

Forskning

**Sammanfattning av projekt avslutade
under 2004 inom forskningsområdet
material och kemi**

Karen Gott

September 2005

Forskning

Sammanfattning av projekt avslutade under 2004 inom forskningsområdet material och kemi

Karen Gott

Statens kärnkraftinspektion
106 58 Stockholm

September 2005

Denna rapport har gjorts på uppdrag av Statens kärnkraftinspektion, SKI. Slutsatser och åsikter som framförs i rapporten är författarens/författarnas egna och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med SKI:s.

Innehållsförteckning

Inledning.....	1
1 Spänningskorrosion i kokarvattenreaktor miljöer	2
1.1 Dynamisk deformationsåldring av deformerat kvävelegerat AISI 316 rostfritt stål.....	2
1.2 Matarvattentemperaturens effekt på spricktillväxthastigheten i sensibiliserat rostfritt stål.....	3
1.3 Utökad utvärdering av mätresultat erhållna inom projektet för jämförande mätningar i Barsebäck, Oskarshamn och Studsvik.....	4
1.4 Inverkan av CT-provstavsgeometrin på sprick-tillväxthastigheten i sensibiliserat SS 2333.....	5
2 Spänningskorrosion i tryckvattenreaktor miljöer	7
2.1 Analytisk elektronmikroskopi av sprickor i Alloy 182 reaktorstuts till ”Safe –end” svetsar från Ringhals 3 och 4	7
2.2 Ni/NiO omvandling och primärsidig spänningskorrosion - en kritisk litteraturstudie.....	8
2.3 Reliability centered life time prediction of environmentally assisted cracking (PEACE etapp 2).....	9
3 Övriga projekt	13
3.1 Egenskaper av bestrålat rostfritt stål för att prediktera livslängd av komponenter I kärnkraftverk: PRIS	13
3.2 Förändringsprocesser hos betong i reaktorinneslutningar.....	15
4 SKI rapporter utgivna under 2004 inom forskningsområdet material och kemi	16
4.1 Inflytande av sprickform vid spänningskorrosionsprovning.....	16
4.2 Utveckling av verktyg för optimering av HWC.....	17
4.3 Provning av spänningskorrosionssprickning av icke-sensibiliserat rostfritt stål.....	18

Inledning

Forskningen inom området Material och Kemi är huvudsakligen inriktad på såväl ökad förståelse av under vilka förhållanden degraderingsmekanismer kan förekomma, som på förståelse av tillväxt av uppkomna skador i anläggningarna. Erfarenheter har visat att skador upptäcks i komponenter tillverkade av material som tidigare inte har ansetts vara känsligt för degradering. Detta kan beror t.ex. på ändringar i driftförhållanden såsom ändringar i kemin, temperatur eller flödesförhållande. Kunskaper om degraderingsmekanismer, var och hur de kan uppträda, ligger till grund för ett effektivt övervaknings- och kontrollprogram som förmår fånga upp skador tidigt innan säkerheten hos anläggningarnas barriärer och anordningar i djupförsvaret påverkas.

Inom forskningsområdet genomförs huvuddelen av projekten som samarbetsprojekt med dels svenska kraftindustrin dels utländska parter. Skälen därtill är att materialprovning vid de höga temperaturer och tryck som är aktuella i lättvattenreaktorer kräver specialbyggda autoklaver som är mycket dyra att bygga upp och driva. Det finns endast ett fåtal organisationer i världen med sådana resurser och tillräcklig kompetens att utföra de forskningsuppdrag kring de frågeställningar som är aktuella för SKI. Dessutom är förståelse av under vilka förhållanden degraderingsmekanismer kan förekommer är ett behov SKI och svenska kraftindustrin har gemensamt.

Avsikten med denna rapport är att ge en kortfattad sammanställning över de projekt som har avslutats eller publicerats inom forskningsområdet under 2004 eftersom de flesta inte publiceras som SKI rapporter. I det flesta fallen återges huvudinnehållet i rapporterna, översatta till svenska då original rapporten är på engelska. Under året har projekt som berör mekanismstudier av spänningsskorrosion i kokar- och tryckvattenreaktorer, temperatureffekt på spänningsskorrosionsspricktillväxthastigheter och provstavsgeometrin avslutats. Därutöver har projekt om mekaniska egenskaper av bestrålat rostfritt stål och betong också avslutats. Förutom sammanfattningar av rapporter utgivna inom samarbetsprojekt omfattar denna rapport SKI perspektiv av projekt som har avslutats och publicerats som SKI rapporter under 2004.

1 Spänningskorrosion i kokarvattenreaktor miljöer

1.1 Dynamisk deformationsåldring av deformerat kvävelegerat AISI 316 rostfritt stål¹

Ulla Ehrnstén, A.Toivonen, Y. Yagozinsky, H. Hänninen

Interkristallin spänningskorrosionsprickning har förekommit i kokarvattenreaktormiljöer i icke sensibiliserat, deformerat austenitiskt rostfritt stål material. De viktigaste parametrar har inte ännu kunnat identifieras men deformationsmekanismer är avgörande, och en av de mekanismerna kan vara dynamisk deformationsåldring. I denna studie har effekten av deformation och kvävehalt, med huvudinriktning på dynamisk deformationsåldring, på austenitiskt rostfritt stål undersökts. Austenitiskt rostfritt stål, typ AISI 316, med olika kvävehalter (0,03 – 0,18 %) var deformerade mekanisk 0,5 och 20 % innan dragprovning och internfriktionsmätningar genomfördes. Några spricktillväxtmätningar gjordes också på s.k. ”Nuclear Grade” AISI 316NG material med olika deformationsgrader (0,5 och 20 %).

