

Författare:

Johan Öjjerholm Anders Jenssen

# 2015:12

Interkristallin spänningskorrosion i rostfritt stål i BWR-miljö

 En sammanställning av kunskapsläget med fokus på erfarenheter av studier genomförda i Sverige

Rapportnummer: 2015:12 ISSN:2000-0456 Tillgänglig på www.stralsakerhetsmyndigheten.se

#### Bakgrund

Defekter orsakade av interkristallin spänningskorrosion (IGSCC) i kokvattenreaktorer (BWR) upptäcktes första gången under 60-talet. Under 70- och 80-talet påträffades mer omfattande sprickbildning som oftast var lokaliserad till den värmepåverkade zonen vid svetsar i komponenter och rörsystem tillverkade av austenitiskt rostfritt stål. Skademekanismen fick stor uppmärksamhet och omfattande forskning och utvecklingsarbeten har under årens lopp genomförts såväl internationellt som nationellt med syfte att förstå de bakomliggande mekanismerna och att hitta effektiva motmedel.

SSM har genom åren initierat och deltagit i ett stort antal forskningsprojekt inom området IGSCC i rostfritt stål i BWR miljö. Resultaten av forskningen finns redovisad i ett stort antal forskningsrapporter och de flesta underökningar har också presenterats på internationella konferenser. För att effektivt ta tillvara de erfarenheter som gjorts och för att underlätta för blivande specialister inom området har denna sammanfattande rapport över erhållna resultat och erfarenhet tagits fram.

#### Syfte

Syftet med den genomförda studien är att beskriva det aktuella kunskapsläget avseende interkristallin spänningskorrosion för rostfritt stål i BWR-miljö samt att ge en översikt över hur kunskaper och erfarenheter byggts upp från 1960-talet till idag med speciellt fokus på svenska erfarenheter. Ett annat syfte med sammanställningen är att den ska vara en introduktion till området för de som önskar fördjupa sina kunskaper om IGSCC i BWR-miljö.

#### Resultat

Rapporten beskriver inledningsvis de bakomliggande mekanismerna för IGSCC i rostfritt stål och modeller för propageringsfasen av IGSCC i rostfria stål. För att IGSCC ska uppstå fordras en samverkan mellan ett känsligt material, dragspänningar och omgivande miljö. Författarna diskuterar vidare erfarenheter från skadefall orsakade av IGSCC både internationellt och från Sverige. Det konstateras att antalet skadefall för svenska anläggningar relativt sett har varit färre jämfört med internationella erfarenheter av IGSCC i rostfria stål. Antalet skadefall har också minskat med åren som en direkt följd av de motåtgärder som har satts in. Genom åren har flera olika provmetoder utvecklas för att prova olika materials känslighet för IGSCC och för att mäta hur fort IGSCC sprickor tillväxer under olika betingelser. Rapporten ger en utförlig beskrivning av använda provmetoder samt dess för och nackdelar. Dessutom ges en ingående beskrivning om inverkan av omgivande miljö (vattenkemi) och hur olika föroreningar i reaktorvattnet påverkar risken för att IGSCC ska uppkomma. Som resultat av omfattande forskning inom området har olika motåtgärder utvecklats. De mest använda metoderna för att minska förekomst av IGSCC är byte av material, vätgasdosering (Hydrogen Water Chemistry=HWC) och introduktion av tryckspänningar på metallytor med så kallad peening. Här poängteras också vikten av rena system för att undvika förekomst av föroreningshalter i processvattnet som kan

öka materials känslighet mot IGSCC. Avslutningsvis behandlas spricktillväxtsamband dvs. spricktillväxthastigheten (mm/s) som funktion av belastningen (spänningsintensitet, KI, MPa m). Spricktillväxtsamband är viktig och nödvändig information bl.a. för planering av återkommande inspektioner och vid bedömning och hantering av påträffade defekter

#### Projektinformation

Kontaktperson SSM: Peter Ekström Referens: SSM2013-4304



Författare: Johan Öjjerholm och Anders Jenssen Studsvik Nucelar AB

## 2015:12 Interkristallin spänningskorrosion i

rostfritt stål i BWR-miljö – En sammanställning av kunskapsläget med fokus på erfarenheter av studier genomförda i Sverige

Denna rapport har tagits fram på uppdrag av Strålsäkerhetsmyndigheten, SSM. De slutsatser och synpunkter som presenteras i rapporten är författarens/författarnas och överensstämmer inte nödvändigtvis med SSM:s.

## Innehåll

1. Sammanfattning	3
2. Inledning	5
2.1. Målsättning	5
2.2. Bakgrund	5
2.3. Metodik	5
24 Avaränsnina	5
3 Mekanismer	6
3.1 Slip-oxidation	7
3.2 Alternativa mekanismer	10
3.3 Mekanistiska studier ur svenskt nersnektiv	10
3.3.1 Modellering av FCP i BWR	10
3 3 2 Mikrostrukturella studier av den skyddande ovidfilmen	12
A Erfarenheter från skadefall	15
4. Litalefineter han skadelan	15
4.1. Skadelali i valden relaterade till SCC i DWK	16
4.2.1 Skadefallens unsträdande i tiden	16
4.2.1. Skader i apläggningar och komponenter	17
4.2.2. Skaudi i anlagginngar och komponenter	10
4.2.3. Exemplei på skauerali och skauerisaker	.19
4.2.4. Beskrivning av de vanligaste skadetyperna	.20
5. Testmetoder och testutrustningar	
5. 1. Design av den experimentella kretsen	.25
5.2. Initieringsprovning	
5.2.1. Provning med U-bockad profil	.29
5.2.2. Bojprover	.30
5.2.3. Provning med konstant last	.31
5.2.4. Slow Strain Rate Testing	.34
5.2.5. Initieringsprovning med brottmekaniskt prov	.37
5.3. Spricktillväxtmätningar	.38
5.3.1. Mätteknik och utformning av prov	.38
5.3.2. Utveckling av provningstekniken	.40
6. Sensibilisering	42
6.1. I ermisk sensibilisering	.42
6.1.1. Experimentella studier avseende sensibilisering	.45
6.2. Sensibilisering genom kallbearbetning	.47
6.2.1. Experimentella studier av effekten från kallbearbetning	.49
6.2.1.1. Spricktillväxtprovning	.49
6.2.1.2. Initieringsprovning	.53
7. Miljöeffekter	58
7.1. Oxidationsmedel H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> samt O <sub>2</sub>	.59
7.2. Klorider	.63
7.2.1. Klorider – NWC	.64
7.2.2. Klorider – HWC	.66
7.3. Sulfat	.68
7.3.1. Sulfat – NWC	.68
7.3.2. Sulfat – HWC	.71
7.4. Nitrat	.72
7.5. Kromat	.73
7.6. Koldioxid och karbonat	.74
7.7. Kiseldioxid	.74
7.8. Synergieffekter mellan föroreningar	.75
7.9. Sammanfattning av miljöeffekter	.77

8. Motmedel	78
8.1. Miljökontroll	78
8.1.1. Vätgasdosering (HWC)	78
8.1.1.1. Övervakning av HWC	82
8.1.1.2. Ädelmetalldosering	85
8.1.2. Rena system	86
8.1.3. Zinkdosering	86
8.2. Mekanisk motverkan av dragspänningar	87
8.2.1. Mechanical Stress Improvement	87
8.2.2. Weld Overlay Reinforcement	88
8.2.3. Peening	90
8.2.4. Svetsmetoder	91
8.3. Byte av material	92
9. Spricktillväxtsamband	93
10. Diskussion	96
11. Slutsatser	98
12. Referenser	99
13. Erkännanden1	14

Appendix A Lista med förkortningar

## 1. Sammanfattning

Interkristallin spänningskorrosion (IGSCC) har varit ett problem för kokvattenreaktorer (BWR) sedan 1960-talet, då sprickor påträffades i komponenter av sensibiliserat austenitiskt rostfritt stål. Det var dock först under tidigt 1970-tal, i samband med att omfattande interkristallin sprickning upptäcktes i den värmepåverkade zonen (HAZ) invid svetsar i olika komponenter och systemdelar, som problemet fick större uppmärksamhet. Problemen med IGSCC fortsatte i ökande omfattning under resten av decenniet. Jämfört med situationen i t.ex. USA var dock skadefallen relaterade till IGSCC betydligt färre i svenska anläggningar. De stora negativa inverkningarna av skadefall relaterade till IGSCC internationellt sett fick dock till följd att betydande resurser lades på problemet även i Sverige.

De omfattande problemen med IGSCC medförde att stor kraft ägnades åt att förstå skademekanismerna och identifiera verksamma motmedel. En viktig faktor som identifierades var att värmepåverkan från svetsning ledde till utskiljning av kromkarbider på korngränserna, vilket medförde att en kromutarmad zon vid korngränserna bildades, så kallad sensibilisering. I kombination med dragspänningar (främst svetsegenspänningar) och syrehaltigt reaktorvatten var därmed betingelserna för IGSCC uppfyllda. Sensibiliseringen av rostfritt stål påverkas bland annat av materialets kolhalt, där charger med halter av detta element över ~0,04 % visat sig vara särskilt benägna att sensibiliseras. Kalldeformation är en annan faktor av betydelse och såväl skadefall som laboratorieundersökningar visar att känsligheten för IGSCC ökar med ökande kalldeformationsgrad. Vidare är förekomst av föroreningar i reaktorvattnet av betydelse och laboratorieförsök samt drifterfarenheter visar att i synnerhet sulfat och klorid ökar risken för IGSCC.

Bland motmedlen som utvecklades under 1970- och 1980-talen kan nämnas vätgaskemi (Hydrogen Water Chemistry, HWC), byte till rostfria stål med lägre kolhalt och metoder som reducerar dragspänningarna vid medieberörda ytor invid svetsar. HWC innebär att vätgas doseras till matarvattnet, vilket bland annat genom rekombination av syre och väte till vatten i fallspalten, leder till att halterna av oxiderande specier i reaktorvattnet reduceras. Detta får till följd att korrosionspotentialen för materialet sjunker och benägenheten för IGSCC minskar. Med införandet av material med lägre kolhalt minimeras risken för att materialet sensibiliseras vid svetsning.

Under 1990-talet inträffade fall av IGSCC i lågkolhaltiga rostfria stål, bland annat i Sverige. Till skillnad från svetssensibiliserat rostfritt stål är inte skadorna i de lågkolhaltiga materialen relaterade till kromkarbidutskiljning och kromutarmning av korngränserna. En faktor som tros ha betydelse för IGSCC i lågkolhaltigt rostfritt stål är resttöjningar (orsakade av krympning när svetsen svalnar) vid svetsens närhet. I analogi med kalldeformation medför den plastiska deformationen som uppstår att materialets känslighet för IGSCC ökar. I många fall verkar sprickinitieringen också ha underlättats av ett kalldeformerat ytskikt orsakat av slipning eller annan maskinbearbetning.

Den allmänt accepterade mekanismen för IGSCC i rostfritt stål i BWR-miljö är den så kallade "slip oxidation mechanism". Enkelt uttryckt innebär den att töjningar vid sprickspetsen bryter upp den skyddande (passiverande) oxidfilmen och att den blottlagda metallen löses upp. Metallupplösningen fortgår tills en oxidfilm byggts upp på nytt, så kallad repassivering. Denna process upprepas vilket får till följd att sprickan propagerar.

I Sverige har forskning avseende IGSCC i BWR-miljöer bedrivits sedan problemet fick stor uppmärksamhet i början av 1970-talet. Betydande resurser har genom åren lagts på olika försök såväl på laboratorium som i provkretsar placerade i kraftproducerande reaktorer. Genom åren har också provmetodiken ändrats och utvecklats; både i Sverige och internationellt. En vanlig provmetod för att studera vilka faktorer som påverkar känsligheten för IGSCC var tidigare SSRT (Slow Strain Rate Testing) medan man nuförtiden i stor utsträckning övergått till att studera hur olika faktorer påverkar spricktillväxthastigheten med brottmekaniska prov. Även andra provmetoder såsom CBB- (Crevice Bent Beam) provning och enaxligt belastade prov har använts för att studera sprickinitiering.

De forsknings- och utvecklingsinsatser som har gjorts mot IGSCC i Sverige och internationellt har gett resultat. Den databas över rapporterade skadefall som SSM underhåller, STRYK, visar att IGSCC har minskat markant över tiden. Det stora flertalet av de rapporterade skadefallen uppträdde under 1980- och 1990-talen och var relaterade till kallformning eller sensibilisering. Dessa problem är i dag väl undersökta och effektiva motåtgärder såsom byte till lågkolhaltigt rostfritt stål är implementerade.

## 2. Inledning

#### 2.1. Målsättning

Målsättningarna med rapporten är att beskriva det aktuella kunskapsläget avseende IGSCC i rostfritt stål i BWR ur ett svenskt perspektiv, belysa vilka provmetoder som tillämpats, deras för- och nackdelar, samt hur provmetoderna utvecklats med tiden.

#### 2.2. Bakgrund

I och med att IGSCC i rostfria stål varit ett problem för BWR under en längre tid innebär det att det aktuella kunskapsläget vid olika tidpunkter finns sammanställt. En sammanställning ur ett svenskt perspektiv saknas dock, åtminstone en som ger en samlad bild av den forskning som bedrivits från 1970-talet fram till nu. Därför finns det anledning att summera det aktuella kunskapsläget i den öppna litteraturen med fokus på de studier som genomförts i svensk regi. Med tanke på den generationsväxling som pågår inom svensk kärnkraftindustri är det motiverat att i sammanställningen täcka in erfarenheter och forskningsresultat från 1960-talet fram till nu. En annan aspekt är hur provmetodiken förändrats med tiden och i vilken mån tidiga resultat kan jämföras med nyare data.

#### 2.3. Metodik

Underlaget till rapporten kommer främst från SSMs rapportarkiv samt SSMs databas över skador i tryckbärande system i kärnkraftsanläggningar, STRYK. Utöver detta har information inhämtats från andra öppna källor som t.ex. de återkommande konferenserna "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors" samt "The International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems". Öppet material från de amerikanska organisationerna "Electric Power Research Institute (EPRI)" samt "United States Nuclear Regulatory Commission (NRC)" har också använts.

#### 2.4. Avgränsning

Studien begränsas till IGSCC i austenitiska rostfria stål i BWR-miljöer. Interkristallin sprickning i Ni-bas legeringar i BWR- eller PWR-miljöer, liksom sådan sprickning i rostfritt stål i PWR-miljö, samt bestrålningsinducerad spänningskorrosion (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking, IASCC) omfattas således inte. Dessa områden kan vara föremål för framtida kunskapssammanställningar.

## 3. Mekanismer

Syftet med detta avsnitt är att ge en introduktion till de mekanismer som leder till IGSCC i BWR-miljö. För den intresserade läsaren finns det ett antal sammanfattningar [1–6] samt ytterligare ett digert material att studera i den öppna litteraturen. Strikt är IGSCC ett specialfall av Spänningskorrosionssprickning (Stress Corrosion Cracking, SCC). Karaktäristiskt för IGSCC är att sprickningen sker längs korngränserna i materialet. En annan form, TGSCC (Trans Granular Stress Corrosion Cracking), karaktäriseras som namnet antyder av att sprickningen går tvärs genom kornen. Om sprickan har gått igenom en svets och följer dendritarmarna i materialet talar man också om IDSCC (Inter Dendritic Stress Corrosion Cracking). I fallet med SCC av austenitiska rostfria stål i BWR är IGSCC och TGSCC den dominerande formen av sprickning. Sprickor förorsakade av SCC ger ett sprött intryck eftersom de propagerar under liten eller ingen makroskopisk deformation. Ofta förgrenar sig sprickorna under propageringsfasen. IGSCC uppträder i regel vinkelrätt mot den dominerande dragspänningen.

Fenomenet IGSCC är mångfacetterat och innefattar mekaniska, elektrokemiska och metallurgiska aspekter. Dessa tre faktorer måste dock samverka för att IGSCC skall inträffa genom att generera:

- Dragspänningar
- En elektrolyt (vatten)
- Ett känsligt material eller materialtillstånd

Kombinationen av dessa faktorer som ger IGSCC summeras i figur 1. Elimineras en av dem förhindras uppkomsten av IGSCC.



**Figur 1** Grafisk illustration av de faktorer som måste samverka för att ge (IG)SCC. För varje faktor beskrivs också vilka parametrar som påverkar dess karaktär. Modifiering från referens [7].

Förloppet IGSCC brukar delas in i initierings- och propageringssteg, se figur 2. Som synes dominerar längden, upp till årtionden, av initieringssteget klart över propageringssteget. Emellertid delas ofta initieringssteget upp i flera delar. Den initiala delen "precursor" innefattar parametrar under tillverkning och design samt även förändringar av den lokala miljön eller materialet under drift. Begreppet "incubation" refererar till start av själva angreppet t.ex. genom lokal penetration av passivfilmen. När angreppet har utvecklats övergår det i en långsam tillväxt "slow growth". I slutet av denna fas sammanväxer mindre spricksegment så att en huvudspricka bildas. Under denna period blir sprickan detekterbar med oförstörande provning. När sprickan övergår i propageringsstadiet domineras tillväxten av flera faktorer där spänningsintensiteten, K<sub>I</sub>, som sprickspetsen utsätts för är en av flera variabler. Detta beskrivs närmare i avsnitt 5.3.



Figur 2 Ett sätt (av flera) att dela upp initierings- och propageringsfasen hos en IGSCC-spricka [8].

#### 3.1. Slip-oxidation

Propageringsfasen av IGSCC i austenitiska rostfria stål i BWR brukar beskrivas med hjälp av "slip-oxidation"-modellen som har utvecklats av Ford och Andresen och beskrivs i flera av deras publikationer, t.ex. referenserna [1] och [5]. Styrkan i modellen ligger delvis i att den är kvantitativ och kan användas för att beräkna en spricktillväxthastighet som funktion av spricklängd, last och miljö. Den numeriska applikationen av modellen kallas PLEDGE vilket utläses "Plant Life Extension Diagnosis by GE" [9].

Den mekanistiska modellen bygger på att lokal töjning i sprickspetsen bryter den skyddande oxiden så att metallen kan börja att lösas upp eller bilda oxid. Upplösningen av metallen genom oxidation i sprickspetsen genererar en elektrisk ström vilken kompenseras av reduktionsreaktioner på sprickans sidor eller vid dess öppning. När metallen i sprickspetsen repassiverar avtar strömmen i korrosionscellen. Den totala spricktillväxthastigheten är således proportionell mot den elektrokemiskt kontrollerade korrosionsströmtätheten samt den periodiska uppbrytningen av oxidfilmen i sprickspetsen. Den senare faktorn, uppbrytningsfrekvensen, beror bland annat på spänningsintensiteten i sprickspetsen samt den resulterande töjningshastigheten. Den beskrivna processen illustreras i figur 3. Hur korrosionsströmtätheten beror av tiden mellan på varandra följande uppbrytningar av oxidfilmen i sprickspetsen antingen kan gå i lösning som Me<sup>2+</sup> eller bilda ny oxid i anslutning till sprickspetsen.



**Figur 3** Illustration av viktiga faktorer i "slip-oxidation"-modellen för sprickpropagering. Uppbrytning av oxidfilm i sprickspetsen resulterar i metallupplösning vilken är proportionell mot den laddning Q som flyter i den aktiverade korrosionscellen [1, 10].



Figur 4 Illustration av hur korrosionsströmtätheten i en sprickspets beror av tiden från och med att oxiden bryts [11].

