/040, 2001/008, 2002/099, 2008/088:

Von einer Anlage mit SWR und zwei Anlagen mit DWR werden jeweils einige wenige defekte Brennstäbe an BE, die sich in ihrer ersten Standzeit befanden, gemeldet, bei denen eine primäre Ursache weder mit Hilfe von visueller Prüfung noch Wirbelstromprüfung ermittelt werden konnte. Das Fehlerbild und die kurze Standzeit wiesen auch in diesen Fällen auf eine fertigungsbedingte Ursache hin. Die Brennstäbe wiesen Schäden auf, die auf die Hydrierung der Hüllrohre von innen zurückgeführt wurden. Eine Kontamination der Hüllrohre von innen mit organischem Fremdmaterial, das während des Betriebs Wasserstoff freisetzt, wurde als wahrscheinlichste Ursache der Schäden angesehen. Als Abhilfemaßnahme wurden beim Hersteller ab 1999 die Hüllrohre vor dem Befüllen ausgeblasen.

ME 2002/036:

In dieser Anlage mit SWR waren an drei Brennstäben Primärschäden durch Fretting aufgetreten, die zum Eindringen von Wasser in den Brennstab und anschließend zu Sekundärschäden des Hüllrohrs durch Hydrierung führten. In diesem Fall traten ungewöhnlich stark ausgeprägte Sekundärschäden mit Beulen und langen axialen Rissen auf, die zu Auswaschungen und einer deutlichen Erhöhung der Kühlmittelaktivität führten. Dies

steht vermutlich im Zusammenhang mit der relativ schlechten Korrosionsbeständigkeit der bei diesen Hüllrohren innen aufgetragenen Beschichtung („Liner“) aus einer Zr-Fe-Legierung.

6.1.2.5.2 Risse an Schweißnähten eines Speisewasserbehälters

ME 1975/008:

An der Isolierung des Mantels in der unteren Speisewasserbehälterebene wurde eine Blasenbildung entdeckt. Bei der genaueren Betrachtung wurde an einem innenliegenden Versteifungsring des Speisewasserbehälters aus einem höherfesten Feinkornbaustahl (BHW 33), ausgehend von einer scharfen Einbrandkerbe, ein etwa 50 mm langer Riss festgestellt, der auf etwa 6 mm Länge durch die Behälterwand gebrochen war. Der Riss war im Auslauf der Schweißnaht des eingeschweißten Versteifungsringes lokalisiert. Es wurden darüber hinaus mehrere Anrisse festgestellt, die sich an der WEZ der handgeschweißten Stegschweißung zwischen Behälterwand und Versteifungsring orientierten. Ein Anriss schlug im zweiten Rissstadium als Gewaltbruch durch die Behälterwand. Es wurde vermutet, dass die Anrisse während des Schweißens entstanden sind. Wasserstoffinduktion wurde als möglicher Einflussfaktor neben der scharfen Einbrandkerbe, Spannungen durch das Behältergewicht sowie Schweißeigenspannungen in Betracht gezogen, da die Bruchstruktur trans- und interkristalline Risse erkennen ließ.

6.1.2.5.3 Kalt- und Warmrisse an Dampfumformer-Fallrohrstutzen

ME 1977/114:

Bei zerstörungsfreien Prüfungen während einer geplanten Revision wurden am Dampfumformer einige Anzeigen an Einschweißnähten verschiedener Stutzen festgestellt. Am Ausradiusrohrplatte/Dampfumformermantel wurden etliche unzusammenhängende rissartige Anzeigen, im Durchschnitt zwischen 5 und 20 mm, gefunden. Es wurde angegeben, dass die Ultraschallanzeigen größtenteils bereits zum Zeitpunkt der Fertigungsendprüfung festgestellt, jedoch aufgrund der damals gültigen Spezifikation nicht alle registriert wurden. Die herstellungsbedingten Risse wurden auf metallische Einschlüsse und bleibende Dehnungen, aufgetreten während der Spannungsarmglühung, zurückgeführt. Während des Betriebes fand dann eine Auskolkung der Risse statt. An den Fallrohrstutzen wurden wasserstoffinduzierte Kalt- und Warmrisse festgestellt. Anzeichen für ein Wachstum der Risse im Betrieb konnten nicht festgestellt werden.

6.1.2.5.4 Kaltrisse in Schweißnähten an Flanschen

ME 1978/033:

In der Zudampfleitung des Einspeisesystems aus einem warmfesten Baustahl (17 MnMoV6-4) wurde im Bereich eines geflanschten Ausbaustücks in einer Schweißnaht eine Tropfleckage festgestellt. Die daraufhin durchgeführte Magnetpulverprüfung auf der Außen- und Innenseite der Naht ergab jeweils zwei Anzeigen. Die Entstehung der Risse fand wurzelseitig im Schweißgut statt. Durch die seitlichen Rissausläufer wurde flanschseitig teils die gesamte WEZ erfasst. Aufgrund von Lage und Bruchflächencharakteristik wurden die Risse als Kaltrisse (Wasserstoffrisse) beurteilt, die aus der Fertigung stammen. Beitragende Faktoren zur höheren Empfindlichkeit der WEZ des Flansches bei der Rissweiterleitung verglichen mit der des Rohres waren die größere Abkühlgeschwindigkeit auf Seiten des Flansches und in gewissem Maße auch deutliche Seigerungen. Auch bei der Magnetpulverprüfung der entsprechenden Schweißnaht des Gegenflansches wurde an der Innenseite der WEZ auf Seiten des Flansches eine Anzeige festgestellt. Es handelte sich dabei um Relaxationsrisse, die aufgrund einer Einbrandkerbe beim Glühen entstanden und anschließend nicht vollständig beseitigt worden waren.

6.1.2.5.5 Gebrochene Druckfeder in Magnetsteuerventil

ME 1985/070:

Aufgrund der Vermutung einer Sitzleckage in einem Magnetsteuerventil der Sicherheitssteuerung für die Frischdampfdurchdringungsarmatur wurde eine Inspektion durchgeführt, bei der eine gebrochene Druckfeder gefunden wurde. Die Ursache war wahrscheinlich wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion. Auch Dehnungswechselvorgänge wurden im Hinblick auf die Rissentstehung nicht ausgeschlossen. In allen betroffenen Steuerventilen erfolgte ein Austausch gegen Federn aus Alloy X-750 zur Vermeidung von SpRK.

6.1.2.5.6 Brüche an Schraubendruckfedern von Armaturen

ME 1985/139:

Bei einer Dichtflächeninspektion der TH- und RL-Armaturen wurden Brüche an Schraubendruckfedern festgestellt, die den Nachfahrkolben in seiner oberen Stellung halten. Sechs der in 18 Armaturen eingebauten Federn waren zum Teil mehrfach über die Federlänge gebrochen. Als Ursache wird wasserstoffinduzierte ISpRK bei zu hoher Härte

des Federwerkstoffes angenommen. Die Brüche und Anrisse verlaufen interkristallin und gehen unter einem Winkel von etwa 40° zur Drahtachse von der Federinnenoberfläche aus. Der eingesetzte Werkstoff war X 7 CrNiAl 17-7 (1.4568).

6.1.2.5.7 Brüche an mehreren Federn in Ventilen

ME 1986/269:

Bei Revisionsarbeiten wurden Brüche an mehreren Federn in Speisewasserrückschlagventilen gefunden. Als Ursache wurde wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion angesehen. Es erfolgte ein Werkstoffwechsel von X 7 CrNiAl 17-7 auf Alloy X-750.

6.1.2.5.8 Gebrochene Gegendruckfedern in Sicherungslast-Trennern

ME 1987/130:

Bei der Revision der 380 V-Notstandsunterverteilungen wurden gebrochene Gegendruckfedern in den Niederspannungs-Hochleistungs(NH)-Sicherungslast-Trennern festgestellt. Die Brüche wurden auf wasserstoffinduzierte Rissbildung bzw. Wasserstoffversprödung zurückgeführt, hervorgerufen durch galvanisches Verzinken. Die Federn wurden gegen mechanisch metallbeschichtete ausgetauscht.

6.1.2.5.9 SpRK an Schrauben an FD-Isolationsventilen (WLN 1988/10)

ME 1988/180:

Dieses Ereignis wurde in der WLN 1988/10 „Defekte Schrauben an FD-Isolationsventilen“ behandelt (siehe Abschnitt 6.1.1.1).

6.1.2.5.10 Rissbildung an Tellerfedern (WLN 1993/02)

ME 1992/088:

Dieses Ereignis wurde in der WLN 1993/02 „Defekte Tellerfedern in Radialschiebern des Lagerdruckwassersystems und der Reaktorwasserreinigung“ behandelt (siehe Abschnitt 6.1.1.2).

6.1.2.5.11 Brüche von Schraubenfedern in Sicherheitsventilen

ME 1998/088 und ME 2004/085:

Bei einer Inspektion im Rahmen der wiederkehrenden Prüfung in einer Anlage mit DWR wurden an einem Sicherheitsventil im Inneren der Federhaube größere Mengen schlammartiger Ablagerungen aus Eisenoxiden gefunden. Zudem war die Schraubenfeder vierfach gebrochen. Der Faltenbalg wies eine Undichtigkeit auf, die durch Lochkorrosion entstanden war. Der Schaden an der Feder wurde wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion zugeschrieben. Als Ursache für die Schäden wird eine fehlende Entleerung und Trocknung der Federhaube des Ventils nach der Druckprobe angesehen.

Bei einer wiederkehrenden Inspektion eines Sicherheitsventils im Volumenregelsystem in einer anderen Anlage mit DWR wurden ebenfalls in der Federhaube große Mengen von Ablagerungen aus Korrosionsprodukten gefunden. Die Feder aus dem Werkstoff 50 CrV 4 war mehrfach gebrochen und zur Hälfte vollständig mit Korrosionsprodukten überzogen. Sie wurde gegen eine baugleiche Feder ausgetauscht. Die Brüche konnten auf wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion zurückgeführt werden. Durch Wasser in der Federhaube kam es zu örtlichen Korrosionsangriffen an der Feder und zur lokalen Freisetzung atomaren Wasserstoffs.

6.1.2.5.12 Defekte Wellenringe von Sicherheitsbehälter-Durchführungen

ME 2001/018 und ME 2001/073:

Bei einer Inspektion an Sicherheitsbehälter-Durchführungen wurden in einer Anlage mit SWR an Kabeldurchführungen vom Typ Amphenol defekte Wellenringe entdeckt. Bei einer erweiterten Kontrolle wurden an zwölf weiteren Durchführungen gleichartige Befunde festgestellt. Anhand der Prüfung dreier Durchführungen wurde nachgewiesen, dass die defekten Wellenringe keine Auswirkungen auf die Dichtheit der Durchführungen hatten. Die Ursache für die Schäden war eine Wasserstoffversprödung des Wellenring-Werkstoffs. Diese wurde auf eine nicht durchgeführte Wärmebehandlung nach dem Verzinken der Wellenringe zurückgeführt. In einer zweiten Anlage mit SWR wurden bei der Erstmontage keine zusätzlichen Federringe zur Erhaltung der Vorspannkraft eingesetzt. Bei Neumontagen von Kabeldurchführungen des Typs Amphenol wurden jedoch Reservegarnituren aus dem Lagerbestand der ersten Anlage eingesetzt. Bei einer Überprüfung zeigten diese, wie auch in der ersten Anlage, gebrochene Wellenringe. In beiden

Anlagen fand ein Wechsel von ferritischem zu austenitischem Federstahl (im Fall der ersten Anlage X 12 CrNi 17-7) statt.

6.1.2.5.13 Befund an Sicherheitsventil im Volumenregelsystem (WLN 2004/07)

ME 2002/102:

Dieses Ereignis wurde in der WLN 2004/07 „Befund an einem Sicherheitsventil im Volumenregelsystem in der Revision“ behandelt (siehe Abschnitt 6.1.1.3).

6.1.2.5.14 Gebrochene Federn von Sicherheits- und Entlastungsventilen

ME 2004/012:

Bei der Inspektion eines Sicherheits- und Entlastungsventils einer Anlage mit SWR wurde eine gebrochene Schließ-/Zuhaltfeder festgestellt. An drei der fünf weiteren getesteten S/E-Ventile, die noch Federn aus dem Werkstoff X 7 CrNiAl 17-7 enthielten, wurden vergleichbare Befunde festgestellt. Als Schadensursache wurde wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion ermittelt. Die Federn wurden gegen solche aus dem Werkstoff 50 CrV 4 ausgetauscht.

6.1.2.5.15 Mängel an ölarmen 10-kV-Leistungsschaltern (WLN 2004/012)

ME 2004/84:

Dieses Ereignis wurde in der WLN 2004/012 „Mängel an ölarmen 10-kV-Leistungsschaltern in mehreren Kernkraftwerken der Bundesrepublik Deutschland“ behandelt (siehe Abschnitt 6.1.1.4).

6.1.2.5.16 Gebrochene Federringe in ölarmen Leistungsschaltern

ME 2004/106:

Aufgrund eines Ereignisses in einer anderen Anlage (ME 2004/084) wurde zunächst eine Inspektion an zwei 10 kV-Leistungsschaltern durchgeführt. Es lag jeweils ein Anriss mehrerer Federringe vor. Bei der Inspektion weiterer Leistungsschalter wurden gleichartige Befunde festgestellt. Ein Federring war gebrochen. Die Schadensursache konnte auf herstellungsbedingte Wasserstoffversprödung zurückgeführt werden. Als Reaktion auf die Befunde erfolgte bei allen 10 kV-Leistungsschaltern ein Austausch der Federringe gegen solche aus einem anderen Werkstoff.

Diese Ereignisse werden zusammengefasst in der WLN 2004/012 „Mängel an ölarmen 10-kV-Leistungsschaltern in mehreren Kernkraftwerken der Bundesrepublik Deutschland“ behandelt (siehe Abschnitt 6.1.1.4).

6.1.2.5.17 Bruch von galvanisch verzinkten Schrauben an Messumformern

ME 2007/101:

Im Rahmen einer wiederkehrenden Prüfung wurde ein Messumformer ausgetauscht. Bei der Montage des neuen Messumformers brachen zwei von vier Schrauben im Bereich des Übergangs vom Schraubenkopf zum -schaft. Die Schrauben waren galvanisch verzinkt und als Ursache für die Brüche wurde wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion an diesen hochfesten Schrauben ermittelt. Alle verzinkten Schrauben der Messumformer wurden gegen neue getauscht.

6.1.2.5.18 Anzeigen an galvanisch verzinkten Stiftschrauben

ME 2013/029:

Dieses Ereignis wurde in der WLN 2015/09 „Anzeigen an Stiftschrauben des Rückschlagventilblocks der Frischdampfabschlussarmaturen im Zuge von zerstörungsfreien Prüfungen“ behandelt (siehe Abschnitt 6.1.1.5).

6.1.2.5.19 Lösen eines Brennstabündels vom Brennelementkopf (WLN 2016/05)

ME 2015/053:

Dieses Ereignis wurde in der WLN 2016/05 „Lösen eines Brennstabündels vom Brennelementkopf“ behandelt (siehe Abschnitt 6.1.1.6).

6.1.2.5.20 Geschädigte Dehnschaftschrauben an Notspeisediesel

ME 2018/024:

Im Rahmen einer Wiederkehrenden Prüfung an einem Notspeisediesel wurden geringfügig erhöhte Schwingungswerte im Bereich der Kupplung zwischen Diesel und Generator festgestellt. Die Kupplung wurde vorsorglich ausgetauscht. Dabei wurde festgestellt, dass zwei von elf Dehnschaftschrauben (M20x80) abgerissen waren, weitere drei Schrauben zeigten Anrisse. Die Schrauben waren aus dem Werkstoff 34 CrNiMo 6 gefertigt und galvanisch cadmiert. Als Ursache wurde Rissbildung durch Wasserstoffversprödung ermittelt. Der Wasserstoffeintrag war durch die Galvanisierung im Rahmen des

Herstellungsprozesses erfolgt. Dem Motorenhersteller war dieses Phänomen seit langem bekannt. Die Schrauben hätten im Jahr 1999 ausgetauscht werden sollen, was aber aus nicht mehr nachvollziehbaren Gründen unterblieben war. Alle elf Schrauben wurden gegen neue mit optimiertem Herstellungsverfahren (Phosphatierung) ausgetauscht. An den anderen Notspeisedieseln wurden die Schrauben ebenfalls vorsorglich ausgetauscht, obwohl bei diesen der oben beschriebene Austausch durchgeführt worden war.

6.2 Internationale Betriebserfahrung

6.2.1 WLN 1990/10: Schäden an Steuerstabführungsrohren

Während des BE-Wechsels in einer schwedischen DWR-Anlage im Mai 1990 wurde festgestellt, dass es bei zwei BE nicht möglich war, das Steuerelement in die dafür vorgesehenen Steuerstabführungsrohre im BE einzusetzen, weil zwei der Steuerstabführungsrohre gebrochen waren. Zwei weitere Führungsrohre waren verbogen, was zu einer erhöhten Reibung zwischen Führungsrohr und Steuerelementfinger führte /WLN 90a/.

Zur weiteren Untersuchung wurden die BE vermessen. Dabei wurde festgestellt, dass in 42 BE verbogene Führungsrohre vorhanden waren. Eine Untersuchung des Werkstoffs eines der gebrochenen Führungsrohre ergab, dass an der Rohrinneenseite eine starke Hydridbildung vorlag. An einem ebenfalls untersuchten "geraden" Führungsrohr wurde ebenfalls eine Hydridbildung an der Oberfläche vorgefunden. Anzeichen auf Fertigungs- oder Materialfehler sowie Hinweise auf Verunreinigungen oder Verwechslungen konnten nicht gefunden werden.

6.2.2 WLN 1990/12: Rissbefunde am RDB-Deckel, Unterplattierungsrisse

Von der amerikanischen Aufsichts- und Genehmigungsbehörde United States Nuclear Regulatory Commission (US NRC) wurde über Risse an der Innenseite des RDB einer amerikanischen SWR-Anlage berichtet (NRC Information Notice No. 90-29) /WLN 90b/.

Während des BE-Wechsels im Jahr 1990 wurden in der Anlage Quad Cities 2 an der Innenseite des Deckels des RDB Verfärbungen festgestellt. Nachfolgende Prüfungen ergaben, dass die Plattierung Risse aufwies und dass sich auch unterhalb der Plattierung Rissanzeigen befanden. Die Anzeigen befinden sich umlaufend in dem bandplat-

tierten Bereich über der manuell plattierten Verbindungsnaht zwischen dem Deckelflansch und dem gewölbten Deckel. Bis auf eine kurze Rissanzeige erstrecken sich alle Risse in Umfangsrichtung.

Es wurden 34 Oberflächenrisse und 15 Rissanzeigen unterhalb der Oberfläche identifiziert. Die maximale Längenerstreckung der Rissanzeigen beträgt für die Oberflächenrisse ca. 750 mm, für die Rissanzeigen unterhalb der Oberfläche ca. 500 mm. Die metallografischen Untersuchungen zeigen, dass die Oberflächenrisse als interdendritische Spannungsrisskorrosionsrisse zu bewerten sind. Zum Teil reichen diese Risse in die Wärmeeinflusszone zwischen Plattierung und Grundwerkstoff hinein. Als Ursache werden vom Hersteller und Betreiber folgende Gründe angeführt:

- Hohe Eigenspannungen in diesem Plattierungsbereich (auf umfangreiche Schleifspuren aus der Herstellung wird hier verwiesen)
- geringer Ferritgehalt in der Plattierung
- hoher Sauerstoffgehalt in der Dampfatmosphäre an der Behälterinnenseite

Die Rissanzeigen unterhalb der Plattierung werden auf Unterplattierungsrisse aus der Herstellung zurückgeführt.

6.2.3 International Reporting System (IRS)

Ziel der Meldungen im IRS der IAEO ist es, Betriebserfahrung auszutauschen, um die Sicherheit in KKW zu erhöhen und Unfälle zu verhindern. Die im IRS gemeldeten Ereignisse, Betriebs- und Konstruktionserfahrungen sollen dabei für die internationale Gemeinschaft von sicherheitstechnischer Relevanz in Bezug auf die Ursachen und die gewonnenen Erkenntnisse sein /IAEA 10/. Das IRS ist ein zugangsbeschränktes System, auf das nur autorisierte Personen Zugriff haben. Die Anlagennamen und Titel werden daher hier nicht wiedergegeben. Ausgewertet wurden die IRS-Meldungen bis einschließlich 2017. Fälle, die international großes Aufsehen erregten, sind in Abschnitt 6.3 detailliert beschrieben. IRS-Meldungen zu deutschen Ereignissen sind in Abschnitt 6.1 enthalten. Beide werden hier nicht wiederholt.