Resultaten visar en effekt av kväve och fördeformation på rostfritt stål genom tydliga tecken på dynamisk deformationsåldring och förändringar i interna friktionstoppar som en funktion av kvävehalt och deformationsgrad. Sågtandad dragprovskurva, typiska för dynamisk deformationsåldrande, observerades vid temperaturer över 200 °C och töjningshastigheter lägre än 10^{-4} s^{-1} . Kväve undertrycker medan fördeformation ökar tendensen till sågtandsutseende på dragprovskurvor. Spricktillväxthastighetsmätningar visade helt interkristallint spricktillväxt i 20 % deformerat icke sensibiliserat rostfritt stål AISI 316NG. Interkristallint spricktillväxthastigheten av deformerat icke sensibiliserat rostfritt stål i simulerat kokarvattenreaktorernas normal vattenkemi var dock lägre än vad som förekommer i sensibiliserat rostfritt stål. Flera försök behövs för att undersöka den möjliga effekten av kvävehalten och deformation på spricktillväxthastigheter i kokarvattenreaktormiljöer.

Resultaten från projektet har dessutom redovisats vid två stycken konferenser under 2004

- Eurocorr 2004: Dynamic strain ageing of deformed, nitrogen alloyed AISI 316 stainless steel
- High nitrogen steel: Dynamic strain ageing of nitrogen alloyed AISI 316 stainless steel

SKI projektnummer 200341014

Arbetet har genomförts av VTT Technical Research Centre of Finland i samarbete med Tekes (The Finnish National Technology Agency), Teollisuuden Voima Oy, Fortum Power and Heat Oy, Fortum Nuclear Services Ltd., FEMdata Oy, Nests Engineering Oy, Fortum Oil and Gas Ltd..

¹ engelska titeln: Dynamic strain ageing of deformed nitrogen alloyed AISI 316 stainless steel

1.2 Matarvattentemperaturens effekt på spricktillväxthastigheten i sensibiliserat rostfritt stål

Johan Sundberg och Anders Jensen.

Tidigare etapper av projektet har indikerat på en monotont ökande spricktillväxthastighet med ökande temperatur i ren BWR-miljö. Andra provningar utförda i närvaro av 30 ppb sulfat har visat ett annat beteende, att spricktillväxthastigheten uppvisar ett maximum kring 200 °C. Målsättningen med den här provningen var att undersöka effekten av en temperatur representativ för matarvattnet i en BWR på spricktillväxthastigheten.

En provning genomfördes med en 25 mm CT-provstav. BWR-miljön simulerades genom att dosera 500 ppb syre till avjoniserat och avgasat vatten. Provningsen genomfördes vid två temperaturer, en som representerar matarvattentemperaturen (180 °C) och en som representerar normal drifttemperatur (270 °C). Spänningsintensiteten hölls konstant under provningen, vid en nominell nivå om 30 MPa√m.

Den fraktografiska undersökningen som utfördes efter provningen visade att sprickan vuxit interkristallint. Till skillnad från tidigare etapper observerades ingen inverkan av temperaturen i denna provning. Spricktillväxthastigheterna var nästan identiska för de två undersökta temperaturerna. Tillväxthastigheterna uppmätta i denna provning var dock lägre jämfört med tidigare etapper samt resultat från litteraturen. Tillsammans med resultat från tidigare etapper visar denna provning att tillväxthastigheten i rent vatten inte är högre vid temperaturer representativa för matarvattnet. Emellertid var brottytan något komplicerad då det förekom spricktillväxt från botten av sidospåren, samt att sprickfronten var tunnagelformad. De uppmätta spricktillväxthastigheterna under provningen är därför något osäkra.

SKI projektnummer 22093

Arbetet har genomförts av Studsvik Nuclear AB i samarbete med Forsmark Kraft AB, OKG AB och Ringhals AB.

1.3 Utökad utvärdering av mätresultat erhållna inom projektet för jämförande mätningar i Barsebäck, Oskarshamn och Studsvik.

Mats Ullberg

ECP-data från jämförande mätningar i Barsebäck, Oskarshamn och Studsvik (den så kallat M83-projektet) har utvärderats med Studsviks ECP-modell. Efter att några förmodade mätfel justerats eller uteslutits är ECP-data från M83-projektets olika etapper i full samstämmighet med Studsviks teoretiska modell. När det gäller konstruktionsmaterialen i ren syremiljö finns en skillnad mellan å ena sidan projektetappen M83:1 och å andra sidan M83:3 samt M83:4. Skillnaden är att ECP uppnår klart högre värden i de senare etapperna. ECP-modellen identifierar passivströmmen som den avgörande faktor som bör skilja mellan den första etappen och den senare. Andledningen till skillnaden bör vara skillnaderna i driftbetingelser. Ett förslag till experimentell bekräftelse ges.

Ett flödesberoende hos ECP i projektetappen M83:4 beror sannolikt på flödesberoende passiveringshastighet. Ett lägre flöde ger högre halt löst metall i laminära gränsskiktet närmast metallytan. Härigenom underlättas passiveringen.

När det gäller frågan hur NWC skall simuleras på lab konstateras att det finns flera potentiella fördelar med att använda väteperoxid istället för syre.

Beträffande ECPs roll som sprickhastighetsparameter noteras att det finns andra parametrar utöver ECP som kan förväntas påverka sprickhastigheten. Reproduktion av ECP är därmed inte tillräckligt för att med säkerhet reproducera sprickhastigheten i en CT-provstav. För en djupare, semikvantitativ förståelse krävs ett ”virtuellt spricklaboratorium” i form av en datamodell.

SKI projektnummer 22227

Arbetet har genomförts av Studsvik Nuclear AB i samarbete med Forsmark Kraft AB, OKG AB och Ringhals AB.

1.4 Inverkan av CT-provstavsgeometrin på sprick-tillväxthastigheten i sensibiliserat SS 2333²

Johan Sundberg och Martin König

Mätning av både utmattnings- och spänningskorrosionstillväxt utförs vanligen med Compact Tension (CT) provstavar som är en kompakt form av en trepunktsböj (Single Edge Notched Beam, SENB) provstav. Skillnaden är att en CT-provstav belastas i ”pin-loading” medan en SENB-provstav belastas i tryck och drag runt en mittaxel nedanför sprickan. Fördelen med CT-provstaven är den relativt enkla belastningsanordningen där provstaven positioneras med två låspinnar i dragbackarna. Fördelen med SENB-provstaven är att den kan belastas med enbart dragspänning (Single Edge Notched Tension, SENT), enbart böjspänning (SENB) eller med en kombination av båda lastmoderna. Däremot är belastningsanordningen mer komplicerad för en CT-provstav vars nackdel däremot är att belastningen utgör en kombination av både drag- och böjspänning.