Ett sätt att illustrera hur parametrar som föroreningar samt elektrokemisk korrosionspotential (ECP) påverkar spricktillväxthastigheten enligt "slip-oxidation"teorin är att likna sprickan vid en trång spalt [12, 13]. Figur 5 visare en schematisk illustration av en tänkt spricka i oxiderande normalvattenkemi (NWC)<sup>1</sup>. Utanför spricköppningen reagerar oxidationsmedlen O2 eller H2O2 elektrokemiskt med H2O och bildar OH<sup>-</sup>. Detta ger ytan lokalt en relativt hög potential på ca 100 till 200 mV (SHE). Inuti sprickan konsumeras oxidationsmedlet snabbt och potentialen blir därmed betydligt lägre. En så kallad luftningscell utbildas. Oxidationsreaktionen, d.v.s. bildandet av metalljoner Me2+, koncentreras till sprickans spets medan reduktionsreaktionen koncentreras till systemytan under bildande av OH<sup>-</sup>. Vidare bildar metalljoner p.g.a. sin låga löslighet hydroxider i sprickspetsen vilket gör miljön lokalt sur genom frisättning av H<sup>+</sup>. För att behålla laddningsneutralitet kommer negativa joner att vandra in i sprickan. I rent vatten sker detta via OH<sup>-</sup> vilket neutraliserar den sura miljön i sprickan. Om Cl<sup>-</sup> eller SO4<sup>2-</sup> eller andra anjoner som hämmar passivering av metallen finns ute i bulkmiljön kommer dessa även att attraheras av potentialgradienten i sprickan på bekostnad av OH<sup>-</sup>. På så vis bildas en sur miljö i sprickan som dessutom motverkar materialets förmåga att bilda en stabil passivfilm i sprickspetsen. Denna anrikningsmekanism av aggressiva anjoner förklarar varför även mycket låga halter i bulkvattnet av dessa föroreningar kan påverka initiering och tillväxt av IGSCC kraftigt.



**Figur 5** Schematisk bild som visar hur miljön utvecklas ut ett elektrokemiskt perspektiv i en spricka eller smal spalt i NWC-miljö [13].

En viktig reflektion från analysen av figur 5 är betydelsen av den fria ytans ECP, vilken styrs av förhållandet mellan H<sub>2</sub> respektive O<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i vattnet. I Ford-Andresens modell yttrar sig effekten av ECP genom att skapa en sur miljö i sprick-spetsen som dessutom är anrikad på aggressiva anjoner. Om ECP hos den fria ytan utanför spricköppningen sänks till en låg potential, t.ex. genom H<sub>2</sub>-dosering (så kallad HWC, Hydrogen Water Chemistry) motverkas pH-sänkningen i sprickspetsen varpå spricktillväxten avstannar eller minskar. Om bulkkemin emellertid innehåller tillräckligt höga halter av aggressiva anjoner som t.ex. Cl<sup>-</sup> eller SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> som motverkar passivering, så kommer sprickning ske i alla fall trots den låga potentialen [13]. Toleransen för föroreningar av detta slag är dock betydligt högre i HWC än NWC.

**<sup>1:</sup>** Modellen är även applicerbar under vätgaskemi (HWC), eftersom en viss mängd  $O_2$  eller  $H_2O_2$  i praktiken alltid finns närvarande under BWR-förhållanden p.g.a. radiolys. Undantaget är så kallad "super-HWC" där ytans potential bestäms av vätgaselektrodens jämviktspotential genom en mycket hög dosering av  $H_2$ .

#### 3.2. Alternativa mekanismer

Teorin bakom "slip-oxidation" har inte varit och är inte den enda förklaringen till propageringsmekanismen bakom IGSCC. I sammanhanget bör en modell utvecklad av D.D. MacDonald nämnas. Den benämns "Coupled Environment Fracture Model. (CEFM)" [14]. Skillnaden mot Ford-Andresens modell är främst att det i denna modell finns en direkt koppling mellan oxidation av metallen i sprickspetsen samt reduktion av O<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> på den fria ytan. Effekten av konduktivitet skiljer sig också mellan de två modellerna. I övrigt har de stora likheter. En "neutral" jämförelse av de båda, under perioder hett debatterade, teorierna bakom propagering av IGSCC finns i referens [15].

Som nämndes i början av avsnitt 3.1 är töjningshastigheten i sprickspetsen viktig, eftersom den resulterar i att oxidfilmen vid sprickspetsen bryts och på så vis avancerar sprickan. Töjningshastigheten i sprickspetsen beror bland annat på materialets mekaniska egenskaper och kan således kopplas till deformationshårdnad. En utveckling av "slip-oxidation" teorin som tar hänsyn till effekten av töjningshastigheten i sprickspetsen har utvecklats av Shoji med fler [16–18]. En bra översikt av dessa resonemang finns i referens [3].

Ytterligare mekanismer som diskuteras i samband med IGSCC i BWR är t.ex. "Film Induced Cleavage" [5]. Denna teori bygger på att en spricka som under vissa förutsättningar bildas i en oxid kan ges en så hög propageringshastighet att den fortsätter in i den opåverkade metallen. Den blottlagda metallen bildar därpå ny oxid varpå angreppet kan fortsätta. En bra översikt av denna modell, som egentligen främst är applicerbar på TGSCC, samt flera andra modeller för SCC finns i referens [19].

#### 3.3. Mekanistiska studier ur svenskt perspektiv

De grundläggande arbetet med att förklara initiering och propagering av IGSCC har gjorts internationellt. Viktiga bidrag för att öka förståelsen har också gjorts i Sverige. I detta avsnitt följer några exempel.

#### 3.3.1. Modellering av ECP i BWR

Betydelsen av ECP för IGSCC i BWR påvisades i avsnitt 3.1. Således är det viktigt att kunna förstå och modellera hur ECP relaterar till radiolytiskt genererade oxidationsmedel såsom O<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, doserat reduktionsmedel i form av H<sub>2</sub>, flödeshastighet, ytegenskaper, temperatur m.m. Ett arbete som knyter samman dessa parametrar presenteras i referenserna [20, 21]. En simuleringsmodell, BWRchem, som kan användas för att beräkna ECP i olika delar av en BWR utifrån kunskap om bl.a. flöden, temperatur, samt typ och intensitet av bestrålning beskrivs. De beräknade ECP-värdena kan under drift av en BWR jämföras mot värden som mäts på ett fåtal platser i huvudcirkulationskretsen med hjälp av elektroder, se vidare avsnitt 8.1.1.1. Utifrån denna kunskap om ECP kan risken för IGSCC uppskattas baserat på de spricktillväxtsamband som bygger på teorin i avsnitt 3.1. Av särskild betydelse är detta vid HWC-drift, eftersom beräkningar samt mätningar av ECP är det snabbaste sättet att förvissa sig om att den mängd H<sub>2</sub> som doseras har önskad inhiberande effekt på IGSCC.

En modell enbart fokuserad på att beräkna ECP utifrån kända halter av oxidationsoch reduktionsmedel har också utvecklats för BWR [22–26]. Modellen går under beteckningen "Virtuellt ECP-laboratorium" och är mycket illustrativ för att visa hur olika parametrar som t.ex. H<sub>2</sub>-dosering påverkar korrosionspotentialen och därmed risken för uppkomst av IGSCC. Ett exempel på en beräkning av ECP på ett rostfritt stålrör med diametern 25 cm exponerat för BWR-kemi (300 ppb O<sub>2</sub>, 300 ppb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> och 20 ppb H<sub>2</sub>) vid 275 °C visas i figur 6. Vid närvaro av tillräckligt höga mängder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kommer stålytans potential att styras av sönderfallet av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> till O<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>O. Potentialen styrs således av stålytans förmåga att dissociera H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> och motsvaras av läget då oxidation av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> till O<sub>2</sub> (röd kurva) balanseras av reduktion av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> till H<sub>2</sub>O (lila kurva) i figur 6.

Effekten av dosering av 0 eller 100 ppb  $H_2$  på olika nivåer av radiolytiskt producerad  $H_2O_2$  visas i figur 7. Utan närvaro av  $H_2$  ökar stålytans potential abrupt vid en koncentration av några få ppb  $H_2O_2$ . Tillsätts 100 ppb  $H_2$  krävs en högre halt  $H_2O_2$ för att öka stålytans potential på motsvarande vis. Detta beror på att  $H_2$  istället för  $H_2O_2$  oxideras på stålytan varpå inget syre och endast vatten bildas under sönderfallet av  $H_2O_2$ .



**Figur 6** Evansdiagram som visar de fyra reaktionerna  $O_2 \leftrightarrow H_2O_2$ ,  $H_2O_2 \leftrightarrow H_2O$ ,  $H_2 \leftrightarrow H_2O$  samt oxidering av metall på ytan av rostfritt stål i BWR [25].



Figur 7 ECP som funktion av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-koncentration vid 0, respektive 100 ppb H<sub>2</sub> [25].

#### 3.3.2. Mikrostrukturella studier av den skyddande oxidfilmen

Egenskaper hos den skyddande oxidfilmen som bildas på rostfritt stål i kontakt med högtemperaturvatten påverkar i stor utsträckning processen för IGSCC. Från avsnitt 3.1 inses vikten av parametrar såsom oxidfilmens benägenhet att spricka under töjning samt dess förmåga att nybildas när den väl har skadats. Ett av de kraftfullaste verktygen för att studera oxidfilmers kemiska uppbyggnad, struktur och fassammansättning är transmissionselektronmikroskopi (TEM). Genom utvecklingen av provberedning för TEM med hjälp av fokuserande-jonstråle, Focused Ion Beam (FIB), har möjligheterna att detaljstudera även mycket tunna oxidfilmer förbättrats. Flera TEM-studier av de oxidfilmer som bildas på rostfritt stål i BWR miljö har tagits fram inom ett antal svenska forsknings- och utvecklingsprojekt [27–30].

Under exponering av rostfritt stål typ AISI 304 eller AISI 316 bildas i stora drag likartade typer av duplex oxidfilm [31, 32]. Det yttre oxidlagret består av väldefinierade kristaller med dimensioner från ca 100 nm upp till 1 µm, se figur 8. I NWCmiljö hittas en varierande blandning av två typer av kristaller med sammansättningar antingen nära NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [28, 29] eller Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28]. Under de mer reducerande förhållandena i HWC-miljö hittas också spinellkristaller med en sammansättning nära NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> medan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduceras till Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [31–33]. Under HWC är lösligheten i reaktorvattnet av Cr betydligt lägre än under NWC [34, 35]. Detta medför att Crhalten i oxidfilmen är högre under de mer reducerande HWC-förhållandena jämfört med NWC [31, 33].



**Figur 8** Bilden visar det yttre oxidlagret på AISI 316L som exponerats för simulerad NWC-miljö under ca 2 000 h. I detta specifika fall dominerar kristaller med en sammansättning nära NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, troligtvis p.g.a. ett avsiktligt överskott på Ni i exponeringsmiljön [29].

Det oxidlager som ligger närmast metallen är en blandspinell, Me<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Me = Ni, Fe, Cr) [27–30]. Jämfört med det yttre oxidlagret innehåller det inre oxidlagret mer Cr. Tjockleken på det inre, ofta nanokristallina oxidlagret, varierar mellan ca 30 och 200 nm, efter exponering under ca 2 000 h i simulerad NWC-miljö [27, 29, 30]. På grund av oxidfilmens passiverande karaktär ökar tjockleken endast marginellt även om exponeringen fortsätter i åratal. Tjockleken av det inre oxidskiktet på rostfritt stål i högtemperaturvatten anses följa en parabolisk [36] eller logaritmisk funktion av exponeringstiden [37]. Detaljerade bilder av tvärsnitt från oxidfilmen på

AISI 316L exponerat under NWC-förhållanden visas i figur 9 och figur 10. Oxidfilmens topografi bestående av oxidkorn (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) som bildats på den korroderade stålytan ses bäst i figur 9. Mellan de större oxidkornen finns mindre oxidpartiklar och under dessa kan ett inre oxidlager skönjas.



**Figur 9** Tvärsnitt genom en oxidfilm som bildats på AISI 316L exponerat vid NWC-förhållanden under ca 2 000 h. Bilden är tagen med SEM i SE-mode. Notera att Pt-lagret härrör från provberedningen [29].

I figur 10 visas en TEM-bild från ett av oxidkornen, samt det inre oxidlagret från figur 9. I de större oxidkornen ses skiftningar i grått, vilket tyder på att dessa består av flera mindre korn som har vuxit samman. Detta sker genom utskiljning av korrosionsprodukter från den omgivande exponeringsmiljön. Det inre oxidskiktet ses som ett sammanhängande band under de större kristallerna i figur 10. De vita områdena i bandet utgörs av hålrum som antagligen är sammankopplade. Längst in mot metallen finns det dock ett område som är några tiotals nm tjockt vilket verkar vara tätt.



**Figur 10** TEM-bild av ett område från figur 9. I nederkant ses basmetallen. Ovan på den ses det inre oxidlagret som ett band på vilket större kristaller har bildats. Ovanpå dessa kristaller finns ett tunt lager platina som appliceras under provprepareringen [29].

Genom TEM-studier kan även oxidens kemiska sammansättning bestämmas med t.ex. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Exempel på detta visas i figur 11. I samma instrument kan även elektrondiffraktion utföras för att bestämma kristallorientering och fassammansättning hos oxiden. Ett exempel på detta visas i figur 12 där diffraktionsmönster har registrerats i gränsen mellan den underliggande metallen och det inre oxidskiktet. Baserat på denna information går det att dra slutsatsen att det inre oxidskiktet växer epitaxiellt på den underliggande metallen samt att det inre oxidskiktets atomstruktur ligger nära NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eller FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [28, 29].



**Figur 11** *Vänster:* Sammansättning (i at %) hos det inre oxidlagret längs en sträckas som visas i bilden till höger. *Höger:* TEM-bild som visar tvärsnittet genom en oxidfilm på AISI 316L som exponerats i NWC-miljö i närvaro av Zn [27].



Figur 12 TEM-bild som visar ett tvärsnitt i en oxidfilm på AISI 316L som exponerats för simulerad NWC-miljö i ca 1 500 h. Två elektrondiffraktionsmönster som tagits upp i de områden som indikeras med cirklar visas också [28].

I ett samarbete mellan Studsvik Nuclear AB och SSM utarbetas även en metod vilken gör det möjligt att studera spetsen på en IGSCC-spricka med TEM. Tekniken bygger på att genom en sinnrik provprepareringsteknik som är baserad på FIB skapa ett TEM-prov i vilken den absoluta sprickspetsen finns med. På detta vis kan t.ex. oxiden i sprickspetsen och sammansättningen i metallen framför sprickspetsen studeras detalj. Dessa resultat kan sedan kopplas till teorin för propagering av IGSCC som presenteras i avsnitt 3.1 samt säkert också initiering.

Sammanfattningsvis finns det således mycket bra verktyg för att studera oxidfilmer på rostfritt stål. Oxidfilmerna kan skilja sig åt markant beroende på i vilken BWRmiljö som materialet har exponerats. Karaktären hos oxidfilmerna påverkar i sin tur benägenheten för IGSCC att initiera och propagera i materialet.

## 4. Erfarenheter från skadefall

I detta stycke ges en beskrivning av skadefall i BWR som relaterar till SCC i austenitiska rostfria stål. Först ges en överblick av hur läget har sett ut i världen i stort. Här ligger tyngdpunkten på anläggningar i USA men också Japan. I USA byggdes många av de första anläggningarna, vidare finns där också den största flottan av BWR-anläggningar i dessa båda länder. Tyngdpunkten i beskrivningen av skadefall ligger dock på erfarenheter från svenska anläggningar. Underlaget till sammanställningen härrör främst från SSMs databas STRYK (Skador i TRYckbärande system i Kärnkraftsanläggningar). Även information från SSMs arkiv samt öppna källor har använts.

#### 4.1. Skadefall i världen relaterade till SCC i BWR

De första skadefallen relaterade till SCC av austenitiska rostfria stål i BWR började dyka upp i början på 1960-talet i USA [6]. Det första dokumenterade fallet finns från en anläggning tillverkad av General Electric, Vallecitos. Fallet dokumenterades 1962 och var associerat med svetssensibilisering av rostfritt stål typ AISI 304 i huvudcirkulationssystemet. Tre år senare upptäcktes ytterligare ett fall av SCC i svetssensibiliserat rostfritt stål i samma typ av rörsystem på BWR-anläggningen Dresden 1. Därefter rapporterades flera skadefall relaterat till svetssensibiliserat rostfritt stål i BWR världen över och en topp i början av 1980-talet kan ses [38]. Skadefall relaterade till rostfritt stål som ej svetsats men värmebehandlats finns också rapporterade. På 1990-talet rapporterades de första skadefallen från rostfria stål som inte är känsliga för termisk sensibilisering [6], p.g.a. låg kolhalt, t.ex. AISI 304L och 316L. Även skadefall i så kallade stabiliserade stål t.ex. AISI 321 och 347 rapporterades. I tabell 1 finns en översiktlig sammanställning.

Denna internationella utblick kan vara bra att ha med sig när problematiken med IGSCC i rostfritt stål i svenska BWR diskuteras. Spänningskorrosionssprickning har inte varit något som speciellt drabbat de anläggningar som byggdes i Sverige. I vissa fall har medvetna val gjort att svenska BWR historiskt har klarat sig förhållandevis bra från IGSCC problematiken. Exempelvis kan nämnas att kolhalten i rostfria stål enligt svenska normer (t.ex. SS 2333), vilka användes i svenska anläggningar, var lägre än i amerikanska motsvarigheter (t.ex. AISI 304). Detta medförde med största sannolikhet att uppkomsten av IGSCC förorsakat av svetssensibilisering förekom i mindre utsträckning i svenska anläggningar jämfört med situationen internationellt sett [39]. Även stringentare test med avseende på sensibilisering av det stål som användes i rörsystemens samt anpassade svetsprocedurer bidrog till att minska förekomsten av IGSCC i svenska BWR, se referenser [40] och hänvisningar däri. Vidare infördes tidigt specifikationer som krävde låga föroreningshalter i reaktorvattnet i svenska BWR vilket också bidrog till att minska skadefrekvensen. Exempelvis var konduktiviteten 1980 i reaktorvattnet i svenska BWR av ASEA-ATOM design ca 0,2 µS/cm [41]. För motsvarade amerikanska reaktorer var konduktiviteten ca 0,4 µS/cm [42].

**Tabell 1** Översiktlig sammanställning av uppkomsten i tiden av olika skadefall relaterade till SCC av rostfritt stål i BWR [6, 16, 38, 43].

Material	Första rapporterade skada
Rostfritt bränslekapslingsmaterial	Sent 1950-tal, tidigt 1960-tal
Svetssensibiliserat 304	Tidigt 1960-tal
Ugnssensibiliserat 304 från tillverkning	Sent 1960-tal
Grova rörledningar av sensibiliserat 304	Sent 1970-tal
Lågkolhaltigt stål 304L/316L i anslutning till spaltmiljö	Mitten på 1980-talet
Lågkolhaltigt stål typ 304L/316L och stabiliserade stål typ 321/347 (USA)	Mitten på 1980-talet
Stabiliserade stål typ 321/347, (Tyskland)	Tidigt 1990-tal
Moderatortank och huvudcirkulationssystem i lågkolhaltigt stål 316(NG), (Japan)	Sent 1990-tal

#### 4.2. IGSCC av rostfritt stål i svenska BWR

Den bästa källan till information om skadefall i svenska BWR relaterade till IGSCC är SSMs databas STRYK. En bra sammanställning av denna databas gjordes på en övergripande nivå fram till och med år 1999 [39, 44]. STRYK innehåller information om driftinducerade skador i de mekaniska anordningar som tillhör någon av kvalitetsklasserna 1, 2, 3 eller 4 [39]. Databasen är inte begränsad till skadefall relaterade till IGSCC utan innehåller alla skadetyper som t.ex. erosionskorrosion och utmattning som har påträffats i dessa system.