6.2.3.1 Rissbildung an Schweißnähten

Bei einem routinemäßigen Anlagenrundgang in einer Schweizer DWR-Anlage wurde eine Dampfleckage am Speisewasserbehälter festgestellt. Bei Inspektionen wurden zwei zugehörige Risse auf der Außenseite des Behälters an Stellen entdeckt, an denen im Innern des Behälters Einbauten angeschweißt sind. Ursache für die Risse waren Eigenspannungen und Wasserstoff aus dem Schweißprozess. Diese führten zusammen mit einem anfälligen Werkstoff zu einer stufenförmigen Rissbildung („stepwise cracking“) (IRS-Meldung 7).

Die betroffene japanische SWR-Anlage lief unter Vollast, als in der Zuleitung eines Regenerativ-Wärmetauschers eine Leckage festgestellt wurde. Die Anlage wurde abgefahren. Bei Inspektionen wurde ein Riss neben der Schweißnaht zwischen Wärmetauscher und Rohr gefunden. Ursache für den Riss war Wasserstoffeintrag während einer Reparaturschweißung und eine ungenügende Wärmebehandlung, die u. a. zu einer erhöhten Härte des Werkstoffes und hohen Eigenspannungen führte (IRS-Meldung 1068).

Die russische WWER-Anlage befand sich in Revision. Bei zerstörungsfreien Prüfungen wurden an Schweißnähten der Primärkammern eines Dampferzeugers Risse an der Oberfläche der Schweißnaht und in der Wärmeeinflusszone gefunden. Einige Jahre zuvor waren vergleichbare Risse auch in einer anderen WWER-Anlage gefunden worden. Bei den Rissen handelte es sich in beiden Fällen um Kaltrisse, die durch Unzulänglichkeiten im Schweißprozess ausgelöst worden waren (IRS-Meldung 6326).

Die betroffene Magnox-Anlage befand sich in Revision. Bei einer Inspektion eines Boilers wurde eine je nach Mantelring unterschiedlich ausgeprägte Rissbildung in der Wärmeeinflusszone der Schweißnähte in der Nähe der Schmelzlinie gefunden. Als Ursache für die Risse wird wasserstoffinduzierte Rissbildung während der Fertigungsschweißung angegeben. Dazu beigetragen haben Abweichungen im Schweißverfahren und in der Wärmebehandlung. Hinweise auf betriebsbedingtes Risswachstum lagen nicht vor (IRS-Meldung 7290).

Im Rahmen einer Systembegehung in einer japanischen DWR-Anlage wurde eine kleine Dampfleckage an einer Dichtschweißnaht im Speisewassersystem festgestellt, die keinen Einfluss auf den sicheren Anlagenbetrieb hatte. Die Anlage wurde zur Ursachenklärung abgefahren. In der betroffenen Schweißnaht wurde ein ca. 5 mm langer wanddurchdringender Riss festgestellt, der als wasserstoffinduzierter Kaltriss eingestuft wurde.

Nicht ausreichend getrocknete Schweißelektroden und eine unzureichende Wärmebehandlung der Schweißnaht führten zu dem Riss (IRS-Meldung 7444).

6.2.3.2 Schäden an Brennstab-Hüllrohren

Im Laufe verschiedener Betriebszyklen einer Schweizer SWR-Anlage kam es zu erhöhter Kühlmittelaktivität verursacht durch Brennstabschäden. Die Schäden traten mehrheitlich durch Fretting, Korrosion, Erosion und Hydride auf. Steuerstabsfahrbewegungen und damit lokale Leistungsveränderungen führten zu lokalen Spannungen, die die Rissbildung begünstigten. Zugrundeliegend waren Defizite im Herstellungsprozess, der Werkstoffzusammensetzung und den zerstörungsfreien Prüfungen zum Abschluss der Fertigung. Sekundärschäden traten nicht auf (IRS-Meldung 1443).

Die französische DWR-Anlage befand sich im Leistungsbetrieb, als ein Ansteigen der Aktivität im Primärkreis festgestellt wurde. Nachdem die Aktivität einige Monate langsam anstieg, erhöhte sie sich später so schnell, dass die Leistungsänderungsamplitude reduziert wurde. Nach Abfahren zum regulären Ende des Zyklus wurden 92 defekte Brennstäbe in 28 BE festgestellt. Neben Primärschäden durch Fretting an den unteren Abstandhaltern wurden an einigen Brennstäben auch verschiedenartige Sekundärschäden durch Hydrierung des Hüllrohrwerkstoffes durch eindringendes Wasser und Radiolyse festgestellt (IRS-Meldung 7540).

6.2.3.3 Wasserstoffbedingte Risse in Druckrohren

Die betroffene kanadische CANDU-Anlage lief unter Volllast, als eine Primärkreis-Leckage auftrat. Daraufhin wurde die Anlage kalt, drucklos gefahren. Bei nachfolgenden Inspektionen wurde der leckbehaftete BE-Kanal identifiziert. Das zugehörige Druckrohr wies einen Riss von ca. 2 m Länge und 20 mm Breite auf. Das betroffene Druckrohr wies - bedingt durch betrieblich vorliegenden Wasserstoff - Hydridbildung und Blistering im Zirconium-Werkstoff auf, was zur Versprödung führte. Aufgrund eines Montagefehlers bei der Installation des Druckrohrs hatte dieses über Jahre hinweg Kontakt mit dem äußeren Calandria-Rohr des BE-Kanals. Im Laufe der Zeit hatte sich ein nicht-wanddurchdringender Riss von etwa 100 mm Länge entwickelt. Durch Relativbewegungen der beiden konzentrischen Rohre kam es bei dem Ereignis zum Kontakt und zum spröden Risswachstum durch die Blister und damit zur Leckage (IRS-Meldung 280).

Beim Anfahren einer kanadischen CANDU-Anlage lief ein Alarm über Feuchtigkeit im Annulus-Gas-System auf. Daraufhin wurde die Anlage abgefahren. Bei Inspektionen wurde ein Haarriss in einem Druckrohr gefunden. Ursachen für den Riss waren Hydridbildung und damit verbundene verzögerte Rissbildung entlang der Hydride (delayed hydride cracking) im Zirconium-Werkstoff des Druckrohres in der Nähe der Einwalzstelle. Fertigungsbedingte Eigenspannungen trugen zur Rissbildung bei (IRS-Meldung 121).

6.2.3.4 Befunde an Spanndrähten von Spannbeton-Containments

Einige Anlagen in den USA besitzen vorgespannte Beton-Containments. Im Rahmen einer Überprüfung des Containments in beiden Blöcken einer DWR-Doppelblockanlage wurden Schäden an Spanndrähten gefunden. Mehrere Drähte waren gerissen. Ursache war Wasserstoffversprödung der Drähte in Kombination mit eingebrachten Kräften durch die routinemäßige Messung des Anhebewertes¹⁶ der Spanndrähte. Der Wasserstoff stammt aus Korrosionsprozessen, die durch über Jahre hinweg eingedrungenes Wasser ausgelöst wurden, da Ankerplatten undicht waren und/oder Beton abgeplatzt war. In beiden Blöcken einer weiteren DWR-Doppelblockanlage wurden ebenfalls durch korrosionsbedingten Wasserstoff versprödete Spanndrähte und ein gebrochener Spannanker gefunden. Gerissene Drähte traten dort jedoch nicht auf (IRS-Meldungen 562, 7319 und 7335).

6.2.3.5 Verformungen an Brennelement-Lagergestellen

Die betroffene französische DWR-Anlage wurde mit dem Erstkern beladen. Beim Entnehmen eines BE aus dem Lagergestell im BE-Lagerbecken kam es dabei zu einer Beschädigung des Lagergestells. Bei Inspektionen wurde festgestellt, dass das Lagergestell an der betroffenen und einigen weiteren Positionen deformiert war. Die Deformation resultierte aus Schwellen und Blasenbildung der Borkarbid-haltigen Absorberplatten im Lagergestell. Ursache waren Unregelmäßigkeiten und Verunreinigungen während der Fertigung, die zusammen mit Wassereintrag zu Korrosion mit Wasserstoffbildung und damit zu übermäßiger Blasenbildung und übermäßigem Schwellen führten (IRS-Meldung 1099).

¹⁶ Anhebewert ist die Kraft, die benötigt wird, um den Spannanker von der Betonoberfläche anzuheben.

6.2.3.6 Gebrochene Federn an Leistungsschaltern

In einer US-DWR-Anlage wurden bei Wartungsarbeiten an verschiedenen Leistungsschaltern gebrochene Federn und Schrauben gefunden. Ursache war Wasserstoffversprödung und wasserstoffinduzierte Rissbildung. Der Wasserstoff stammt dabei aus der galvanischen Verzinkung im Rahmen der Herstellung (IRS-Meldung 7037).

6.2.3.7 Wasserstoffversprödung von Cryofit-Verbindungen

Die betroffene US-DWR-Anlage lief unter Vollast, als eine Primärkühlmittelleckage von mehr als einer Gallone pro Minute registriert wurde. Gemäß Betriebshandbuch wurde die Anlage abgefahren. Bei Inspektionen konnte das Leck an einer Cryofit-Verbindung (Manschette zur schweißlosen Verbindung zweier Rohre durch Aufschumpfen und metallischer Dichtung) einer Messleitung des Druckhalter-Dampfraumes hinter dem Absperrventil lokalisiert werden. Im Zuge weiterer Untersuchungen brach in derselben Leitung eine zweite Cryofit-Verbindung. Die Leckage entstand durch einen vollumlaufenden Riss in der Mitte der Verbindung. Schadensursache war Wasserstoffversprödung des eingesetzten Titan-Nickel-Werkstoffes durch Wasserstoff aus dem Primärkühlmittel bei den relativ hohen Einsatztemperaturen. Es stellte sich heraus, dass die Verbindungen nicht für die dortigen Einsatzbedingungen qualifiziert waren. Im Zuge von Austauschmaßnahmen wurden etwa 400 vergleichbare Verbindungen vorsorglich ausgetauscht (IRS-Meldung 1279).

6.2.3.8 Gebrochene Ventilspindeln an Absperrventilen

Die betroffene japanische DWR-Anlage befand sich im Wiederanfahrprozess nach der Revision. Dabei konnte der Rekuperativ-Wärmetauscher des Volumenregelsystems nicht wie vorgesehen in Betrieb genommen werden, weil die Ventilplatte eines Absperrventils aufgrund einer gebrochenen Ventilspindel den Kühlmittelfluss blockierte. Der Spindelwerkstoff war der ausscheidungsgehärtete martensitische Edelstahl SUS630 (entspricht etwa X 5 CrNiCuNb 16-4). Bei einem weiteren vergleichbaren Ventil wurde ebenfalls eine gebrochene Spindel festgestellt. Die Spindeln werden beim Anfahren in den Rücksitz gefahren. Oberhalb dessen befindet sich eine kleine Menge Primärkühlmittel. In diesem kleinen Volumen kann sich aufgrund steigender Temperaturen Borsäure aufkonzentrieren und korrosionsbedingt Wasserstoff erzeugen. Dieser führt dann zu Wasserstoffversprödung und wasserstoffinduzierter Rissbildung. Schlussendlich

kann die Spindel beim Verfahren und Auftreffen im Rücksitz aufgrund der Belastung brechen (IRS-Meldung 991).

6.2.4 Schadensuntersuchungen am Materials Ageing Institute

Das Materials Ageing Institute ist ein Forschungszentrum, das von vielen französischen, japanischen und anderen westlichen Betreiber- und Herstellerfirmen finanziert wird und das u. a. in erheblichem Umfang Analysen von Schäden in kerntechnischen Anlagen durchführt. Im Herbst 2014 wurde ein Buch /CAT 14/ herausgegeben, in dem Ergebnisse von Schadensuntersuchungen an Bauteilen dargestellt werden, die vor allem aus französischen DWR, aber auch anderen westlichen Anlagen vergleichbarer Bauart stammen. In diesem Zusammenhang wurden auch Analysen durchgeführt, bei denen die Schadensursache auf wasserstoffbedingte Schädigungen zurückzuführen war.

In größerem Umfang wird über Wasserstoffversprödung an Stützkonstruktionen (Werkstoff 1.6773, 36 NiCrMo 1 6) u. a. von Komponenten der Nachwärmeabfuhrsysteme berichtet. Der Wasserstoff wurde über Korrosionsprozesse, die durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit im Laufe der Betriebszeit ausgelöst wurden, in den Werkstoff eingetragen. An den gebildeten Korrosionspunkten starteten Risse durch SpRK. Betroffen war eine größere Anzahl (ca. 100) von Komponenten. Dabei traten auch mehrere Brüche auf. In ganz ähnlicher Weise waren Schrauben an (Erdbeben-) Stützkonstruktionen u. a. von Dampferzeugern und Hauptkühlmittelpumpen betroffen. Örtliche Korrosion mit Wasserstoffbildung verursacht durch Kondensation führte zur Wasserstoffversprödung des Werkstoffs. Daraufhin wurde SpRK ausgelöst. Bei kritischer Risslänge kam es zum Bruch der Schraube. Neben gebrochenen Schrauben wurden bei ZfP auch solche mit Rissbildungen entdeckt. Als Gegenmaßnahme wurden die Schrauben mit einer Art „Wachs“ beschichtet, um Korrosion zu vermeiden.

Wasserstoffversprödung trat auch an Turbinenwellen von turbinengetriebenen Pumpen auf. Betroffen waren martensitische Werkstoffe und Edelstähle vom Typ AISI 410, 420 und 440. Es wird vermutet, dass der Eintrag des Wasserstoffs dabei bereits während der Fertigung auftrat.

Darüber hinaus wird über Fälle berichtet, bei denen unklar bleibt, ob Wasserstoff hierbei eine Rolle gespielt hat:

- Fertigungsbedingte Heißrisse an verschiedenen Komponenten (u. a. Panzerungen, Rekuperativ-Wärmetauschern, Dampferzeuger-Primärkammer-Trennblech), z. T. überlagert mit hochzyklischer thermischer Ermüdung
- Rissbildungen an Nickellegierung an Dampferzeuger-Abschlämmstutzen
- Blistering an Absorberplatten im BE-Lagerbecken

6.2.5 CODAP-Datenbank

Das OECD/NEA CODAP-Programm (Component Operational Experience, Degradation & Ageing Programme) stellt die Fortführung des OPDE-Projekts (OECD/NEA Pipe Failure Data Exchange Project, 2002 - 2011) und des SCAP-Projekts (OECD/NEA SCC and Cable Ageing Project, 2006 - 2010) dar. An diesem Projekt nimmt jeweils ein Repräsentant aus den Ländern Kanada, Taiwan, Tschechische Republik, Finnland, Frankreich, Deutschland, Südkorea, Japan, Slowakei, Spanien, Schweden, Schweiz und die USA teil. Wesentliches Ziel des CODAP-Programms ist es, relevante Informationen zur Betriebserfahrung auszutauschen und Daten zu Schäden an druckführenden Komponenten und Druckbehälter-Einbauten von KKW zu sammeln und auszuwerten. Allerdings ist in der Datenbank für wasserstoffbedingte Schäden bisher keine spezielle Codierung vorgesehen und bisher auch keine Volltextsuche möglich. Daher ließen sich die entsprechenden Ereignisse leider nicht herausfiltern.

6.3 Ausgewählte Beispiele

In diesem Abschnitt wird auf einige wenige Beispiele, die international von großer Bedeutung sind und/oder die international große Aufmerksamkeit ausgelöst haben, näher eingegangen.

6.3.1 Unterplattierungsrisse im RDB von Tricastin-1

6.3.1.1 Sachverhalt

In der französischen DWR-Anlage Tricastin-1 wurden im Jahr 1999 bei Ultraschallprüfungen an der Innenoberfläche des gesamten kernnahen Bereichs des RDB Anzeigen

gefunden, die als ebene Risse senkrecht zur Plattierung charakterisiert wurden. Neben einigen kleinere Anzeigen gab es 14 Anzeigen mit einer Tiefe von 6 bis 10 mm. Diese Prüfung des gesamten kernnahen Bereichs auf Unterplattierungsrisse wurde in Frankreich im Jahr 1993 als wiederkehrende Prüfung eingeführt und hatte bereits in einigen Anlagen vereinzelt zu kleineren Anzeigen geführt. Sie wird generell im Rahmen der 10-jährigen Überprüfung der Anlagen ausgeführt und wurde damit in Tricastin-1 im Jahr 1999 zum ersten Mal angewandt. Der Grundwerkstoff des RDB ist A 508 cl.3 (nach französischer Nomenklatur 16MND5, entsprechend 20 MnMoNi 5-5), die zweilagige Bandplattierung wurde mit einem 60 mm breiten Band aus 309L (entsprechend X3 CrNi 24-13) für die 1. Lage und 308L (entsprechend X2 CrNi 19-9) für die 2. Lage aufgeschweißt (IRS-Meldung 7368, /JEN 00/).

Bei der Überprüfung der RDB der anderen französischen Anlagen ergaben sich insgesamt über 30 Befunde, verteilt auf acht RDB, davon 20 Befunde in Tricastin-1 /IRSN 12/.

6.3.1.2 Ursache der Befunde

Vermutlich handelt es sich um wasserstoffinduzierte Kaltrisse, die innerhalb der wärmebeeinflussten Zone der ersten Plattierungslage während des Abkühlens aus der Schweißwärme entstanden sind, begünstigt durch ungenügende Vorwärmung (spezifiziert waren $> 125^{\circ}\text{C}$) und vorhandene Seigerungszonen nahe der Oberfläche (IRS-Meldung 7368).

Überraschend war vor allem die Tiefe der größten Befunde, da diese Risse nach internationaler Erfahrung während des Schweißens der 2. Lage entstehen und dann in ihrer Ausdehnung auf die Tiefe der wärmebeeinflussten Zone dieser Lage beschränkt sind (siehe Abschnitt 4.1.3.4). Die Tiefe der größten hier vorgefundenen Fehler entspricht allerdings in etwa der etwas größeren Tiefe der wärmebeeinflussten Zone der 1. Lage. Dies könnte auf eine Entstehung schon bei der Schweißung der 1. Lage hindeuten. Ähnlich tiefe Risse unterhalb der Plattierung wurden in Frankreich bisher nur an Dampferzeuger-Rohrböden gefunden /JEN 00/.

Als Fertigungsendprüfung wurden Oberflächenrissprüfungen beider Plattierungslagen und eine Ultraschallprüfung mit Senkrecht-Einschallung durchgeführt (IRS-Meldung 7368). Diese Prüfungen waren nicht geeignet, Fehler unter der Plattierung und senkrecht zur Oberfläche aufzufinden. Wiederkehrende Ultraschall-Prüfungen des RDB mit verschiedenen Einschallwinkeln sind in Frankreich alle zehn Jahre vorgeschrieben. Diese

waren bisher auf die Schweißnahtbereiche beschränkt. Damit war die oben genannte zweite wiederkehrende Prüfung nach 20 Jahren für den RDB von Tricastin-1 die erste, die den Grundwerkstoffbereich einbezog und deren Verfahren geeignet war, die vorliegenden Fehler zu detektieren.

6.3.1.3 Maßnahmen für andere französische Anlagen

Nachdem im Jahr 1978 erstmals Risse unter der Plattierung von RDB-Stützen des Herstellers Framatome gefunden wurden, die als wasserstoffinduzierte Kaltrisse erkannt wurden /ASN 10/, traf man folgende Gegenmaßnahmen für die folgende Produktion der genannten Bauteile und der RDB-Ringe:

- Vorwärmen für die Schweißung der 1. und der 2. Plattierungslage
- Vorwärmtemperatur mindestens 150 °C

Diese Maßnahmen haben die Bildung von Unterplattierungsrisen bei der Herstellung der noch nicht gefertigten RDB der 900 MW-Serie effektiv vermieden, wie die Ultraschallprüfungen in diesen Anlagen gezeigt haben.

6.3.2 Ultraschallanzeigen im RDB von Doel-3 und Tihange-2

6.3.2.1 Sachverhalt

Im Juni 2012 wurden die beiden kernnahen Schmiederinge und die verbundenen Umfangsschweißnähte der Reaktordruckbehälter der belgischen Kernkraftwerke Doel-3 und Tihange-2 im Rahmen einer Sonderprüfung aufgrund der im Jahr 1999 in der französischen Anlage Tricastin-1 aufgefundenen Unterplattierungsrisse (siehe Abschnitt 6.3.1) mittels Ultraschall untersucht. Hinweise auf Unterplattierungsrisse wurden nicht festgestellt. Es wurden jedoch einige tausend Anzeigen im schweißnahtfernen Bereich beider kernnaher Schmiederinge festgestellt. Die Anzeigen werden durch runde, flache und weitgehend parallel zur Oberfläche orientierte Reflektoren erzeugt, von denen die meisten in 30 bis 90 mm Tiefe unterhalb der Plattierung liegen und eine Ausdehnung von etwa 10 bis 14 mm haben.

Die belgische Behörde FANC berichtete mit der IRS-Meldung 8244 über diese Anzeigen und veröffentlichte auf ihrer Webseite Berichte des Betreibers über die vorgelegten Sicherheitsnachweise /ELE 12/, /ELE 15/ und eigene Berichte mit der Bewertung derselben /FAN 15/.