I de fall där CT-provstavar används för spricktillväxtmätningar så är den vanligaste storleken längd $W=50$ mm och tjocklek $B=25$ mm. Andra storlekar förekommer också. I vissa fall är utgångsmaterial inte tillräckligt stort för att skära ut en $B=25$ mm CT-provstav. I andra fall handlar det om bestrålat material där man av aktivitetsskäl använder miniatyrprover med tjocklek B om några millimeter. Sedan är den maximala belastningen som CT-provstaven tål en funktion av materialets mekaniska egenskaper och längden W . Vill man till exempel belasta materialet som användes i detta arbete till spänningsintensiteter över $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ så måste prover med måtten $W=100$ mm och $B=50$ mm användas.

Det har gjorts ett fåtal undersökningar om hur olika storlekar påverkar spricktillväxthastigheten under spänningskorrosionstillväxt.

Målet med denna projektetapp var att undersöka inverkan av provgeometrin på spricktillväxthastigheten vid olika spänningsintensiteter i sensibiliserat rostfritt stål, SS 2333.

Provningsen utfördes med 8 stycken CT-provstavar av sensibiliserat rostfritt stål som exponerades samtidigt i simulerad BWR miljö. Te olika provdimensioner undersöktes. Den minsta provdimensionen provades vid två olika belastningsnivåer, de övriga provstorlekarna belastades till ter olika nivåer. Dessa belastningsnivåer valdes med hänsyn tagen till sträckgräns- respektive flytgränskriteriet i ASTM e647. För att få sprickan att växa användes ”Gentle Cycling” och spricktillväxten följdes kontinuerligt under provningen med DCPD-teknik. Korrosionspotentialen mättes kontinuerligt under provningen med två Ag-AgCl elektroder.

Utvärderingen försvårades av att sprickinitiering från botten av sidospåren förekom på vissa provstavar. Olika utvärderingsmetoder användes för att kunna jämföra resultaten. Metoderna gav liknande resultat, och det konstaterades att spricktillväxthastigheterna för de mindre provstavarna (med $B=12,5$ mm) var något högre jämfört med de större

² engelska titeln Influence of the CT specimen geometry on the crack growth rate in sensitised stainless steel in simulated BWR environment

(med $B=25$ mm). Spricktillväxthastigheterna för alla provstavarna i denna projektetapp var något högre jämfört med resultat från MD-01. De större proverna verkade också nå ett platåvärde vid högre spänningsintensiteter.

SKI projektnummer 22153

Arbetet har genomförts av Studsvik Nuclear AB i samarbete med Forsmark Kraft AB, OKG AB och Ringhals AB.

2 Spänningskorrosion i tryckvattenreaktor miljöer

2.1 Analytisk elektronmikroskopi av sprickor i Alloy 182 reaktorstuts till "Safe –end" svetsar från Ringhals 3 och 4³

L.E. Thomas och S.M. Bruemmer

Under en revisionsavställning i Ringhals 4, oförstörande provning indikerade sprickor i det varma benets tryckkärlsstuts svets mot den så kallade "safe- end". Metallografi och fraktografi av så kallade båtprover genomfördes av Studsvik Nuclear AB och bekräftade att det fanns axiella sprickor längs interdendritiska gränsar i svetsgodset av Alloy 182 i närheten av rörets inre yta. Liknande sprickor var senare funna i motsvarande båtprover tagna från Ringhals 3. Oxid inuti sprickorna bekräftade indikerade att sprickorna hade haft kontakt med reaktorvattnet, och i både fallen var slutsatsen att sprickorna hade propagerat främst genom interdendritisk spänningskorrosion. Frågor kvarstod kring om varma sprickor från tillverkningen och svetsning hade bidraget till processen. Utvalda metallografiska prover från både blocken skickades till PNNL för ytterligare undersökning. Dessa undersökningar koncentrerades till korrosionsmikrostrukturer i sprickorna samt på svetsmaterialets mikrostruktur för att öka förståelse av grundläggande orsakerna till dessa driftinducerade skadorna.

Analytisk transmissions elektron mikroskopi (analytical transmission electron microscopy, ATEM) och svepelektronmikroskopi (SEM) med möjligheter till kartläggning av sammansättning med röntgen har använts för att belysa mikrostrukturer och mikrokemier av sprickorna i alloy 182 svetsar från primärvatten kemi berörda system i Ringhals 3 och 4. Detta tillvägagångssätt att identifiera känsliga svets mikrostrukturer och korrosionsprodukter kan i princip skilja mellan varmsprickor och spänningskorrosionssprickor som har framkommit under drift. Backscattered elektronbilder och röntgen kartor från SEM visade att sprickning skedde i svetsgodset längs högvinkel kristallografiska gränsar fria från segregering, och att inuti kornen fanns celliknande dendritiska strukturer med lokala områden av Mn segregering tillsammans med Nb karbid utskiljningar. Därför följde sprickan korngränserna mellan växande dendritstrukturen och inte de klassiska dendritgränserna. Detta är konsistent med tidigare observationer, men terminologin som beskriva detta är mer lämpligt interkristallin än interdendritisk.

Korrosionsprodukter och mikrostrukturer som fanns i sprickorna indikerade genomgående kontakt med reaktorvattnet och propagering genom spänningskorrosion. Inget mikroskopiskt bevis hittades att stödja stelningsinducerad varmsprickning (endast lite karbidutskiljning, ingen signifikant låg smälttemperatur intermetalliska faser längs sprickorna eller dominanta korngränser). Trots vissa skillnader i svets mikrostrukturerna, kanske relaterade till svetsreparationer, de undersökta sprick- och korrosionsmikrostrukturerna vid känsliga korngränserna såg snarlika ut i samtliga prover. Korrosionsprodukter och skikt var ofta likadana som tidigare observerade oxider undersökta i primärsidiga sprickor i alloy 600 ånggeneratortuber. Emellertid var många

³ engelska titeln Analytical electron microscopy of cracks in Alloy 182 nozzle-to-safe-end welds from Ringhals 3 and 4

andra saker såsom nm stora korrosionstunnlar bredvid sprickväggarna var unika för alloy 182 svets material och har inte setts i några alloy 600 prover.