För de olika skadefallen finns i databasen information om tidpunkten då de upptäcktes, aktuell komponent, dess dimensioner, hur skadan upptäcktes, dess läge och en skadeutredning. För medarbetare på SSM finns möjlighet att söka i den elektroniska databasen och få en överblick av hur skadefrekvenser ser ut i svenska BWR. Vidare finns det i SSMs arkiv tillgång till originalrapporterna för respektive ärende där detaljerad information om skadefallet av intresse kan hittas.

Syftet med detta avsnitt är att ge en sammanfattande bild av de skadefall relaterade till IGSCC i rostfritt stål som rapporterats från svenska BWR. Vidare ges en genomgång av orsaken och bakgrunden till dessa skadefall. En viktig del är också skadefallsundersökningar och laboratorieprovning som initierats av den uppkomma problematiken.

Underlaget till detta avsnitt bygger på ett utdrag ur STRYK som endast omfattar IGSCC av rostfritt stål i BWR [45]. I vissa avseenden är sammanställningen också färgad av rapportförfattarnas bedömningar, eftersom innehållet i databasen inte är alltid är otvetydigt. Detta gäller speciellt skadeorsaker.

#### 4.2.1. Skadefallens uppträdande i tiden

I en tidigare referens finns en bra systematisering av antalet registrerade skadefall över tiden kopplade till IGSCC [39] fram till och med 1999. Emellertid omfattar denna sammanställning även skadefall i nickelbasmaterial vilket faller utanför ramen för denna litteraturgenomgång. En sammanställning av skadefall relaterade till IGSCC i rostfritt stål exponerat i BWR-miljö visas figur 13. Trenden har med åren varit klart fallande.



Figur 13 Förekomst av interkristallin spänningskorrosion i rostfritt stål som funktion av årtal för upptäckt (1975 t.o.m. 2010) [45].

I figur 13 ses att skadefallen har *registrerats* ganska ojämnt över tiden. Detta beror till stor del på att skadorna vid dessa toppar inte har detekterats under drift eller inspektion utan vid kontroller utförda i lab efter att komponenten bytts ut. Upptäckt av en skada på ett visst system har också lett till att utökade inspektioner gjorts vilket föranlett att fler skador i samma typ av system har identifierats. Nedan finns en genomgång av de mest markanta topparna.

- Utbyte av rörböjar i Ringhals 1 år 1987
- Utbyte av rörböjar i Oskarshamn 1 år 1993
- Den lokala toppen 2008 i figur 13 härrör från sprickor som uppkommit vid svetsreparation av härdstomme

#### 4.2.2. Skador i anläggningar och komponenter

Figur 14 visar hur antal skador relaterade IGSCC fördelar sig mellan de olika BWRanläggningarna. En viktig observation är att IGSCC har varit ett generationsproblem. De klart flesta skadorna har rapporterats för de äldsta anläggningarna Ringhals 1 och Oskarshamn 1. De flesta skadorna i dessa anläggningar har som tidigare påpekats upptäckts vid utbyte av ett stort antal kallbockade rörböjar [39]. I de senast byggda anläggningarna har som synes inte IGSCC varit något problem. Detta beror främst på ett bättre materialval vid konstruktion samt att anläggningarna drivits med vetskapen av vikten i att undvika kemiska transienter [39]. Även förbättringar av tillverkningsmetoder och designen hos de senast byggda anläggningarna baserat på de tidigare lärdomarna har bidragit till minskningen av skadefall relaterade till IGSCC.



Figur 14 Antal skadefall relaterade till IGSCC upptäckta i anläggningarna t.o.m. 2010 [45].

De rapporterade skadefallen relaterade till IGSCC har varit lokaliserade främst till en handfull komponenttyper och systemdelar. Dessa listas i figur 15.



Figur 15 Komponenttyper som har varit mest frekventerade för IGSCC [45].

De olika kategorierna kommenteras nedan.

#### Rörböj

Den dominerande kategorin är "rörböj" som främst kan relateras till de två äldsta anläggningarna, Oskarshamn 1 och Ringhals 1. Dessa rörböjar tillverkades genom formning över en invändig dorn i kallt tillstånd, vilket resulterade i att materialet kalldeformerades och således blev känsligt för IGSCC, se vidare avsnitt 6.2. Eventuellt skedde det en överrapportering av skador eftersom vissa indikationer inte bekräftades som IGSCC [46].

#### Rör

Detta avser rör utan kallformade böjar. Skadorna i dessa är främst hänförbara till svetssensibilisering följt av kalldeformation och svetsreparationer, eller en kombination av dessa faktorer. Eventuellt skedde det en överrapportering av skador eftersom vissa indikationer inte bekräftades som IGSCC [46].

#### Interndel

Denna kategori innefattar flera typer av komponenter. Till exempel delar där IASCC kan ha varit en bidragande orsak. Svetsreparationer samt att spaltmiljö uppkommit mellan olika komponenter anges också som skadeorsaker.

#### Smidesringar

Denna kategori relaterar till en komponent i huvudcirkulationskretsen. Den faktor som anses ha bidragit till uppkomsten av IGSCC i dessa fall anges i de flesta fallen som "kallbearbetning".

#### Lockbalk/Lockbalkskonsol

Denna kategori är främst lokaliserad till två anläggningar. Skadeorsaken angavs till ett olämpligt materialval. Den typ av utskiljningshärdat austenitiskt rostfritt stål som användes, SS 2570, har också tagits bort från listan av godkända material i BWR [47], p.g.a. dåliga egenskaper med avseende på IGSCC.

#### Övrigt

I kategorin övrigt som inte visas i figur 15 kan nämnas ventiler, T-stycken och värmeväxlare. Sammanfattningsvis utgör denna grupp mindre än 5 % av det totala antalet skadefall relaterade till IGSCC som rapporterats i STRYK [45].

#### 4.2.3. Exempel på skadefall och skadeorsaker

Fördelningen av grundorsaken till de skadefall relaterade till IGSCC som visas i figur 13 presenteras i figur 16. Den dominerande delen, ca 55 % av skadefallen relaterade till IGSCC, är alltså orsakade av kallbearbetning. De två följande kategorierna i storleksordning är "sensibilisering" och "svetsreparationer", vilka står för 14 % respektive 10 % av de rapporterade skadefallen.



Figur 16 Fördelning av grundorsaken till skadefall relaterade till IGSCC i rostfritt stål. Grafen inkluderarar även skadefall som detekterats vid efterundersökningar av utbytta komponenter.

Indelningen i de olika kategorierna i figur 16 är inte helt enkel och beror till viss del på rapportförfattarnas egna bedömningar. Studier har även gjorts av källmaterialet för de enskilda skadefallen i viss utsträckning. Nedan följer en kort sammanfattning av de olika kategorierna.

#### Kalldeformation

Denna kategori inkluderar kallbockning och fall där initiering skett i ett kalldeformerat ytskikt. Det senare kan vara orsakat av slipning eller en oavsiktlig repa.

#### Sensibilisering

Omfattar skadefall där sensibilisering explicit har angetts som skadeorsak i rapportunderlaget.

#### Annan

Denna kategori omfattar skadefall där orsaken kan vara en kombination av omständigheter t.ex. kallbearbetning och sensibilisering. Vidare finns det ett antal fall som från början antogs vara relaterade till IASCC, men som senare kategoriserades som IGSCC. Dessutom omfattar kategorin också skadefall där orsaken inte är tydligt beskriven i det tillgängliga underlaget.

#### Svetsreparationer

Omfattar skadefall där svetsreparationer explicit har angetts som skadeorsak i rapportunderlaget.

#### Materialval

Denna kategori omfattar främst en höghållfast kvalitet av rostfritt stål SS 2570 (A-286) som visat sig vara känslig för IGSCC i BWR-miljö.

#### Spaltmiljö

Fall där IGSCC har initierat i en spalt. I den skyddade spaltmiljön kan det uppstå en "mikrokemi" med låg syrehalt i vilken aggressiva joner som Cl<sup>-</sup> och SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kan anrikas relativt bulk-kemin. Detta medför att IGSCC lättare kan initiera.

#### Tillverkning

Hit har skadeorsaker typ montagefel, varmsprickning, bearbetningsfel etc. räknats.

#### Kemi

Fall där vattenkemin varit utanför specifikationerna.

#### 4.2.4. Beskrivning av de vanligaste skadetyperna

Från diskussionerna tidigare i avsnitt 4.2.2 har det framkommit att ett fåtal komponenttyper och systemdelar dominerar skadebilden. Skadeorsaken när det gäller dessa komponenter är i stort sett likartad. I detta avsnitt ges därför ett antal detaljerade exempel på dokumentationen som finns av dess skador.

#### Kallbockade rörböjar

Skador i dessa komponenter uppträdde som nämnts tidigare i de två äldsta anläggningarna och är främst av historiskt intresse. Rören var tillverkade, med några undantag, i rostfritt stål typ SS 2333, vilket motsvarar AISI typ 304, dock med en lägre kolhalt. Exponeringsmiljön var NWC vid temperaturer som i flera fall anges till ca 240 °C. De system som drabbades var främst hydraulsystem för drivdon, kylsystem för avställd reaktor samt matarvattensystemet.

Gemensamt för skadefallen är att rören bockades över en invändig dorn vilket ledde till att materialet blev känsligt för IGSCC p.g.a. den inducerade kallbearbetningen. I STRYK nämns beräknade kalldeformationsrader på 15–20 % för enskilda fall som exempel. Mikrostrukturundersökningar visade också på ett kraftigt kallbearbetat material, med inslag av deformationsmartensit och även en svag termisk sensibilisering. Ofta har även märken och övervalsningar observerats på rörens insida. Initiering av IGSCC rapporteras i flera rapporter i STRYK ha skett transkristallint för att sedan övergå i interkristallin karaktär, se exempel i figur 17.



**Figur 17** Bilder från ljusoptisk mikroskopi som visar transkristallin initiering (ca 1 mm) följd av interkristallin propagering. Sprickan observerades i en rörböj i system 331 [48].

Ett exempel på en rapporterad skada från Oskarshamn 1 visas i figur 18. En läcka observerades under drift i ett rörsystem med stagnant vatten med en temperatur av drygt 200 °C. Rörböjen var gjord av ett sömlöst rör i dimensionen 114,3\*10 mm.

Materialet var SS 2333 med en kolhalt på 0,042 %. För ytterligare information från den samtida dokumentationen av dess skadefall se referens [49–52].



**Figur 18** Här visas ett collage av bilder från en skada i en kallbockad rörböj. *Vänster:* Schematisk skiss av rörkonstruktionen. *Höger ovan:* Foto av insidan på rörböjen. Repor efter mandrell. *Höger under:* Foto av utkapad rörböj [48, 53, 54].

Kallbockning av rörböjar var en tillverkningsmetodik som frångicks eller förändrades, vilket avhjälpte problematiken. Under perioden 2000 till 2010 registrerades endast en handfull skadefall i STRYK relaterade till kallbearbetning. Kalldeformation som en riskfaktor för initiering av IGSCC måste dock beaktas även i framtiden i samband med reparationer och nybyggnation.

#### Sensibilisering

Dessa skador uppkom vid svetsning genom att korngränserna i materialet utarmades på Cr p.g.a. utskiljning av kromkarbider, se vidare avsnitt 6.1. Kolhalten i materialet var således en viktig parameter. Den aktuella typen av rostfritt stål SS 2333 har en angiven maximal C-halt på 0,05 %. De aktuella chargerna i merparten av de beskrivna skadefallen hade en kolhalt nära eller något över detta värde. Angreppet sker i allmänhet 5–7 mm från svetsen där förhållandena för bildande av kromkarbider är optimala under svetsoperationen. De flesta av skadorna upptäcktes i "kylsystem för avställd reaktor" samt "Hydrauliskt system för drivdon". Sedan slutet av 1990-talet har endast något enstaka fall av sensibilisering rapporterats i STRYK. Problematiken har till stor del lösts genom införandet av lågkolhaltiga stål typ SS 2353 eller AISI 316NG där kolhalten maximerades till 0,02 % [47]. Vätedosering har också varit ett effektivt sätt av motverka uppkomst av IGSCC relaterat till sensibilisering, se vidare avsnitt 8.1.1.

#### Svetsreparationer

Till skillnad från skadefallen rörande sensibilisering innefattar denna kategori även lågkolhaltigt material typ SS 2353. Vattenkemin har dock i nära på samtliga fall helt eller delvis varit NWC. Flera orsaker anges i bakgrundsmaterialet till dessa skador. Resttöjningar på över 20 % med påföljande deformationshårdnande p.g.a. svetskrympning är ett exempel. Slipning eller deformation i samband med bearbetning av svets eller fogberedning är en tredje faktor. Ett exempel där svetskrympning angavs som orsaken till uppkomsten av IGSCC i lågkolhaltigt rostfritt stål är hämtat från referenserna [45, 48, 55]. Skadorna registrerades i slutet på 1990-talet i ett system exponerat för NWC-kemi vid ca 270 °C. Sprickor detekterades mycket nära smältgränsen på avstånd mindre än 1 mm [55]. Figur 19 visar ett polerat tvärsnitt i en rät vinkel mot två av smältgänserna. Observera att sprickorna propagerade nära svetsfogarna och att sprickan i det ena fallet har fortsatt in i tillsatsmaterialet. Skadefallsanalyserna visade att en deformationshärdad zon finns längs med svetsarna. Hårdheten invid svetsarna visades i ett fall uppgå till 240 HV5 medan den på ett avstånd på 35 mm från svetsen in i grundmaterialet hade minskat till 160-170 HV5 [55]. Resttöjningarna nära svetsen uppmättes också med hjälp av EBSD. Dessa resultat korrelerade med hårdhetsmätningarna, se figur 20.



Figur 19 Polerade tvärsnitt som visar en IGSCC spricka som initierat i en deformationshärdad zon i grundmaterialet nära smältgränsen i två rörfogar [48, 56, 57].



Figur 20 Mätningar av resttöjningar nära smältgränsen invid en rörskarv utförd i AISI 316 NG med hjälp av EBSD [55].

Under perioden 2000 till 2010 anges "svetsreparationer" som den vanligaste orsaken till IGSCC i rostfritt stål. Vidare är trenden för denna skadetyp inte avtagande med tiden, se figur 21. Topparna under år 1997 och 2008 i figur 21 härrör från skador detekterade under revision. Antagligen gjordes då riktade åtgärder mot vissa områden. Toppen 1997 utgörs av skador i skilda system från olika anläggningar medan toppen 2008 härrör från ett och samma system i en enskild anläggning.



**Figur 21** Grafen visar antal skadefall som karaktäriserats som "svetsreparationer" som funktion av tiden. Data är hämtade från referens [45].

## 5. Testmetoder och testutrustningar

Provning med avseende på IGSCC i rostfritt stål exponerat i BWR-miljö har varit och är mycket viktig. Målsättningen med laboratorieprovning i simulerad reaktormiljö har varit och är att öka kunskapen om degraderingsmekanismen IGSCC för att säkerställa stabil och tillförlitlig drift av anläggningarna. I Sverige har tyngdpunkten legat på spricktillväxförsök de senaste 20 till 25 åren. Dock fokuserades också många tidigare provningar på propageringsfasen av IGSCC genom t.ex. användningen av notchade SSRT-prov, se vidare avsnitt 5.2.4. En anledning till att fokus har varit på spricktillväxtmätningar är det svenska regelverket som utformas av SSM, [58]. Enligt regelverket bestäms intervall mellan återkommande kontroller (kontroller med oförstörande provningsmetoder) för mekaniska komponenter med avseende på mekanismen IGSCC av tiden till dess att en hypotetisk spricka når kritisk storlek. Som utgångspunkt för bestämning av detta intervall antas att det, efter genomförd kontroll, finns en defekt som är lika stor som detektionsgränsen för den kontrollmetod som används. Tiden för en sådan antagen defekt att växa till kritisk storlek blir därför avgörande för tidsintervallet mellan kontrollerna. Om en defekt upptäcks vid återkommande kontroll genomförs en skadetålighetsanalys med syfte att beräkna tiden tills defekten når kritisk storlek och hotar den strukturella integriteten. Resultatet av analysen avgör således om defekten måste åtgärdas omgående eller om fortsatt drift kan tillåtas. I båda dessa fall är spricktillväxthastighet som funktion av spänningsintensitet vid sprickspetsen samt omgivande miljö en avgörande faktor i analysen.

Initieringsdata ges inte samma vikt i det svenska regelverket. Tiden till initiering av IGSCC har dock stor betydelse eftersom varaktigheten av denna fas generellt utgör majoriteten av driftstiden från igångsättning av en komponent tills att en IGSCC-spricka når en kritisk storlek. Ur ett designperspektiv är därför initieringsdata viktig.

#### 5.1. Design av den experimentella kretsen

Tillförlitliga data rörande IGSCC bygger på att materialet provas under, för applikationen, realistiska former. För provning av IGSCC i BWR-miljö innebär detta att provning måste ske i en autoklav placerad på ett laboratorium eller ansluten till ett reaktorsystem i en kraftproducerande reaktor. I laboratorieautoklaven skall ett antal parametrar styras för att återspegla de verkliga förhållandena i en BWR, se tabell 2 för en generell översikt. För att kunna hävda att exponeringen är under full kontroll behöver även dessa parametrar mätas på flera ställen i autoklavslingan och gärna på oberoende sätt. Speciellt mätning av provernas ECP under exponeringen, samt graden av föroreningar i vattnet i form av klorid och sulfat är viktiga.

Tabell 2 Exempel på kemiparametrar som eftersträvas under korrosionsprovning i olika nomi	-
nella BWR-miljöer under senare år, främst i Sverige.	

Parameter	Typiskt värde
Tryck (bar)	100
Temperatur (°C)	288
Oxidationsmedel (ppb)	NWC: ca 500–2 000 ppb O₂, (ibland H₂O₂) HWC: Ej närvarande (< ca 10 ppb O₂)
Reduktionsmedel	NWC: Ej närvarande HWC: ca 200 ppb H <sub>2</sub>
Korrosionspotential (mV, SHE)	NWC: ca 100 HWC: < -230
Konduktivitet (µS/cm, @ 25 °C)	l vatten från autoklav: ≤ 0,1
Halt av sulfater & klorider (ppb)	l vatten från autoklav: < 5
Flödeshastighet (kg/h)	Genom autoklav: 3–30

En schematisk skiss av en autoklavslinga för IGSCC-provning i BWR-miljö på laboratorium visas i figur 22. De korrosionsprover som exponeras måste även belastas mekaniskt, vilket ofta sker aktivt. Flera mätningar görs även på proverna när de är monterade i autoklav. Till exempel ECP och resistensförändringar som funktion av sprickinitiering eller propagering. Bilder av en autoklav under laddning av prover samt exempel på prover för spricktillväxtmätning visas i figur 23. För ytterligare detaljer om olika typer av brottmekaniska prover hänvisas till avsnitt 5.2.5 och 5.3.1. Om provningen utförs på neutronbestrålat material, vilket är aktuellt för provning av IASCC, placeras autoklaven i en cell med strålskärmning för att skydda personal för exponering av joniserande strålning.

Provning kan även utföras i autoklavslingor som är kopplade direkt till primärloopen på en BWR. Sådana slingor har använts vid provning i flera svenska BWR t.ex. i Ringhals 1 och Oskarshamn 2 och 3. Exempel på provning som utförts i sådan slingor ges i avsnitt 6.2 och 8.1.1.



Figur 22 Schematisk högtryckskrets för materialprovning i BWR-miljö.



Figur 23 Vänster: Laddning av prover i en autoklav. Höger: Exempel på en uppsättning spricktillväxtprover innan exponering i autoklav.