6.3.2.2 Ursache der Befunde

Die Ursache für die Anzeigen wurde auf fertigungsbedingte Seigerungen mit Wasserstoffanlagerungen (Wasserstoffflocken, siehe Abschnitt 2.2) im ferritischen Grundwerkstoff zurückgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass der im Abguss bekanntermaßen vorhandene Wasserstoff im Rahmen der Fertigung der Schmiederinge beim Hersteller RDM nicht aus den Schmiederohlingen herausdiffundieren konnte und sich vornehmlich in Zonen positiver Seigerung (Stellen mit Anreicherung von Kohlenstoff und anderen Elementen) gesammelt hat. Nach der Drucktheorie (siehe Abschnitt 3.1) kann der Wasserstoff in diesen Seigerungszone rekombinieren und dann durch Druckaufbau zu einer internen Rissbildung führen.

Die Seigerungszone, die in großen Gussblöcken ferritischer Stähle stets in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße beobachtet werden, stammen aus dem Erstarrungsprozess nach dem Gießen. Die Zonen positiver Seigerung sind die zuletzt erstarrenden Bereiche, die sich mit Elementen anreichern, die eine deutlich höhere Löslichkeit in der Schmelze als im festen Zustand haben. Beim weiteren Abkühlen sind dies auch wiederum die Bereiche, die sich aufgrund der Anreicherung als letzte von der γ -Phase in die α -Phase umwandeln, da die Anreicherungen die γ -Phase stabilisieren. Solange sich diese Bereiche noch in der γ -Phase befinden, sammeln sie einen großen Teil des im gesamten Block befindlichen Wasserstoffs ein, da die γ -Phase eine deutlich höhere Löslichkeit für Wasserstoff hat als die α -Phase. Daher sind diese positiven Seigerungszone auch nach dem Abkühlen mit Wasserstoff angereichert.

Umgekehrt gibt es natürlich auch Zonen negativer Seigerung, die als erstes erstarren und sich durch Abreicherung dieser Elemente auszeichnen. Die An- und Abreicherung an Kohlenstoff ist dabei besonders ausgeprägt und hat auch die stärksten Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Kohlenstoff wird daher als eine Art „Leitnuklid“ zur Charakterisierung der Seigerungen herangezogen /BLI 81/.

Dabei wird unterschieden zwischen den (Schwere- und V-) Seigerungen im Zentrum und besonders nahe des oberen und unteren Endes des Gussblocks („Kopf“ und „Fuß“), die bei der Herstellung von Schmiederingen wie für einen RDB durch das Auslöchen des Zentrums und das Abtrennen von Material an Kopf und Fuß des Blocks weitgehend entfernt werden und den weiter außen liegenden A-Seigerungen, die aus einer aufwärtsgerichteten Strömung der Schmelze resultieren und größtenteils in den Schmiederingen verbleiben. Letztere werden beim weiteren Schmieden mit verformt, d. h. flach ausgewalzt und in etwa parallel zur Oberfläche orientiert. Ihre Verteilung, Orientierung und typische Größe entspricht dem Profil der in den RDB von Doel-3 und Tihange-2 gefundenen Anzeigen. In Schliiffbildern von Schnitten senkrecht zur Oberfläche werden diese flachen Gebilde dann als dunkle etwas diffuse Linien erkennbar und deshalb auch als *ghost lines* bezeichnet /BRU 14/, /BLI 81/, /ELE 15/.

Nach intensiver Auswertung weiterer gezielter Ultraschallprüfungen sowie einer Reihe von experimentellen und theoretischen Untersuchungen wurden die Anzeigen in den RDB von Doel-3 und Tihange-2 wasserstoffinduzierten Fehlern (Wasserstofflocken, siehe Abschnitt 2.2) zugeordnet. Nach heutiger Erkenntnis können sich diese nur während der Herstellung des Grundwerkstoffs gebildet haben, und zwar beim Abkühlen des Stahls von hohen Temperaturen auf Raumtemperatur durch Anreicherung von Wasserstoff an Seigerungen und Einschlüssen. Große Schmiedestücke neigen bekanntermaßen besonders zur Bildung solcher Flocken, während Bleche als weniger empfindlich gelten. Die Schmiederinge für Doel-3 und Tihange-2 wurden seinerzeit durch den niederländischen Hersteller Rotterdam Droogdok Maatschappij (RDM) gefertigt. Das dafür verwendete Rohmaterial wurde bei Krupp in Bochum abgegossen und anschließend in kaltem Zustand zu RDM transportiert.

Entsprechend internationaler Praxis – und abgebildet in den jeweiligen Regelwerken wie z. B. KTA 3201.1 /KTA 17a/ – werden alle großen Schmiedestücke Abnahmeprüfungen (u. a. mittels Ultraschall) unterzogen, ehe sie weiter zu Komponenten zusammengesweißt werden, um die Anwesenheit von unerwünschten Fehlern und insbesondere von Wasserstofflocken auszuschließen. Stücke mit klaren Anzeigen von Flocken werden verworfen. Zwischenprüfungen in den Schmiederingen von Doel-3 und Tihange-2, die allerdings nach Regelwerk nicht vorgeschrieben waren, zeigten in einem Schmiedering deutliche Anzeigen. Schlussendlich konnte nicht mehr geklärt werden, warum die betroffenen Schmiederinge die offiziellen Abnahmeprüfungen ohne Beanstandungen

und auch ohne registrierpflichtige Anzeigen passiert haben. Die damaligen Prüftechniken waren in der Lage, die Wasserstofflocken als registrierpflichtige Anzeigen zu erkennen. Danach hätten sie zumindest dokumentiert werden müssen, wenn sie nicht ohnehin zum Verwerfen der Schmiederinge geführt hätten. Nach diesen Abnahmeprüfungen wird entsprechend den üblichen Regelwerksanforderungen westlicher Länder nie wieder das gesamte Volumen des Grundwerkstoffs geprüft, sondern nur einmalig die Einflussbereiche der Verbindungsschweißungen und der Plattierung im Rahmen der weiteren Fertigung sowie wiederkehrend die Schweißnähte während des Betriebs. Die Einführung der Prüfung auf Unterplattierungsrisse in Frankreich bildet hier eine Ausnahme.

Im Verlauf der weiteren Entwicklung erstellte FANC auf seiner Webseite eine fortlaufend gepflegte Chronologie der Ergebnisse der verschiedenen Prüfungen, der erbrachten Nachweise sowie der Diskussionen mit externen Kritikern /FAN 19/.

6.3.3 WLN 2016/05: Lösen eines Brennstabbündels vom Brennelementkopf

6.3.3.1 Sachverhalt

Im KKW KRB-II-C löste sich beim Einfädeln in die vorgesehene Lagerposition im BE-Becken ein Brennstabbündel aufgrund eines Bruchs des Wasserkanals (WK) vom BE-Kopf und fiel in die vorgesehene Lagerposition. Beim WK dieses BE-Typs handelt es sich um ein im Querschnitt quadratisches Vierkantrohr aus Zircaloy-2. Dieses Vierkantrohr ist Teil der einzigen internen Tragstruktur des BE, über die sämtliche axiale Lasten abgetragen werden (siehe Abb. 6.1). Auf dem WK sind außen unterhalb und oberhalb jeder Abstandhalter-Position Anschlagenelemente aus Zircaloy-2 durch eine Punktschweißung befestigt, die Axialbewegungen der Abstandhalter begrenzen sollen. Zwischen diesen Anschlagenelementen können sich die Abstandhalter axial bewegen und werden mittels Innenstegfedern am WK gehalten /WLN 16/.

6.3.3.2 Ursache des Abrisses

Das betroffene BE war acht Zyklen im Einsatz und hatte einen Abbrand von etwa 60 MWd/kg erreicht. Der Werkstoffzustand des WK aus Zircaloy-2 wies eine entsprechende Wasserstoffversprödung mit Hydrid-Ausscheidungen auf. Als Besonderheiten der Einsatzgeschichte werden ein Kastentausch nach dem 5. Zyklus sowie eine durchgeführte Reinigung mit einem Druckpulsverfahren genannt. Der Kastentausch soll die

betrieblichen Auswirkungen der Kastenverbiegung minimieren. Die Reinigung erfolgte als Vorbereitungsmaßnahme für die Einlagerung in einen Castor-Behälter /WLN 16/.

Nach den Ergebnissen der Untersuchungen kam es durch diese Besonderheiten der Einsatzgeschichte zu einer Vorschädigung des WK in Form eines ca. 4 mm langen Durchrisses in folgenden zwei Schritten:

1. Eine Rissinitiierung am Schweißpunkt eines der beiden unteren Anschlagemente für den obersten Abstandshalter. Nach Herstellerangaben könnten aufgegangene Hydride im Schweißgut als Initiierungsort eines unterkritischen Anrisses in Wanddickenrichtung fungiert haben. Im Unterschied zum Grundwerkstoff sind die Hydride im Schweißgut z. T. senkrecht zur Blechoberfläche orientiert und können damit zu dieser Rissorientierung führen. Dieser unterkritische Riss könnte durch das Anstoßen des Abstandshalters an das Anschlagement beim Kastentausch ausgelöst worden sein.
2. Die Rissausbreitung des so initiierten Risses wurde vermutlich durch die Druckpulse beim Reinigen des BE vorangetrieben. Die Rissausbreitung erfolgte zunächst überwiegend entlang der Hydrid-Ausscheidungen im Schweißgut, also senkrecht zur Blechoberfläche. Die weitere Rissausbreitung in Umfangsrichtung des WK folgt nicht mehr der Hydrid-Orientierung.

Als maßgebende Belastung für den Abriss des vorgeschädigten WK wird im Rahmen der Schadenshypothese des Herstellers das Hineinfallen des BE in den Greifer der BE-Lademaschine (BE-Greifer) beim Einfädeln in die vorgesehene Lagerposition angeführt. Dabei hat das BE zunächst auf dem Lagergestell aufgesetzt, während der Lademaschinenmast einschließlich des BE-Greifers weiter nach unten nachlief. Anschließend rutschte das BE wieder ab. Aufgrund des relativ großen axialen Spiels des BE-Griffes im BE-Greifer von 13,6 mm, fiel das BE um diese Höhendifferenz in den Greifer. Dabei wurde die der Auslegung zugrunde gelegte maximale Belastung der BE-Tragstruktur, die einem Lastüberhöhungsfaktor von 2 entspricht, überschritten. Die dabei auftretenden Beanspruchungen an der Risspitze haben in dem relativ spröden Werkstoff letztlich zum Abriss des vorgeschädigten WK geführt /WLN 16/.

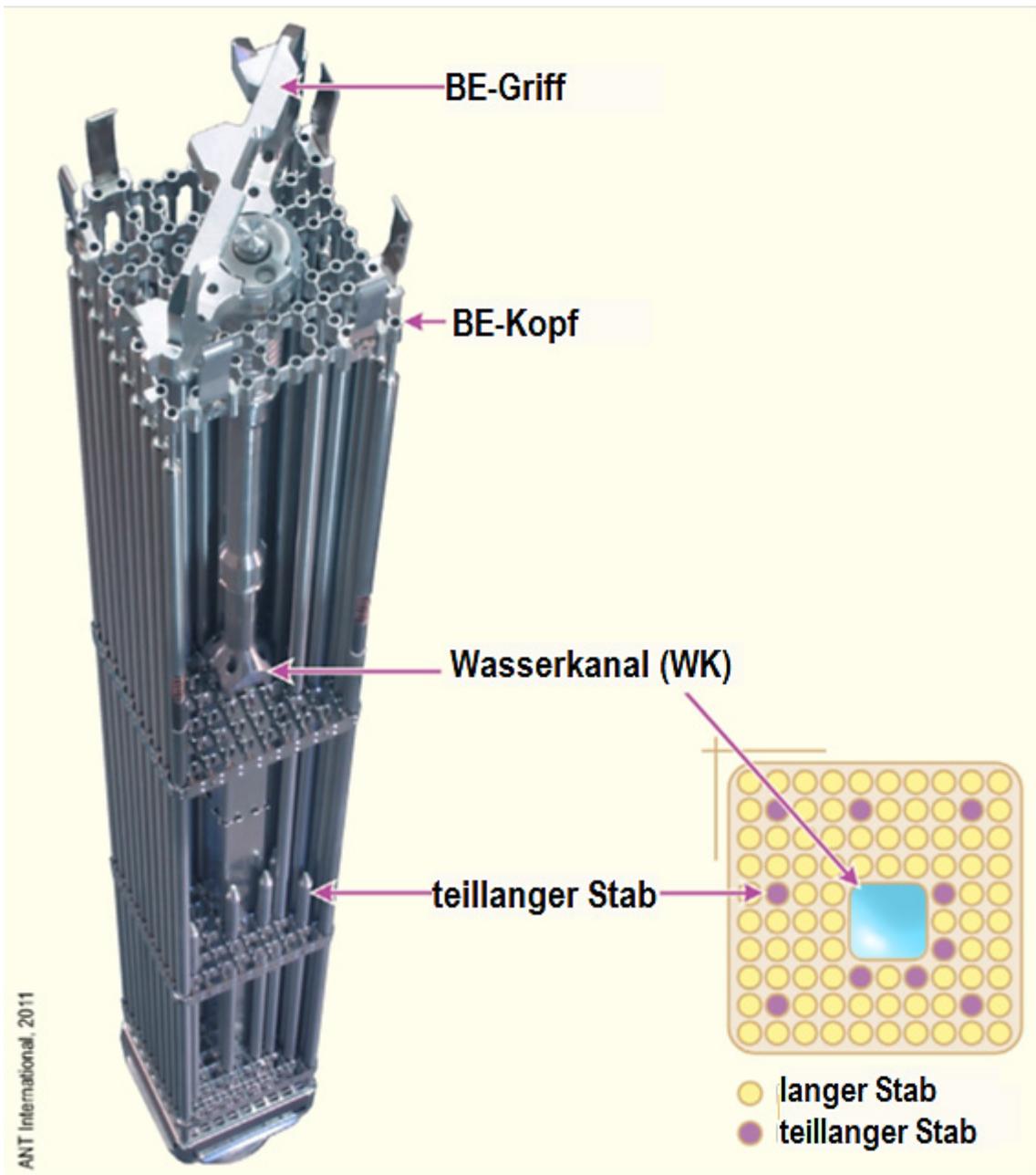


Abb. 6.2 SWR-Brennelement des betroffenen Typs /GAR 11/

7 Sicherheitstechnische Bedeutung für deutsche Anlagen

7.1 Druckführende Komponenten

7.1.1 Meldepflichtige Ereignisse in deutschen Anlagen

7.1.1.1 Schäden an Komponenten

Alle drei in Abschnitt 6.1.2 aufgeführten wasserstoffbedingten Schäden an druckführenden Komponenten in deutschen Anlagen wurden auf herstellungsbedingte Fehler zurückgeführt und bereits in den 1970er Jahren entdeckt¹⁷. Es handelt sich um

- mehrere Risse mit einem Leck an Schweißnähten zwischen innenliegenden Versteifungsringen und Behälterwand eines Speisewasserbehälters aus einem höherfesten Feinkornbaustahl (BHW 33),
- rissartige Anzeigen am Ausrundungsradius Rohrplatte/Mantel eines Dampfumformers, die schon bei der Fertigung entdeckt, aber nicht alle registriert worden waren und auf Dehnungen während der Spannungsarmglühung zurückgeführt wurden sowie wasserstoffinduzierte Kalt- und Warmrisse an den Fallrohrstützen und um
- eine Tropfleckage durch Kaltrisse in der Zudampfleitung für eine dampfgetriebene Pumpe des Einspeisesystems aus einem warmfesten Baustahl (17 MnMoV6-4) im Bereich in einer Schweißnaht.

Bei zwei der drei Ereignisse waren geringfügige Leckagen im Speisewasser- bzw. Dampfbereich entstanden, im dritten Fall waren lediglich Rissanzeigen ohne Anzeichen von betrieblichem Wachstum an einem Dampfumformer entdeckt worden. Die tatsächlichen sicherheitstechnischen Auswirkungen waren in allen drei Fällen gering. In zwei Fällen handelte es sich allerdings um Anlagen mit SWR, bei denen im Falle von Brennstabschäden und frischdampfseitigen Leckagen auch Freisetzungen von radioaktivem Dampf zu besorgen gewesen wären. Darüber hinaus hätte ein katastrophales Versagen der Zudampfleitung potenziell auch zu Personenschäden durch Heißdampf führen können. Das Einspeisesystem, zu dem diese Leitung gehörte, existiert jedoch in heute in Deutschland betriebenen Anlagen nicht.

¹⁷ Auch die in Abschnitt 6.2.3.1 beschriebenen Fälle von ausländischen Anlagen fügen sich in das Bild von diesen drei Beispielen. Insbesondere trat ein ähnlicher Schaden an einem Speisewasserbehälter auch in einer Schweizer Anlage auf.

Die potenziellen Auswirkungen der Rissbildungen an Dampfumformer und Speisewasserbehälter sind weitaus gravierender, da es sich um große Behälter mit großem Energieinhalt handelt, bei deren katastrophalem Versagen umfangreiche Schäden zu besorgen wären. Der betroffene Dampfumformer existierte allerdings nur in Pilotanlagen des Typs SWR als Wärmetauscher zwischen einem primären und einem sekundären Dampfkreis. Schäden an dieser Komponente sind daher nicht übertragbar auf in Betrieb befindliche Anlagen.

Ein schneller Rundabriss des Speisewasserbehälters könnte jedoch zur Beschleunigung der beiden Bruchteile mit gravierenden Schäden in deren Flugrichtung führen. In der betroffenen Anlage wurde deshalb die mögliche Bewegung der Bruchstücke in Längsrichtung des Behälters durch bautechnische Maßnahmen verhindert. In später gebauten Anlagen wurden die Speisewasserbehälter stets so orientiert und bauliche Vorkehrungen getroffen, dass ihr katastrophales Versagen keine Auswirkungen auf das Reaktorgebäude hat.

Darüber hinaus zeigten die zahlreichen Anrisse auch, dass es sich um systematische Fehler handelt, die durch eine ungünstige Konstruktion (ein relativ dünnwandiger Behälter mit Verstärkungsringen) und einen höherfesten, rissempfindlichen Werkstoff entstanden. Um ein Versagen durch derartige herstellungs- und konstruktionsbedingte Schwächen auszuschließen, wurde die Rahmenspezifikation Basissicherheit entwickelt, die im Jahre 1979 von der RSK als Anhang zur zweiten Ausgabe der RSK-Leitlinien herausgegeben wurde /RSK 79/. Für nach den Anforderungen dieser Rahmenspezifikation ausgeführte Komponenten sollte ein katastrophales Versagen aufgrund von herstellungsbedingten Fehlern ausgeschlossen werden. Dafür wurde u. a. die Auswahl an Werkstoffen auf wenige, qualifizierte Werkstoffe geringer bis mittlerer Festigkeit eingeschränkt, die zulässigen Spannungen enger begrenzt und die konstruktive Gestaltung optimiert.

Der Anwendungsbereich¹⁸ dieser Rahmenspezifikation wird in Anhang 1 aus /RSK 79/ definiert und umfasst „Systeme und Komponenten, die eine spezifisch reaktorsicherheitstechnische Bedeutung besitzen“ (Gruppe I) und „weitere Systeme und Komponenten, deren Versagen schwere anlageninterne Schäden nach sich ziehen kann“ (Gruppe II). Die Gruppe II umfasst neben dem Speisewasserbehälter weitere große Behälter und Rohrleitungen mit hohem Energieinhalt, die weder zur DFU noch zu Gruppe I

¹⁸ Dieser Anwendungsbereich entspricht weitgehend, d. h. mit Ausnahme der Zwischen- und Nebenkühlwassersysteme, den Äußeren Systemen nach der Definition des KTA, z. B. in /KTA 13/.

gehören. Die Komponenten der Gruppen I und II waren bis dahin weitgehend nach konventionellem Regelwerk ausgelegt und hergestellt worden.

Die Ausführung der Systeme und Komponenten nach den Anforderungen dieser Rahmenspezifikation in den später gebauten Anlagen hat sich in der Praxis bewährt und die bisherige Betriebserfahrung bestätigt, dass dadurch ein katastrophales Versagen aufgrund herstellungsbedingter Mängel ausgeschlossen werden kann. Da weder die Konstruktion noch die Werkstoffe des betroffenen Speisewasserbehälters der Rahmenspezifikation entsprechen, sind die dort aufgetretenen Risse auch nicht auf die noch in Betrieb befindlichen Anlagen übertragbar.