Detaljer av mikrostrukturerna framställda i alloy 182 genom svetsning, stelning- eller varmsprickning, och spänningskorrosion i högtemperaturvatten kräver fortfarande ytterligare kartläggning. På grund av den komplexa, heterogena karaktär av mikrostruktur i svetsmaterial samt bristen av jämförbara undersökningar av varmsprickor i alloy 182, kan inte tillverkningsinducerad sprickning helt uteslutas som den grundläggande sprickorsaken. Emellertid, undersökningen tyder starkt på spänningskorrosion i högtemperaturvatten, möjligen med bidrag från ytdefekter och föroreningar från slag i inneslutningarna i svetsarna. Alloy 600 är inte den bästa jämförelse för detta material på grund av skillnaderna i sammansättning. Med tanke på vikten av långtids svetsintegritet för industrin rekommenderas undersökning av prover från labprovning av alloy 182 med väldefinierade fall av tillverkningsinducerad och miljöinducerad sprickning för att förbättra underlaget för bedömning av driftinducerad svetsdegradering.

SKI projektnummer 21269

Arbetet har genomförts av Battelle Pacific Northwest National Laboratory, USA, i samarbete med Ringhals AB.

2.2 Ni/NiO omvandling och primärsidig spänningskorrosion - en kritisk litteraturstudie⁴

Baohua Zhu

Det är känt att nickelbaslegeringar av typ Alloy 600 är känsliga för spänningskorrosion i primärsidig PWR miljö (PWSCC). Vätets inverkan på PWSCC i Alloy 600 har studerats flitigt genom åren. Laboratorieprovning antyder att det kan finnas ett maximum i tillväxthastighet i PWSCC vid en viss vätehalt. Beroende på testmetod ger emellertid olika undersökningar varierande vätenivåer av detta PWSCC maximum. Det skiljer också på initierings- och propageringsvätehaltområde. Idag finns det ingen allmänt accepterad mekanism.

Vid driftförhållanden för primärmiljön i PWR är syrehalten extremt låg (minder än 1 ppb), så ECP (korrosionspotentialen) av Alloy 600 ligger mycket nära Ni/NiO-jämvikten. Känsligheten för PWSCC anses vara störst kring Ni/NiO-jämvikten och i ett band på ca ± 80 mV därikring. Provning gjord i torr vätgasmiljö visar inga sprickor, så vattnets närvaro är viktig för PWSCC. Allt tyder på att det är en process som involverar oxidation och upplösning som sker under PWSCC.

Det är uppenbart att Ni reagerar med H₂O och bildar NiO och H₂. om man varierar vätehalten ändras stabiliteten av NiO enligt:



⁴ engelska titeln Ni/NiO Transition and PWSCC – A literature survey

Väte som bildas genom (Ekv. 1) tycks ha större påverkan på sprickning av väte löst i Alloy 600. I litteraturen finns det flera hypoteser för PWSCC mekanismen. Hypoteserna kan, med lätt sortering, delas in i två huvudgrupper. Den ena är väteförsprödning och den andra är en process som involverar oxidation och upplösning. Eftersom det väte som bildas genom (Ekv. 1) har större påverkan på försprödning, är (Ekv. 1) mycket viktig när det gäller mekanismen i båda huvudgruppernas hypoteser.

Ni/NiO jämvikten har i litteraturen diskuterats genom termodynamiska beräkningar. Däremot har lite gjorts när det gäller experimentella försök. Detta beror på att (Ekv. 1) egentligen består av två del-ekvationer:



Reaktionen i (Ekv. 3) är mycket snabbare än i (Ekv. 2). När man gör en mätning på Alloy 600 i primärsidig PWR miljö mäter man endast vätes reaktion. Därför är de få elektrokemiska polarisationskurvorna som visas i litteraturen inte trovärdiga.

I detta projekt har vi gjort en litteraturstudie inom PWSCC-området. Tyngdpunkten har lagts på att söka lämplig teknik för att genomföra mätningar i avsikt att studera Ni/NiO-linjen och dess inverkan på PWSCC. Kinetiken av (Ekv. 2) och (Ekv.3) är väsentlig för att uppskatta hur mycket väte som bildas genom nickels oxidation samt hur Ni/NiO jämvikten ändras när mängden väte som är löst i vatten ändras.

I ett första steg rekommenderar vi att genomföra trovärdiga elektrokemiska mätningar i en simulerad primärsidig PWR miljö utan närvaro av väte. På det sättet kan vi få information utifrån (Ekv. 2). När vi sedan ändrar halten väte i vattnet kan vi få mer information utifrån (Ekv. 4). En omfattande elektrokemisk studie är grunden för spricktillväxtmätningar med katodiska och/eller anodiska polariseringar och därför viktig för vidare studier av PWSCC.

SKI projektnummer 200441004

Arbetet har genomförts av Studsvik Nuclear AB i samarbete med Ringhals AB.

2.3 Reliability centered life time prediction of environmentally assisted cracking (PEACE etapp 2)

T. Shoji, mfl.

Introduktion

Alloy 132 och 182 svetsgoods har använts i stor omfattning i mekaniska komponenter i lättvattenkärnkraftanläggningar. Spänningskorrosionssprickning i svetsar av dessa legeringar har varit ett stort bekymmer i avseende av livslängdsbestämning för ledningarna efter att defekter har hittats i kärnkraftverken VC Summer, Ringhals och Tsuruga. För att kunna bedöma kontrollintervaller och prediktera återstående komponentliv, är det av stor vikt att förstå mekanik och mekanismer kring spänningskorrosionssprickning. Med andra ord är det viktigt att vi får en förståelse för

relationer mellan lokala material- och miljödetaljer vid dendritgränser och i sprickspetsar i Alloy 132 under olika belastnings- och miljöförhållanden.