#### 5.2. Initieringsprovning

Syftet med denna typ av provning brukar vara att fastställa tiden till initiering av IGSCC (om det sker över huvud taget) under en exponering i en specifik miljö. Alternativt kan antalet sprickor och deras djup mätas efter en bestämd exponeringstid. En vanlig problemställning som bemöts med initieringsprovning är gradering av olika typer av materials eller materialtillstånds känslighet för IGSCC i en bestämd miljö. Ett par exempel kan vara hur olika grader av kallbearbetning i ett visst stål påverkar känsligheten för initiering, eller vid vilken spänningsnivå IGSCC initierar. Alternativt efterfrågas hur höga koncentrationer av olika orenheter som ett material kan exponeras för innan IGSCC initieras under en viss tid. Ett exempel kan här vara kombinationer av klorid och sulfat.

Det finns ett flertal olika metoder anpassade för att genomföra initieringsprovning med avseende på IGSCC i BWR-miljö. I detta avsnitt kommer endast ett urval att beskrivas. Vanligen skiljer man metoderna åt beroende på hur provet belastas. Detta sker i det enklaste fallet genom att en konstant förskjutning eller att en konstant last appliceras på provet. Oftast används dock en aktivt styrbar last vilket ger betydligt större frihet och kontroll under provningen.

Detektering av tiden till initiering sker i det enklaste fallet genom att provningen avbryts och proverna plockas ut ur autoklaven och undersöks med t.ex. stereomikroskopi. Alternativt kan t.ex. elektriska, elektrokemiska eller mekaniska metoder användas för att detektera initiering under pågående provning i autoklav.

#### 5.2.1. Provning med "U-bockad profil"

I denna typ av provning (eng. U-bends and reversed U-bends) används en rektangulär remsa av provmaterialet som bockas ca 180° till en U-form. Även rörhalvor som är kluvna axiellt kan användas. Bockningsoperationen genererar dragspänningar i ytterytan av provet. Formningen av U-profilen medför att materialet belastas långt över sträckgränsen vilket innebär att materialet deformeras i kallt tillstånd. Provningen är standardiserad enligt ASTM G 30-97, 2003, och ISO 7539-3, 1995. Figur 24 visar foton av prover samt hur de monteras i en autoklav.



**Figur 24** En illustration av prover i form av U-bockade profiler för initieringsprovning. Provhållare med prover visas till höger precis innan montering i autoklav. Proverna som visas i bilden avser en provning av Alloy 600 i PWR-miljö [59].

Provningen med U-bockade profiler har ett antal fördelar och nackdelar som kort summeras nedan.

Fördelar

- Enkel och förhållandevis billig metod.
- Metoden är standardiserad.
- Ett stort antal prover kan exponeras. Detta är eftersträvansvärt eftersom initiering av naturen är stokastisk.
- Lämplig metod för screeningsförsök.

#### Nackdelar

- Spänningen i provmaterialet relaxerar med tiden. Hänsyn till förändringar av materialegenskaper under uppvärmning från rumstemperatur till exponerings-temperatur måste göras.
- Provningen ger inte någon påtaglig acceleration av initieringsprocessen. Detta medför att provningstiden blir lång, > 1 år.
- Tid till initiering bestäms inte med stor noggrannhet. Ofta sker det genom periodiska undersökning med glesa mellanrum (~1 000 h).
- Metoden inducerar med automatik en mycket hög kallbearbetningsgrad i materialet vilket inte är representativt för verkliga komponenter.

Provning med avseende på initiering av IGSCC med denna metod i BWR-miljö är inte vanlig. En anledning är att tiden till initiering (om det sker över huvud taget) för t.ex. ett lågkolhaltigt rostfritt stål i ren BWR-miljö sannolikt är mycket lång (>> 1 år). Metoden lämpar sig bäst för relativt känsliga system t.ex. Alloy 600 exponerad i PWR-miljö vilket illustreras i figur 24.

#### 5.2.2. Böjprover

Utgångsmaterialet för dessa prover kan vara i form av plåt eller stång. Även svetsfogar eller uppsvetsat tillsattsmaterial kan provas med denna metod. Böjprover behöver nödvändigtvis inte belastas långt över sträckgränsen. Därför kan spänningen i den yttersta fibern på provet beräknas under inspänningen. Böjprov belastas oftast under konstant förskjutning, men lösningar för aktiv belastning finns också. Belastning sker genom böjning via kontakt vid tre eller fyra punkter. Vid tre punktbelastning är spänningen i provkroppen störst mitt på provet medan den avtar mot noll i provets ändar. I ett fyrpunkts böjprov uppstår den maximala spänningen mellan de inre kontaktpunkterna. Provningen är standardiserad enligt ASTM G 39-99, 2005, och ISO 7539-2, 1995. Figur 25 visar exempel på framtagning och pålastning av tre punkt böjprov (3PB).



**Figur 25** Exempel på framtagning av 3PB ur ett uppsvetsat material. Till vänster ses svetsfogen ur vilken provplåtar tagits ur genom trådgnistning. Till höger ses det inspända provet [60].

En variant på böjprov finns där provet spänns in mellan två krökta ytor i en provhållare. På så vis fås en jämnare belastning längs den yttersta fibern på provet jämfört med 3PB-prov. Denna typ av prov kompletteras ofta med en spaltbildare av grafitull och betecknas då "Creviced Bent Beam", CBB. Spaltbildare gör provningen mer aggressiv och förkortar tid till initiering. Emellertid har dess funktion ifrågasatts eftersom spaltbildaren befaras vara en källa till okända halter föroreningar under provningen [61].


**Figur 26** *Vänster:* Schematisk ritning av ett CBB-prov. Provplåten sitter inspänd tillsammans med en spaltbildare av grafitull mellan två krökta ytor i provhållaren. *Höger:* Bild av uppställningen innan inspänning. (Bilder kommer från referenserna [61, 62].)

Provningen med böjprover har ett antal fördelar och nackdelar som kort summeras nedan.

Fördelar

- Enkel och förhållandevis billig metod.
- Olika spännings och töjningstillstånd kan provas samtidigt beroende på hur mycket provet böjs.
- Prover med olika kallbearbetningsgrad kan provas.
- Ett stort antal prover kan exponeras samtidigt.
- Standardiserad metod.
- Lämplig för screeningförsök.

Nackdelar

- Spänningen i provmaterialet relaxerar med tiden och i samband med uppvärmning och nedkylning till och från provningstemperaturen.
- Ofta lång exponeringstid > 1 år.
- Tid till initiering bestäms inte med stor noggrannhet. Ofta sker det genom periodiska undersökning av proverna.
- Användning av spaltbildare av grafitull kan ifrågasättas.

Initieringsprovning med böjprov är intressant till exempel som screeningmetod när flera charger eller olika typer av svetsfogar skall testas i en och samma miljö. Beroende på autoklavstorlek kan i storleksordningen 10–50 prover exponeras i en laboratoriekrets. I en stor autoklav kopplad till en förbiflödeskrets i en BWR kan upp till 1 000 prover exponeras parallellt. Dock blir tiden till initiering (om det sker) antagligen lång, flera år, för provning som innefattar lågkolhaltigt rostfritt stål i BWRmiljö. För ett exempel på denna typ av provning se avsnitt 6.2.1.2.

## 5.2.3. Provning med konstant last

Detta avsnitt berör provning där en konstant last appliceras på en provkropp. Oftast används vanliga dragprovstavar men andra geometrier finns också. Ett exempel på provning av en dragprovstav under konstant last genererad av en kalibrerad fjäder visas i figur 27. Framtagning av denna typ av dragprovstav är standardiserad, se t.ex. ISO 7539-4. Denna typ av provningsanordning lämpar sig för att placeras i stort antal inne i en autoklav.



**Figur 27** Exempel på ett fjäderbelastat prov som möjliggör provning av en dragprovstav under konstant last i autoklav. Den blå fjädern i bilden genererar lasten på provet medan den röda fjädern trycker upp provhållarens övre del när provet går av för att indikera detta. Notera att dragprovstaven är försedd med spaltbildare. Modifiering efter referens [63].

Provning under konstant last utförs dock vanligen med en draganordning monterad utanpå autoklaven eller via ett bälgsystem som använder autoklavtrycket för att belasta proverna. Proverna behöver inte vara i form av dragprovstavar utan andra geometrier förekommer. Belastningsanordningar för O-ringar är ett exempel. Hur principen för detta fungerar visas i figur 28. Prov i form av ringar kläms mellan stödpunkter ifrån två håll, vilket genererar dragspänningar i provmaterialet.



**Figur 28** Vänster: Schematisk skiss av hur en testuppställning för initieringsprovning för IGSCC med provmaterial i form av O-ringar (kopparfärgade) fungerar. *Höger:* Illustration av ett ringformat prov. (Illustrationen är hämtad från Studsvik Nuclear AB.)

När draganordningen sitter på utsidan av autoklaven kan flera prover exponeras i serie. På så vis kan ett större antal provet testas samtidigt. Olika spänningsnivåer kan åstadkommas genom att ändra provernas tvärsnittsarea eller längd vid en given last för prover i form av O-ringar. Lasten kan även varieras under provningens gång. Ett exempel på en sådan lösning visas i figur 29.



Lasttåg med prov i form av O-ringar

**Figur 29** Exempel på en rigg med fem lasttåg (tre lasttåg är synliga i fotot) för provning av dragprovstavar och O-ringar i autoklav under konstant- eller dynamisk last. Fotot är från Studsvik Nuclear AB.

Detektering av tiden till initiering under den beskrivna konstantlastprovningen kan göras på flera sätt. Till exempel kan DCPD-tekniken, som beskrivs närmare i avsnitt 5.3 appliceras. Ett annat alternativ är en mekanisk anordning som visar när ett prov går till brott. Det kan göras genom att lasttåget förskjuts en bestämd sträcka beroende på vilket prov som går av eller att en fjäder aktiverar en indikator, jämför figur 27.

Provningen under konstant last har ett antal fördelar och nackdelar som kort summeras nedan.

#### Fördelar

- Problem med relaxation av spänningen i provkroppen under exponering minskas eller elimineras.
- Spänningen i provkroppen är känd under hela provningen om lasten moniteras under försöket.
- Olika spännings och töjningstillstånd kan provas samtidigt beroende på provernas inbördes utformning.
- Flertalet prover kan exponeras samtidigt.
- Flera standardiserade provgeometrier finns att tillgå.
- Metoden kan vara lämplig inte enbart för screeningförsök utan även för att bestämma spänningsnivåer under vilka initiering inte sker i ett givet material under en viss tidsrymd.
- Flera metoder för att detektera initiering med god precision i tiden finns.

#### Nackdelar

- Troligen lång exponeringstid, > 1 år, för resistenta kombinationer av material och miljö t.ex. lågkolhaltigt stål i ren BWR-miljö.
- Konstantlastprovning är mer komplicerad än en provning medkonstant förskjutning.
- Få komponenter är utsatta för enbart enaxlig belastning (ett visst mått av böjning förekommer nästan alltid) varför enaxligt belastade prov, t.ex. dragprov, kan medföra icke-konservativa data.

Konstantlastprover har vad författarna erfar inte använts frekvent i laboratoriemiljö för att studera IGSCC i icke sensibiliserat rostfritt stål i BWR-miljö. Anledningen är troligen den långa exponeringstiden som krävs. I provning där autoklaven kan kopplas in på en recirkulerande slinga till en BWR kan denna provningsmetod vara intressant eftersom längre exponeringstider kan användas i dessa fall. Ett bra exempel är provning av det utskiljningshärdade stålet A286 i Oskarshamn 2 [63].

# 5.2.4. Slow Strain Rate Testing

Slow Strain Rate Testing (SSRT) eller "långsamt dragprov" bygger på att en dragprovstav förlängs analogt med ett vanligt dragprov fast med en betydligt långsammare draghastighet, under det att provet exponeras för en miljö av intresse. Töjningshastigheten under provningen är i storleksordningen  $5 \times 10^{-8}$  till  $1 \times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup>, vilket medför att provstaven går till brott efter månader, veckor eller dagar av exponering. En långsammare draghastighet anses ge en mer aggressiv provning. Det är dock inte nödvändigt att fortsätta provningen till brott. Istället kan provningen avbrytas t.ex. efter en bestämd exponeringstid. Provningen utvärderas då genom att mäta antalet sprickor i provstaven eller djupet av den längsta sprickan. Provning med SSRT är standardiserad enligt t.ex. ISO 7539-7:2005.

Ett SSRT-test utvärderas beroende på huruvida provmaterialet uppvisar en minskad brottspänning och brottförlängning under provningen jämfört med provning i en inert miljö vid samma temperatur. En efterundersökning av brottytan är också viktig för att fastställa om IGSCC eller TGSCC har initierats under provningen eller om slutbrottet var duktilt. Det senare indikerar att IGSCC inte inträffade. Ett exempel på IGSCC under en SSRT-provning visas i figur 30.



**Figur 30** Exempel på resultat av SSRT-provning av sensibiliserat stål AISI 304 i oxiderande högtemperaturvatten. *Ovan:* Effekt av olika halter av Cu-föroreningar i vattnet. *Nedan:* Exempel på en interkristallin brottyta p.g.a. IGSCC i en provstav efter exponering. (Bilderna är hämtade från referens [62].)

För att göra provningen mer aggressiv kan andra typer av provstavar användas som komplement till släta dragprovstavar. Ett alternativ är att förse dragprovstavens midja med en perifer V-formad skåra vilket skapar ett treaxligt spänningstillstånd i provstavens yta. I sin tur leder det till att provets brottförlängning minskar jämfört med en slät provstav. Ett annat alternativ är att i en rektangulär provstav introducera en V-formad midja. Midjan formas genom trådgnistning eller i kallt tillstånd i en press vilket leder till lokal kalldeformation. Vidare fås under provningen en koncentration av töjningen till insidan av V-formningen. Sammantaget leder det till att provningen blir mer aggressiv vilket kan vara nödvändigt för att under provning i laboratoriemiljö framkalla sprickning över huvud taget i motståndskraftiga material. Figur 31 visar schematiska skisser av provstavar med perifer V-notch samt med V-formad provstavsmidja.



**Figur 31** Exempel på modifierade provstavar för SSRT. *Vänster:* Provstav med perifer V-notch. Efter referens [64]. *Höger:* Provstav med V-formad midja för aggressiv provning [65].

Ett sätt att bestämma den exakta tiden till initiering av IGSCC under SSRT-provning är att instrumentera provningen. Det kan ske genom att använda DCPD tekniken för att mäta det elektriska spänningsfallet över provstavsmidjan, se vidare avsnitt 5.3. Initiering av en spricka leder till ett ökat spänningsfall. Om provstavar av den typ som visas i figur 31 används fås en mycket bra upplösning beroende på att den materialvolym mätströmmen passerar är liten. Sprickor med en utbredning i ytans plan på i storleksordningen 100 µm kan då detekteras [65].

Provning med SSRT har ett antal för- och nackdelar som kort summeras nedan:

Fördelar

- Metoden är förhållandevis snabb eftersom exponeringstiden typiskt är i storleksordningen en eller ett par veckor.
- Metoden är standardiserad.
- SSRT är mer komplicerad än konstantlastprov men får i sammanhanget beskrivas som tekniskt ganska enkel och väldokumenterad.
- Flera provstavstyper finns att tillgå efter behov.
- Det finns gott om referensdata i litteraturen rörande resultat från SSRT.
- I större autoklaver med flera dragstänger kan flera prover exponeras parallellt.

Nackdelar

- Resultatet av SSRT är alltid kvalitativt eller relativt något annat och inte absolut.
- På grund av den konstant ökande spänningen och töjningen är materialtillståndet under provningen inte väldefinierat.

SSRT är till sin natur kvalitativ. Den används för att gradera olika materials känslighet för IGSCC eller att gradera olika exponeringsmiljöers aggressivitet mot ett visst material eller materialtillstånd. Olika provs relativa känslighet för IGSCC kan graderas genom att mäta tid till brott, djup hos den längsta sprickan efter en viss exponeringstid, andel IGSCC av brottytan etc. En skenbar spricktillväxthastighet kan också fås fram genom att dela längden av den djupaste sprickan som uppstår under en provning med exponeringstiden [66]. På så vis fås ett mätetal som är enkelt jämförbart mellan olika provningar. Dessutom behöver inte provstaven dras till brott under försöket, vilket annars skulle ge deformationer i provmaterialet som är orimliga ur ett tillämpat perspektiv. SSRT användes i stor omfattning under utveckling av t.ex. HWC samt utvärdering av effekten av föroreningar i BWR-kemi [67–74]. SSRT har även applicerats för materialkarakterisering av austenitiska rostfria stål under BWR-lika förhållanden för kylsystemet till den experimentella fusionsreaktorn ITER [62, 75].

## 5.2.5. Initieringsprovning med brottmekaniskt prov

Brottmekaniska prov, så kallade CT-prov (Compact Tension), används i regel för spricktillväxtmätningar se avsnitt 5.3. Emellertid kan denna typ av prov även användas för initieringsstudier förutsatt att de istället för en förutmattad spricka förses med en nyckelhålsformad anvisning. Detta illustreras i figur 32. Beroende på hur den avrundade anvisningen utformas kan olika töjningstillstånd erhållas, från plan- till treaxlig töjning [76]. Placeringen av anvisningen kan ske med god precision i provmaterialet. På så vis kan t.ex. ett utvalt område i anslutning till en svets provas. Provformen lämpar sig väl för detektering av initiering under pågående provning med hjälp av DCPD. Provtypen kan antingen belastas passivt med en bult, vilket visas i figur 32, eller aktivt med hjälp av t.ex. en servoelektrisk lastanordning. Om det senare alternativet väljs kan förutom provning vid konstant last även lastcykling appliceras. Detta kan göras för att simulera de töjningar som materialet upplever vid t.ex. upp- eller nedkörning av anläggningen eller som följd av mekaniska påfrestningar under drift. Lastcykling, inom rimliga gränser, kan också vara ett sätt att accelerera initieringsförloppet och på så vis korta exponeringstiden. Ett exempel på lastcykling som kan användas för detta ändamål visas i figur 33. Lastcykling kan i regel utföras på alla prover som har en aktiv belastning.

Initieringsprovning med brottmekaniskt prov har inte använts i någon större utsträckning för studier av IGSCC i BWR enligt vad rapportförfattarna erfar. Emellertid har metoden flera fördelar som t.ex. ett kontrollerbart töjningstillstånd och möjlighet till exponering av flera prover samtidigt samt möjlighet till on-line detektering av initiering. Dock hör tekniken till de mer komplicerade provningsmetoderna.



Figur 32 Schematisk illustration av ett modifierat CT-prov med en skarp samt tre avrundade anvisningar för initieringsprovning [76].



**Figur 33** Exempel på en (last) töjningscykel som kan appliceras på en provkropp för att simulera de påkänningar ett material utsätts för under drift.

# 5.3. Spricktillväxtmätningar

I spricktillväxtmätningar används brottmekaniska prov för att mäta hur fort en spricka växer under givna miljö- och belastningsbetingelser. Mätningarna resulterar alltså i kvantitativa data och med ett och samma prov kan spricktillväxthastigheten under flera olika betingelser bestämmas. I generella termer kan man dela in sprick-tillväxtförsök i två kategorier; parameterstudier och kvantitativa försök. I den förra kategorin är syftet att bestämma vilken effekt en ändring av en parameter har på spricktillväxthastigheten, till exempel vilken inverkan en ändring från NWC till HWC har. Beträffande den senare kategorin är syftet huvudsakligen att generera kvantitativa tillväxtdata som till exempel kan tillämpas i skadetålighetsanalyser. I allmänhet är antalet datapunkter som erhålls per prov färre i kvantitativa försök och ofta strävar man efter att med ett prov endast bestämma en spricktillväxthastighet under en given parameteruppsättning [77].