Ähnliches gilt auch für die anderen beiden Fälle. Abgesehen davon, dass beide betroffenen Komponenten sich nicht in deutschen, in Betrieb befindlichen Anlagen wiederfinden, sind auch die werkstofftechnischen Gegebenheiten aus folgenden Gründen nicht übertragbar:

- Die in Abschnitt 6.1.2.5.3 beschriebenen Schäden an dem Dampfumformer deuten auf eine systematische Rissanfälligkeit des verwendeten, allerdings nicht genannten Werkstoffs hin, die bei nach /RSK 79/ qualifizierten Werkstoffen nicht zu erwarten sind und spätestens bei der Fertigungsprüfung aufgefallen wären. Nach der Fertigung sind 100 % der Schweißnähte mit Oberflächenrissprüfung und Ultraschall zu prüfen. Für die an den Dampfumformern betroffenen Rohrbodenanschlussnähte gelten darüber hinaus noch besondere Anforderungen an die konstruktive Gestaltung, um eine vollständige Prüfbarkeit mit Ultraschallverfahren zu gewährleisten. 61254
- Der in Abschnitt 6.1.2.5.4 genannte Werkstoff 17 MnMoV6-4 (auch bekannt als WB 35) gehört als höherfester Feinkornbaustahl wegen seiner Rissanfälligkeit nicht zu den nach /RSK 79/ zulässigen Werkstoffen und wurde in den SWR der Baulinie 69 nach zahlreichen Rissbildungen im Betrieb (dort: Dehnungsrissskorrosion) weitgehend ausgetauscht.

7.1.1.2 Schäden an Schrauben

Schrauben können sehr unterschiedliche Funktionen wahrnehmen. Einige halten Flansche oder Gehäuse von Armaturen zusammen und sind damit Teil der druckführenden Komponenten. Diesen Schrauben ist gemeinsam, dass in der Regel mehrere Schrauben zusammen die auftretenden Kräfte aufnehmen und das Versagen einer einzelnen

Schraube nicht zum Verlust der Integrität führt. Versprödete oder rissbehaftete Schrauben sind bei gezielten Prüfungen oder Instandhaltungsarbeiten gefunden worden. Leckagen an den Flanschen oder Fehlfunktionen der betroffenen Armaturen waren nicht aufgetreten. Die direkte sicherheitstechnische Bedeutung dieser Fälle war daher gering. Die Empfehlungen aus den Weiterleitungsnachrichten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Aufgrund ungünstiger Herstellung potenziell schadhafte Schrauben identifizieren und gezielt prüfen, bei Befunden austauschen gegen nach optimierten Verfahren hergestellte Schrauben
- Allgemein durch regelmäßige Inspektionen Schäden frühzeitig erkennen
- Drehmomente an Gegebenheiten anpassen
- Schmiermittel sollten niedrige Konzentration von korrosionsfördernden Fremdstoffen wie z. B. Antimon, Chlor oder Schwefel enthalten; MoS₂-haltige Schmiermittel sind bei feuchter Umgebung und erhöhter Temperatur zu vermeiden.

Eine Übertragbarkeit der Schäden auf in Betrieb befindliche Anlagen ist damit zwar nicht ausgeschlossen, es werden aber zielführende Empfehlungen gegeben, um eine Wiederholung zu vermeiden. Eine summarische Einschätzung der potenziellen sicherheitstechnischen Bedeutung ist aufgrund der Verschiedenartigkeit der Einzelfälle nicht möglich. Grundsätzlich lassen sich jedoch Leckagen an den betroffenen Flanschen oder Fehlfunktionen der betroffenen Armaturen nicht ausschließen. In extremen Fällen könnten auch mehrere Schrauben in schneller Folge und damit ganze Flanschverbindungen komplett versagen.

7.1.2 Sicherheitstechnische Bedeutung von Rissen im RDB

Der RDB wird als einzige Komponente für die Einhaltung aller Schutzziele benötigt, d. h. die Kühlung der BE, die Abschaltbarkeit des Kerns und die Rückhaltung der radioaktiven Stoffe. Außerdem muss der RDB, wie auch die anderen Komponenten der Druckführenden Umschließung, seine Funktionen auf allen Sicherheitsebenen erfüllen. Eine Trennung der Einrichtungen für die verschiedenen Funktionen oder redundante bzw. diversitäre Einrichtungen für jeweils eine Funktion sind bei der vorliegenden Bauart der LWR nicht gegeben. Ein Versagen des RDB hätte daher ein auslegungsüberschreitendes Ereignis zur Folge. Daraus ergibt sich die herausragende sicherheitstechnische Bedeutung

des RDB mit der Konsequenz, dass die Integrität des RDB zu jeder Zeit mit hoher Zuverlässigkeit erhalten werden muss.

Ein Stützpfiler des gestaffelten Sicherheitskonzeptes (Defense-in-Depth) ist eine möglichst hohe Fertigungsqualität, die durch ein möglichst lückenloses Prüfkonzept abgesichert wird, so dass möglicherweise vorhandene Fehler bekannt sind und berücksichtigt werden können. Von dieser Anforderung wurde in den nachfolgenden Fällen abgewichen. Dadurch wurde insbesondere die Aussagesicherheit der im Folgenden kurz beschriebenen Nachweise beeinträchtigt und auch Sicherheitsmargen unter Störfallbelastungen reduziert.

Um den Ausschluss des katastrophalen Versagens des RDB zu rechtfertigen, wird neben den für alle druckführenden Komponenten üblichen Festigkeits- und Ermüdungsnachweisen auch ein Bruchsicherheitsnachweis geführt. In den kerntechnischen Regelwerken wird gefordert, dass die im Betrieb und bei Störfällen auftretenden Beanspruchungen des RDB von diesem auch dann abgetragen werden können, wenn dieser mit Rissen gewisser Größe behaftet ist (siehe z. B. /SIA 15/, Ziffer 3.4(4) und /INT 13/, Interpretation 2, Ziffer 3.2). Diese Risse sind zunächst ein generisches Postulat. Die Größe dieser Risse wird so postuliert, dass ihr Auftreten aufgrund der qualifizierten Fertigung und durchgeführten zerstörungsfreien Prüfungen als unwahrscheinlich angesehen werden kann. Die Lage und Orientierung der Risse werden so gewählt, dass sie unter den anzunehmenden Belastungen die höchsten bzw. ungünstigsten Beanspruchungen erfahren. Dabei ist im kernnahen Bereich auch die Wirkung der Neutronenbestrahlung zu berücksichtigen. Dies geschieht üblicherweise durch die Verschiebung der Spröde-Duktil-Übergangstemperatur (in der Regel RT_{NDT}) zu höheren Temperaturen entsprechend einer Prognose für das Ende der vorgesehenen Betriebszeit für den am stärksten bestrahlten Bereich.

Sicherheitsfaktoren werden bei diesem bruchmechanischen Nachweis abhängig von der Beanspruchungsstufe A, B, C oder D je nach Regelwerk auf die Größe der postulierten Risse (z. B. in /KTA 17e/) oder die Höhe der Beanspruchungen (z. B. in RCC-M /RCC 12/, Band I, Anhang Z G) gelegt.

Werden in einem RDB tatsächlich Fehler gefunden, d. h. in der Regel durch zerstörungsfreie Prüfungen, so werden diese als Risse interpretiert. Nach Regelwerk werden sie dann behandelt wie die postulierten Risse, nur dass für ihre Größe, Ort und Orientierung eine konservative Beschreibung des tatsächlich aufgefundenen Fehlers herangezogen

wird. Für den Fall, dass dieser tatsächliche Fehler kleiner ist als der postulierte generische Fehler, ist seine Auswirkung bereits durch den generischen Nachweis abgedeckt. In anderen Fällen von vereinzelt Fehlern ist ein gesonderter Nachweis für jeden einzelnen Fehler zu führen. Dies beinhaltet in der Regel neben einem bruchmechanischen Nachweis zum Ausschluss von instabiler Rissausbreitung auch einen Nachweis vernachlässigbaren Wachstums durch Ermüdung bis zum Ende der Betriebszeit.

7.1.3 Unterplattierungsrisse im RDB

7.1.3.1 Maßnahmen für betroffene französische Anlagen

Unter den Bedingungen des normalen und anomalen Betriebes sind die Beanspruchungen von Rissen, die in Größe und Ort mit den Befunden von Tricastin-1 vergleichbar sind, sehr gering und die Temperaturen in der RDB-Wand ausreichend hoch, so dass ein Risswachstum nicht zu erwarten ist. Für die aufgefundenen Fehler wurden für alle acht betroffenen RDB Analysen durchgeführt, die zeigen, dass die als Risse angenommenen Fehler unter den betrieblichen Beanspruchungen nicht wachsen. Auch unter den ungünstigsten Beanspruchungen bei Störfällen, d. h. bei Thermoschock durch Kalteinspeisung bei Kühlmittelverlust-Störfällen, werden noch die vom Regelwerk vorgeschriebenen Sicherheitsabstände gegen Rissinitiierung einhalten. Diese Nachweise konnten für alle betroffenen RDB geführt werden /IRSN 12/.

Für die Anlage Tricastin-1 mit den meisten und größten Unterplattierungsrisse forderte die französische Aufsichtsbehörde ASN zusätzliche Maßnahmen (IRS-Meldung 7368):

- Überwachung der Temperatur des Flutbehälters, um eine Mindesttemperatur des Notkühlwassers von 20°C einzuhalten. Bei den 900 MW-Anlagen ist der Notkühlwasservorratsbehälter außerhalb des Reaktorgebäudes aufgestellt und kann daher im Winter stark abkühlen. Daher wird für diese Anlagen auslegungsgemäß eine Notkühlwassertemperatur von nur 7 °C angenommen. Durch die Sicherstellung der Mindesttemperatur von 20°C wird die anzunehmende Beanspruchung durch Thermoschock bei Kühlmittelverluststörfällen reduziert.
- Eine Wiederholung der Ultraschallprüfung auf Unterplattierungsrisse schon nach fünf Jahren, um ein Wachstum der Fehler durch Ermüdung ausschließen zu können.

7.1.3.2 Übertragbarkeit auf deutsche Anlagen

Grundsätzlich sind, insbesondere für den RDB, die Werkstoffkonzepte in Deutschland und Frankreich vergleichbar. Es bestehen jedoch auch einige wesentliche Unterschiede in Werkstoffauswahl, Fertigungsprozedur und Qualitätssicherung. So wurden in den Anlagen von Siemens/KWU (Kraftwerk-Union AG) nach deren Aussage grundsätzlich alle austenitischen Plattierungslagen unter Vorwärmung geschweißt. Eine ausreichende Vorwärmung, wie sie auch bei den später hergestellten RDB für französische Anlagen praktiziert wurde (siehe Abschnitt 6.3.1.3), stellt nach heutigem Kenntnisstand für die hier betrachteten Werkstoffe den wichtigsten Beitrag zur Vermeidung von Rissbildungen unterhalb der Plattierung dar /JEN 00/.

Außerdem wurde in Deutschland über die international übliche Verfahrensprüfung hinaus zusätzlich noch eine Arbeitsprüfung vorgenommen, wobei neben den zerstörungsfreien Prüfungen möglichst parallel zur eigentlichen Fertigung repräsentative, bauteilähnliche Arbeitsproben gefertigt und zerstörend geprüft werden. Die Prüfung der Arbeitsproben kann insofern – wenn auch nur stichprobenartig – Aufschluss über die tatsächlich erzielte Qualität der Komponente geben.

Für plattierte Bauteile sind für die Arbeitsprüfung u. a., ähnlich wie bei der Verfahrensprüfung, Seitenbiegeproben zu prüfen (siehe KTA 3201.3, Abschnitte 10.4 und 12.4, sowohl in der ersten Fassung von Oktober 1979 /KTA 79/ als auch in den späteren Fassungen). Die Biegeachsen sind dabei sowohl quer als auch 15° schräg zur Schweißrichtung der Plattierung zu legen, so dass sowohl längs als auch quer zur Schweißrichtung verlaufende Risse unter der Plattierung beim Biegeversuch aufgerissen und erkannt würden.

Als Fertigungsendprüfung wurde in Deutschland wegen der bekannten Empfindlichkeit nicht optimierter RDB-Werkstoffe gegen Unterplattierungsrisse lange Zeit eine Ultraschallprüfung mit Schrägeinschallung nach der letzten Wärmebehandlung für alle austenitischen Auftragsschweißungen gefordert. Diese Art der Prüfung ist geeignet, Befunde entsprechend denen im RDB von Tricastin-1 aufzufinden. Diese Prüfanforderung schlug sich auch im Regelwerk nieder (siehe KTA 3201.3, Abschnitt 13.3.5.4 in der Fassung von Oktober 1979 /KTA 79/) und ist erst in der Fassung der Regel des Kerntechnischen Ausschusses (KTA) von Dezember 1987 eingeschränkt worden, als nach einer Optimierung der Werkstoffe und der Schweißbedingungen keine Fehler unter der Plattierung mehr erwartet wurden. Letzteres entspricht weitgehend dem Prüfkonzept in

Frankreich. Die Prüfung mit Schrägeinschallung wird inzwischen als Fertigungsprüfung nur noch für die Krempe der Dampferzeuger-Heizrohrböden gefordert und für solche Bauteile, die unter Bedingungen geschweißt worden sind, die von den vorgegebenen Parametern der Wärmeführung abweichen /JEN 00/.

Bei den wiederkehrenden Prüfungen werden nach Regelwerk in Deutschland entsprechend international üblicher Praxis im Wesentlichen nur die Schweißnaht- und Stutzenbereiche von RDB und anderen Primärkreiskomponenten geprüft. Dabei sind auch Prüftechniken einzusetzen, die geeignet sind, Fehler senkrecht zur Oberfläche zu detektieren (Schrägeinschallung oder Tandemtechnik). Das Prüfintervall beträgt in Deutschland fünf Jahre.

Insgesamt zeigen die Unterschiede in Fertigungstechnik und Prüfprogramm während der Herstellung, dass für die Annahme von Befunden ähnlich denen im RDB von Tricastin-1, so sie herstellungsbedingt sind, in deutschen Anlagen kein Anlass besteht. Entsprechend wurden in deutschen Anlagen keine diesbezüglichen Maßnahmen ergriffen.

7.1.4 Wasserstofflocken im RDB

7.1.4.1 Maßnahmen für Doel-3 und Tihange-2

Im Rahmen der Integritätsbewertung des RDB werden die Flocken wie Risse behandelt, da angenommen wird, dass sie sich ähnlich ungünstig auf das mechanische Verhalten der Komponente auswirken. Angesichts der großen Anzahl von teilweise dicht beieinander liegenden Anzeigen in den RDB von Doel-3 und Tihange-2 bestanden für die Integritätsbewertung der RDB einige besondere, bisher unbekannte Herausforderungen. Diese Probleme wurden in einem Programm von analytischen und experimentellen Untersuchungen des Betreibers behandelt, das die Integrität des RDB nachweisen sollte und an dem internationale Experten und Institutionen beteiligt waren. Die verschiedenen Herausforderungen und Nachweisverfahren seien hier kurz skizziert /ELE 15/, /RSK 18/:

- Da die Fehler teilweise in hoher Dichte auftreten, wurde für die korrekte Zählung, Orientierung und Charakterisierung der Flocken auf Basis der Ultraschallanzeigen verschiedene Verfahren mit unterschiedlichen Einschallwinkeln einschließlich Phased-Array herangezogen und an Vergleichskörpern qualifiziert. Für eine konservative

Bestimmung der Fehlergrößen wurde die Registrierschwelle abgesenkt und die Fehler durch Kreise repräsentiert, die in Größe, Winkel zur Oberfläche und Abstand von der Oberfläche die Flockenrisse konservativ abdecken.

- Bestehende Vorgehensweisen für die Gruppierung von Rissen gehen lediglich von einigen wenigen nahe beieinander liegenden Anzeigen aus. Deshalb wurde ein neues Verfahren zur Gruppierung von Anzeigen innerhalb einer „Wolke“ von Anzeigen entwickelt, das zwar weniger konservativ als bisherige Verfahren ist, aber dennoch sicherstellt, dass die bruchmechanische Wirkung des resultierenden Kreises die der Gruppe von Einzelfehlern konservativ abdeckt.
- Entsprechend internationaler Praxis wird bei Integritätsbewertungen ein einzelner Riss an der Oberfläche postuliert oder ein einzelner Fehler modelliert, der den bei Inspektionen gefundenen Anzeigen entspricht. Für eine strukturmechanische Behandlung von Tausenden von Fehlern, die möglicherweise miteinander wechselwirken, aber nahezu parallel zur Oberfläche liegen, wurde ein mehrstufiges Verfahren entwickelt, das es erlaubt, zunächst mehr als 99 % der Fehler als harmlos zu bewerten und auszusortieren, um dann die restlichen Fehler bzw. Fehlergruppen einer detaillierten Berechnung zu unterziehen, die auch die Wechselwirkung der Einzelfehler einbezieht.
- Die Eigenschaften des Werkstoffs, der die Flocken umgibt, und sein Verhalten unter Bestrahlung sind nicht unbedingt diejenigen von „fehlerfreiem“ Werkstoff, der den Spezifikationen genügt. Auch die Proben des Bestrahlungs-Überwachungsprogramms enthalten keine Flocken, da sie aus den oberen oder unteren Randzonen der Schmiederinge entnommen wurden. Daher wurden letztlich an drei verschiedenen, aber ähnlichen Werkstoffen mit Seigerungen und Flockenrisen oder nur mit Seigerungen die Abweichungen ihrer lokalen mechanischen Eigenschaften in den Seigerungs- und an den Flockenrisen gegenüber dem „ungestörten“ Werkstoff untersucht. Alle drei Werkstoffe ergaben im unbestrahlten Zustand ein recht einheitliches Bild mit begrenzten Abweichungen der Zähigkeit und Duktilität. Einige Proben aller drei Werkstoffe wurden in einem Forschungsreaktor mit hoher Flussdichte bestrahlt. Dabei erwies sich ein Werkstoff als „Ausreißer“ mit sehr ungewöhnlicher, teilweise extrem starker Bestrahlungsreaktion, deren Ursache nicht aufgeklärt werden konnte, während sich bei den anderen beiden Werkstoffen die Bestrahlungsreaktion nicht von der des „ungestörten“ Werkstoff unterscheidet. Schließlich wurden beim Sprödbruchsicherheitsnachweis für die RDB die größten ermittelten Abweichungen aller drei Werkstoffe bei der Sprödbruch-Übergangstemperatur RT_{NDT} berücksichtigt.

Mit den so ermittelten Fehlern und Werkstoffeigenschaften wurden die Integritätsnachweise für die RDB weitgehend nach dem in Belgien gültigen US-amerikanischen Regelwerk geführt, d. h. dem Code of Federal Regulations (CFR) und dem Boiler and Pressure Vessel Code der American Society for Mechanical Engineers (ASME). Im Einzelnen wurden u. a. die Nachweise geführt, um nach /RSK 18/

- eine Rissinitiierung einzelner Flockenrisse unter allen Beanspruchungen des bestimmungsgemäßen Betriebes, d. h. den Beanspruchungsstufen A und B, und den Auslegungsfällen, d. h. den Beanspruchungsstufen C und D, mit den entsprechenden Sicherheitsfaktoren $\sqrt{10}$ für Stufen A und B sowie $\sqrt{2}$ für Stufen C und D des Regelwerks ASME XI auszuschließen. Dabei lagen die Beanspruchungen fast aller Fehler und Fehlergruppen unterhalb der Tieflage der Zähigkeit dividiert durch den jeweils zutreffenden Sicherheitsfaktor, sind also aufgrund der günstigen Orientierung parallel zur Oberfläche gering. Auch für die wenigen Fehler mit höheren Beanspruchungen ergaben sich große Abstände auf der Temperaturachse zwischen dem Maximum der Beanspruchungskurve und der Kurve der Werkstoffzähigkeit,
- um die Stabilität der Flockenrisse gegen Ermüdungsrissswachstum zu zeigen. Dazu wurde eine analytische Rissschwachstumsanalyse auf Basis der linear-elastischen Bruchmechanik nach ASME XI, Appendix A durchgeführt. Mit dieser vereinfachten konservativen Analyse wurde ein maximales Wachstum der Flockenrisse von etwa 3,2 % bis zum Ende der Betriebszeit berechnet.
- um die Einhaltung der Grenzen für RT_{NDT} zum Schutz gegen Thermoschockereignisse nach 10CFR50.61 („PTS screening criterion“) aufzuzeigen, d. h. $RT_{NDT} < 132^{\circ}\text{C}$ für kernnahe Schmiederinge und 149°C für Schweißnähte in Umfangsrichtung. Dieses Kriterium ist für die Schmiederinge mit den ermittelten Werten für RT_{NDT} am Ende der Betriebszeit von 40 Jahren von etwa 120°C erfüllt.

FANC kam bei der Bewertung der Ergebnisse zu dem Schluss, dass für die ursprüngliche Laufzeit von 40 Jahren eine ausreichende Sicherheit gegeben ist, obwohl die gefundenen Wasserstoffflocken eine signifikante Abweichung von der geforderten Fertigungsqualität darstellen. FANC erteilte die Erlaubnis zum Wiederanfahren der Anlagen am 17. November 2015 mit einer Auflage /FAN 15/:

- Die kernnahen Schmiederinge sind alle drei Jahre mit Ultraschall zu prüfen, um ein betriebliches Wachstum der Flocken mit Sicherheit ausschließen zu können.