Bland alla mekanismer förknippade med spänningskorrosion, den s.k. slip-dissolution/oxidation modellen har accepterats av många forskare som en rimlig beskrivning av spänningskorrosion i en vattenmiljö. Enligt denna modell, lösningens kemi och ytskiktets karaktär vid sprickspetsen är de centrala faktorer som styr spricktillväxt under vissa belastnings- och miljöförhållanden. Sprickspetsens kemi styrs av bulkvattnets kemi, elektrokemisk potential, lokala materialkemin i sprickspetsen, osv. Ytskiktets egenskaper domineras däremot av den lokala vattenkemin och lokala materialegenskaper (sammansättning, mikrostruktur, osv.) vid sprickspetsen. För att kunna undersöka spänningskorrosionens mekanismer bör insatserna fokuseras på att karakterisera materialets mikrostruktur och ytskiktet av oxiden i Alloy 132 under olika miljöförhållanden (vattenkemi, elektrokemiskpotential, osv.).

Spänningskorrosion av Alloy 132 har undersökts av några forskare genom att prova under konstanta eller cykliska förhållanden i simulerade kokavattenmiljöer, eller i primärsidigt vatten för tryckvattenreaktorer, huvudsakligen genom att studera förhållandet mellan spricktillväxthastigheten och spänningsintensitetsfaktorn för olika miljö- material- och belastningsförhållanden. Enbart ett fåtal forskare har försökt att belysa spänningskorrosionsmekanismer i Alloy 132. Därutöver är inverkan av spänningsintensitetsfaktorn på spricktillväxthastigheten fortfarande oklart, möjligen för att sprickfronter i Alloy 132 svetsgods är ofta ojämna och innehåller en del där interkristallin sprickning har inte skett, s.k. obrutna ligament, vilket orsakar en stor spridning i att uppmäta spricktillväxthastigheter och spänningsintensitetsfaktorer för Alloy 132.

Allmänt det är nödvändigt att vi förbättrar vår förståelse kring mekaniken och mekanismer för spänningskorrosion i Alloy 132 genom ytterligare studier.

Målsättning

Målsättning av programmet är att få en bättre förståelse kring mekaniken och mekanismer för spänningskorrosion i Alloy 132 i hög vatten temperatur, och därmed förbättra metodiken för att prediktera spänningskorrosion i Alloy 132 i lättvatten kärnkraftanläggningar. Speciellt skall förhållanden kring dendritgränserna karakteriseras och sättas i relation till spänningskorrosionskänslighet.

Omfattning av etapp 2

För att få en förståelse för mekanismer för spänningskorrosion dendritgränserna i Alloy 132 studerades med hjälp av "Orientation Image Microscopy" och Auger elektron spektroskopi. Mikrokemin och strukturen av dendritgränserna kartlades. In-situ analyser av oxidfilmer som växte på Alloy 132 i hög temperatur vatten genomfördes med hjälp av "Contact Electric Resistance" mätningar och s.k. "Slow Strain Rate Testing". Oxidfilmer på spänningskorrosionssprickor från hög temperatur vatten studerades även med hjälp av Raman spektroskopi.

För att förbättra förståelse för mekaniken och spänningskorrosion i Alloy 132 gjordes provningar i simulerat tryck- och kokarvattenreaktormiljöer. Spricktillväxthastigheter för Alloy 132 vid flera spänningsintensitetsnivåer togs fram i tryckvattenreaktormiljöer, och för olika belastningsförhållanden i kokarvattenreaktormiljöer.

Försök gjordes även att korrelera experimentella resultat med teoretiska spricktillväxthastigheter i ett försök att förbättra predikteringsmöjligheter för spänningskorrosion i Alloy 132.

Slutsatser av etapp 2

Baserad på resultaten av dessa studier följande slutsatser kan dras avseende spänningskorrosion av alloy 132 (alloy 182) i lättvattenreaktormiljöer:

1. korngränser i alloy 132 var undersökta med OIM och Auger spektroskopi. OIM analys visade att på ytor parallella till dendritriktningen, förhållandet av längderna av lågvinkel korngränser är cirka 20 %, och förhållandet av längderna av högvinkel korngränserna var 80 %. På ytorna vinkelrätt mot dendriterna är förhållanden av längderna av lågvinkel korngränserna 20 – 30 % och av högvinkel korngränserna 50 – 70 %. Det förekommer ett fåtal sk coincidence site lattice gränser i alloy 132.
2. såväl interdendritiska som transdendritiska ytorna generades i Alloy 132 genom att ladda dragprover med väte och bryta upp proverna med en speciell lastanordning i en hög vakuumbehållare ansluten till AES. AES analys visade att fördelning av krom var inhomogen på dendritgränserna. Kromutarmning förekommer mest i den utskiljningsfria zonen. Emellertid sker kromanrikning också i den utskiljningsfria zonen och i karbid utskiljningar. Merparten av utskiljningar på korngränserna skiljs samtidigt i små (<1 µm) kromkarbider. Utskiljning av niobkarbider, sulfider, osv var också observerat. Analyser visade också segregering av fosfor till dendritgränserna.
3. oxider på ytorna på Alloy 132 studerades med CER, SSRT-CER och Raman spektroskopi. CER in-situ analys av oxidskikt i simulerad BWR vatten visade att vid höga halter syre (1400 ppb) har korrosionspotentialen flyttas markant i ädelriktningen. Syrehalten har en stor påverkan på oxidationen. Höga syrehalter resulterar i snabbare övergång från rena metallytor till en stabil oxid förhållande. Dessutom, vid lägre elektrokemiska potentialer i avluftad ren vatten vid 288 °C är oxidskiktet stabilt.
4. in-situ analys av oxidskiktet i simulerad BWR vatten med SSRT-CER visade att genomsnittlig resistans mätt på delar av provstavar under spänning vid olika tidsintervaller var vanligtvis något högre än delar som inte var i spänt tillstånd. SEM observationer av provets yta efter provning, visade att oxidskiktet var uppsprucket i den spända delen medan den var relativt jämn på de icke spända delarna av provet.
5. oxidskikt som bildas efter interdendritisk spänningskorrosion karakteriserades med hjälp av Ramanspektroskopi och Pourbaix diagram. Lösningens kemi in i sprickan var utvärderad baserad på analysresultat. Utvärderingen visade att pH lösningen vid sprickspetsen var ungefär 2,5 till 6 beroende på förhållanden och potentialen vid sprickspetsen var ungefär – 0,2 till 0,7 mV versus SHE.
6. spänningskorrosion av Alloy 132 i simulerad BWR vatten under olika belastningsförhållanden har studerats. Spricktillväxten utvärderades med linjär regressionsanalys av ACPD data och SEM av brottytan. ACPD baserade

spricktillväxthastigheter överensstämmer vanligtvis med fraktografiska mätningar, vilket indikerar pålitlighet av spricktillväxthastighets data framtagit inom projektet.