#### 5.3.1. Mätteknik och utformning av prov

I spricktillväxtmätningar används vanligen CT-prov, och de finns beskrivna i flera standarder, till exempel ASTM E399 [78]. Någon standard för spricktillväxtmätning av IGSCC med brottmekaniska prov finns dock inte, men en sådan är under utarbe-tande i Japan [79]. Figur 34 visar ett CT-prov där de viktigaste dimensionerna angetts. Normalt är provets längd från lastlinjen till dess bakre kant (W) dubbelt så stor som dess tjocklek (B), det vill säga  $W = 2 \cdot B$ . Vanliga provstorlekar för försök på material som inte är radioaktiva<sup>2</sup> är B = 25 mm (eller ca en tum) och B = 12,5 mm (eller 0,5 tum).

<sup>2:</sup> CT-prov av bestrålat material är ofta mindre av främst två skäl: Ett mindre prov medför en lägre aktivitetsmängd och därmed en lägre dosrat. Dimensionerna på bestrålat material från skrotade komponenter, samt utrymmet i testreaktorer, är vanligen begränsande. Bestrålade prov är sällan större än B = 8 och W = 16 mm.



Figur 34 CT-prov med de viktigaste dimensionerna angivna.

Vid spricktillväxtprovning skapas en utmattningsspricka (indikeras med rött i figur 34) där det maskinbearbetade spåret slutar. Förutmattningssprickan åstadkoms genom att anbringa en cyklisk last i hålen i provets främre del. Under provningen i den miljö som är av intresse belastas sedan provet så att önskad spänningsintensitet, K<sub>I</sub>, vid sprickspetsen erhålls. Spänningsintensitetsfaktorn, K<sub>I</sub>, är en brottmekanisk term som beskriver spänningstillståndet vid en sprickspets och i till exempel ASTM E399 [78] finns beskrivet hur K<sub>I</sub> vid sprickspetsen i ett CT-prov beror av pålagd last och spricklängd.

Vanligen mäts spricklängden kontinuerligt under försöket med DCPD- (Direct Current Potential Drop) teknik. Mätning med DCPD-teknik innebär att en konstant likström leds genom provet samtidigt som spänningen över sprickan mäts. När sprickan växer ökar spänningsfallet över provet och en spricktillväxthastighet kan bestämmas. En mindre vanlig teknik att mäta spricklängden med är ACPD (Alternate Current Potential Drop). Tekniken är analog med DCPD med skillnaden att en växelström istället leds genom provet. Utförligare redogörelser för DCPD- och ACPD-teknikerna ges till exempel i referens [80]. Upplösningen i spricklängd kan med DCPD-tekniken vara omkring 1–5  $\mu$ m. Strömtäthetsfördelningen i provet gör dock DCPD-tekniken känslig för oregelbundna sprickfronter, där den kortaste delen av sprickan har en väsentligt högre inverkan på spricktillväxthastigheten som observeras jämfört med områden med längre spricka.

Man kan även mäta spricklängden med kompliansmetoden, där sambandet mellan spricklängd och spricköppning (CMOD, Crack Mouth Opening Displacement) utnyttjas; se t.ex. referens [81]. Tekniken kräver en anordning som möjliggör mätning av spricköppningen vid till exempel provets framkant eller lastlinjen. Vid autoklavprovningar kan en LVDT (Linear Voltage Displacement Transducer) anpassad för den aktuella miljön användas. För att mäta spricklängden måste dock av- och pålastningar göras regelbundet och det resulterar i att den uppmätta spricktillväxthastigheten kan inkludera ett oönskat utmattningsbidrag. Upplösningen i spricklängd med kompliansmetoden är omkring 50 µm, d.v.s. sämre än med DCPD. Även denna teknik är känslig för oregelbundna sprickfronter. Kompliansmetoden tillämpades när spricktillväxtprovning började användas för att studera IGSCC i rostfritt stål i BWRmiljö. Idag används metoden i vissa försök som komplement till DCPD-mätningar.

Vanligen belastas provet med hjälp av en provningsmaskin och en dragstång som går in i autoklaven via en genomföring. Det är en fördel om maskinen har kapacitet att cykla lasten med tillräckligt hög frekvens (minst 0,1 till 1 Hz) så att förutmattningen kan utföras i den aktuella provningsmiljön. Lasten mäts kontinuerligt med en lastcell. Med ett mät- och styrprogram för DCPD kan lasten kontrolleras så att de önskade lastförhållandena erhålls, till exempel så att spänningsintensiteten vid sprickspetsen hålls konstant. Fördelen med aktiv belastning är att K<sub>1</sub> under försöket är känd och kan styras. Nackdelen är den ökade komplexiteten hos provningssystemet.

Belastningen av proven kan också åstadkommas med en skruv som visas i figur 32. Fördelen är att ingen avancerad belastningsanordning med autoklavgenomföring för dragstången krävs. Nackdelar är att lasten och därmed K<sub>1</sub> relaxerar på grund av flera faktorer såsom ökande spricklängd, förändringen i E-modul mellan temperaturen för inspänning (rumstemperatur) och provning (288 °C), samt andra faktorer som är svåra att kvantifiera. Vidare förutmattas provet vanligen i luft vid rumstemperatur, vilket resulterar i en transkristallin spricka med en utmattningshårdnad plastisk zon vid dess spets. Detta kan försvåra utvecklandet av en interkristallin spänningskorrosionsspricka, speciellt i material som är mer resistenta mot IGSCC. Äldre konstantlastprovning kördes också med en transkristallin förutmattad spricka. Spricklängden kan mätas kontinuerligt med DCPD som visas i figur 23, men vanligen mäts den på uppbrutna prov efter att försöket avslutats. I det senare fallet saknas information om när sprickan började växa, vilket gör att spricktillväxthastigheten underskattas om inte tillväxten startar direkt när exponeringen påbörjas.

## 5.3.2. Utveckling av provningstekniken

De första spricktillväxtmätningarna med brottmekaniska prov avseende IGSCC i rostfritt stål i BWR-miljö utfördes förmodligen kring 1980; se t.ex. referens [82]. Det var också vid den här tiden som DCPD-tekniken började användas. I Sverige utförde under andra halvan av 1980-talet dåvarande ASEA-ATOM de första försöken [72] med konstant last och spricklängdsmätning med DCPD. I Studsvik har korrosionsutmattningsförsök i lättvattenreaktormiljö utförts sedan slutet av 1970talet där spricktillväxten mättes med kompliansmetoden. De första spricktillväxtmätningar avseende IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål där spricktillväxten mättes med DCPD utfördes i Studsvik i början av 1990-talet.

Provningsmetodiken för spricktillväxtmätningar har med åren utvecklats och förfinats, bland annat som en följd av att kvalitetskraven på de data som erhålls från ett spricktillväxtförsök ökat; se även avsnitt 9. Flera av de tidiga försöken utfördes med en kontinuerlig eller periodisk cyklisk belastningskomponent vid högt R-värde (R=P<sub>min</sub>/P<sub>max</sub>) och inte sällan vid höga K<sub>1</sub>-värden där provets giltighet kan ifrågasättas. Vidare var det inte ovanligt att provet, som förutmattats i luft vid rumstemperatur, belastades till önskat K<sub>1</sub> i den avsedda miljön utan att den transkristallina förutmattningssprickan på ett kontrollerat sätt övergått till interkristallin sprickning. I ett internationellt perspektiv har kontrollen av provningsmiljön förbättrats genom åren med avseende på t.ex. vattenkemin. I Sverige och vid en del andra laboratorier identifierades detta dock tidigt som en viktig faktor. Många försök var också parameterstudier, utan den uttalade avsikten att resultaten skulle användas för regulativa ändamål. Under 1990-talet fick datakvalitet stort fokus, både nationellt och internationellt, där dåvarande SKI hade en ledande roll. Vid utarbetandet av SKIs föreskrifter om mekaniska anordningar i kärntekniska anläggningar som började gälla från den 1 januari 1995 [83], gjordes en bedömning av publicerade data gällande spänningskorrosionstillväxt i BWR-miljöer. Vid den genomgången identifierades ett antal frågor gällande datakvalitet och vilka krav som ska ställas på de data som ligger till grund för spricktillväxtsamband (se även avsnitt 9) som tillämpas i regulativa sammanhang. Utförligare redogörelser över bakgrunden till frågorna om datakvalitet återfinns i referens [84] och i SKIs inledande kommentarer till SKI-rapport 98:27 [85]. För att besvara frågorna genomfördes en round robin avseende spricktillväxtmätning i sensibiliserat rostfritt stål i BWR-miljö under ledning av SKI och med finansiellt bistånd från EPRI. Även om round robin-projektet inte besvarade samtliga frågeställningar kunde flera viktiga slutsatser dras. Bland annat visade försöken på vikten av att den transkristallina förutmattningssprickan övergår till interkristallin sprickning på ett kontrollerat och reproducerbart sätt. För en fullständig redogörelse av slutsatserna hänvisas till slutrapporten från projektet [86]. Projektet utgjorde också en viktig del i rekommendationer (guidelines) för spricktillväxtprovning som publicerats [87]. Rekommendationerna och slutsatserna från round robin-försöken styr i stor utsträckning hur spricktillväxtförsök utförs idag, vilket visar betydelsen och nyttan av projektet. Erfarenheter från försöken har också bidragit till den japanska standarden som är under utarbetning [79].

I början av 2000-talet genomfördes en round robin gällande spricktillväxt i Ni-bas legeringarna Alloy 600 och Alloy 182 i BWR och PWR-miljöer. Huvudsyftet med studien var att försöka förstå orsakerna till den observerade spridningen i rapporterade spricktillväxthastigheter. Av olika skäl har inte resultaten från den studien fått samma genomslag när det gäller kvalitetsaspekterna för spricktillväxtmätningar. De svenska insatserna i round robin-försöken avseende Ni-bas legeringar finns beskrivna i referenserna [88–92].

En fråga som identifierades vid bedömningen av spricktillväxtdata som utfördes i anslutning till utarbetandet av SKIFS 1994:1 var om data genererade i laboratorieförsök direkt kan överföras till reaktorförhållanden. För att besvara frågan genomfördes spricktillväxt- och korrosionspotentialmätningar (ECP) i närmast identiska utrustningar placerade på Studsviks laboratorium och i Oskarshamn [93, 94]. Målsättningarna med försöken var att förbättra kunskapen om spricktillväxtbeteendet i BWR, att skapa underlag för en bedömning av eventuell överkonservatism i befintliga spricktillväxtdata och att definiera en lämplig laboratoriemiljö för simulering av miljön i reaktorns rörsystem. Resultaten visade att man i laboratoriet kan erhålla korrosionspotentialer jämförbara med dem i reaktorn när 500 ppb syre doserades. Även spricktillväxthastigheterna mätta vid de två provplatserna i reaktorvatten respektive simulerad miljö med 500 ppb syre var jämförbara. Emellertid så erfordrades höga flödeshastigheter i laboratoriet för att jämförbara responser skulle erhållas, förhållanden som normalt inte råder i laboratorieförsök. Skillnaden i spricktillväxthastighet mellan normal flödeshastighet i laboratoriet och hög flödeshastighet var dock inom den spridning som vanligen observeras för spricktillväxtmätdata (2x). Laboratorieförsök under normala flödesförhållanden bedöms därför vara representativa för reaktorförhållanden. Vidare observerades att även andra faktorer än korrosionspotentialen påverkar spricktillväxthastigheten i rostfritt stål. Både närvaron av väteperoxid och högre flödeshastighet ökade spricktillväxthastigheten utan att korrosionspotentialen påverkades [22].

# 6. Sensibilisering

Med sensibilisering avses här en process eller liknande som har medfört att rostfria ståls motståndskraft mot lokala angrepp har reducerats. Detta kan ske dels genom termisk sensibilisering och dels genom kallbearbetning. Även neutronbestålning kan medföra sensibilisering (IASCC), men det ämnet ligger som nämnts utanför omfattningen av denna rapport.

# 6.1. Termisk sensibilisering

Termisk sensibilisering yttrar sig som en lokal försvagning av materialets korrosionsmotstånd längs korngränserna. Denna försvagning orsakas av utskiljning av kromkarbider, t.ex.  $M_{23}C_6$ , vilket leder till att området längs korngränserna utarmas på Cr. Bildandet av en skyddande Cr-rik oxidfilm blir således lokalt undertryckt längs korngränserna och därmed försämras korrosionsmotståndet i dessa områden. Austenitiska rostfria stål riskerar att sensibiliseras när de utsätts för temperaturer mellan ca 500–800 °C beroende på kolhalt och exponeringstid. Detta visas för ett austenitiska stål med 18 % Cr och 8 % Ni, motsvarande SS 2333, i figur 35.



Figur 35 Diagrammet visar Tid–Temperatur–Sensibilisering (TTS) för austenitiska stål med varierande kolhalter [95].

Termisk sensibilisering kan förekomma i komponenter som har svetsats eftersom en del av materialet nära fogen under svalningsprocessen har möjlighet att skilja ut kromkarbider enligt figur 35. Detta leder till att ett område på ett visst avstånd från svetsen blir sensibiliserat och således känsligt för IGSCC. Denna typ av sensibilisering i kombination med exponering för NWC-miljö är orsaken till de skadefall som beskrivs i avsnitt 4.2.3. Sensibilisering kan även uppkomma i rostfritt stål vid avspänningsglödgning av låglegerat stål i en sammansvetsad konstruktion [6]. Denna process är dock förbjuden i svenska anläggningar [47].

Termisk sensibilisering vilket resulterat i utskiljning av kromkarbider längs korngränserna i rostfritt stål kan verifieras på flera sätt. Till exempel genom att göra ett metallografiskt tvärsnitt i materialet och observera detta i ljusoptiskt mikroskop (LOM). Då framträder karbiderna som pärlband i korngränserna, se figur 36.



**Figur 36** Exempel på korngränskarbider i sensibiliserat rostfritt stål typ SS 2333 med en kolhalt på 0,046 % som givits en sensibilisering i ugn (680 °C i 1 h + 500 °C i 24 h). Provet är etsat i 10 % oxalsyra.

En alternativ metod att mäta sensibilisering är genom Double-Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (DL-EPR) [96]. Det är en elektrokemisk metod som bygger på mätning av den laddning som frigörs per ytenhet från ett prov under polarisering i en standardiserad elektrolyt. I ett sensibiliserat stål kommer materialet längs korngränserna att lösas upp varpå en jämförelsevis hög laddning per ytenhet detekteras av mätmetoden. Ett exempel på när EPR har använts för att uppskatta hur graden av sensibilisering beror av avståndet från en svets visas i figur 37. Svetsen är gjord i SS 2333 och var utförd i ett rör som exponerats under ca 45 000 h i Ringhals 1. Ett EPR-värde över 5 Ccm<sup>-2</sup> indikerar att risk finns för IGSCC enligt referens [97]. De uppmätta EPR-värdena i figur 37 är klart över detta värde vilket sammanfaller med uppkomsten av IGSCC.



**Figur 37** Exempel på mätning av sensibiliseringsgraden med EPR som funktion av avståndet från en svets i SS 2333. Mätningen gjordes med något olika förutsättningar av tre olika labb [98].

Lågtemperatursensibilisering (LTS) har diskuterats som ett möjligt problem, vilket skulle kunna dyka upp allt eftersom anläggningarna blir äldre. Allmänt anses det att kromkarbider inte kan utskiljas under 425 °C [96]. Emellertid är det tänkbart att kromkarbider som kärnbildats vid t.ex. svetsning tillväxer under driften av en BWR vid temperaturer på ca 300 °C. Efter driftstider på 10-tals år skulle detta kunna leda till sensibilisering. Studier har gjorts på området genom att värmebehandla prover tagna från HAZ i ett rostfritt stål (AISI 304, 0,067 % C) vid temperaturer från 280 °C till 500 °C under olika tider [99]. Den resulterade sensibiliseringen i respektive prov uppmättes och materialets känslighet för IGSCC studerades med hjälp av SSRT och spricktillväxtprovning i simulerad BWR-miljö, se figur 38. Resultaten visade på att lågtemperatursensibilisering sannolikt inte kommer att bli något problem under minst 30 års drift vid 288 °C. I Sverige gjordes omfattande undersökningar av ASEA-ATOM i början av 1980-talet. Ett stort antal charger av AISI 304 undersöktes med olika kombinationer av kolhalt och simulerad LTS-behandling [100]. Slutsatsen var att LTS kan öka känsligheten för IGSCC under den förväntade driftstiden för en BWR. Detta ansågs emellertid endast kunna ske för material som var "nära sensibilisering" från början. Någon effekt av LTS i lågkolhaltigt material (0,02 % C) kunde t.ex. inte observeras. Skadefallen som rapporterats i STRYK rörande sensibilisering har avtagit markant sedan 1990-talet, se avsnitt 4.2. Bortsett från optimeringar av vattenkemin i form av HWC-drift i R1 och O2 tyder detta på att lågtemperatursensibilisering inte är något problem för i svenska BWR. Emellertid kan livslängsförlängningar på upp till 60 till 80 år medföra att frågan aktualiseras igen, eftersom de försök som är gjorda har haft en horisont på 30-40 års driftstid. Kallbearbetning [101, 102] kan också påskynda LTS, vilket är oklart om hänsyn har tagits till i t.ex. figur 38.



Figur 38 Effekten av lågtemperatursensibilisering (Temperatur – Tid) på känsligheten för IGSCC i rostfritt stål AISI 304 exponerat för simulerad BWR-miljö [99].

I en internationell jämförelse har svenska BWR klarat sig relativt bra när det gäller skador till följd av sensibilisering [39]. Detta beror till viss del på att de svenska standarderna för rostfritt stål, till exempel SS 2333, som föreskriver en lägre kolhalt (0,05 %) jämfört med motsvarande kvalitet AISI 304 (0,08 %). Denna till synes lilla skillnad i kolhalt påverkar materialets benägenhet för att sensibilisera påtagligt, se figur 35.

## 6.1.1. Experimentella studier avseende sensibilisering

Sensibiliserat stål typ SS 2333 har använts i flertalet projekt för att studera effekten av t.ex. föroreningar och ECP på IGSCC. Dessa studier tas upp i avsnitt 7 och 8.1.1.

I detta stycke begränsas således diskussionen till IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål till NWC-miljö utan närvaro av föroreningar. En parameter som under de förutsättningarna är intressant att studera är temperaturen. Kunskap om temperaturens inverkan är bland annat av betydelse vid skadetålighetsanalyser. För dessa analyser är det av vikt att känna till temperaturberoendet eftersom den normala drifttemperaturen för en del reaktorsystem är lägre än full reaktorvattentemperatur. Detta var t.ex. fallet för flera av de rörsystem som drabbades av IGSCC till följd av sensibilisering i svenska anläggningar, se avsnitt 4.2.3. Vidare medför start och avställning av reaktorn att konstruktionsmaterialen utsätts för lägre temperaturer. I en serie projekt utförda av Studsvik har spricktillväxthastigheten studerats i sensibiliserat stål som funktion av bland annat temperaturen [103, 104]. I dessa försök som utfördes på CT-provstavar med hjälp av DCPD-teknik observerades spricktillväxthastigheten att sjunka som funktion av invers temperatur, se figur 39. Miljön var NWC (rent vatten och 500 ppb syre) utan föroreningar.



**Figur 39** Spricktillväxthastigheten i sensibiliserat SS 2333 som funktion av invers temperatur (100–288 °C) under konstant spänningsintensitet och 500 ppb syre [103].