Außerdem hat der Betreiber zwischenzeitlich folgende Maßnahmen umgesetzt /ELE 15/:

- In der Anlage Doel-3 wird das Notkühlwasser auf 40 °C vorgeheizt. Das Vorheizen des Notkühlwassers wird zwar als sicherheitstechnisch nicht notwendig angesehen, führe aber zu zusätzlichen Sicherheitsmargen.
- Die Betriebsmannschaft wird zusätzlich für das Verhalten bei Kühlmittelverluststörfällen trainiert, um möglichst die kritischen Transientenverläufe zu vermeiden.

7.1.4.2 Übertragbarkeit auf deutsche Anlagen und Maßnahmen in Deutschland

Für deutsche Anlagen wird davon ausgegangen, dass Befunde wie in Doel-3 und Tihange-2 in den RDB aufgrund der Herstellungsprozeduren und der Vorgaben für die durchzuführenden Prüfungen ausgeschlossen werden können /RSK 13/. Alle Schmiederinge der RDB der im Jahr 2013 noch in Betrieb befindlichen Anlagen wurden Mitte der 70er Jahre vom Hersteller Japan Steel Works nach Vorgaben des Anlagenherstellers Siemens gefertigt. Neben Maßnahmen zur Verminderung der Seigerungen wie Abgießen im Multi-Pouring-Verfahren und das Abschöpfen von vergleichsweise großen Anteilen an Kopf und Fuß erfolgte nach dem Schmieden eine so genannte „Warmablage“ als Wasserstoffarmglühung. Außerdem wurden nach der Arbeitsvorschrift des Anlagenherstellers nach der letzten Wärmebehandlung Ultraschallprüfungen mit Senkrecht- und Winkelprüfköpfen von allen Oberflächen aus durchgeführt, bei denen Fehler wie in den RDB von Doel-3 mit Sicherheit aufgefunden worden wären. Diese Prüfungen erfolgten unabhängig vom Hersteller, Anlagenhersteller und Sachverständigen und wurden jeweils dokumentiert /RSK 13/, /RSK 19/.

Die Einhaltung der Vorgaben wurde durch eine Länderumfrage des BMU überprüft und für alle Anlagen anhand einer Prüfung der Dokumentation bestätigt. Zusätzlich wurde in allen Anlagen eine Stichprobenprüfung (ein Sektor über etwa 30° des Umfangs) der kernnahen Schmiederinge als Sonderprüfung im Rahmen der alle fünf Jahre stattfindenden Wiederkehrenden Prüfung der Schweißnähte durchgeführt /WEN 17/. Für die beiden Blöcke KRB-II-B und -C wurde die Überprüfung an einem RDB (von KRB-II-B) aufgrund der Baugleichheit als ausreichend repräsentativ auch für den zweiten Block angesehen. Dabei wurden in keinem der untersuchten Schmiederinge Auffälligkeiten vorgefunden. Weiterer Handlungsbedarf wird daher für deutsche Anlagen nicht gesehen /RSK 19/.

7.1.4.3 Übertragbarkeit auf ausländische Anlagen

Nach Bekanntwerden und einer weitgehenden Klärung der Ursachen für die Befunde in den belgischen Anlagen Doel-3 und Tihange-2 hat die Western European Nuclear Regulators Association (WENRA) im Jahr 2013 eine umfassende Prüfung der Herstellungs- und Prüfdokumentation für die Schmiedeteile der RDB der Anlagen in ihren Mitgliedsländern empfohlen. Wenn es nach dieser Dokumentenprüfung als erforderlich angesehen werde, sollte zudem eine Prüfung eines repräsentativen Teils des RDB-Grundwerkstoffes vorgenommen werden /WEN 13/, /RSK 19/.

Gemäß /WEN 17/ haben die meisten Länder¹⁹ basierend auf der Dokumentenprüfung geschlossen, dass im Rahmen der Fertigung zerstörungsfreie Prüfungen durchgeführt wurden, mit denen Wasserstofflockenrisse gefunden worden wären. In keinem Fall gab es Hinweise auf derartige Befunde. Daraufhin haben die meisten Länder keine umfassende Prüfung des Grundwerkstoffes für erforderlich gehalten, sondern stichprobenartige Prüfungen im Rahmen der wiederkehrenden Prüfungen der Schweißnähte durchgeführt. Der Umfang der durchgeführten Prüfungen nach damaligem Stand wird in /WEN 17/ beschrieben. In keinem Fall wurden Hinweise auf Wasserstofflockenrisse gefunden. Eine Übertragbarkeit der Befunde von Doel-3 und Tihange-2 auf die RDB der Anlagen in den beteiligten Ländern wird daher nicht unterstellt.

7.2 Brennelemente und Kernbauteile

7.2.1 Brennstabschäden in deutschen Anlagen

7.2.1.1 Sicherheitstechnische Bedeutung

Die überwiegende Zahl der wasserstoffbedingten Schäden an BE und Kernbauteilen betrifft die Brennstab-Hüllrohre. Brennstabschäden zeigten in deutschen Anlagen bisher keine gravierenden radiologischen Auswirkungen. Grenzwerte für die Kühlmittelaktivität werden im Allgemeinen nicht überschritten. Sie können bei entsprechenden Reinigungs- und Filtermaßnahmen toleriert werden und ihre sicherheitstechnische Bedeutung ist ge-

¹⁹ Die folgenden Länder haben auf die entsprechende Umfrage geantwortet: Belgien, Bulgarien, Tschechische Republik, Finnland, Frankreich, Deutschland, Ungarn, Niederlande, Slowakische Republik, Slowenien, Spanien, Schweden, Schweiz und Großbritannien.

ring. Dies gilt auch für die in Einzelfällen auftretenden, deutlich größeren Sekundärschäden durch Wassereintrag in die Brennstäbe. Nur in extremen Fällen können die defekten Brennstäbe wegen eines generischen Problems so zahlreich werden oder die Sekundärschäden ein solches Ausmaß erreichen, dass ein Abfahren der Anlage zur Vermeidung stärkerer Kontamination angeraten erscheint oder sogar erforderlich wird.

Die über das IRS-System gemeldeten Fälle von ausländischen Anlagen bestätigen diese Bewertung.

7.2.1.2 Übertragbarkeit auf andere deutsche Anlagen

Im Zusammenhang mit Hydrierung von Brennstäben wurde nur ein Fall gemeldet, bei dem die Anlage vorsorglich frühzeitig abgefahren wurde. Es handelt sich um eine Anlage mit SWR, bei der die Kontamination des gesamten Wasser-Dampf-Kreislaufs deutlich stärkere Auswirkungen auf den weiteren Betrieb hat als dies bei vergleichbarer Kühlmittelaktivität bei einem DWR der Fall wäre. Bei dem beschriebenen Ereignis entstand durch Fretting an mehreren Brennstäben ein wanddurchdringender Primärschaden, durch den Kühlmittel in die Brennstäbe eindringen konnte. Die Sekundärschäden wurden vermutlich durch die Anfälligkeit des Zr-Fe-Innenliners gegen SpRK bei Anwesenheit von Wasser bzw. Wasserstoff verstärkt. Ein solcher weicher Innenliner ist nur bei Brennstäben für SWR üblich, um deren Anfälligkeit gegen Pellet-Cladding-Interaction (PCI) zu vermindern. Die Liner-Werkstoffe wurden nach diesem Ereignis vom Hersteller im Hinblick auf ihre Korrosionsbeständigkeit optimiert, z. B. in Form eines reinen Zr-Liners. Als Vorsorge gegen Frettingschäden wurde neben administrativen Maßnahmen Filter in den BE-Füßen eingeführt. Die bisher weitgehend positive Betriebserfahrung weist auf die Wirksamkeit dieser Maßnahmen hin, ohne dass eine Wiederholung damit ausgeschlossen werden kann.

Die zahlenmäßig umfangreichsten Schäden traten in den ersten Beladungen einer der ersten Anlagen in Deutschland auf. Da sie offensichtlich herstellungsbedingt waren, konnten sie durch entsprechende Abhilfemaßnahmen bei der Herstellung (Evakuieren und Trocknen der befüllten Brennstäbe) abgestellt werden. Erst sehr viel später, um das Jahr 2000, wurden wieder mehrfach defekte Brennstäbe gemeldet, für die ebenfalls eine Hydrierung von innen als Ursache angenommen wurde. Es waren jedoch jeweils nur wenige Stäbe betroffen. In letzteren Fällen wurden organische Verunreinigungen aus der Fertigung als Quelle für die Bildung von Wasserstoff während des Betriebs angenommen. Auch hier führte eine Abhilfemaßnahme bei der Herstellung (Ausblasen der

Hüllrohre vor dem Befüllen) dazu, dass derartige Schäden in einer deutschen Anlage nur noch einmal an zwei im Jahr 2003 hergestellten BE gemeldet wurden (ME 2008/088). Auch wenn „einzelne Brennelementschäden, sofern sie nicht über Risse oder leichte Verformungen hinausgehen und keinen Hinweis auf systematische Schwachstellen liefern“, nicht meldepflichtig sind /BMU 10/, kann daraus geschlossen werden, dass diese Maßnahmen generell wirksam sind. Eine Übertragbarkeit auf noch im Leistungsbetrieb befindliche Anlagen kann zwar nicht ausgeschlossen werden, eine Wiederholung ähnlicher Vorkommnisse bleibt jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einzelne Brennstäbe beschränkt und kann daher angesichts der oben beschriebenen sicherheitstechnischen Bedeutung toleriert werden.

7.2.2 Bruch der Tragstruktur eines SWR-Brennelements

7.2.2.1 Sicherheitstechnische Bedeutung

In dem konkreten in Abschnitt 6.3.3 beschriebenen Fall haben sich durch den Absturz des Brennstabbündels in die vorgesehene Lagerposition nach vorliegendem Kenntnisstand keine sicherheitstechnisch bedeutsamen Auswirkungen ergeben. Es wurden keine mechanischen Schäden am BE-Lagergestell beobachtet und kein Aktivitätsanstieg festgestellt.

Die potenzielle sicherheitstechnische Bedeutung eines Bruchs der Tragstruktur dieses BE-Typs hängt wesentlich vom Zeitpunkt des Bruchs ab. Diese Fälle werden nachfolgend einzeln diskutiert.

Bruch im Leistungsbetrieb

Bei einem Bruch im Leistungsbetrieb ist die wesentliche Frage, ob die resultierende, nach oben gerichtete Kraft zu einem Abheben des oberen Bruchstücks, an dem der äußere BE-Kasten hängt, führen kann. Die GRS geht davon aus, dass im bestimmungsgemäßen Betrieb die Auftriebskräfte durch die Strömung nicht ausreichen, um dieses Bruchstück anzuheben. Für diesen Fall schätzt die GRS die Situation so ein, dass die BE-Geometrie sowie die Strömungsverhältnisse im BE nicht wesentlich beeinträchtigt werden, kein Einfluss auf die Neutronenphysik und die Thermohydraulik besteht, eine Beeinträchtigung von betrieblichen Steuerelementbewegungen bzw. der Schnellab-

schaltung sowie Folgeschäden an den Brennstäben durch die Vibration des gebrochenen oberen Stabteilstücks bzw. sonstige Schäden durch lose Teile nicht zu erwarten sind.

Der GRS liegen allerdings keine Analysen vor, ob in deutschen Anlagen ein Abheben des oberen Teilstücks im Normalbetrieb, bei Transienten oder Störfällen eintreten könnte. Größere nach oben gerichtete Kräfte können durch erhöhte Auftriebskräfte im Falle eines Kühlmittelverluststörfalls oder durch Vertikalbeschleunigungen bei Erdbeben auftreten. Für diese Fälle wäre ein solches Abheben am ehesten möglich. Die Wahrscheinlichkeit der Überlagerung dieser Fälle mit einem Bruch eines BE dieses Typs während des Leistungsbetriebs ist aber sehr gering. Ein Bruch als Folge der erhöhten Auftriebskräfte wird wegen der im Vergleich zu Handhabungsvorgängen geringen Beanspruchungen der Tragstruktur nicht angenommen.

Bruch zu Beginn des Hubvorgangs

Ereignet sich ein Bruch zu Beginn des Hubvorgangs, sei es im RDB oder im BE-Becken, wird dieser durch die Lastüberwachung an der BE-Wechselmaschine erkannt. Der Hubvorgang wird zeitnah gestoppt, so dass keine relevanten Folgewirkungen eintreten können.

Bruch während der Handhabung im angehobenen Zustand

Nach Auffassung der GRS wären in diesem Fall Folgeschäden am abstürzenden Brennstabstamm und, je nach Absturzstelle (RDB, BE-Becken, Lagergestell für abgebrannte BE im BE-Becken), auch an anderen im RDB oder BE-Becken befindlichen BE, an der Auskleidung des BE-Beckens oder am Lagergestell für abgebrannte BE im BE-Becken nicht ausgeschlossen. Dies könnte radiologische Auswirkungen innerhalb der Anlage und möglicherweise auch ein kleines Leck im BE-Becken zu Folge haben.

7.2.2.2 Maßnahmen in der betroffenen Anlage

Neben konstruktiven Änderungen am BE-Greifer, die das axiale Spiel des BE-Griffes im Greifer stärker begrenzen, wurden nachfolgende Maßnahmen für die Handhabung sämtlicher BE umgesetzt: Die Geschwindigkeit beim vertikalen Verfahren von BE wurde herabgesetzt, um die Belastung auf den Wasserkanal bei einer Not-Abschaltung der Lademmaschine zu verringern. Ebenso erfolgte eine weitere Geschwindigkeitsreduktion beim

axialen Einfädeln des BE in eine Lagerposition oder Kernposition. Zudem wurde der Fahrbereich, in dem die reduzierte Geschwindigkeit gilt, vergrößert. Diese Geschwindigkeiten werden nunmehr von der Sicherheitsleittechnik überwacht.

7.2.2.3 Übertragbarkeit auf andere deutsche Anlagen

Bei BE von DWR wird die Tragfunktion durch die Steuerstabführungsrohre übernommen. Dabei handelt es sich um eine größere Anzahl von Rohren, deren gemeinsames Versagen nicht unterstellt wird. Eine Übertragbarkeit auf DWR-BE ist daher nicht gegeben.

Grundsätzlich ist eine Übertragbarkeit des Ereignisses „Bruch der Tragstruktur“ mit anschließendem Lösen vom BE-Kopf auf solche BE-Typen gegeben, die eine einzige interne Tragstruktur aufweisen, über die sämtliche axiale Lasten abgetragen werden. Dabei kann es auch an anderer Stelle und durch andere Mechanismen zum Bruch kommen, z. B. durch SpRK an Teilen aus austenitischem CrNi-Stahl, wenn eine Vorschädigung in Form einer Kerbe als Auslöser vorliegt.

Dabei ist zu beachten, dass bei einigen BE-Typen für SWR der BE-Kasten dem Lastabtrag dient bzw. diesen im Falle des Bruchs der Tragstruktur übernehmen kann, während bei anderen Typen Kopf- und Fußteil durch Tragstäbe zusammengehalten werden. Bei all diesen Varianten ist eine Trennung des oberen vom unteren Teil des BE durch den Bruch eines einzelnen Bauteils der Tragstruktur nicht zu unterstellen.

Eine direkte Übertragbarkeit der Vorschädigung des Wasserkastens durch BE-Kastentausch und Reinigungsverfahren war nach Kenntnis der GRS in Deutschland nur in der betroffenen Anlage möglich, da nur diese Anlage Umkastungen im Rahmen eines Kastenmanagements zur Begrenzung der Verbiegungen vornahm. Das Reinigungsverfahren wird jedoch in der betroffenen Anlage gar nicht mehr angewandt und bei den Umkastungen soll eine Lastaufzeichnung helfen, erhöhte Belastungen der BE-Tragstruktur zu erkennen. Ein erneutes Auftreten dieser Vorschädigungen ist also nicht mehr zu unterstellen.

Eine Übertragbarkeit des Ereignisses „ruckartiges Einfallen eines BE in den Greifer“ auf andere deutsche Kernkraftwerke aufgrund eines relativ großen Spiels in der Lastkette wurde seinerzeit nicht ausgeschlossen. Daher wurden in /WLN 16/ Empfehlungen für alle deutschen Anlagen mit DWR und SWR ausgesprochen, dahingehend, dass die ge-

samte Lastkette auf ein mögliches „Spiel“ bei BE-Handhabungen und auf mögliche unzulässige Auswirkungen auf die Tragstruktur von BE zu prüfen sei. Gegebenenfalls seien die Auswirkungen durch konstruktive Modifikation der BE-Wechselmaschine bzw. Optimierung der Lastmesseinrichtung auf zulässige Werte zu beschränken. Auch Handhabungen von BE in der Vergangenheit seien im Hinblick auf unzulässige Auswirkung auf die Tragstruktur zu bewerten.

Nach einer Umsetzung dieser Empfehlungen ist eine Übertragbarkeit auf deutsche Anlagen nicht mehr gegeben.

7.2.3 Schäden an Steuerstabführungsrohren

Als einziger weiterer Fall von wasserstoffinduzierten Schäden an BE und Kernbauteilen wurde der Bruch von zwei und die Verbiegung zweier weiterer Steuerstabführungsrohre aus einer schwedischen Anlage gemeldet, der auch zu einer WLN führte. Seinerzeit ging man davon aus, dass es als Folge der Hydridbildung zur Verbiegung der Führungsrohre und wegen erhöhter Reibung beim Umsetzen von Steuerelementen in den zwei erwähnten Fällen zum Bruch je eines Führungsrohres pro BE kam /WLN 90a/.

Aus deutschen Anlagen sind jedoch keine Brüche von Steuerstabführungsrohren gemeldet worden. Es gab nur einige Fälle von Verbiegungen, die jedoch nicht auf Hydridbildungen, sondern auf bestrahlungsinduziertes Wachstum zurückgeführt wurden. Deren Auswirkungen wurde ausführlich diskutiert und entsprechende Gegenmaßnahmen empfohlen /RSK 15/. Trotz der weltweit ähnlichen konstruktiven und werkstofftechnischen Gegebenheiten sind, abgesehen von Verbiegungen, keine weiteren Fälle von Schäden an Steuerstabführungsrohren bekannt geworden. Dies schließt zwar weitere Fälle von Hydridbildungen an Steuerstabführungsrohren nicht aus, jedoch führten sie weltweit in keinem anderen bekannt gewordenen Fall zu einem Bruch. Die GRS geht deshalb hier von einem Einzelfall aus, für den keine Übertragbarkeit auf deutsche Anlagen anzunehmen ist.

7.3 Behälter-Einbauten

Aus der deutschen Betriebserfahrung sind keine Schäden an RDB-Einbauten durch Wasserstoff bekannt. Dies steht im Einklang mit den Erwartungen aufgrund der relativ

geringen Empfindlichkeit der Werkstoffe und ihren Betriebsbedingungen, siehe Abschnitt 5.4.2. Auch aus der ausgewerteten ausländischen Betriebserfahrung ergeben sich keine anderen Erkenntnisse. Die Schäden an den Druckrohren von CANDU-Reaktoren aus einer Zr-2,5% Nb-Legierung passen in das Bild aus experimentellen Ergebnissen und dem Modell des Delayed Hydride Cracking (siehe Abschnitt 4.2). Sie sind aber nicht auf deutsche Anlagen übertragbar.

Auch von den Dampferzeuger-Einbauten und insbesondere den Dampferzeuger-Heizrohren sind keine wasserstoffinduzierten Schäden gemeldet worden. Dasselbe gilt auch für die Einbauten von weiteren Behältern einschließlich der Wärmetauscherrohre. Dies entspricht zwar auch in diesen Fällen den Erwartungen aufgrund der eingesetzten Werkstoffe und ihren Betriebsbedingungen (siehe Abschnitt 5.4.3), jedoch ist dabei zu beachten, dass Schäden oder Lecks an nicht aktivitätsführenden Systemen sowie des Frischdampf- und Speisewassersystems außerhalb der äußeren Absperrarmatur teilweise nicht meldepflichtig sind /BMU 10/ und entsprechend von der GRS in der Regel auch nicht als Betriebserfahrung erfasst werden. Das schließt auch Schäden an Zwischenkühlern ohne sicherheitstechnische Funktion und Turbinenkondensatoren mit ein und spiegelt die Tatsache wider, dass die potenziellen Schäden an diesen Einbauten keine oder nur geringe sicherheitstechnische Bedeutung haben. Dies trifft insbesondere für Lecks an Wärmetauscherrohren zu, die in der Regel die Kühlfunktion des Systems kaum beeinträchtigen.