7. spänningskorrosionsprovning av två CT-provstavar (1T och 0,5T) under konstant last (med cyklisk avlastning) vid olika spänningsintensitetsvärden, gjordes i simulerad PWR primärvatten vid 320 °C. Spricktillväxten utvärderades baserat på ACPD data och uppmätt spricklängd. Förhållanden mellan spricktillväxthastigheten och spänningsintensitetsfaktorn togs fram.
8. baserad på FRI modell och spricktillväxtdata från litteraturen, gjordes försök att korrelera experimentella och teoretiska spricktillväxthastigheter för spänningskorrosion i alloy 182 och 600 i. God korrelation hittades mellan de experimentella resultat och FRI:s modell för såväl BWR vatten som PWR primärvatten.

SKI projektnummer 22151

Arbetet har genomförts av Fracture Research Institute, Tohoku University, Sendai, Japan.

3 Övriga projekt

3.1 Egenskaper av bestrålat rostfritt stål för att prediktera livslängd av komponenter I kärnkraftverk: PRIS⁵

Sammanfattning av Behnaz Aghili

Bakgrund

Interndelar i kärnkraftreaktorer (BWR och PWR) är oftast tillverkade i rostfria stål. Dessa utsätts för hög bestrålning under reaktorns livstid (max 100 dpa för 40 år i PWR). Flera studier (oftast genomförda i snabba reaktorer) har visat att bestrålning av rostfria stål påverkar både materialets mikrostruktur och dess mekaniska egenskaper. Dessa studier har också visat att även viss svällning kan förekomma vid höga strålningsdoser. Mycket lite information är däremot tillgänglig om effekten av bestrålning på rostfria stål vid de strålningsnivåer och de temperaturer som råder i konventionella reaktorer.

Projektets syfte

Målet för projektet var att beskriva materialegenskaperna för interndelar tillverkade i austenitiskt rostfritt stål, och bestrålade i vanliga konventionella reaktorer, som en funktion av bestrålningsgraden. Sådan information kan därefter användas för analys av interndelarnas strukturella integritet. De egenskaper som studerades var draghållfasthet, brottseghet och förändringar i mikrostrukturen.

Följande delprojekt ingick i PRIS:

- Karaktärisering av brotthållfastheten och mikrostrukturen hos en högbestrålat typ 316 rostfritt stål med 20 % kalldeformation (thimble tube från Ringhals 2).
- Karaktärisering av brotthållfastheten hos styrestavar av typ 304L och 316L rostfritt stål från Barsebäck 1 (bestrålat till ca 3 dpa) och Olkiluoto 2 (bestrålat till 8,7 dpa).
- Validering av brottseghetsprovning med hjälp av under dimensionerade provstavar. Detta delprojekt utfördes genom användning av ett icke bestrålat ”modell-material”. Modell-materialet hade mekaniska egenskaper som liknade de bestrålade materialens mekaniska egenskaper så långt som möjligt. Brottseghetsprovning och simulering av J-R kurvor med hjälp av Finit Element (FE) utfördes. Utifrån delprojektets erhållna resultat, valde man att använda en under dimensionerad provkropp med 20 % Side Groove för brottseghetsprovning av bestrålat typ 304L och 316L.
- Brottseghetsprovning av anlöpta typ 304L och 316L styrestavar bestrålade i Barsebäck 1 och Olkiluoto 2.
- Brottseghetsprovning av kallbearbetat typ 316 rostfritt stål bestrålat i Ringhals 2 (thimble tube).

⁵ engelska titel på projekt: Properties of Irradiated Stainless Steels for Predicting Lifetime of Nuclear Power Plants Components: PRIS

Resultat

Undersökning av mikrostrukturen av thimble tuben från Ringhals i optiskt mikroskop visade inte någon större skillnad mellan bestrålat och icke bestrålat material. När mikrostrukturen studerades i FEG-STEM kunde Frank-loops defekter och även små voids (andelen ökar med ökad dos) konstateras i det bestrålade materialet. Sträckgränsen ökade i takt med ökad bestrålning och visade samma tendens som de resultat som har redovisats i litteraturen för snabba reaktorer. Även om både sträckgränsen och brottgränsen ökar och segheten minskar med ökad dos, är värdena näst intill desamma för 30 dpa och 65 dpa. Detta tyder på att någon sort av mättnad uppnås vid en dos som är lägre än 30 dpa.

Undersökning av mikrostrukturen av styrvastavlar från Barsebäck 1 och Olkiluoto 2 visade inte heller någon skillnad mellan icke bestrålat och bestrålat material. Sträckgränsen och brottgränsen ökar med ökad bestrålning och segheten minskar. Resultaten tyder på att en mättnad nås vid doser mellan 5 till 10 dpa. Resultaten från detta delprojekt stämmer bra överens med resultat redovisade i litteraturen för material bestrålat i snabba reaktorer.

Undersökningarna pekar på att austenitiska rostfria stål bestrålade i BWR till doser upp till 9 dpa, har fortfarande hög brottseghet ($J_{0,2} \geq 150 \text{ kJ/m}^2$ vid 288 °C).

Vidare studier är nödvändiga för att hitta en lämplig provstavstorlek för bestrålade rostfria stål.

Dessutom bör brottseghetsprovning utföras på tjockare provkroppar. Det bör påpekas att tjockare material bestrålas ojämnt och medför viss svårighet vid tolkning av resultaten.

SKI projektnummer 20172

PRIS drevs inom ramen för EU:s 5:e ramprogram med Westinghouse Electric AB som project co-ordinator.

Svenska insatser har genomförts av Studsvik Nuclear AB.