Ett sätt att bestämma temperaturberoendet för ett visst material i en given miljö är med aktiveringsenergin, som kan beräknas med Arrhenius samband enligt ekv. 1.

$$\frac{da}{dt} = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$
(Ekv. 1)

där

A - en konstant

Q - aktiveringsenergin [J/mol]

R - allmänna gaskonstanten [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]

T - temperatur [K]

Med hjälp av kurvanpassningen i figur 39 och ekv. 1 beräknades aktiveringsenergin i denna provning till 26,0 kJ/mol för temperaturer i intervallet 100 till 288 °C. En ökande spricktillväxthastighet med ökande temperatur erhölls även i andra försök med sensibiliserat rostfritt stål i ren NWC-miljö. I referens [103] visas det dock på att faktorer som variationer mellan olika charger av samma material samt detaljer i provningen kan påverka den utvärderade aktiveringsenergin i viss utsträckning.

För rostfria stål med kolhalter över 0,03 % skulle det tentativt vara möjligt att bestämma en grad av sensibilisering t.ex. uttryck som ett EPR-värde, under vilket termisk sensibilisering vid t.ex. svetsning ej leder till IGSCC i NWC miljö. Vad författarna erfar har inget specifikt gränsvärde etablerats i Sverige. Dock har spricktillväxthastigheten som funktion av EPR-värde undersökts [105], se figur 40.



Figur 40 Spricktillväxthastighet i sensibiliserat rostfritt stål exponerat under NWC-förhållanden som funktion av EPR-värde. Kolhalten för "Heat 1" var 0,044 % och "Heat 2" 0,045 % [105].

Trots att EPR-mätningen kan bestämma sensibiliseringsgraden är kopplingen till materialets känslighet för IGSCC vid provning inte entydig [96, 99].

De så kallade lågkolhaltiga austenitiska rostfria stålen d.v.s. SS 2352/2353 eller motsvarande "L-grade" har en maximal kolhalt på 0,03 %. Nivån på kolhalten är vald med hänsyn taget till att den maximala lösligheten av C i en austenitisk Fe-18Cr-8Ni-legering är just ca 0,03 % i temperaturintervallet 500 °C till 850 °C [106]. Inom kärnkraftindustrin används även "Nuclear Grade"-material t.ex. AISI 304NG och 316NG med en maximal kolhalt på 0,02 %. Samtliga av dessa material löper således en kraftigt minskad risk för termisk sensibilisering, jämför figur 35. Notera att de fall av IGSCC som rapporterats i svenska BWR relaterade till sensibilisering inte har involverat lågkolhaltigt material [45].

# 6.2. Sensibilisering genom kallbearbetning

Sensibilisering genom kallbearbetning av austenitiska rostfria stål har getts mycket intresse under de senaste tre decennierna. Speciellt mycket energi har ägnats åt de lågkolhaltiga stålen som i normalfallet inte drabbas av IGSCC p.g.a. termisk sensibilisering.

Det finns ett flertal möjliga förklaringar till varför kallbearbetning medför en ökad känslighet för IGSCC. Detta diskuteras från olika vinklar i ett antal summeringar av litteraturen som har utförts på uppdrag av bland andra SSM [3, 4, 54, 107]. En översiktlig sammanställning görs nedan:

#### Ökad sträckgräns och hårdhet

Deformationshårdnande har i sig en betydelse för uppkomsten av spröda brott. En viktig anledning till att sprickor inte gärna propagerar i mycket duktila material är att sprickspetsen "rundas av". Detta beror på att ett område runt spetsen plasticerar genom att dislokationer genereras vilket medför att en avrundad intern yta kan bildas i sprickspetsen. Austenitiska rostfria har en ytcentrerat kubiskt tätpackad struktur (FCC) som i normalfallet är duktil. Deformationshårdnande kan emellertid minska graden av duktilitet avsevärt. När en spricka initieras i ett deformationshårdnat material kan inte den plastiska zonen bredas ut lika lätt och sprickspetsen kan därmed inte rundas av, se figur 41. Därmed kan sprickan propagera lättare. Med en mindre plastisk zon blir också töjningsgradienten vid sprickspetsen brantare vilket har en effekt på propageringen genom dess inverkan på töjningshastigheten i sprick-spetsen [108], se vidare avsnitt 3.1 och 3.2.



**Figur 41** Schematisk representation av den plastiska zon som bildas framför en sprickspets. I figuren finns även beskrivet hur diametern på den plastiska zonen samt hur storleken på sprickans öppning beror av ökat deformationshårdnande, och därmed ökad maximal spänning  $\sigma_{yy}$  [109].

#### Bildandet av deformationsmartensit

Det är välkänt att kallbearbetning förändrar fassammansättningen hos austenitiska rostfria stål. Detta sker genom diffusionsfri omvandling av austenit till martensit [110]. Hur omfattande denna omvandling är beror på deformationsgrad och sammansättning av materialet. Rostfritt stål AISI 304/304L är i regel mer benägna att bilda deformationsmartensit jämfört med AISI 316/316L eftersom austenitfasen är mer stabil i det senare materialet. Detta beror på att AISI 316/316L innehåller något mer Ni och mindre Cr, jämför t.ex. med ett Schaeffler- eller Delong-diagram [111]. Exakt hur martensit i sig, förutom genom sin sprödhet, medför en ökad känslighet för IGSCC har inte visats i litteraturen enligt vad författarna erfar. Däremot har det i både initieringsprovning [112, 113] och i spricktillväxtprovning [114] visats på samband där en högre andel martensit i materialet korrelerat med en ökad känslighet för IGSCC. Detta oavsett effekter av materialets deformationshårdnande i övrigt. Emellertid observerades ingen eller endast liten effekt av deformationsmartensit *per se* i spricktillväxtmätningar där stor ansträngning hade gjorts för att prova identiskt material med samma deformationsgrad, men med olika mängd martensit [9, 115].

Frågan om effekten av martensit är alltså fortfarande öppen, även om den senare tolkningen verkar ha fler anhängare.

#### Lokalisering av deformation

Austenitiskt rostfritt stål har FCC struktur och deformerar genom att bilda glidband i materialet. Dessa glidband spelar en viktig roll i "slip-oxidation"-teorin, eftersom den bygger på att det skyddande oxidskiktet bryts av glidband i materialets yta som möjliggör aktiv korrosion i sprickspetsen. Se vidare avsnitt 3.1. Det är alltså tänkbart att en deformerad mikrostruktur i sig är mer känslig för IGSCC än en upplösningsbehandlad, eftersom den senare innehåller färre glidband. Det är också tänkbart att ytdefekter och ytbrytande glidband som uppkommer genom deformation i sig gynnar initieringsfasen av IGSCC [116].

## 6.2.1. Experimentella studier av effekten från kallbearbetning

## 6.2.1.1. Spricktillväxtprovning

## Exempel 1

Som en följd av problemen med skadorna i de kallbockade rörböjarna har spricktillväxthastigheten som funktion av kallbearbetningsgrad studerats. Bland annat mättes spricktillväxthastigheten i bultbelastade CT-prover som exponerades under NWCförhållanden i Oskarshamn 2 under flera år [48]. Figur 44 visar var i reaktorsystemet proven exponerades. Provmaterialet utgjordes av rostfritt stål AISI 304 och 316NG kallsträckt till 0, 5 och 20 % deformationsgrad. Båda stålen hade också utsatts för en värmebehandling som skulle simulera svetssensibilisering. Dock resulterade detta inte i en termiskt sensibiliserad mikrostruktur med kromutarmning p.g.a. den låga kolhalten.



**Figur 42** *Ovan:* Schematisk illustration som visar var i kretsen CT-proven exponerades, vilket skedde i "test-vessels". *Nedan:* Illustration av ett bultbelastat CT-prov [48].

Exempel på efterundersökningar av provstavarna med den högsta graden av kallbearbetning visas i figur 43. Provstavarna uppvisade IGSCC sprickning som hade initierat från den transkristallina förutmattningssprickan i respektive prov. Den uppmätta spricktillväxthastigheten i respektive prov med kallbearbetningsgrad 0, 5 eller 20 % visas i figur 44. Effekten av kallbearbetningsgrad är påtaglig. Spricktillväxthastighet är mer än 2 tiopotenser lägre i prover utan kallbearbetningsgraden 5 % ligger AISI 304 något högre i spricktillväxthastighet jämfört med 316NG. En internationell studie med liknande inriktning finns publicerad i referens [117].



**Figur 43** Bilder från den efterundersökning som gjordes av prover från provning i Oskarshamn 2 [48, 54]. *Ovan:* SEM-bilder som visar den interkristallina brottyta som uppkommit under exponeringen. *Nedan:* Stereomikroskopibilder som visar brottytan efter det att provstavarna brutits itu efter exponering. Den del av brottytan som motsvaras av IGSCC är indikerad med en blå pil.



**Figur 44** Figuren visar spricktillväxthastighet som funktion av spänningsintensitet för provning av AISI 304 och 316NG med olika grader av CW (kallbearbetning) [48].

#### Exempel 2

Att spricktillväxthastigheten ökar med graden av kallbearbetning vilket visades i referens [48, 54] är välkänt. En frågeställning som uppkommer är hur stor inverkan temperaturen har vid tillfället då deformationen sker. Deformation till följd av resttöjningar vid svetsning har t.ex. visats kunna orsaka IGSCC, se avsnitt 4.2.4. Temperaturen i materialet när dessa töjningar induceras kan var upp mot 800 °C [118]. För att få en uppfattning om deformationstemperaturens inverkan utfördes spricktillväxtprovning på AISI 316L i BWR-NWC miljö [118]. Materialet hade getts en deformation på 20 % antingen vid rumstemperatur eller vid 725 °C. Observera att isotermisk deformation dock inte fullt ut simulerar det komplexa förlopp som sker vid svetsning. Totalt testades åtta provstavar. Alla uppvisade interkristallin spricktillväxt under provningen. Spricktillväxthastigheten var 2-3 gånger högre för de prov som deformerats vid rumstemperatur jämfört med de som deformerats vid 725 °C. Vidare var spricktillväxthastigheten ca 10 ggr högre för det prov som getts en kalldeformation på 20 % vid rumstemperatur jämfört med upplösningsbehandlat material från samma charge. Data från denna jämförande provning visas i figur 45. Notera att denna studie visar på att spricktillväxtdata framtagna för prover som deformerats "kallt" (= rumstemperatur) är konservativa jämfört med spricktillväxtdata som tagits fram för prover som deformerat "varmt". Spricktillväxthastigheten korrelerade även med provmaterialets hårdhet och sträckgräns, se figur 46. Liknande resultat har även rapporterats från andra arbeten t.ex. referens [9] och [114].



**Figur 45** Spricktillväxthastighet plottat mot (konstant) spänningsintensitet. De prov som hade fördeformerats hade getts en deformationsgrad på 20 % vid respektive temperatur. Förkortningen "HT" avser en värmebehandling som utfördes före deformationen [118].



**Figur 46** Vänster: Spricktillväxthastighet som funktion av provmaterialets sträckgräns. *Höger:* Spricktillväxthastighet som funktion av provmaterialets hårdhet [118]. Notera att "No deformation" var med värmebehandling.

### 6.2.1.2. Initieringsprovning

#### Exempel 1

Initieringsprovning har utförts med anledning av att IGSCC observerades i lågkolhaltigt rostfritt stål i anslutning till svetsfogar. Ett exempel är provning av uppsvetsade fogar mellan olika typer av rostfritt stål, primärt lågkolhaltigt, som utfördes under NWC-förhållanden i en recirkulerande slinga ansluten till system 321 i Oskarshamn 3 [119]. I ett fall simulerades fogar som spruckit i F1 och F2 [55]. Förutom att material, svetsgeometri, etc. var lika, simulerade man också att rörens centrumlinjer inte sammanföll i montagesvetsarna som sprack. Det senare medförde högre inbyggda spänningar och att svetsens storlek varierade i omkretsled. Provning i form av 3PB-prov pågick med ett stort antal (> 100 st.) prover i upp till sju års tid. Figur 47 visar utformningen av provhållare samt hur provning av svetsfogarna utfördes. I samma provningskampanj inkluderades även AISI 316L i form av plåt med kalldeformationsgrader mellan 0 och 10 %.



**Figur 47** Skiss över utförande av 3PB-provning av svetsfogar inkluderande lågkolhaltigt rostfritt stål samt AISI 316L i form av plåtmaterial. *Ovan:* Skiss av hur prover togs ut från en uppsvetsad fog. *Nedan vänster:* Provhållare med plats för sex 3PB-prov. Spänningen i den yttersta fibern styrs av hur långt ställskruven (4) i bilden dras. *Nedan Höger:* Foto av 3PB-prover av svetsfogar innan exponering. Notera att svetsroten lämnades kvar vid provning [119].

Resultatet av provningen i referens [119] visade inte på någon initiering av IGSCC i de lågkolhaltiga stålen under de sju år som provningen pågick. Efterundersökningen visade dessutom på att proven hade ett kallbearbetat ytskikt efter bearbetning vilket borde ha bidragit till att öka känsligheten för sprickning. I rapporten framfördes en teori om att spänningsnivån kunde ha sjunkit något i proverna under exponeringen. Detta är vanligt vid provning där en konstant förskjutning när t.ex. en bult används för att applicera mekanisk spänning i en provkropp. Efterundersökningen visade även på att bindfel förekom i de svetsar som hade utförts. Denna typ av svetsdefekt är sannolikt ett gynnsamt läge för initiering av IGSCC. Bindfel var dock mindre vanligt i de fall när svetsning med "Narrow-Gap"-teknik hade använts jämfört med konventionell TIG-svetsning. Se exempel i figur 48.



**Figur 48** *Ovan:* Exempel på bindfel i svetsfog som gjorts med automatiserad TIG-svetsning. *Nedan:* Exempel på relativt sett mindre förekommande bindfel som gjorts med "Narrow-Gap"-tekniken [119].

### Exempel 2

Initiering av IGSCC i lågkolhaltigt rostfritt stål är svårt att åstadkomma i laboratoriemiljö, eftersom materialet är mycket motståndskraftigt. En metod som använts internationellt och även i svenska studier är bruk av provkroppar som försetts med spaltbildare [61, 120]. Se även exempel på SSRT- och böjprov som modifierats på detta vis i avsnitt 5.2

Resultatet av denna studie var blandat. Provning med SSRT försett med spaltbildare resulterade endast i duktila brott samt TGSCC i lågkolhaltigt kallbearbetat stål. Den typ av sprickning, IGSCC, som observerats från driftsmiljö kunde således inte reproduceras. I rapporten föreslogs dock att en långsammare töjningshastighet ( $< 1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) skulle gett de sprickor som initierat som TGSCC tid att övergå i IGSCC. Detta hade dock medfört mycket långa provningstider vilket hade gjort metoden mindre lämplig för screeningsförsök, vilket var tanken. De test som utfördes med CBB resulterade i TGSCC som senare övergick i IGSCC. En högre grad av kallbearbetning korrelerade även med en ökad spricklängd som funktion av exponeringstid, se figur 49. I diskussionen till referens [120] påpekades det dock att ganska varierande resultat har erhållits med CBB tekniken i liknande studier. Egenskaper hos den grafitull vilken används som spaltbildare påverkar antagligen resultatet av provningen. Anledningen är sannolikt att grafit inte är stabilt i provningsmiljön samt att den kan innehålla föroreningar som t.ex. sulfat.



**Figur 49** Sprickdjup (medel av flera mätningar) efter CBB provning i NWC-miljö som funktion av kallbearbetningsgrad hos prover av olika rostfria stål [61].

#### Exempel 3

Ett annat exempel på initieringsprovning som föranletts av problemen med IGSCC i lågkolhaltiga stål är provning med "Super Slow" SSRT så kallad SSSRT [121]. Denna provning karaktäriseras av att en extremt långsam töjningshastighet appliceras på en provstav, i storleksordningen  $1 \times 10^{-8}$  s<sup>-1</sup>. Detta är i samma storleksordning som de termiskt inducerade töjningshastigheter vilka uppkommer vid upp och nedkörning av en BWR [122–124]. Effekter av kallbearbetning kan studeras genom att material fördeformeras till olika deformationsgrader. Provmaterialet deformeras även under provning av AISI 316L med olika deformationsgrader har SSSRT visats kunna reproducera initiering av sprickning via TGSCC som senare övergick i IGSCC. Ökad grad av fördeformering resulterade också i en ökad benägenhet för utveckling av IGSCC i provstavarna. Figur 50 visar en SEM bild av en spricka som initierade under provningen.



**Figur 50** SEM bild av en spricka som initierade via TGSCC och därefter övergick i IGSCC under SSSRT-provning i BWR NWC-miljö. Materialet hade fördeformerats 15 % [121].

# 7. Miljöeffekter

Detta avsnitt fokuserar på effekter av olika orenheter i reaktorvattnet samt oxidationsmedel som genereras genom radiolys d.v.s.  $O_2$  och  $H_2O_2$ . Effekt av doserat reduktionsmedel i form av  $H_2$  är också en mycket viktig miljöparametrar vilket behandlas i avsnitt 3.3.1 samt 8.1.1.

Att det skulle finnas en inverkan på uppkomsten av IGSCC i rostfritt stål från orenheter i reaktorvattnet var med största säkerhet känt redan när de första reaktorerna designades. I Sverige byggdes denna kunskap från den inhemska stålindustrin samt processindustri som t.ex. pappersbruk. Fokus låg därför i början mycket på effekten av klorider. Allt eftersom kännedomen om hur IGSCC i BWR påverkades av förekomst av olika orenheter utarbetades riktlinjer för hur vattenkemin skulle kontrolleras för att undertrycka angrepp. Ett exempel på riktlinjer är "EPRI BWR Water Chemistry Guidelines" [125]. Ett utdrag ur dessa riktlinjer avseende gränsvärden för föroreningar i form av konduktivitet, klorid och sulfat visas i tabell 3. Benämningen "Action level 1" avser ett värde som om det överskrids medför en fara för den långsiktiga driften av anläggningen. Om detta sker måste åtgärder vidtas för att inom en viss tid återställa föroreningshalterna till acceptabla värden. En högre "Action level" innebär främst att tiden kortas under vilken reaktorn kan köras med aktuell föroreningsnivå innan en kontrollerad nedkörning måste inledas.

**Tabell 3** Riktlinjer enligt "EPRI BWR Water Chemistry Guidelines" för reaktorvatten gällande vid driftlägen motsvarande mer än 10 % effekt under NWC-miljö [125]. Indikeringen <sup>"b"</sup> avser ett intervall som är anläggningsspecifikt.

Control Parameter	Frequency of	Action Levels			
	Measurement	1	2	3	
Conductivity (µS/cm)	Continuously	>0.30	>1.0	>5.0	
Chloride (ppb)	Daily <sup>b</sup>	>5	>20	>100	
Sulfate (ppb)	Daily <sup>b</sup>	>5	>20	>100	

Enligt vad rapportförfattarna erfar finns det inga generella riktlinjer för hur kemin skall styras i svenska BWR. Istället ligger det på de enskilda blocken att utarbeta detaljerade specifikationer som är anpassade till varje anläggnings specifika behov. Dock ligger dessa specifikationer i många fall nära vad som nämns i "EPRI BWR Water Chemistry Guidelines" [125].

För att få en historisk vinkling kan två EPRI-rapporter från 1980-talet nämnas, se referens [126, 127]. Rapporterna gäller "Water Chemistry Guidelines" för NWC resp. HWC. Representanter från svensk industri var med vid framtagningen av guidelines och man kan förmoda att de hade ett visst inflytande på utformningen och inriktningen. Två av tio deltagare i den kommitté som ansvarade för framtagningen av guidelines var från Sverige. Därför är det naturligt att kraven i Sverige inte skiljer sig så mycket från vad som anges i dessa guidelines. Man kan också spekulera i om de förhållandevis goda erfarenheterna i Sverige drev på utvecklingen i USA när det gäller krav på renheten i reaktorvattnet.