7.4 Sonstige Federn und Schrauben

Relativ viele Ereignisse beziehen sich auf Schäden durch Wasserstoff an Federn und Schrauben. Die Federn sind allerdings keine Einbauten von Behältern, sondern von Armaturen oder von elektrischen Einrichtungen. Außerdem handelte es sich in einigen Fällen auch um Schrauben an elektrischen Einrichtungen. Betroffene Armaturen waren Radialschieber, Frischdampf-Isolationsventile, Sicherheitsventile, Magnetsteuerventile, Armaturen im TH- und RL-System, Speisewasser-Rückschlagventile, sowie Sicherheits- und Entlastungsventile. Betroffene elektrische Einrichtungen waren Niederspannungs-Hochleistungs-Sicherungslast-Trenner, Leistungsschalter, Messumformer, Kupplungen von Notspeisedieseln und Durchführungen durch den Sicherheitsbehälter.

Bei den Federn handelt es sich sowohl um Spiral- als auch Tellerfedern, die alle aus hochfesten, meist gehärteten austenitischen oder martensitischen Stählen bestehen und

daher auch nach den Abschnitten 4.1.4 und 4.1.5 als empfindlich gegenüber Wasserstoff gelten, insbesondere durch wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion. In einigen Fällen wurde ein Werkstoffwechsel vorgenommen, in anderen die Oberflächenbehandlung geändert, die für den Eintrag von Wasserstoff verantwortlich gemacht worden war oder eine anschließende Wärmebehandlung eingeführt, um den Wasserstoff zu entfernen. In weiteren Fällen wurde das korrosive Medium entfernt, das zu Korrosion mit Wasserstofffreisetzung geführt hatte.

Diese Fälle runden aus werkstofftechnischer Sicht das Bild der wasserstoffinduzierten Schäden ab. In dieses Bild passen auch die von ausländischen Anlagen berichteten Schäden „Gebrochene Ventilspindeln an Absperrventilen“ und „Gebrochene Federn an Leistungsschaltern“ sowie „Befunde an Spanndrähten von Spannbetoncontainments“ (siehe Abschnitt 6.2.3).

Die Analyse der möglichen sicherheitstechnischen Auswirkungen, Abhilfemaßnahmen und der Übertragbarkeit sind jedoch sehr unterschiedlich und nicht Gegenstand dieses Berichts. Grundsätzlich können jedoch Ausfälle von Schaltern, Ventilen oder anderen Armaturen nicht ausgeschlossen werden.

7.5 Schlussfolgerungen für deutsche Anlagen im Leistungsbetrieb

Die tatsächliche sicherheitstechnische Bedeutung der einzelnen Schädigungen war gering. Die meisten Schädigungen wurden durch gezielte Prüfungen oder Inspektionen entdeckt. Nur wenige hatten zu kleinen Leckagen, deutlich erhöhter Kühlmittelaktivität oder undichten Ventilen geführt.

Die wenigen wasserstoffbedingten Schäden an druckführenden Komponenten in deutschen Anlagen sind, abgesehen von Schädigungen an Schrauben von Flanschen, aufgrund der konstruktiven und/oder werkstofftechnischen Gegebenheiten nicht auf deutsche Anlagen im Leistungsbetrieb übertragbar. Dies gilt auch für die in ausländischen Anlagen gefundenen Unterplattierungsrisse und Wasserstofflockenrisse in RDB. Für Schrauben wurden in entsprechenden Weiterleitungsnachrichten zielführende Empfehlungen abgegeben, um potenziell betroffene Schrauben zu identifizieren und die Wiederholung von Schädigungen zu vermeiden.

Die wasserstoffbedingten Schäden an Brennstab-Hüllrohren waren in den meisten Fällen herstellungsbedingt und grundsätzlich auf die Anlagen im Leistungsbetrieb übertragbar. Ihre Auswirkungen sind aber tolerierbar. Außerdem wurden seitens der Hersteller Maßnahmen eingeführt, um eine Wiederholung dieser Schäden zu vermeiden. Seitens der von Primärschäden durch Fretting betroffenen Anlage wurden Maßnahmen eingeführt, um Fretting durch Fremdkörper zu vermeiden. Damit sind aus Sicht der GRS ausreichende Vorkehrungen getroffen, um derartige Schäden auf ein möglichst geringes Maß zu reduzieren.

Der Bruch der Tragstruktur eines BE in einer Anlage mit SWR ist aufgrund des BE-Typs und des Umgangs mit BE nur auf diese Anlage direkt übertragbar. In dieser Anlage wurden Vorkehrungen gegen eine Wiederholung getroffen. Gegen die potenziell auch in anderen Anlagen mit DWR möglichen unzulässigen Auswirkungen auf die Tragstruktur von BE bei deren Handhabungen durch ein zu großes „Spiel“ in der Lastkette wurden Empfehlungen in einer WLN abgegeben, deren Umsetzung aus Sicht der GRS eine ausreichende Vorsorge gegen einen ähnlichen Schaden bei der Handhabung darstellen.

Wasserstoffbedingte Schäden an Behältereinbauten wurden nicht berichtet. Abgesehen von solchen an RDB-Einbauten und Dampferzeuger-Heizrohren wären diese generell auch nicht meldepflichtig und von geringer sicherheitstechnischer Bedeutung.

Die Übertragbarkeit und die möglichen sicherheitstechnischen Auswirkungen von Schäden an sonstigen Federn und Schrauben an verschiedenen Armaturen und elektrischen Einrichtungen sind sehr vielfältig, lassen sich nicht summarisch behandeln und sind auch nicht Gegenstand dieses Berichts.

Aus den Auswertungen und Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes ergeben sich im Hinblick auf Übertragbarkeit auf deutsche Anlagen im Leistungsbetrieb und die möglichen sicherheitstechnischen Auswirkungen keine neuen Erkenntnisse, die noch nicht durch Empfehlungen in GRS-WLN oder RSK-Stellungnahmen abgedeckt sind. Insgesamt ergeben sich daher für die GRS keine neuen Erkenntnisse, aus denen aus Sicht der GRS weiterer Handlungsbedarf für deutsche Anlagen abzuleiten ist.

8 Fortschreibung der Wissensbasis Komplnt

8.1 Allgemeine Fortschreibung der Wissensbasis

In der Wissensbasis „KompInt“ werden ausgewählte Informationen bereitgestellt, die zur Bewertung der Sicherheit druckführender Komponenten und RDB-Einbauten in KKW erforderlich sind. Die Wissensbasis soll im Sinne eines Expertensystems insbesondere den schnellen Zugriff auf Informationen, die für sicherheitstechnische Bewertungen oder generische Auswertungen benötigt werden, ermöglichen.

Das Ziel der durchgeführten Arbeiten bestand im Wesentlichen in einer Fortschreibung der Wissensbasis KompInt im Sinne einer Aktualisierung, aber auch in der Integration neuer Themenfelder in die bestehenden Wissensbausteine. Im Rahmen dieses Projektes wurde insbesondere der „AlmaMater“ genannte Teil zu den Schädigungsmechanismen um die wasserstoffbedingten Schädigungsmechanismen erweitert. Als wesentliche inhaltliche Aktualisierungen und Erweiterungen in den einzelnen Modulen der Wissensbasis sind zu nennen:

- Aufnahme wesentlicher Erkenntnisse aus diesem Vorhaben in die KompInt, insbesondere im Bereich der AlmaMater zu wasserstoffbedingten Schädigungsmechanismen
- Aktualisierung von Links, Koordinaten und Dokumentversionen
- Aufnahme neuer Dokumente und Verweise in die einzelnen Module

Mit der Überarbeitung und Ergänzung der bereitgestellten Inhalte wurde zudem sichergestellt, dass die Wissensbasis weitgehend den aktuellen Stand von Forschung und Entwicklung, Regelwerken und der Betriebserfahrung wiedergibt.

Außerdem wurde die Wissensbasis im Unterauftrag der GRS von einem Dienstleister für Informationstechnologien auf den PNS-Server migriert. Dadurch kann sie sowohl von der moderneren Hardware als auch von einer aktuelleren Software für die Wissensseiten profitieren. Diese Migration erhöht auch die Sicherheitsstandards beim Portal- und Datenbankbetrieb und gewährleistet ihre zukünftige Verfügbarkeit und weitere störungsfreie Nutzung auf einem Server der GRS. Diese Arbeiten wurden zum Teil aus diesem Projekt finanziert.

8.2 Erweiterungen in der AlmaMater

AlmaMater ist eine in vorangegangenen Projekten von der GRS aufgebaute, browserfähige Wissensbasis. Darin sind wesentliche Informationen zu Schädigungsmechanismen aufbereitet, die an passiven maschinentechnischen Einrichtungen in deutschen bzw. ausländischen Kernkraftwerken auftreten können. Ausgehend von einer Übersicht zu den verschiedenen Mechanismen ermöglicht die Navigation den Zugang zu relevanten Informationen zu den verschiedenen Einzelmechanismen, insbesondere hinsichtlich Betriebserfahrung und Wissensstand. Darüber hinaus enthält die Wissensbasis weiterführende Informationen.

Die Einstiegsseite der Datenbank in Bezug auf die Schädigungsmechanismen ist in Abb. 8.1 dargestellt. Die Schädigungsmechanismen waren in die vier Kategorien Versprödung, Korrosion, Ermüdung und Synergismen eingeteilt. Neu hinzugekommen ist die Kategorie „Wasserstoffbedingte Schädigungen“. Ein Klick auf „Wasserstoff“ führt zur Auswahl der in diesem Projekt identifizierten Schädigungsmechanismen (vgl. Abb. 8.2). Zu jedem Mechanismus sind die wesentlichen Informationen hinterlegt, um den Einstieg in das Thema zu erleichtern. Die Abb. 8.3 zeigt dies am Beispiel der Wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion. Zugängliche Literaturquellen sind zudem verlinkt, um zu weiteren Informationen zu gelangen.

Mechanismus	Anfälliger Werkstoff	Betroffene Komponente	
Versprödung	neutronenaktiviert	niedriglegierte -, Chrom-Nickel Stähle	RDB: kernnaher Bereich und Einbauten
	thermisch aktiviert	Duplex-Stahlguss, niedriglegierte Stähle	Rohrleitungen, Gehäuse, Behälter
Korrosion	ISpRK	Chrom-Nickel Stähle Nickellegierungen	Rohrleitungen, RDB-Einbauten DE-Heizrohre, Stutzen, Mischnähte
	TSpRK	Chrom-Nickel-Stähle	Rohrleitungen, Armaturengehäuse, Flansch
	DRK	un- und niedriglegierte Stähle	Rohrleitungen, Stutzen
	Erosionskorrosion	un- und niedriglegierte Stähle	Rohrleitungen des Wasser-Dampf-Kreislauf
	Borsäurekorrosion	un- und niedriglegierte Stähle	Schrauben, Rohrleitungen, Behälter
	MIK	Stähle allgemein	Haupt-, Nebenkühlwasser-Bereich
	Wasserstoff	Stähle allgemein	Rohrleitungen, Behälter, Armaturengehäuse
Ermüdung	mechanisch	Stähle allgemein	Rohrleitungen, Stutzen, Verbindungselemente
	thermisch	Stähle allgemein	Rohrleitungen, Stutzen, Verbindungselemente
Synergismen	Korrosionsermüdung	un- und niedriglegierte Stähle hochlegierte Stähle	Rohrleitungen, Stutzen Rohrleitungen, Stutzen
	IASCC	hochlegierte Stähle, Nickellegierungen	Kernbauteile und RDB-Einbauten

Abb. 8.1 Einstiegsseite der Schädigungsmechanismen in der Datenbank Alma-Mater nach Ergänzung um wasserstoffbedingte Schädigungsmechanismen

Wasserstoffbedingte Schädigungen

Verschiedene wasserstoffbedingte Schädigungen können auftreten:

[Wasserstoffinduzierte Rissbildung](#)

[Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion](#)

[Wasserstoffversprödung](#)

[Wasserstofflocken](#)

[Wasserstoffbedingte Ausscheidungen](#)

[Pinholes](#)

[Methanisierung](#)

Abb. 8.2 Auswahl der wasserstoffbedingten Schädigungsmechanismen

Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion

Gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion empfindlich sind i. d. R. hochfeste niedriglegierte Stähle, hochfeste martensitische Stähle und generell Stähle in sehr hartem Zustand. Übliche Strukturwerkstoffe in LWR sind aufgrund der relativ geringen Härte nicht betroffen. Lediglich Stellen mit besonderem Gefüge (z. B. Schweißnähte, Beschädigungen) können von wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion betroffen sein /HIC 78/.

Der Einfluss des Mediums hingegen ist eher gering, sobald Luftfeuchtigkeit bzw. Wasser als notwendige Voraussetzung vorhanden sind. Gelöste Bestandteile im Wasser wie bspw. Chloride wie auch der pH-Wert in ungepufferten Lösungen haben nur einen vernachlässigbaren Einfluss. In gepufferten Lösungen und bei Anwesenheit bestimmter Elemente und Verbindungen kann die Risswachstumsgeschwindigkeit hingegen deutlich zunehmen. Bekanntes Beispiel ist in diesem Zusammenhang H₂S. Als Erklärung dient, dass die Korrosionsbedingungen an der Rissspitze weitgehend selbstregulierend sind, sodass hier nur bei starken Pufferlösungen ein Einfluss zu erwarten ist. Als Konsequenz lässt sich wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion nicht durch Zugabe von Inhibitoren vermindern /HIC 78/.

Eine Wärmebehandlung (Glühen) von Schweißverbindungen wirkt sich durch den Abbau von Eigenspannungen positiv aus, kann jedoch, besonders bei vanadiumlegierten Stählen, zu Carbid- und Nitridausscheidungen in der Grobkornzone führen und damit die Beständigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion (HSCC – Hydrogen Stress Corrosion Cracking) reduzieren /SUS 94/.

Literatur

/HIC 78/ Hickling, J.: Wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion in niedriglegierten Stählen. 4. MPA-Seminar, 1978.

/SUS 94/ Sussek, G.: Wasserstoffinduzierte Schäden an Stählen in wässrigen Medien. In: Gräfen, H., Rahmel, A. (Hrsg.): Korrosion verstehen - Korrosionsschäden vermeiden, 20 Jahre Forschungs- und Entwicklungsprogramm "Korrosion und Korrosionsschutz". Bd. 1, Nr. 1, S. 27–31, ISBN 3-923623-14-3, Verlag Irene Kuron Bonn: Bonn, 1994.

Abb. 8.3 Beschreibung des Schädigungsmechanismus am Beispiel „Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion“

9 Zusammenfassung

Wasserstoff in metallischen Konstruktionswerkstoffen stellt ein hohes Risikopotenzial dar, da er zur Versprödung des Werkstoffs und zu Rissbildungen führen kann. Versprödung bedeutet eine Abnahme der Zähigkeit und Duktilität, was unter Beanspruchungen eine stärkere Neigung zu Rissbildungen nach sich zieht und damit unter Umständen zu einem katastrophalen Versagen führen kann.

Wasserstoff kann sowohl bei der Herstellung, z. B. beim Gießen oder Schweißen aus der Atmosphäre oder durch chemische Reaktionen bei der Metallverarbeitung (z. B. beim Beizen), als auch im Betrieb aus einem wasserstoffhaltigen Medium oder durch Korrosion an der Oberfläche in den Werkstoff eindringen. Wegen seiner in den meisten Metallen extrem hohen Diffusionsgeschwindigkeit in atomarer Form kann der so gebildete Wasserstoff auch bei moderaten Temperaturen tief in den Werkstoff eindringen.

Die Anfälligkeit für wasserstoffbedingte Schädigungen hängt dabei stark vom Werkstoff ab. Bei ferritischen Stählen sind große Bauteile (Gussblöcke bzw. Schmiedeteile) anfällig gegen Wasserstofflocken und Fischaugen. Wasserstoff trägt bei ferritischen Stählen auch zu korrosionsgestützter Rissbildung und Risswachstum bei. Besonders hochfeste Sorten, wie sie u. a. für Schrauben eingesetzt werden, sind anfällig für wasserstoffinduzierte Brüche oder SpRK. Martensitische Stähle sind – je nach Werkstofftyp, Gefüge und Verformungsbedingungen – u. U. stark anfällig für Wasserstoffversprödung. Austenitische Stähle und Nickellegierungen sind generell sehr viel weniger anfällig, wobei das Ausmaß stark vom Gefüge abhängt. In Zirkonium-Legierungen hingegen ist der wesentliche Schädigungsmechanismus die Hydridbildung und -ausscheidung, die zu Rissbildungen führen kann.

Eine allgemeingültige mechanistische Erklärung für die wasserstoffbedingte Veränderung der Werkstoffeigenschaften bzw. Schädigungen existiert bisher nicht. Eine besondere Schwierigkeit, Schäden als wasserstoffbedingt zu identifizieren und den Mechanismus aufzuklären, liegt dabei in der Tatsache, dass der Wasserstoff selbst in der Regel nicht mehr im Werkstoff vorhanden ist. Zur mechanistischen Deutung einzelner Schädigungsphänomene existieren verschiedene Theorien, die - jede für sich - bestimmte Phänomene deuten können, bei anderen hingegen versagen. Oft wird daher als Ursache für wasserstoffbedingte Schädigungen eine Kombination verschiedener Mechanismen angenommen.

Wichtigste Gegenmaßnahmen bei der Herstellung sind einerseits die konsequente Minimierung des Wasserstoffeintrages (z. B. durch Abgießen unter Vakuum, Verwendung getrockneter Schweißelektroden), andererseits das Austreiben unvermeidbar eingedrungener Wasserstoffs durch eine Wärmebehandlung (z. B. Effusionsglühen, Warmablage). In KKW mit DWR oder SWR, bei denen das Primärkühlmittel und der Wasserdampf-Kreislauf sowie die Kühlwässer nur recht geringe Konzentrationen an Wasserstoff enthalten, stellen Korrosionsprozesse, bei denen ein Teil des an der Oberfläche gebildeten Wasserstoff in den Werkstoff eindringen kann, die wichtigste betriebliche Quelle für Wasserstoff dar. Alle Maßnahmen, die zu einer Verminderung der Korrosion führen, reduzieren somit auch die Gefahr betrieblicher, wasserstoffbedingter Schädigungen.

Die Betriebserfahrungsauswertung spiegelt im Wesentlichen das wider, was die Literaturauswertung bezüglich der Empfindlichkeit der verschiedenen Werkstoffe und die Betrachtung der jeweiligen Randbedingungen im Betrieb erwarten lässt:

Bei einer insgesamt eher geringen Gesamtzahl an meldepflichtigen Ereignissen von deutschen Anlagen waren verhältnismäßig oft Schrauben, Federn und vergleichbare Bauteile betroffen. Da diese oftmals aus hochfesten Werkstoffen gefertigt wurden, war für diese eine erhöhte Anfälligkeit anzunehmen. Schädigungen sind daher nicht unerwartet, aber – gerade angesichts der sehr großen Anzahl verbauter Bauteile – insgesamt eher selten. Sporadisch traten Schäden an BE-Hüllrohren und nur in Einzelfällen an weiteren Kernbauteilen aus Zirconium-Legierungen auf. Sowohl bei Schrauben/Federn als auch bei BE-Hüllrohren war der Eintrag von Wasserstoff bei der überwiegenden Zahl der Fälle herstellungsbedingt; es gab aber auch einige wenige Fälle mit Schäden durch korrosionsbedingten (betrieblichen) Wasserstoff. Im Falle der druckführenden Komponenten traten ausschließlich Schäden durch herstellungsbedingten Wasserstoff auf, die in deutschen Anlagen zudem vor 1980 entdeckt wurden.

Die internationale Betriebserfahrung zeigt ein ähnliches Bild. Hinzu kommen jedoch Rissbildungen in RDB von ausländischen Anlagen, die ebenfalls als herstellungsbedingt angesehen werden. Außerdem wurde noch über wasserstoffbedingte Schädigungen an Komponenten berichtet, die in deutschen Anlagen so nicht vorhanden sind, z. B. Rissbildungen an CANDU-Druckrohren aus Zirconium-Legierungen. Jenseits der direkten Relevanz für deutsche Anlagen konnten in diesem Vorhaben daher Kenntnisse zu Schädigungen bzw. Schädigungsmechanismen in ausländischen Anlagen gewonnen bzw. erweitert werden, die aufgrund von Unterschieden in Konstruktion oder Systemtechnik,

Werkstoffen, Herstellungstechnologien oder qualitätssichernden Maßnahmen nicht auf deutsche Anlagen übertragbar sind.

Die tatsächliche sicherheitstechnische Bedeutung der einzelnen Schädigungen an BE und Kernbauteilen, druckführenden Komponenten und Behältereinbauten war gering. Die meisten Schädigungen wurden durch gezielte Prüfungen oder Inspektionen entdeckt. Nur wenige haben zu deutlich erhöhter Kühlmittelaktivität oder kleinen Leckagen geführt.