3.2 Förändringsprocesser hos betong i reaktorinneslutningar

Inledande studier inom området

FÖRÄNDRINGSPROCESSER HOS BETONG I REAKTORINNESLUTNINGAR

Prof. Lars-Olof Nilsson, Peter Johansson, LTH

Inneslutningen för kärnkraftreaktorer har i Sverige byggts som grova betongkonstruktioner med en helsvetsad stålplåt där den egentliga täthetsfunktionen ligger. Betonginneslutningarna är spännarmerade för att tätheten skall kunna bibehållas även vid ett stort inre övertryck.

Funktionen hos dessa konstruktioner måste säkerställas under återstoden av användningstiden, och det finns ett stort behov av att kunna förutsäga kvarvarande livslängd med stor säkerhet. Projektet har varit en förstudie för att kartlägga vilken information angående miljön som är tillgänglig och vad som behöver tas fram för att kunna bedöma inneslutningarnas tillstånd idag och ta fram en modell som kan beskriva tillståndet under resterande drifttid.

Miljöpåverkan på betongen har studerats genom att kartlägga förekomst av fukt, mäta yttemperaturen (Barsebäck 2) och gå igenom de loggar som är tillgängliga för innetemperaturen i inneslutningarna.

Förstudien visar att det finns omfattande klimatdata tillgängliga från olika verken, men bara från insidan av inneslutningsväggen. Temperaturen på utsidan av inneslutningen kan mätas idag och göras relevant för den hittillsvarande drifttiden. Fuktförhållandena på inneslutningsväggarnas utsida, och på betongytan, kan på samma sätt beskrivas genom att göra klimatmätningar idag. Resultatet av förstudien har lett till att ett projekt med syfte att ta fram en modell för att kunna förutsäga betongens egenskaper idag och under återstående drifttid har startats. Modellen ska tas fram både för BWR och PWR. Därmed krävs kompletterande klimatmätningar och tolkning av befintliga data. Projektet finansieras av SKI och de svenska kärnkraftverken.

SKI projektnummer 22206

Arbetet har genomförts av Lunds Tekniska Högskola, LTH, avdelningen för konstruktionsteknik.

4 SKI rapporter utgivna under 2004 inom forskningsområdet material och kemi

4.1 Inflytande av sprickform vid spänningskorrosionsprovning⁶

Lars Alverlind

SKI perspektiv

Interkristallin spänningskorrosion (IGSCC) har varit den i svenska kärnkraftsanläggningar dominerande degraderingsmekanismen. Det har därför bedrivits en del forskningsarbete både i Sverige och i övriga världen för att bl.a. belysa de bakomliggande orsakerna samt bestämma de spricktillväxtlagar som skall gälla för olika material vid olika miljöer. I de flesta av dessa arbeten har man speciellt studerat hur olika parametrar påverkar spricktillväxthastigheter.

För att kunna fastställa tillförlitliga spricktillväxtlagar krävs data av tillräcklig hög kvalitet och i tillräcklig omfattning. SKI har varit ledande i arbete med att definiera begreppet datakvalité i detta sammanhang. Bland de problem som har uppmärksamats är exempelvis svårigheten att åstadkomma en s.k. rak sprickfront i provstavar tillverkade av svetsgods. Detta har medfört osäkerheter vid bestämning av den verkliga spricktillväxten och hur denna tillväxt skall mätas. Ett annat problem förknippat med ojämna sprickfronter är variationen i spänningsintensitetsfaktorn längs sprickfronten. En förutsättning för framtagning av ett tillförlitligt kriterium avseende tillåten ojämnheter i sprickfronten är att den ovannämnda variationen i spänningsintensitetsfaktorn är väl definierad.

I det aktuella arbetet har man studerat hur uppkomsten av ojämna sprickfronter påverkar skattningen av de i den tillämpade tillväxtlagen ingående materialparametrarna C och n . Resultaten visar att denna ojämnheter inte påverkar skattningen av materialparametern n , medan skattningen av materialparametern C blir mycket känslig. Dessutom har man kunnat konstatera att skattningen av parametern C även påverkas av variationen i parametern n samt att det i denna studie redovisade resonemang gäller för hela spricktillväxtförloppet. Resultaten tyder således på att det ovannämnda fenomenet kan vara ett av skälen till den relativt stora spridningen i tillväxtdata.

Rapporten utgör ett bidrag till det pågående översyn av acceptanskriterier inom området spänningskorrosions spricktillväxthastighetsbedömningar. Resultaten av examensarbetet har väl uppfyllt SKI:s syfte med sitt stöd till författaren.

SKI projektnummer 02090

Arbetet har genomförts som ett examensarbete hos Institution för Hållfasthetslära, KTH.

⁶ SKI rapport 2004/03

4.2 Utveckling av verktyg för optimering av HWC⁷

Gunnar Wikmark, Klas Lundgren, Hjalmar Wijkström, Katarina Pein, Mats Ullberg.

SKI perspektiv

Bakgrund och syfte

Vätgaskemi (HWC) används bland annat för att minska spänningskorrosion i kokarreaktorer. För att följa vätgasdoserings betydelse för sänkningen av korrosionspotentialen i kokarreaktorer installeras elektroder vid vissa punkter ibland annat recirkulationssystem. Korrosionspotentialmätningar kan dock inte göras i samtliga intressanta punkter av reaktorsystemet. En modell för beräkningar korrosionspotentialer skulle därför vara ett värdefullt verktyg som komplement till mätningar. För beräkningar av korrosionspotentialer behövs dels samband för beräkning av miljön (väteperoxidhalt, mm) dels samband mellan miljön och korrosionspotentialen.

Såväl Studsvik Nuclear som ALARA Engineering/ANT har tidigare utvecklat modeller för beräkningar av korrosionspotentialer i kokarreaktorer recirkulationssystem, dock fås olika resultat från dessa modeller. Målsättningen med föreliggande projekt är att utveckla verktyg för att kunna uppskatta dessa korrosionspotentialer och därigenom öka kunskaper om inverkan av vätedosering och därmed kunna förbättra modellerna.