Underlaget till kemiföreskrifter med avseende på IGSCC bottnar i omfattande provprogram. Ett av de största programmen utfördes av ASEA-ATOM på uppdrag av EPRI samt dåvarande SKI och i viss utsträckning de svenska kraftbolagen [64, 69–74, 128–133]. Omfattande provning har även utförts av Studsvik på uppdrag av kraftbolagen samt SSM i olika program med syfte att studera föroreningars inverkan på IGSCC.

Nedan följer en sammanfattning av resultaten från några av de provningar som har genomförts. Endast de föroreningar som av rapportförfattarna anses av större betydelse har tagits med i sammanställningen. Effekten av mer udda föroreningar visas i t.ex. referens [70, 131].

# 7.1. Oxidationsmedel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> samt O<sub>2</sub>

Genom radiolys i reaktorn sönderdelas vattnet i bland annat oxidationsmedlen  $O_2$  samt  $H_2O_2$ . Processen har studerats grundligt. Till exempel i en testloop som fanns installerad i försöksreaktorn R2 som var i drift fram till 2005 i Studsvik. Ämnet radiolys sammanfattas i t.ex. referens [134].

Flera provningar har gjorts på sensibiliserat rostfritt stål i renvattenmiljö för att illustrera effekten av oxidationsmedel. Ett exempel på provning är hämtat från en exponering som skedde i en testutrustning ansluten till huvudcirkulationskretsen i Ringhals 1. I denna utrustning skedde ECP-mätningar samt SSRT [135]. Resultat från provningen visas i figur 51.



**Figur 51** Jämförelse av resultat från SSRT försök med sensibiliserat AISI 304 exponerat för olika mängder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [135].

Exponeringskemin som motsvarar referensmiljön utgjordes av Ringhals 1s driftskemi d.v.s. ca 150 ppb H<sub>2</sub> och 6 ppb O<sub>2</sub>, vilket resulterade i en ECP på ca -200 mV SHE för AISI 304. Ytterligare doseringar av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resulterade i en ökad ECP enligt tabell 4. Redan en dosering av 5 ppb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gav en liten men signifikant ökning av den skenbara spricktillväxthastigheten i provstavarna, medan 20 ppb resulterade i kraftigt ökad sprickning, se figur 51.

	Type 304 SS prefilmed (mV SHE)		Platinum (mV SHE)	
Test	base-line environment	hydrogen peroxide environment	base-line environment	hydrogen peroxide environment
1	-200	+20	-510	-430
2	-200	+50	-450	-460
3	-100	+100	-510	-350
4	-	-	_	-

**Tabell 4** ECP uppmätt i anslutning till provningen som visas i figur 51. Notera att test 1 motsvarar "base-line" + 2 ppb  $H_2O_2$  [135].

Syre bildas dels direkt genom radiolys samt genom sönderfall av  $H_2O_2$ , vilket katalyseras av ytor, t.ex. rostfritt stål [25]. Förutom syre bildas vid sönderfall av  $H_2O_2$ också vatten enligt följande reaktionsformel:

$$2H_2O_2 => 2H_2O + O_2$$
 (Ekv. 2)

Den relativa effekten av O<sub>2</sub> respektive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål studerades i referens [68]. Provning utfördes i en krets ansluten till Ringhals 1 på ett analogt sätt med vad som redovisades i referens [135]. En jämförelse av den skenbara<sup>3</sup> spricktillväxthastigheten under exponering i närvaro av O<sub>2</sub> respektive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> visas i figur 52. Uppenbarligen resulterar dosering av 20 ppb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i betydligt högre skenbar spricktillväxthastighet jämfört med 10 ppb O<sub>2</sub>. Dosering av ytterligare 100 ppb H<sub>2</sub> tillsammans med 20 ppb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kunde reducera den skenbara spricktillväxthastighet i linje med vad som uppmättes med enbart 10 ppb O<sub>2</sub> närvarande [68].



**Figur 52** Jämförelse av resultat från SSRT-försök med sensibiliserat AISI 304 exponerat för olika mängder  $H_2O_2$  och  $O_2$ . "Base line" utgörs av en kemi med ca 120 ppb  $H_2$  samt 4 ppb  $O_2$  [68].

Anledningen till att sensibiliserat rostfritt stål är mer känsligt för IGSCC vid exponering med  $H_2O_2$  relativt samma mängd  $O_2$  beror på den potential som materialet erhåller i respektive miljö. Samma mängd väteperoxid höjer potentialen hos rostfritt stål mer än motsvarande mängd  $O_2$ . Detta exemplifieras av ECP-mätningar som visas i figur 53. Vidare har det också framförts att oxidation i närvaro av  $H_2O_2$  istället för  $O_2$  medför att koncentrationen av defekter i den bildade oxiden ökar samt att den elektriska ledningsförmågan också ökar [93, 136].

<sup>3:</sup> Se avsnitt 5.2.4.



Figur 53 Figuren visar den mängd av  $H_2O_2$  alternativt  $O_2$  som krävs för att nå en viss potential hos en SSRT-provstav som exponeras för ultrarent vatten vid 250 °C [67].

Det ECP-värde som exponering med  $H_2O_2$  respektive  $O_2$  i figur 52 resulterade i kan beräknas med hjälp av "Studsviks virtuella ECP-laboratorium" [25]. Exponeringen med 20 ppb  $H_2O_2$  resulterade enligt denna beräkning i ECP på ca 125 mV SHE medan exponering med 10 ppb  $O_2$  resulterade i en ECP på ca -112 mV, se figur 54. Det högre ECP-värde som genereras av  $H_2O_2$  medför att materialet blir känsligare för IGSCC-angrepp.





**Figur 54** Beräkning av ECP hos rostfritt stål utifrån de förhållanden med exponering för 10 ppb  $O_2$  samt 20 ppb  $H_2O_2$  som jämförs i figur 52.

Ett viktigt påpekande måste göras rörande diskussionen i detta avsnitt. Effekten av olika oxidationsmedel studerades på sensibiliserat rostfritt stål AISI 304, vilket är ett material som är känsligt för IGSCC. När snarlika tester gjordes på det betydligt mer resistenta materialet AISI 316NG så erhölls inga angrepp oberoende av halten oxidationsmedel med samma provmetod (SSRT) [70, 71].

Effekten av en syretransient i en reaktor på propageringshastigheten av IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål har också studerats. Detta gjordes med brottmekaniskt prov instrumenterat med DCPD i referenserna [105, 137]. Ett exempel på resultat av mätningen visas i figur 55. Under början av försöket doseras syre varpå sprickläng-

den ses öka monotont med tiden. När syredoseringen avbryts efter ca 600 h exponering sjunker ECP varpå spricktillväxthastigheten minskar markant. När syredoseringen återupptas och ECP ökar dröjer det dock ca 200 h innan en stabil spricktillväxthastighet återetableras.

Det senare resultatet visar på hur viktig miljön i sprickspetsen är för propagering. Förändringar av bulkmiljön måste således få tid att verka för att påverka miljön i sprickspetsen och såldes sprickans propageringshastighet. Se vidare diskussionerna i avsnitt 3.1.



Figur 55 Spricktillväxt och korrosionspotential mot tid för sensibiliserat SS 2333 uppmätt under provning med brottmekaniskt prov instrumenterat med DCPD [137].

## 7.2. Klorider

Det är välkänt att klorider kan orsaka lokala angrepp på rostfritt stål inklusive SCC. Kloriderna angriper den passivfilm som utgör korrosionsskyddet för stålet. Faktorer som temperatur, korrosionspotential, legeringsämnen hos materialet, närvaron av spalter etc. påverkar utvecklingen av lokal korrosion. Hur klorider interagerar med oxidfilmen på rostfritt stål, främst vid rumstemperatur, finns beskrivet i flera översiktsarbeten, t.ex. referens [19].

I detta avsnitt kommer valda delar av försök som visar effekten av klorider i NWCsamt HWC-miljö att visas. I avsnitt 7.8 visas effekter av kombinationer mellan klorider och andra föroreningar. Källan till klorider i BWR kan t.ex. vara kondensorläckage i anläggningar stationerade vid havet [70], d.v.s. samtliga svenska BWR. Andra mer ovanliga kloridkällor är rengöringsmedel, plaster och gummi [70]. Användningen av dessa material i svenska BWR är strikt reglerad i TBM [47].

#### 7.2.1. Klorider – NWC

I referenserna [69–72] finns resultat från ett omfattande provningsprogram där även effekten av klorider studerades. Provningen genomfördes bland annat med hjälp av SSRT på sensibiliserat rostfritt stål som exponerades i en autoklavslinga på laboratorium.

Effekten av ganska höga halter av klorider visas i figur 56. I simulerad NWC-miljö resulterar en dosering på 1 ppm klorider i en kraftigt ökad skenbar spricktillväxthastighet i sensibiliserat AISI 304 under SSRT. Notera dock att AISI 316NG inte uppvisade någon sprickning vid samma kloridhalt. Figur 57 visar på liknande resultat, fast vid lägre temperatur, 175 °C och med H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> närvarande i olika koncentrationer. Sprickningen var i vissa fall transkristallin vid den högre kloridhalten. Närvaron av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leder till mer accelererad sprickning. Sannolikt beroende på en ökande ECP. Även AISI 316NG testades i samma miljö utan att sprickning detekterades.



Figur 56 Effekt av klorid på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål i NWC [70].



Figur 57 Effekt av klorid på SCC hos sensibiliserat stål AISI 304 under simulerad "uppstartsmiljö" under NWC [70].

Instrumenterad spricktillväxtprovning med brottmekaniska provstavar kan många gånger vara känsligare för att kvantifiera effekten av orenheter på IGSCC relativt SSRT. Ett exempel visas i figur 58 där effekten av klorider i halterna 5, 30 och 100 ppb jämförs i NWC-miljö [138]. Resultaten presenteras som en ökning av spricktillväxthastigheten jämfört med provning i motsvarande miljö utan klorider dock vid samma spänningsintensitet. I artikeln angavs en mätnoggrannhet motsvarande en faktor 2 i ökning av spricktillväxthastigheten. Detta område har streckats i figur 58. Klorider i halter om 5 ppb visades inte påverka spricktillväxthastigheten nämnvärt. Däremot ökade halter på 30 ppb spricktillväxthastigheten med en faktor 40. Ökades kloridhalten till 100 ppb resulterade detta i en spricktillväxthastighet som var över 100 ggr högre än i fallet med ren NWC-miljö. Notera att ökningen av spricktillväxhastigheten i provning med ett brottmekaniskt prov är mycket högre än motsvarande SSRT vid samma kloridhalt, jämför figur 56.



**Figur 58** Figuren visar resultat av spricktillväxtprovning av sensibiliserat AISI 304 vid olika halter av klorider och sulfater i NWC-miljö. Notera att de ofyllda markörerna inte skall ges någon tyngd i utvärderingen av provningstekniska skäl enligt originalreferensen [138].

## 7.2.2. Klorider – HWC

I avsnitt 8.1.1 visas hur HWC används för att minska benägenheten för IGSCC i ren miljö, framförallt i sensibiliserat rostfritt stål. Finns klorider närvarande i tillräckligt höga koncentrationer kommer dock sensibiliserat rostfritt stål att riskera angrepp av IGSCC även under HWC. Detta exemplifieras med resultat från SSRT i figur 59. Halter på 1 ppm klorid ökar den skenbara spricktillväxthastigheten i SSRT-provningen markant. Notera att provning även gjordes med AISI 316NG i samma miljö utan att IGSCC utvecklades [70, 71].


Figur 59 Effekt av klorid på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål i HWC (uppmätt ECP hos rostfritt stål < -440 mV SHE) [70].

Spricktillväxtmätningar med instrumenterade brottmekaniska prov visar på en stark inverkan av klorid i koncentrationer från ca 30 ppb på IGSCC av sensibiliserat rost-fritt stål i HWC-miljö [138]. Detta exemplifieras i figur 60.



**Figur 60** Figuren visar resultat av spricktillväxtprovning av sensibiliserat rostfritt stål AISI 304 vid olika halter av klorider och sulfater i HWC-miljö. Notera att de ofyllda markörerna inte skall ges någon tyngd i utvärderingen av provningstekniska skäl enligt originalreferensen [138].

## 7.3. Sulfat

En ofta nämnd källa till sulfat i BWR är rester eller restprodukter från nedbrytning av jonbytare [70, 139]. Nedbrytningen har relaterats till interaktion mellan jonbytaren samt oxidationsmedel som  $O_2$  eller  $H_2O_2$  under olika driftlägen [139]. Sulfat kan vara en mycket aggressiv förorening med avseende på IGSCC i rostfritt stål, vilket exemplifieras i detta avsnitt för NWC- respektive HWC-förhållanden.

### 7.3.1. Sulfat - NWC

Effekten av sulfat på den skenbara spricktillväxthastigheten under SSRT av sensibiliserat rostfritt stål visas i figur 61. Uppenbarligen resulterar 0,1 ppm sulfat i en påtagligt ökad känslighet för IGSCC-angrepp. Från spricktillväxtprovningar som visas i figur 58 ses att halter på ca 30 ppb sulfat resulterar i en ökad propagering av IGSCC. Från samma provning ses också att 5 ppb sulfat inte hade någon accelererande effekt. I detta sammanhang skall det nämnas att även så låga halter som 16 ppb sulfat har observerats accelerera IGSCC, men att inkubationstiden var lång, ca 800 h [140]. Notera att SSRT även utfördes på AISI 316NG utan att IGSCC kunde observeras [70, 71].



**Figur 61** Effekt av sulfat på IGSCC i sensibiliserat stål AISI 304 exponerat under NWC-förhållanden under SSRT [70].

Inläckage av föroreningar till primärkylkretsen i BWR leder i allmänhet till en i tiden begränsad period med förhöjda värden. Effekten av en sådan transient av sulfat med en topp på 100 ppb visas i figur 62 [138]. Trots att transienten var kortvarig, ca 14 h, resulterade detta i en förhöjd spricktillväxt med en faktor av ca 4 både under NWC och HWC. Effekten av transienten varade flera hundra timmar, vilket visar på att kemin i sprickspetsen hade ändrats till det sämre av sulfattransienten. Jämför gärna med teorin för sprickpropagering i avsnitt 3.1.



**Figur 62** Effekt av sulfattransienter med en amplitud av ca 100 ppb som varade 14 h på spricktillväxthastigheten i sensibiliserats stål. Baslinjen i figuren avser sprickning i ren NWC-miljö [138].

Spricktillväxthastigheten i sensibiliserat stål i närvaro av sulfat avtar inte monotont med temperaturen. Istället har ett lokalt maximum observerats i temperaturintervallet 150–200 °C [104, 141], se figur 63. Ett likartat lokalt maxima observeras inte i motsvarande miljö fri från sulfat. Anledningen till den observerade effekten av sulfat är inte klarlagd. Troligen påverkas den skyddande oxidens egenskaper av sulfat i olika utsträckning beroende på temperaturen. En längre diskussion om möjliga mekanismer finns i referens [141] och [142]. Den påtagliga anrikningen av sulfat i en sprickspets har även studerats *in-situ* med mikroprovtagningsteknik [143].



**Figur 63** Inverkan av temperatur på spricktillväxthastigheten i sensibiliserat rostfritt stål AISI 304 under exponering i simulerad BWR-miljö med 30 ppb sulfat. Data är hämtade från referenserna [104] och [103].

## 7.3.2. Sulfat - HWC

Från figur 51 och även avsnitt 8.1.1 framgår det att vätgasdosering och därmed sänkt ECP under ca -230 mV SHE är ett effektivt sätt att motverka IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål. Detta gäller emellertid för en i övrigt ren miljö. Tillsätts tillräckligt mycket sulfat i exponeringsmiljön uppträder IGSCC i alla fall i sensibiliserat rost-fritt stål [125], vilket illustreras i figur 64. En halt av 25 ppb sulfat är uppenbarligen tillräcklig för att generera IGSCC under SSRT i HWC-miljö. I resultat från sprick-tillväxtförsök med instrumenterade brottmekaniska prov som visas i figur 60 fram-går det vidare att 30 ppb sulfat är tillräckligt för att öka spricktillväxthastigheten påtagligt i sensibiliserat rostfritt stål, trots HWC.



Figur 64 Effekt av sulfat på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål i HWC (uppmätt ECP hos rostfritt stål < -540 mV SHE) under SSRT [70].

## 7.4. Nitrat

Nitrat kan förekomma i BWR genom radiolytisk oxidation av kväve i lägre oxidationstillstånd. Den ursprungliga kvävekällan har i likhet med sulfat angetts vara jonbytarmassa [70].

Effekten av  $NO_3^-$  på IGSCC i NWC och HWC under SSRT visas i figur 65. Uppenbarligen är effekten av nitrat i HWC mycket liten medan den i NWC i detta försök till och med kan verka något hämmande. Till skillnad för sulfat och klorid anses nitrat i allmänhet vara en betydligt mindre aggressiv förorening. Anledningen är att nitratjonen inte är stabil i den reducerande sprickspetsmiljön. Nitrat reduceras och bildar slutligen ammoniumjoner,  $NH_4^+$  vilka tvingas ut ur sprickspetsen p.g.a. det elektrostatiska fältet. Dessutom bidrar reduktionen av nitrat till att höja pH [70]. Liknande resultat har även presenterats i andra arbeten, t.ex. referens [144].



Figur 65 Effekt av nitrat på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål i NWC (vänster) och HWC (höger) under SSRT [70].

## 7.5. Kromat

I NWC bildas den oxiderande kromföreningen  $CrO_4^{2-}$ . Föreningen uppkommer genom att radiolytiskt generad H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxiderar olöslig Cr(III) i oxidfilmen på rostfritt stål och nickelbaslegeringar till löslig Cr(VI) [145]. Under HWC-drift kan kraftiga transienter i konduktivitet relaterade till kromat, upp till 1 µS/cm, registreras i samband med att vätedoseringen av någon anledning avbryts [145]. Effekten av kromat på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål har studerats i ett fåtal publikationer genom SSRT [73, 145]. Kromathalter upp till koncentrationer om 100 ppb angavs i dessa referenser inte påverkar uppkomsten av IGSCC varken under HWC eller NWC. Ett exempel på SSRT-data visas i figur 66. Under spricktillväxtprovning kunde dock en accelererande effekt av kromat på IGSCC observeras vid halter på ca 50 ppb [85]. Anledningen till att kromat inte påverkar spricktillväxthastigheten anses vara att föreningen inte är stabil i den reducerande miljön i sprickspetsen. Kromat faller således ut i form av Cr(III) och uppgår i oxidfilmen i sprickspetsen utan att vidare påverka propageringen av själva sprickan.



Figur 66 Effekt av kromat på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål i NWC under SSRT [73].

## 7.6. Koldioxid och karbonat

Koldioxid är den slutliga nedbrytningsprodukten som härstammar från organiskt material i reaktorvattnet. Nedbrytningen accelereras bland annat av radiolys. Vidare finns  $CO_2$  i atmosfären och kommer i kontakt med reaktorvattnet t.ex. vid bränslebyten. Löst i vatten finns  $CO_2$  i jämvikt med  $CO_3^2^-$  och  $H_2CO_3$ . Effekten av  $CO_2$  och  $Na_2CO_3$  i koncentrationer om flera ppm på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål har studerats genom SSRT. Detta visade på liten eller ingen effekt, se figur 67. Under spricktillväxtprovning vid konstant last vid mycket hög spänningsintensitet visades det dock att  $CO_2$  ökade tillväxthastigheten av IGSCC under NWC-förhållanden [72]. Slutsatsen var dock att  $CO_2$  och karbonater är relativt harmlösa med avseende på IGSCC.



Figur 67 Effekt av CO<sub>2</sub> på den skenbara spricktillväxthastigheten under SSRT [71].