Die potenzielle sicherheitstechnische Bedeutung der meldepflichtigen Ereignisse von deutschen Anlagen an den oben genannten Bauteilen ist in der überwiegenden Anzahl der Fälle ebenfalls gering. In Fällen, in denen diese größer sein könnte, wurde diese in GRS-WLN und/oder RSK-Stellungnahmen bewertet und es wurden Empfehlungen gegeben, die geeignet sind, die Auswirkungen auf ein zulässiges Maß zu begrenzen. Einige Fälle von ausländischen Anlagen mit besonderer Bedeutung, das sind im RDB gefundene Unterplattierungsrisse und Wasserstofflockenrisse, werden in diesem Vorhaben detailliert behandelt. Aufgrund von Unterschieden bei der Herstellung und den qualitätssichernden Maßnahmen werden sie als nicht übertragbar auf deutsche Anlagen im Leistungsbetrieb bewertet.

Aus den Auswertungen und Untersuchungen im Rahmen dieses Vorhabens ergeben sich keine neuen Erkenntnisse über wasserstoffbedingte Schädigungen an Konstruktionswerkstoffen im Hinblick auf den Leistungsbetrieb von deutschen Anlagen, die noch nicht durch das deutsche kerntechnische Regelwerk, Empfehlungen in GRS-WLN oder RSK-Stellungnahmen abgedeckt sind. Insgesamt ergeben sich daher keine neuen Erkenntnisse, aus denen aus Sicht der GRS weiterer Handlungsbedarf für deutsche Anlagen abzuleiten ist.

Literaturverzeichnis

- /ASN 10/ Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN): Le vieillissement des cuves des réacteurs électronucléaires, son suivi par EDF et l'examen par l'ASN de la démonstration de tenue en service des cuves, Note technique. Paris, 5. November 2010.
- /AUF 14/ Aufsichts- und Genehmigungsbehörden der Länder: Rückfluss von deutschen Anlagen zu der Weiterleitungsnachricht 2014/09: "Rohrleckage im Zwischenkühler eines Nachkühlstranges". 2014 ff.
- /BAC 18/ Bach, A.-C.: Etude du piégeage de l'hydrogène dans un acier inoxydable austénitique dans le cadre de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation. Dissertation, Institut des Sciences et Technologies, l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres: Paris, 13. Dezember 2018.
- /BAI 96/ Bailly, H., Ménessier, D., Prunier, C. (Hrsg.): Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, Conception et comportement. Collection du Commissariat à l'énergie atomique. Série Synthèses, 670 S., ISBN 2-7272-0183-4, Eyrolles: Paris, 1996.
- /BAM 02/ Bamford, W., R. D. Rishel: A Review of Cracking Associated with Weld Deposited Cladding in Operating PWR Plants, WCAP-15338-A. Hrsg.: Westinghouse Electric Comp., Westinghouse: Pittsburg/PA, Oktober/2002.
- /BAR 06/ Barthélémy, H.: Compatibility of metallic materials with hydrogen, Review of the present knowledge. Air Liquide, erreichbar unter www.h2tools.org/sites/default/files/ICHES_import/1.4.66.pdf, abgerufen am 24. Mai 2020.
- /BEN 02/ Bennekom, A. van, Klenke, K., Wilke, F.: Vergleich der korrosiven, mechanischen und physikalischen Eigenschaften von gegossenen und geschmiedeten Bauteilen aus rostfreien Stählen, Guss- und Schmiedeteile. Hrsg.: ThyssenKrupp Steel, Krupp Edelstahlprofile, Oktober 2002.

- /BER 02/ Bertolino, G., Meyer, G., Perez Ipiña, J.: Degradation of the mechanical properties of Zircaloy-4 due to hydrogen embrittlement. *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332, S. 408–413, DOI 10.1016/S0925-8388(01)01576-6, 2002.
- /BER 19/ Bertsch, J.: An Faust, S., Fleck, I., Vortrag und Diskussion beim Besuch des PSI: Villigen, 15. Mai 2019.
- /BLA 16/ Blackmur, M. S., Preuss, M., Robson, J. D., Zanellato, O., Cernik, R. J., Ribeiro, F., Andrieux, J.: Strain evolution during hydride precipitation in Zircaloy-4 observed with synchrotron X-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, Bd. 474, S. 45–61, DOI 10.1016/j.jnucmat.2016.01.039, 2016.
- /BLI 81/ Blind, D., Dietrich, W., Burr, W., et al: Untersuchung des Steigerungsverhaltens des Reaktorstrahls 20 MnMoNi 5 5 an einem 180 t-Block., Band 1: Textteil; Band 2: Bildteil. Hrsg.: Bundesministerium des Innern (BMI), Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA) Universität Stuttgart, BMI-TB-SR-76, Dezember 1981.
- /BMU 10/ Verordnung über den kerntechnischen Sicherheitsbeauftragten und über die Meldung von Störfällen und sonstigen Ereignissen (Atomrechtliche Sicherheitsbeauftragten- und Meldeverordnung - AtSMV) in der Fassung von vom 14. Oktober 1992 (BGBl.I 1992, Nr. 48, S. 1766), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 8. Juni 2010 (BGBl.I 2010, Nr. 31, S. 755) (<http://www.gesetze-im-internet.de/>), zuletzt geändert 8. Juni 2010.
- /BRU 14/ Bruycker, E. De, Vroey, S. De, Huysmans, S., Stubbe, J.: Phenomenology of Hydrogen Flaking in Nuclear Reactor Pressure Vessels. *Materials Testing*, Bd. 56, Nr. 6, S. 439–444, 2014.
- /CAH 91/ Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (Hrsg.): *Materials science and technology, A comprehensive treatment*. 628 S., ISBN 3-527-26813-8, VCH Verlagsgesellschaft: Cambridge, 1991.
- /CAT 14/ Cattant, F.: *Materials ageing in light water reactors, Handbook of destructive assays*. 1. Aufl., ISBN 978-2-7430-1555-8, Lavoisier: [Cachan], 2014.

- /CER 78/ Cerjak, H., Schmidt, J., Löhberg, R.: Zusammenhang Seigerungen - Kaltrissigkeit. 4. MPA-Seminar, 1978.
- /CER 80/ Cerjak, H., J. Schmidt, E. Breckwoldt, F. Papouschek: Beitrag zur Untersuchung des Bruchverhaltens geseigter Gefügebereiche des Stahles 20 MnMoNi 55. 6. MPA-Seminar, 1980.
- /CHA 15/ Cha, H.-J., Jang, K.-N., An, J.-H., Kim, K.-T.: The effect of hydrogen and oxygen contents on hydride reorientations of zirconium alloy cladding tubes. Nuclear Engineering and Technology, Bd. 47, Nr. 6, S. 746–755, DOI 10.1016/j.net.2015.06.004, 2015.
- /CHO 81/ Choo, W. Y. Et al.: Hydrogen solubility in pure iron and effects of alloying elements on the solubility in the temperature range 20 to 500 C. Journal of Materials Science, Bd. 16, Nr. 5, S. 1285–1292, DOI 10.1007/BF01033843, 1981.
- /CIN 15/ Cinbiz, M. N.: The effect of stress state on zirconium hydride reorientation. Pennsylvania State University, Dissertation Abstracts International, Volume: 77-07(E), Section: B.; 218 p.: Dissertation Abstracts International, Volume: 77-07(E), Section: B., 218 p., 2015.
- /COT 00/ Cottis, R. A.: Stress Corrosion Cracking, Guides to Good Practice in Corrosion Control. Hrsg.: National Physical Laboratory, 2000.
- /DEI 04/ Deimel, P., Fischer, H., Sattler, E.: Verformungs- und Permeationsverhalten eines ferritischen Feinkornbaustahles unter gasförmigem sowie korrosionsbedingt entstehendem Wasserstoff, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 1501230. MPA Universität Stuttgart, Oktober 2004.
- /DEK 04/ Dekkers, R., Blanpain, B., Plessers, J., Wollants, P.: Steel cleanliness and hydrogen in liquid steel. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
- /DON 00/ Donachie, M. J.: Titanium, A technical guide. 2. Aufl., 381 S., ISBN 978-0-87170-686-7, ASM International: Materials Park, OH, 2000.

- /ELE 12/ Electrabel: Safety Case Report Doel 3, Reactor Pressure Vessel Assessment. Brüssel, 5. Dezember 2012.
- /ELE 15/ Electrabel: Safety Case 2015 Doel 3, Reactor Pressure Vessel Assessment. Brüssel, 28. Oktober 2015.
- /ELM 12/ Elmas, M., Jendrich, U., Michel, F., Reck, H., Wenke, R.: Weiterentwicklung der Anforderungen an die rechtzeitige Erkennung und Beherrschung des korrosionsgestützten Risswachstums an sicherheitstechnisch bedeutsamen druckführenden Komponenten. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-3673, 163 S., Juli 2012.
- /ELM 15/ Elmas, M., Faust, S., Jendrich, U., Michel, F., Reck, H., Wenke, R.: Untersuchungen zur Sicherstellung der Integrität von Druckbehälter-Einbauten in deutschen Kernkraftwerken, Abschlussbericht zum FE-Vorhaben 3613R01330, GRS - A -3789. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH: Köln, 2015.
- /ELM 16/ Elmas, M., Faust, S., Fleck, I., Jendrich, U., Michel, F., Wenke, R.: Untersuchungen zur Zuverlässigkeit von Brennelementen und mechanischen Einrichtungen in Kernkraftwerken. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, GRS-A-3872, Oktober 2016.
- /ENQ 80/ Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages "Zukünftige Kernenergie-Politik" (Hrsg.): Unterplattierungsrisse an druckführenden Teilen französischer Druckwasserreaktoren - Sicherheitstechnische Bedeutung und Bewertung dieser Vorkommnisse im Hinblick auf die Sicherheit deutscher Anlagen. Bonn, 11. Februar 1980.
- /FAN 15/ FANC/AFcn: Flaw indications in the reactor pressure vessels of Doel 3 and Tihange 2, Final Evaluation Report 2015. Erreichbar unter https://afcn.fgov.be/fr/system/files/final_evaluation_report_fanc_d3-t2_2015.pdf, abgerufen am 26. Mai 2020.

- /FAN 19/ FANC/AFCN: Indications de défauts dans les cuves des réacteurs de Doel 3 et Tihange 2, Chronologie et contexte scientifique du dossier. <https://afcn.fgov.be/fr/indications-de-defauts-dans-les-cuves-des-reacteurs-de-doel-3-et-tihange-2>, Stand: 19. November 2019, abgerufen am 26. Mai 2020.
- /FAU 18/ Faust, S., Fleck, I., Jendrich, U., Michel, F.: Untersuchungen zu sicherheitstechnisch bedeutsamen Aspekten bei der Dekontamination von Reaktorkühlkreisläufen in Kernkraftwerken. GRS-492, 122 Seiten, ISBN 978-3-946607-77-9, GRS: Köln, März 2018.
- /FÉR 16/ Féron, D., Staehle, R. W. (Hrsg.): Stress Corrosion Cracking of Nickel-based Alloys in Water-cooled Nuclear Reactors, The Coriou Effect, Number 67. Woodhead Publishing Series in EFC, Bd. 67, ISBN 978 008 100049 6, Elsevier, 2016.
- /FOU 17/ Foundry Technologies & Engineering GmbH (FT&E): Pinholes. Erreichbar unter <http://www.giessereilexikon.com/giesserei-lexikon/Encyclopedia/show/pinholes-329/>, abgerufen am 7. Juni 2017.
- /GAB 18/ Gabrielsson, B., Connolly, B., Lubinski, S., Cowden, S., Yang, H.: Hydrogen control of large bottom poured forging ingots at Ellwood Quality Steels. In: Jernkontoret (Hrsg.): Full Proceedings Book. ICRF Ingot Casting Rolling Forging, 3rd International Conference, Stockholm, Schweden, 16. - 19. Oktober 2018, 2018.
- /GAN 03/ Gangloff, R. P.: Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys. In: Milne, I., Ritchie, R. O., Karihaloo, B. (Hrsg.): Comprehensive structural integrity. Comprehensive structural integrity, Nr. 6, S. 31–101, ISBN 9780080437491, Elsevier/Pergamon: Amsterdam, Boston, 2003.
- /GAR 99/ Garner, F. A., Greenwood, L. R., Oliver, B. M.: A Reevaluation of Helium/dpa and Hydrogen/dpa Ratios for Fast Reactor and Thermal Reactor Data Used in Fission-Fusion Correlations. In: Nanstad, R. K., Hamilton, M. L., Garner, F. A., Kumar, A. E. (Hrsg.): Effects of Radiation on Materials: 18th International Symposium. S. 794-794-14, ISBN 978-0-8031-2614-5,

DOI 10.1520/STP13904S, ASTM International: 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1999.

- /GAR 11/ Garzarolli, F., Adamson, R. B., Rudling, P., Strasser, A.: BWR Fuel Channel Distortion. Hrsg.: Advanced Nuclear Technology International, 2011.
- /GON 18/ Gong, W., Trtik, P., Valance, S., Bertsch, J.: Hydrogen diffusion under stress in Zircaloy: High-resolution neutron radiography and finite element modeling. *Journal of Nuclear Materials*, Bd. 508, S. 459–464, DOI 10.1016/j.jnucmat.2018.05.079, 2018.
- /HIC 78/ Hickling, J.: Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion in niedriglegierten Stählen. 4. MPA-Seminar, 1978.
- /HÖL 03/ Hölzel, M.: Struktur und Gitterdynamik wasserstoffbeladener austenitischer Edelstähle. Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt: Darmstadt, 2003.
- /HON 14/ Hong, J.-D., Lee, J., Jang, C., Kim, T. S.: Low cycle fatigue behavior of alloy 690 in simulated PWR water—Effects of dynamic strain aging and hydrogen. *Materials Science and Engineering: A*, Bd. 611, S. 37–44, DOI 10.1016/j.msea.2014.05.069, 2014.
- /HOW 17/ Howe, A. A.: Hydrogen in metallic alloys. *Materials Science and Technology*, Bd. 33, Nr. 13, S. 1479–1480, DOI 10.1080/02670836.2017.1354748, 2017.
- /HUR 01/ Hurst, R., Taylor, N., McGarry, D., Bass, B.R., Rintamaa, R., Wintle, J.: Evaluating the NESC-I test and the integrated approach to structural integrity assessment. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Bd. 78, 2-3, S. 213–224, DOI 10.1016/S0308-0161(01)00035-7, 2001.
- /IAEA 98/ International Atomic Energy Agency (IAEA): Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: CANDU pressure tubes. IAEA-TECDOC, Bd. 1037, IAEA: Vienna, 1998.

- /IAEA 04/ International Atomic Energy Agency (IAEA): Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors, Final report of a coordinated research project 1998-2002. IAEA-TECDOC, Bd. 1410, 85 S., ISBN 92-0-110504-5, International Atomic Energy Agency: Vienna, 2004.
- /IAEA 10/ International Atomic Energy Agency (IAEA): IRS Guidelines, Joint IAEA/NEA International Reporting System for Operating Experience. Service Series, Bd. 19: Wien, 2010.
- /INT 13/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Interpretationen zu den Sicherheitsanforderungen an Kernkraftwerke vom 22. November 2012, vom 29. November 2013 (BAnz AT 10.12.2013 B4), geändert am 3. März 2015 (BAnz AT 30.03.2015 B3). RS-Handbuch, erreichbar unter https://www.base.bund.de/SharedDocs/Downloads/BASE/DE/rsh/3-bmub/3_0_2.html, Stand von 2013.
- /IRSN 12/ IRSN: Intégrité des cuves des réacteurs électronucléaires à eau sous pression, Cas des cuves des réacteurs français, Note d'information. 24. September 2012.
- /JAC 87/ Jacobs, A. J.: Hydrogen Buildup in Irradiated Type-304 Stainless Steel. In: Garner, F. A., Henager, C. H., Igata, N. (Hrsg.): Influence of Radiation on Material Properties: 13th International Symposium (Part II). S. 239-239-6, ISBN 978-0-8031-0963-6, DOI 10.1520/STP25654S, ASTM International: 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1987.
- /JEN 00/ Jendrich, U.: Befunde im Reaktordruckbehälter des französischen Kernkraftwerks Tricastin-1, Technische Notiz, Februar 2000.
- /JEN 07/ Jendrich, U.: Einsatz der Nickellegierungs-Typen 82 und 182 in Schweißnähten deutscher KKW, Bericht der GRS über den Rücklauf aus der WLN 2001/05: „Schäden an Mischnähten der Reaktordruckbehälterstutzen in den Kernkraftwerken Virgil C. Summer (USA) und Ringhals 4 (Schweden)“, Vortrag auf der 73. Sitzung des RSK-Ausschusses DKW, Kopien von Folien. 9. Mai 2007.

- /JOH 74/ Johnson, W. H.: On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids. Proceedings of the Royal Society of London, Bd. 23, 156-163, S. 168–179, DOI 10.1098/rspl.1874.0024, 1874.
- /JUI 00/ Julifs, G. G.: Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg: Hamburg, 2000.
- /KEN 12/ Kenik, E. A., Busby, J. T.: Radiation-induced degradation of stainless steel light water reactor internals. Materials Science and Engineering: R: Reports, Bd. 73, 7-8, S. 67–83, DOI 10.1016/j.mser.2012.05.002, 2012.
- /KGG 07/ KGG: KRB-II Gundremmingen Sicherheitsüberprüfung, Systembeschreibungen (RDB, RDB-Einbauten, DFU ohne RDB, Nachkühlketten, Frischdampfsystem, Speisewassersystem). 2007.
- /KKK 08/ KKK: Systembeschreibung, Einbauten des Druckentlastungs- und Druckabbausystems in der Kondensationskammer. 23. Juni 2008.
- /KSG 14/ Kraftwerks-Simulator-Gesellschaft mbH (KSG), Gesellschaft für Simulator-schulung mbH (GfS): Kondensationssystem (MAG), modifizierte und korrigierte Version der AREVA-Schulungsunterlage. 2014.
- /KTA 79/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3201.3 Komponenten des Primärkreises von Leichtwasserreaktoren, Teil 3. Herstellung. Fassung 1979-10, Oktober 1979.
- /KTA 13/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3211.2 Druck- und Aktivitätsführende Komponenten von Systemen außerhalb des Primärkreises, Teil 2: Auslegung, Konstruktion und Berechnung. Fassung 2013-11, 173 S., November 2013.
- /KTA 17a/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3201.1 Komponenten des Primärkreises von Leichtwasserreaktoren, Teil 1: Werkstoffe und Erzeugnisformen. Fassung 2017-11, November 2017.

- /KTA 17b/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3201.3 Komponenten des Primärkreises von Leichtwasserreaktoren, Teil 3: Herstellung. Fassung 2017-11, 166 S., November 2017.
- /KTA 17c/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3211.1 Druck- und Aktivitätsführende Komponenten von Systemen außerhalb des Primärkreises, Teil 1: Werkstoffe. Fassung 2017-11, 122 S., November 2017.
- /KTA 17d/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3211.3 Druck- und Aktivitätsführende Komponenten von Systemen außerhalb des Primärkreises, Teil 3: Herstellung. Fassung 2017-11, 156 S., November 2017.
- /KTA 17e/ Kerntechnischer Ausschuss (KTA): KTA 3201.2 Komponenten des Primärkreises von Leichtwasserreaktoren, Teil 2: Auslegung, Konstruktion und Berechnung. Fassung 2017-11, November 2017.
- /KÜH 11/ Kühn, S.: Einfluss von diffusiblem Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von hochfesten Mehrphasenstählen unter Berücksichtigung der Kaltverfestigung. Berichte aus der Werkstofftechnik, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum: Bochum, Januar 2011.
- /KUM 11/ Kumar, N. A. P. K.: Hydride Formation in Zirconium Alloys. Department of Mining and Materials Engineering, McGill University: Montreal, Kanada, Mai 2011.
- /LAI 13/ Lai, C. L., Tsay, L. W., Chen, C.: Effect of microstructure on hydrogen embrittlement of various stainless steels. Materials Science and Engineering: A, Bd. 584, S. 14–20, DOI 10.1016/j.msea.2013.07.004, 2013.
- /LOI 14/ Loidl, M.: Entwicklung einer Prüfmethodik zur Charakterisierung höchstfester Karosseriestähle hinsichtlich des Risikos zur Wasserstoff induzierten Rissbildung, Dissertation, Universität Stuttgart. 2014.
- /LOU 08/ Louthan Jr., M. R.: Hydrogen Embrittlement of Metals, A Primer for the Failure Analyst. Materials Science and Technology, Savannah River Laboratory, WSRC-STI-2008-00062: Aiken, South Carolina, 2008.