Tidigare insatser har nu utökats med en genomgång av potentiella problemområden beträffande korrosionspotentialdelen av modellen. En omfattande uppsättning kalibreringsdata har sammanställts från reaktordata samt experiment. Dessutom har modellen anpassats till kalibreringsdata och modellparametrarna finjusterats.

Resultat

Utöver en uppsättning kalibreringsdata har genomgången av driftdata lett till en fördjupad förståelse av vilka indata som är nödvändiga för en korrosionspotentialmodell. Således har variationer i vätgasbehovet vid konstant reaktoreffekt och HC-flöde härletts till variationer hos relativa randeffekten. Randeffekten bestämmer dosraten i fallspalten, vilken i sin tur styr rekombineringsreaktionen. För att modellera korrosionspotential som funktion av vätgasdosering och andra reaktorparametrar är relativa randeffekten en nödvändig parameter. För noggrann modellering måste den regelbundet uppdateras från ett hårdberäkningsprogram.

Modelleringen av kalibreringsdata, och av vissa andra data från svenska kokarreaktorer, visar på utmärkt överensstämmelse mellan data och modell när syrehalten varieras. Detta gäller både reaktordata och laborierdata. Då halten väteperoxid varieras underskattar emellertid modellen något korrosionspotential jämfört med laborierdata och överskattar den något jämfört med reaktordata. Detta skulle kunna vara en indikation på att radiolysmodellen överskattar väteperoxidhalten nedströms fallspalten.

Att anpassa korrosionspotentialmodellen till reaktor- och laborierdata har visat sig vara en kraftfull metod att bestämma värdet på vissa av de grundläggande parametrarna i den elektrokemiska modellen. Till exempel visar det sig att den heterogent

⁷ SKI rapport 2004/27

katalyserade nedbrytningen av väteperoxid är en viss kombination av den klassiska nedbrytningsmekanismen och en rent elektrokemisk mekanism. I de allra flesta fall ger modellen en god anpassning till data. I vissa fall är emellertid beräkningsresultatet extra känsligt för indata. En slutsats är därför att vätgasdoseringen inte kan styras enbart genom modellering. Modellering är emellertid ett intressant komplement till korrosionspotentialmätning som ger information om korrosionspotential på ställen där direkt mätning inte är möjlig.

SKI projektnummer 00168⁸

Arbetet har genomförts av Studsvik Nuclear AB med ANT AB och ALARA Engineering AB som underleverantörer. Barsebäck Kraft AB och Ringhals AB har också finansierat projektet.

4.3 Provning av spänningskorrosionsprickning av icke-sensibiliserat rostfritt stål⁹

Magnus Hansson och Seiji Yamamoto

SKI perspektiv

Bakgrund

Interkristallin spänningskorrosionsprickning (IGSCC) av rostfria austenitiska stål har varit en viktig fråga i kärnkraftverk under flera år. Sprickbildning i den värmepåverkade zonen av svetsade rostfria rör, som en resultat av kromkarbidbildning i korngränserna och utarmning av krom i närliggande områden (sensibilisering), var ett problem som uppdagades tidigt i många kärnkraftverk. Att använda rostfria stål med låg kolhalt, t ex 304L, 316L and 316NG, har varit ett sätt att undvika detta problem. Dessa material anses vara mindre sensibiliseringsbenägna tack vare deras lägre kolhalt (icke-sensibiliserat material).

Under 1997 upptäcktes IGSCC i 316NG rostfritt stål i Forsmark 1 och 2. IGSCC i liknande material har observerats även på annat håll.

En litteraturstudie om IGSCC i icke-sensibiliserat rostfritt stål (Jenssen, Ullberg och Yamamoto, 2000) som var initierat av SKI, pekade på följande faktorers effekt på känslighet för IGSCC hos de lågkolhaltiga rostfria stålen:

- Kallbearbetning
- Förekomst av spalter
- Austenit stabilitet

Många forskningsrapporter rapporterar att kallbearbetade austenitiska rostfria stål visar tendens till spänningskorrosionsprickning (SCC) även när de inte är sensibiliserade. Förekomst av spalter påskyndar korrosionen, särskilt vid förekomst av föroreningar i miljön. Austenitens

⁸ Projektet är en fortsättning av ett tidigare SKI projekt 14.41-990341;99067.

⁹ SKI rapport 2004/29

stabilitet påverkar också där ett stål med hög austenit stabilitet verkar vara mer känsligt för IGSCC.

Projektets syfte

Inom detta projekt har effekten av kallbearbetning och austenit stabilitet studerats genom SSRT och CBB provning. I båda testmetoderna har spalter påförts. Ett annat syfte med projektet var att ta reda på om dessa metoder är användbara vid IGSCC-provning av icke-sensibiliserat austenitiskt rostfritt stål.

Transmission elektronmikroskop (TEM) har använts för att upptäcka förekomst av utskiljningar vid korngränserna i de provade materialen som eventuellt kunde förklara skillnaden mellan stål med låg respektive hög austenit stabilitet.

Resultat

Uppkomst av IGSCC-sprickor i CBB-prov tyder på att denna metod kan vara en användbar metod för provning av icke-sensibiliserade rostfria ståls känslighet mot IGSCC. Den andra metoden, SSRT, visade inte lika entydiga resultat som CBB-metoden.

När kallbearbetningen ökar, ökar både medelspricklängd och den maximala spricklängden i CBB-testat material. Material med hög kallbearbetningsgrad visade ingen tendens till IGSCC när inga spalter förekom. Spricklängden i material med högre austenitstabilitet var större.

TEM-studierna kunde inte bevisa någon förekomst av utskiljningar eller segringar vid korngränserna som en eventuell kunde förklara varför material med högre austenitstabilitet är mer känsligt för IGSCC.

SKI projektnummer 22226

Arbetet har genomförts av Studsvik Nuclear AB

www.ski.se

STATENS KÄRNKRAFTINSPEKTION
Swedish Nuclear Power Inspectorate

POST/POSTAL ADDRESS SE-106 58 Stockholm

BESÖK/OFFICE Klarabergsviadukten 90

TELEFON/TELEPHONE +46 (0)8 698 84 00

TELEFAX +46 (0)8 661 90 86

E-POST/E-MAIL ski@ski.se

WEBBPLATS/WEB SITE www.ski.se