- /LUP 99/ Luppo, M.i., Hazarabedian, A., Ovejero-García, J.: Effects of delta ferrite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel welds. *Corrosion Science*, Bd. 41, Nr. 1, S. 87–103, DOI 10.1016/S0010-938X(98)00083-3, 1999.
- /MAR 11/ Martin, M., Weber, S., Theisen, W., Michler, T., Naumann, J.: Effect of alloying elements on hydrogen environment embrittlement of AISI type 304 austenitic stainless steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, Nr. 24, S. 15888–15898, DOI 10.1016/j.ijhydene.2011.09.013, 2011.
- /MER 86/ Merrick, E. A., Prager, M., Metal Properties Council, Electric Power Research Institute, American Society of Mechanical Engineers. PVP Materials, Fabrication Committee, American Society of Mechanical Engineers. *Pressure Vessels, Piping Division. Materials, Fabrication Section: Improved Technology for Critical Bolting Applications: Presented at the 1986 Pressure Vessels and Piping Conference and Exhibition, Chicago, Illinois, July 20-24, 1986. MPC (Series), American Society of Mechanical Engineers, 1986.*
- /MIC 10/ Michel, F., Elmas, M., Jendrich, U., Reck, H., Sayar, D., Schneider, B., Wenke, R.: *Bewertung der Wirksamkeit des Alterungsmanagements von technischen Einrichtungen in deutschen Kernkraftwerken, Abschlussbericht zum Vorhaben 3608R01314. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-3574, 245 S., Oktober 2010.*
- /MOL 11/ Molander A.: *Environmental Effects on PWSCC Initiation and Propagation in Alloy 600. 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems –Water Reactors, 2011.*
- /MOM 17/ Momotani, Y., Shibata, A., Terada, D., Tsuji, N.: Effect of strain rate on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 42, Nr. 5, S. 3371–3379, DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.09.188, 2017.

- /MOS 05/ Mostert, R., Sharp, W. R.: Low Temperature Hydrogen Damage Assessment in the Gas and Refining Industries. Megchem Engineering, Cooperheat Middle East, 3rd MENDT - Middle East Nondestructive Testing Conference & Exhibition: Bahrain, Manama, 27. November 2005.
- /MÖS 84/ Möser, M., Oehmigen, G.: Bruch durch Wasserstoff - Kaltrissigkeit, Grundlagen. Schweißtechnik, Bd. 34, Nr. 5, S. 198–199, 1984.
- /MOT 15/ Motta, A. T., Couet, A., Comstock, R. J.: Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding. Annual Review of Materials Research, Bd. 45, Nr. 1, S. 311–343, DOI 10.1146/annurev-matsci-070214-020951, 2015.
- /MÜL 06/ Müller, G., Uhlemann, M., Ulbricht, A., Böhmert, J.: Influence of hydrogen on the toughness of irradiated reactor pressure vessel steels. Journal of Nuclear Materials, Bd. 359, 1-2, S. 114–121, DOI 10.1016/j.jnucmat.2006.08.004, 2006.
- /NAG 16/ Nagumo, M.: Fundamentals of hydrogen embrittlement. ISBN 9789811001604, Springer: Singapore, 2016.
- /NRC 13/ U.S. Nuclear Regulatory Commission (NRC): Metallurgical Aspects Influencing the Potential for Hydrogen Flaking in Forgings for Reactor Pressure Vessels. 14. Juni 2013.
- /OGD 05/ Ogden, B. L.: Sulfide Stress Cracking - Practical Application to the Oil and Gas Industry. Texas Tech University, Southwest Petroleum Short Course, 2005.
- /OUT 12/ Outokumpu Group: Material für Ihre Innovation, Ferritische Edelstähle von Outokumpu. Finnland, Februar 2012.
- /OUT 17/ Outokumpu: Martensitische und ausscheidungshärtende Sorten. Erreichbar unter <https://www.outokumpu.com/de-de/products/stainless-steel-types/martensitic-stainless-steel-and-precipitation-hardening-grades>, abgerufen am 9. September 2020.

- /PAA 11/ Paatsch, W.: Wasserstoffbestimmung und Wasserstoffversprödung - Sinn und Nutzen. Galvanotechnik, Nr. 1, S. 48–55, 2011.
- /PAN 02/ Pan, C., Su, Y. J., Chu, W. Y., Li, Z. B., Liang, D. T., Qiao, L. J.: Hydrogen embrittlement of weld metal of austenitic stainless steels. Corrosion Science, Bd. 44, Nr. 9, S. 1983–1993, DOI 10.1016/S0010-938X(02)00011-2, 2002.
- /PAN 03/ Pan, C., Chu, W.Y., Li, Z.B., Liang, D.T., Su, Y. J., Gao, K.W., Qiao, L.J.: Hydrogen embrittlement induced by atomic hydrogen and hydrogen-induced martensites in type 304L stainless steel. Materials Science and Engineering: A, Bd. 351, 1-2, S. 293–298, DOI 10.1016/S0921-5093(02)00856-0, 2003.
- /PAR 01/ Parvathavarthini, N., Saroja, S., Dayal, R. K., Khatak, H. S.: Studies on hydrogen permeability of 2,25 % Cr-1 % Mo ferritic steel: correlation with microstructure. Journal of Nuclear Materials, Bd. 288, S. 187–196, 2001.
- /PAR 07/ Pargeter, R. J.: Susceptibility to SOHIC for linepipe and pressure vessel steels - review of current knowledge. TWI Ltd: NACE 2007, März 2007.
- /PIL 12/ Pillot, S., Coudreuse, L.: Hydrogen-induced disbonding and embrittlement of steels used in petrochemical refining, Vol. 2 of Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. In: Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Bd. 2, S. 51–93, ISBN 9781845696771, DOI 10.1533/9780857093899.1.51, Elsevier, 2012.
- /RCC 12/ RCC-M: Règles de Conception et de Construction pour les matériels mécaniques des îlots nucléaires REP. Hrsg.: Association française pour les règles de conception, de construction et de surveillance en exploitation des matériels des chaudières électro-nucléaires (AFCEN): Paris, 2012.
- /REH 14/ Rehrl, J.: Wasserstoffversprödung in hochfesten, mikrolegierten Stählen, Dissertation. Hrsg.: Technische Universität München, Fakultät für Maschinenwesen, 2014.

- /REU 78/ Reuter, M., Jürgens, V.: Wasserstoffinduzierte Kaltrisse und ihre sicherheitstechnische Bedeutung. 4. MPA-Seminar, 1978.
- /REZ 15/ Rezende, M. C., Araujo, L. S., Gabriel, S. B., dos Santos, D. S., Almeida, L. H. de: Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718, Relationship between $\gamma' + \gamma''$ precipitation and the fracture mode. International Journal of Hydrogen Energy, Bd. 40, Nr. 47, S. 17075–17083, DOI 10.1016/j.ijhydene.2015.07.053, 2015.
- /RIC 81/ Richter, J.: Überblick über den Kenntnisstand der Wasserstoffversprödung an Werkstoffen, die in konventionellen Kraftwerken und in Kernkraftwerken eingesetzt werden, Technischer Bericht, MPA-Auftrags-Nr. 819 232. MPA Universität Stuttgart, November 1981.
- /RSK 79/ Reaktor-Sicherheitskommission (RSK): „Rahmenspezifikation Basissicherheit“ - Anhänge zu Kapitel 4.2 der 2. Ausgabe der RSK-Leitlinien für Druckwasserreaktoren vom 24.1.1979, 1) Auflistung der Systeme und Komponenten, auf die die Rahmenspezifikation Basissicherheit von druckführenden Komponenten anzuwenden ist 2) "Basissicherheit von druckführenden Komponenten", Bundesanzeiger Nr. 167. 6. September 1979.
- /RSK 08/ Reaktor-Sicherheitskommission (RSK): Einfluss von Wasserstoff auf das Zähigkeitsverhalten von bestrahlten RDB-Stählen, Beratungsauftrag zum Abschlussbericht des Vorhabens 1501267 der Leibnitz-Institute IFW und FZR Dresden vom Dezember 2004, 405. Sitzung. 13. Februar 2008.
- /RSK 13/ Reaktor-Sicherheitskommission (RSK): Ultraschallanzeigen am Reaktor-druckbehälter des belgischen Kernkraftwerks Doel, Block 3 (Doel-3), Stellungnahme, Anlage zum Ergebnisprotokoll der 454. Sitzung der RSK. 17. Januar 2013.
- /RSK 15/ Reaktor-Sicherheitskommission (RSK): Verformungen von Brennelementen in deutschen Druckwasserreaktoren (DWR), Stellungnahme, verabschiedet auf der 474. Sitzung der RSK. 18. März 2015.

- /RSK 18/ Reaktor-Sicherheitskommission (RSK): Bewertung der Sicherheitsnachweise für die Reaktordruckbehälter der belgischen Kernkraftwerke Doel-3/Tihange-2, Stellungnahme. Anlage zum Ergebnisprotokoll der 503. RSK-Sitzung, 23. Mai 2018.
- /RSK 19/ Reaktor-Sicherheitskommission (RSK): Ergebnisse des ENSREG Topical Peer Review zum Alterungsmanagement, Anforderung zur Prüfung des RDB-Grundwerkstoffes. 23. Oktober 2019.
- /RUI 89/ Ruiz, C. P., C. Lin, R. Robinson, W. G. Burns, and A. R. Curtis (Hrsg.): Model calculations of water radiolysis in BWR primary coolant, paper 33 in Water chemistry of nuclear reactor systems 5. ISBN 0-7277-5275-8, DOI 10.1680/wconrs5v1.15470, Thomas Telford Publishing, 1989.
- /SCH 83/ Schmidt, J., E. Breckwoldt, R. L.: Bewertung der Schweißbarkeit schwerer Schmiedestücke unter besonderer Berücksichtigung geseigerter Bereiche. 9. MPA-Seminar, S. 528–543, 1983.
- /SCH 10a/ Schöttler, J., D. Mirkovic (Hrsg.): Mechanismen und Analysemethoden der Werkstoffschädigung durch Wasserstoff. Emailtechnische Tagung 2010, Freiburg, 26. - 28. April 2010, Informations- und Bildungszentrum Email e.V: Hagen, 2010.
- /SCH 10b/ Schrödl, E., Brücher, W., Koch, W., Ballheimer, V.: Experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Brennstäben mit hohem Abbrand bei mechanischen Unfallbelastungen beim Transport, Abschlussbericht des Forschungsvorhabens 3606R02558. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-3490, 2010.
- /SCH 12/ Schöttler, J., D. Mirkovic: Wasserstoff im Stahl - Wirkungen und Prüfmetho- den. Email-Mitteilungen, Nr. 60, 2012.
- /SEC 15/ Secklehner, B. A., Casado: Tundish Technology and Processes: A New Roadmap. RHI Bulletin, Nr. 1, S. 68–77, 2015.

- /SHI 88/ Shih, D. S., Robertson, I. M., Birnbaum, H. K.: Hydrogen embrittlement of α titanium: In situ tem studies. *Acta Metallurgica*, Bd. 36, Nr. 1, S. 111–124, DOI 10.1016/0001-6160(88)90032-6, 1988.
- /SIA 15/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Sicherheitsanforderungen an Kernkraftwerke, vom 22. November 2012, Neufassung vom 3. März 2015 (BAnz AT 30.03.2015 B2). RS-Handbuch, erreichbar unter <http://regelwerk.grs.de/sites/default/files/cc/dokumente/BAnz%20AT%2030.03.2015%20B2.pdf>, Stand von 2015.
- /SIE 10/ Siemens AG Energy: Siemens NPP – Condenser Tubes, Mitteilung an den RSK-Ausschuss Druckführende Komponenten und Werkstoffe. 21. Juni 2010.
- /SIN 12/ Singh, R.: Applied welding engineering, Processes, code, and standards. 336 S., ISBN 978-0-12-391916-8, Butterworth-Heinemann: Oxford, 2012.
- /STE 15/ Steiert, M.: Multiscale Modelling of Hydrogen Embrittlement (MultiHy), Final Report. 29. Juni 2015.
- /STR 06/ Stroe, M. E.: Hydrogen embrittlement of ferrous materials. Dissertation, Faculty of Applied Sciences, Department of Matter and Materials, Université Libre de Bruxelles: Brüssel, 2006.
- /SUS 94/ Sussek, G.: Wasserstoffinduzierte Schäden an Stählen in wässrigen Medien. In: Gräfen, H., Rahmel, A. (Hrsg.): Korrosion verstehen - Korrosionsschäden vermeiden, 20 Jahre Forschungs- und Entwicklungsprogramm "Korrosion und Korrosionsschutz". Bd. 1, Nr. 1, S. 27–31, ISBN 3-923623-14-3, Verlag Irene Kuron Bonn: Bonn, 1994.
- /TAL 05/ Tal-Gutelmacher, E., Eliezer, D.: The hydrogen embrittlement of titanium-based alloys. *JOM*, Bd. 57, Nr. 9, S. 46–49, DOI 10.1007/s11837-005-0115-0, 2005.
- /TAY 09/ Taylor, N., Nykyforchyn, H. M., Tsyulnyk, O. T., Student, O. Z.: Effect of hydrogenation on the fracture mode of a reactor pressure-vessel steel. *Physicochemical Mechanics of Materials*, Bd. 45, Nr. 5, S. 5–16, 2009.

- /TUR 02/ Turnbull, A., Griffiths, A.: Corrosion and Cracking of Weldable 13 Cr Martensitic Stainless Steels - A Review, NPL Report MATC (A) 108. Hrsg.: National Physical Laboratory, Mai 2002.
- /UHL 04/ Uhlemann, M., Müller, G., Ulbricht, A., Böhmert, J.: Einfluss von Wasserstoff auf die Zähigkeitsabnahme von bestrahlten RDB-Stählen, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 1501267. Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung: Dresden, Dezember 2004.
- /VER 96/ Vergauwens, I.M.: Hydris® applications in modern steel making. Hrsg.: Heraeus Electro-Nite International N.V., 1996.
- /VGB 06/ VGB PowerTech: Richtlinie für das Wasser in Kernkraftwerken mit Leichtwasserreaktoren. VGB-R-401 J:2006, VGB PowerTech Service GmbH: Essen, 2006.
- /WAN 86/ Wandke, E., Lippmann, B., Möser, M.: Zur Rolle des Wasserstoffs bei Strahlverschleißbeanspruchung unter Elektrolyteinwirkung. Schmierungstechnik, Bd. 17, S. 174–178, 1986.
- /WEN 13/ WENRA: Recommendation in connection with flaw indications found in Belgian reactors. 15. August 2013.
- /WEN 17/ WENRA: Activities in WENRA countries following the Recommendation regarding flaw indications found in Belgian reactors (2017), Updated report. 2. November 2017.
- /WLN 88/ Weiterleitungsnachricht: Defekte Schrauben an FD-Isolationsventilen. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, WL 1988/10, 17. November 1988.
- /WLN 90a/ Weiterleitungsnachricht: Schäden an Steuerstabführungsrohren, Anlage: Ringhals 2. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 1990.

- /WLN 90b/ Weiterleitungsnachricht: Befunde an Reaktordruckbehälterdeckeln von zwei Siedewasserreaktoren in den USA. Hrsg.: Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, WL 1990/12, 16. Juli 1990.
- /WLN 93/ Weiterleitungsnachricht: Defekte Tellerfedern in Radialschiebern des Lagerdruckwassersystems und der Reaktorwasserreinigung. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, WL 1993/02, 18. Februar 1993.
- /WLN 04a/ Weiterleitungsnachricht: Befund an einem Sicherheitsventil im Volumenregelsystem in der Revision. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, WL 2004/07, 18. August 2004.
- /WLN 04b/ Weiterleitungsnachricht: Mängel an ölarmen 10-kV-Leistungsschaltern in mehreren Kernkraftwerken der Bundesrepublik Deutschland. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, WL 2004/12, 16. Dezember 2004.
- /WLN 05/ Weiterleitungsnachricht: Mikrobiologisch induzierte Korrosion an Komponenten in Nebenkühlwassersystemen von Kernkraftwerken. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, WLN 2005/06, 18. April 2005.
- /WLN 15/ Weiterleitungsnachricht: Anzeigen an Stiftschrauben des Rückschlagventilblocks der Frischdampfabschlussarmaturen im Zuge von zerstörungsfreien Prüfungen. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, WL 2015/09, 14. September 2015.
- /WLN 16/ Weiterleitungsnachricht: Lösen eines Brennstabbündels vom Brennelementkopf - Aspekte der Handhabungseinwirkung auf die BE-Tragstruktur. Hrsg.: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, WL 2016/05, 11. Mai 2016.
- /WU 15/ Wu, Q., Zikry, M. A.: Prediction of diffusion assisted hydrogen embrittlement failure in high strength martensitic steels. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Bd. 85, S. 143–159, DOI 10.1016/j.jmps.2015.08.010, 2015.

- /YE 13/ Ye, C., Kan, W., Li, Y., Pan, H.: Experimental study of hydrogen embrittlement on AISI 304 stainless steels and Rayleigh wave characterization. *Engineering Failure Analysis*, Bd. 34, S. 228–234, DOI 10.1016/j.eng-failanal.2013.07.021, 2013.
- /ZIC 17/ Zickler, S., Schuler, X.: Wasserstoff in Konstruktionswerkstoffen. Präsentation, Materialprüfanstalt (MPA): Stuttgart, 25. Oktober 2017.
- /ZWI 74/ Zwicker, U.: Titan und Titanlegierungen. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Bd. 21, ISBN 978-3-642-80587-5, DOI 10.1007/978-3-642-80587-5, Springer: Berlin, Heidelberg, 1974.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Schematische Darstellung einiger möglicher Einflussgrößen in einem Werkstoff-Medium-Paar auf die verschiedenen Phasen während wasserstoffinduzierter Rissausbreitung (modifiziert nach /JUI 00/)	5
Abb. 3.1	Wesentliche Dissoziations-, Transport- und Rekombinationsprozesse von Wasserstoff im Metall und in der angrenzenden flüssigen Phase /RIC 81/	19
Abb. 4.1	Löslichkeit von Wasserstoff in verschiedenen Eisen-Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur /BRU 14/.....	25
Abb. 6.1	Überblick über die meldepflichtigen Ereignisse in Bezug auf wasserstoffbedingte Schädigung	62
Abb. 6.2	SWR-Brennelement des betroffenen Typs /GAR 11/	88
Abb. 8.1	Einstiegsseite der Schädigungsmechanismen in der Datenbank Alma-Mater nach Ergänzung um wasserstoffbedingte Schädigungsmechanismen.....	110
Abb. 8.2	Auswahl der wasserstoffbedingten Schädigungsmechanismen	111
Abb. 8.3	Beschreibung des Schädigungsmechanismus am Beispiel „Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion“	111

Tabellenverzeichnis

Tab. 6.1	Übersicht über relevante Meldepflichtige Ereignisse mit Angabe des betroffenen Bauteils und der Schadensursache.....	63
----------	--	----

Abkürzungsverzeichnis

AIDE	Adsorption Induced Dislocation Emission (Adsorptionstheorie)
ASME	American Society for Mechanical Engineers
AVT	All Volatile Treatment
BE	Brennelement
CFR	Code of Federal Regulations
CODAP	Component Operational Experience, Degradation & Ageing Programme
DFU	Druckführende Umschließung
DWR	Druckwasserreaktor
DHC	Delayed Hydride Cracking (Verzögerte hydridische Rissbildung)
FD	Frischdampf
HAC	Hydrogen-Assisted Cracking (wasserstoffbegünstigte Rissbildung)
HEAC	Hydrogen Environment Assisted Cracking
HEDE	Hydrogen Enhanced Decohesion (Wasserstoffinduzierte Dekohäsion)
HEE	Hydrogen Environment Embrittlement
HELP	Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (Wasserstoffinduzierte Entfestigung)
HESIV	Hydrogen Enhanced Strain-induced Vacancies (wasserstoffinduzierten Erhöhung der Leerstellendichte)
HIC	Hydrogen-induced cracking (Wasserstoffinduzierte Rissbildung)
HSCC	Hydrogen Stress Corrosion Cracking (Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion)
IHAC	Internal Hydrogen Assisted Cracking
IHE	Internal Hydrogen Embrittlement
IRS	International Reporting System
ISpRK	Interkristalline Spannungsrisskorrosion
KKW	Kernkraftwerk
KTA	Kerntechnischer Ausschuss
KWU	Kraftwerk-Union AG

LWR	Leichtwasserreaktor
ME	Meldepflichtiges Ereignis
MIK	Mikrobiell-induzierte Korrosion
NACE	National Association of Corrosion Engineers
US NRC	United States Nuclear Regulatory Commission (US-Aufsichtsbehörde)
OFR	Oberflächenrissprüfung
PCI	Pellet-Cladding-Interaction
RDB	Reaktordruckbehälter
RSK	Reaktor-Sicherheitskommission
SOHIC	Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking
SpRK	Spannungsrisskorrosion
SSC	Sulfide Stress Cracking
SWC	Stepwise Cracks
SWR	Siedewasserreaktor
WENRA	Western European Nuclear Regulators Association
WEZ	Wärmeeinflusszone
WK	Wasserkanal
WLN	Weiterleitungsnachricht
WWER	Wasser-Wasser-Energie-Reaktor („russischer DWR“)

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Boltzmannstraße 14
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de