## 7.7. Kiseldioxid

Den vanligaste föroreningen i BWR-miljö är SiO<sub>2</sub> och den kan förekomma i förhållandevis höga halter [125]. Källan är t.ex. damm samt föroreningar i det "råvatten" som används i processen [70]. Kiseldioxid bildar flertalet syror i kontakt med vatten. Emellertid sker det i princip ingen protolys av dessa syror samtidigt som SiO<sub>2</sub> i sig är en stabil förening [70]. Kisel ger heller inget eller mycket litet konduktivitetsbidrag. Kisel har sannolikt endast en liten effekt på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål [70, 125]. Ett exempel på SSRT med avseende på effekten av SiO<sub>2</sub> visas i figur 68.



Figur 68 Effekt av SiO<sub>2</sub> på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål i NWC under SSRT [70].

## 7.8. Synergieffekter mellan föroreningar

Tidigare i detta avsnitt har varje förorening diskuterats enskilt, med undantag för oxidationsmedlen  $O_2$  och  $H_2O_2$ . Det finns annars exempel på kombinationer av föroreningar som accelererar IGSCC ytterligare. En sådan kombination är klorider och koppar. Koppar i reaktorvattnet härrörde från kondensortuber konstruerade i mässing, vilka tidigare fanns installerade på några BWR i Sverige. Figur 69 visar effekten av 12 ppb  $Cu^{2+}$  i HWC i kombination med olika kloridhalter vid SSRT av sensibiliserat rostfritt stål [70]. Vid kloridhalter på 1 000 ppb fås en i vissa fall högre skenbar spricktillväxthastighet när  $Cu^{2+}$  doseras till exponeringsmiljön. Anledningen är sannolikt att  $Cu^{2+}$  motverkar rekombinering av  $O_2$  och adderad  $H_2$  på stålytan, vilket har observerats i andra sammanhang [125]. Detta leder till en förhöjd ECP, dock visas inte detta i ECP-mätningar som gjordes i referens [70].



**Figur 69** Effekt av olika kombinationer mellan Cu<sup>2+</sup> och Cl<sup>-</sup> på IGSCC i sensibiliserat rostfritt stål i HWC [70].

En given fråga är hur olika kombinationer av klorid och sulfat påverkar känsligheten för IGSCC. Rapportförfattarna känner inte till om några försök att bemöta frågan har gjorts utifrån svenska förhållanden. Emellertid kan t.ex. General Electrics modell PLEDGE ge en bra uppskattning. Effekten av föroreningar baseras i denna modell på deras konduktivitet, vilket kan vara missvisande. Emellertid baseras konduktivitetsberoendet på just försök med sulfater och klorider vilket medför att modellen ger bra förutsägelser när dessa speciellt aggressiva föroreningar beaktas [125]. En grafisk illustration över hur spricktillväxthastigheten i sensibiliserat rostfritt stål beror av ECP, klorid- samt sulfathalt enligt PLEDGE-modellen visas i figur 70. En möjlig tolkning av figur 70 är att spricktillväxthastigheten i en första approximation är en funktion av summan av konduktiviteten för sulfat respektive klorid. Om reaktorvattnet exempelvis innehåller 10 ppb sulfat och 10 ppb klorid blir den resulterande spricktillväxthastigheten således approximativt summan av spricktillväxthastigheten uppmätt i närvaro av respektive förorening.



**Figur 70** Grafen visar uppskattade spricktillväxthastigheter som funktion av ECP, kloridhalt samt sulfathalt i sensibiliserat rostfritt stål vid en given spänningsintensitet. Uppskattningarna är gjorda med den så kallade PLEDGE-modellen [125].

# 7.9. Sammanfattning av miljöeffekter

Den effekt olika föroreningar har på IGSCC anses relativt väl utredd. Utarbetade rutiner finns också sedan länge på BWR-anläggningarna i Sverige för hålla föroreningar borta från reaktorvattnet. Översiktligt kan effekten av olika föroreningar summeras där föroreningarnas accelererande effekt på IGSCC rangordnas från "aggressiv" till "neutral", se tabell 5. Notera att de flesta föroreningar är mer aggressiva i NWC-miljö jämfört med HWC-miljö. Underlaget till tabell 5 är hämtat från avsnitt 7 samt även sammanställningar i referenserna [69, 125, 131].

Förorening	Inverkan på IGSCC
Fluorid	Aggressiv
Fosfat	Neutral
Humussyror	Måttlig
Kiseldioxid	Måttlig
Klorid	Aggressiv
Koldioxid & karbonat	Måttlig
Koppar (+ klorider)	Måttlig (Aggressiv)
Kromat	Neutral
Nitrat	Neutral
Sulfat	Aggressiv
Tiosulfat	Aggressiv

Tabell 5 Sammanfattning av olika föroreningars inverkan på IGSCC

# 8. Motmedel

Omfattningen av den problematik som IGSCC av rostfria stål orsakat i BWR har varit stor. Som en illustration av detta visas effektbortfallet i amerikanska anläggningar fram till 1998 i figur 71 [42]. Problematiken var emellertid mindre i svenska anläggningar [39], men de övergripande trenderna var troligen likartade. Detta föranledde en intensiv utveckling av motmedel för att minska eller eliminera problematiken. Grundtanken bakom dessa motmedel är att eliminera en av de tre viktiga faktorerna, miljö, material eller dragspänningar som behövs för att generera IGSCC, jämför figur 1.



**Figur 71** Förlorad kapacitet beroende på korrosion i BWR. Den dominerande faktorn var IGSCC av rörledningar [42]. I originalgrafen har förkortningen "NSSS-piping" översatts till "rör i primärkretsen".

# 8.1. Miljökontroll

När problem med IGSCC internationellt sett dök upp i slutet av 1970-talet var redan en betydande del av dagens BWR-flotta i drift. Ett av de alternativ för att motverka IGSCC enligt figur 1 som fanns tillgängligt var således att justera reaktorkemin. Åtgärder för att komma till rätta med materialproblem eller spänningsbilden i konstruktionen är svårare för ett existerande system. Syftet med de kemirelaterade åtgärderna var att minska tillväxthastigheten hos redan uppkomna sprickor samt att förhindra initiering av nya. Från teorin bakom propagering av IGSCC som beskrevs kortfattat i avsnitt 3.1 framgår det att två parametrar är av avgörande betydelse, nämligen ECP och halten av föroreningar i reaktorvattnet (konduktivitet).

# 8.1.1. Vätgasdosering (HWC)

Utvecklingen av HWC gjordes parallellt i Sverige och USA under slutet av 1970talet. Oskarshamns 1 var den första reaktorn att applicera HWC 1981 [40, 125]. Utvärderingen av HWC i Sverige gjordes inom det så kallade AWC-projektet som fortgick under flera år med kraftbolagen (dåvarande) ASEA-ATOM samt Studsvik som huvudintressenter. Syftet med HWC är att undertrycka uppkomsten av radiolysprodukterna O2 och H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. I upprepade försök har det visats att om ECP kan hållas under ca -230 mV (SHE) så minskar risken för uppkomst av IGSCC radikalt. Dock blir materialet inte immunt mot IGSCC endast genom applicering av HWC. Flera undersökningar har gjorts för att verifiera effekten av HWC. En experimentell studie med hjälp av SSRT av effekten från ECP på tendensen för sensibiliserat rostfritt stål att undergå IGSCC gjordes under 1980-talet på Studsvik [67, 146, 147]. Oxidationsmedel i form av O2 och H2O2 och reduktionsmedel i form av H2 användes för att styra ECP hos de provstavar som studerades under det att ECP också uppmättes med en elektrod. En kritisk potential kunde på så vis bestämmas under vilken IGSCC inte uppträdde i provstavarna i den givna miljön, se figur 72. Baserat på den kritiska potential för IGSCC som observerades i denna provning föreslogs i en av artiklarna olika mål för ECP styrning med hjälp av H2-dosering, se tabell 6. Alternativet "BWR-AWC alt a" ansågs delvis undertrycka IGSCC medan "BWR-AWC alt b" ansågs ha en möjlighet att helt skydda materialet från angrepp. Som framgår av inledningen hamnar modern HWC närmast alternativ a.



**Figur 72** Här visas hur korrosionspotentialen (Ecorr) varierar med O<sub>2</sub>-halten i vattnet vid 250 °C. Det skuggade området visar begräsningen i ECP (Ecrit) under vilken IGSCC inte uppkommer i SSRT [147].

**Tabell 6** Områden med avseenden på ECP som ansågs vara av praktiskt intresse att styra mot med hjälp av H<sub>2</sub>-dosering för att motverka IGSCC. Jämför med figur 72. Nomenklaturen "PWC" avser NWC samt "AWC" avser HWC.

Water chemistry	Corrosion potential (mV SHE measured at 250–270 °C)	Oxygen content (ppb)
BWR-PWC	100 ± 50	200–400
BWR-AWC Alt a	-300 to -100	5–10
BWR-AWC Alt b	< -300	2–5
PWR	< -600	

Effekten av HWC verifierades också under försök i reaktorer som var i drift. Detta gjordes t.ex. i Ringhals 1 under början på 1980-talet i samarbetsprojekt mellan

ASEA-ATOM, SKI samt EPRI [40, 148]. I en recirkulerande slinga till Ringhals 1 installerades två autoklaver anpassade för SSRT av upp till 16 stycken individuellt belastade prover parallellt. Provning gjordes under driftsförhållanden vid 275 °C med olika nivåer av H<sub>2</sub>-dosering till reaktorn vilket resulterade i varierande ECP i provningsautoklaverna. ECP uppmättes med Ag/AgCl- samt Pt-elektroder. Provmaterialet var sensibiliserat rostfritt stål typ AISI 304. Resultatet av provningen visas i figur 73. Från undersökningen ses att den uppskattade spricktillväxthastigheten går ned kraftigt när ECP sjunker under ca -230 mV (SHE) i rent vatten.



**Figur 73** Skenbar spricktillväxthastighet p.g.a. IGSCC i sensibiliserat stål som funktion av ECP under SSRT med töjningshastighet 5×10<sup>-8</sup> s<sup>-1</sup> [148].

Effekten av HWC har även utvärderats på andra sätt än med SSRT. Den mest betydelsefulla provningsmetoden är sannolikt spricktillväxtmätningar med brottmekaniska prover. Ett samband mellan ECP och uppmätt spricktillväxthastighet visas i figur 74. I denna figur är resultaten från en "round robin", arrangerad och delfinansierad av dåvarande SKI, med fem ingående laboratorium sammanställda. Spricktillväxthastigheten är enligt dessa mätdata ca en faktor 10 högre vid NWC-förhållanden jämfört med HWC-förhållanden. Figur 74 är dock lite svåröverskådlig eftersom provningarna gjordes under något olika förhållanden vid respektive laboratorium, vilket gav en viss spridning, t.ex. i konduktivitet. Även intermediära potentialer mellan HWC (<-230 mV SHE) och NWC som kan erhållas via en måttlig H<sub>2</sub>-dosering har också en påtagligt reducerande effekt på spricktillväxthastigheten. Detta illustreras i figur 75 [105].

Genom spricktillväxtprovning och kurvanpassning till mätdata av den typ som visas i figur 74 har de modeller för sprickpropagering som presenteras i avsnitt 3.1 kunnat verifieras, t.ex. PLEDGE. I figur 74 utgör de heldragna linjerna den modellerade spricktillväxthastigheten vid konduktiviteter från 0,5  $\mu$ S/cm till 0,06  $\mu$ S/cm. Punkterna i figuren utgör mätdata som framtagits under olika förutsättningar.



Figur 74 Figuren visar spricktillväxthastighet i sensibiliserat rostfritt stål AISI 304 som funktion av ECP. Notera att utanför härden är ECP ca 100 till 200 mV (SHE) under NWC medan HWC karaktäriseras av en potential under ca -230 mV (SHE) [9, 86].



**Figur 75** Effekt av intermediära korrosionspotentialer på spricktillväxthastigheten i BWR-miljö hos olika konstruktionsmaterial. Provningen gjordes vid en spänningsintensitet på 30 Mpa $\sqrt{m}$ . Pilarna indikerar mätvärden under detektionsgräns [105].

#### 8.1.1.1. Övervakning av HWC

I och med introduktionen av HWC följer behovet av att kunna övervaka effekten av H<sub>2</sub>-doseringen i form av sänkt ECP hos systemytorna. Detta görs dels genom analytiska beräkningar vilket beskrevs i avsnitt 3.3.1 samt genom direkta mätningar med elektroder. Den senare metoden beskrivs i detta avsnitt. Flera bra fördjupande rapporter och artiklar finns om ämnet [149–154]. Övervakning av HWC sker i Sverige med hjälp av så kallade platinaelektroder [150, 152]. I högtemperaturvatten med ett tillräckligt stort överskott av H<sub>2</sub> relativt oxidationsmedel fungerar Pt som en pseudoreferenselektrod. Dess potential kan beräknas utifrån en känd vätagashalt i vattnet med hjälp av Nernsts ekvation. Korrosionspotentialen lokalt hos rostfritt stål i primärkretsen kan därmed mätas relativt normalvätgaselektroden (SHE) med hjälp av en Pt-elektrod monterad på ett lämpligt ställe. För helt oxiderande miljöer d.v.s. NWC, används andra typer av referenselektroder t.ex. Ag/AgCl. En bild av en Ptelektrod som används för att övervaka HWC visas i figur 76.



**Figur 76** Illustration av en Pt-elektrod designad av Studsvik Nuclear AB för rörmontage i huvudcirkulationskretsen. *Ovan:* Principskiss av en Pt-elektrod. *Nedan:* Exempel på montage i en rörledning via en stuts.

Placeringen av referenselektroden är mycket viktig [149]. Anledningen är att de radiolysprodukter som bildas i härden, främst H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sönderfaller heterogent på varma ytor. Om elektroden sitter i slutet av en lång och dessutom varm provtagningsledning kommer den därför att visa en för låg potential jämfört med vad som faktiskt är fallet för reaktorn. I allmänhet monteras elektroderna i huvudcirkulationssystemet (313) eller kylsystemet för avställd reaktor (321). En schematisk illustration av olika positioner för montering av elektroder i en BWR visas i figur 77 [150]. Position A motsvarar system 313 och position B system 321. En potentialmätning i en autoklav på ett långt avstånd från reaktorn (punkt C) i figur 77 ger i allmänhet en för låg och ej representativ potential [149]. Punkt D och E i figur 77 representerar mätpunkter i eller nära härden som i regel inte används.



**Figur 77** Exempel på olika positioner för montering av elektroder i en BWR. Notera att endast position A och B används för monitering av HWC. I externpumpsreaktorerna är "Bottom drain" pluggad. Bilden är anpassad efter referens [150].

Mängden vätgas som måste doseras i matarvattnet för att nå en potential i huvudcirkulationssystemet under ca -230 mV SHE varierar mellan olika anläggningar och drifttillstånd. Detta beror av komplexa faktorer t.ex. fallspaltens utformning, bestrålningsintensitet, randpatronernas egenskaper, omblandning, flöden, etc. Hur mycket vätgas som måste tillsättas matarvattnet för att nå HWC under olika drifttillstånd för två olika reaktorer visas i figur 78 [149]. För Barsebäck 1 krävdes en H<sub>2</sub>-halt på ca 1,2 ppm för att nå HWC enligt mätningarna medan Ringhals 1 inte nådde HWC även om den dubbla halten doserades. Mätningarna gjordes i början av 1990-talet.

Det finns baksidor med H<sub>2</sub>-dosering. Ett exempel är ökad generering av kortlivade radioaktiva kväveisotoper i huvudångledningen<sup>4</sup> vilket ger förhöjd dosrat i turbinanläggningen. Detta ger i sin tur förhöjd dos till personal och omgivning under drift [125]. Vidare har problem uppstått med utfällning av grovkornig magnetit i drivdonsstudsar till styrstavar vid H<sub>2</sub>-dosering [155]. Därför är det viktigt att styra H<sub>2</sub>-halten i matarvattenflödet och undvika "överdosering".

<sup>4:</sup> Så kallad "sky-shine".



**Figur 78** Mätningar av ECP i huvudcirkulationssystemet som funktion av H<sub>2</sub>-koncentrationen i matarvattnet i Ringhals 1 (R1) och Barsebäck 1 (B1) vid full effekt (FP) och reducerad effekt (RP). Beteckningen (Ac) avser mätningar som gjordes i autoklaver kopplade till långa provtagningsledningar [149].

#### 8.1.1.2. Ädelmetalldosering

Ett sätt att göra vätgasdoseringen mer effektiv är en tillsatts av ädelmetallerna platina och rhodium till reaktorvattnet. Metallerna fås att deponera i form av små partiklar på reaktorkomponenter i kontakt med kylvattnet. Platina och rhodium är utmärkta katalysatorer vilket medför att rekombinering av doserad H<sub>2</sub> samt oxidationsmedlen O<sub>2</sub> och H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> underlättas. På så vis sänks ECP på de ytor som har tagit upp ädelmetallen för en given halt av H<sub>2</sub> som doseras till matarvattnet. Som exempel nämns att ECP under -230 mV kan nås i huvudeirkulationskretsen vid en dosering av 0,2 till 0,4 ppm H<sub>2</sub> under ädelmetalldosering gör det även möjligt i vissa fall att sänka ECP på reaktorns interndelar, vilket annars kräver förhållandevis hög dosering av H<sub>2</sub> till matarvattnet > 2 ppm [125]. Hur effektiv ädelmetalldosering är för att nå låg ECP är dock beroende av flera parametrar och måste utvärderas för varje enskild reaktor. Troligen kan man inte skydda alla interndelar t.ex. härdgallret som befinner sig i ett tvåfasflöde.

Ädelmetalldosering har inte implementerats i svenska BWR. Från början är det en metod som togs fram och patenterades av GE Nuclear Energy och går under namnet Noble Metal Chemical Application<sup>TM</sup> (NMCA<sup>TM</sup>). Metoden används för närvarande av flera BWR internationellt och har vidareutvecklats från kampanjvis till kontinuerlig dosering, d.v.s. On-Line NMCA<sup>TM</sup>. För den intresserade läsaren finns det flera beskrivningar och utvärderingar av NMCA<sup>TM</sup> i den öppna litteraturen [125, 157, 158]. Enligt vad artikelförfattarna erfar är en anledning till att ädelmetalldosering inte används i svenska BWR konstruktionen av kritiska interndelar. I svenska BWR är dessa komponenter designade på ett sådant sätt att de är utbytbara, vilket gör uppkomst av eventuell sprickning mindre allvarlig. Syftet med vätedosering i svenska BWR är främst att skydda bottenstudsar i reaktortankbotten samt rostfria rörsystem i externpumpsreaktorer.

#### 8.1.2. Rena system

I avsnitt 7 visas att olika föroreningar i reaktorvattnet kan leda till att IGSCC initierar och propagerar med hög hastighet i rostfritt stål. För att motverka detta har halten av olika föroreningar, speciellt klorider och sulfater sänkts genom ökad rening jämfört med vad som var fallet under den första tiden BWR-reaktorerna var i drift. Detta har säkerligen bidragit starkt till minskningen av problemen med IGSCC i BWR; jämför t.ex. med teorin bakom propagering av IGSCC i avsnitt 3.1.

Ett (i vissa avseenden grovt) mått på renheten i kylsystemet är konduktiviteten. Figur 79 visar hur konduktiviteten i medeltal utvecklades i BWR-reaktorer i ett internationellt perspektiv under perioden 1980 till 2004. Den minskning i konduktiviteten i reaktorvattnet som åstadkoms genom bättre rutiner och reningssystem under perioden 1980 till ca 1990 sammanfaller ganska bra med minskningen av antalet fall av IGSCC som presenteras i figur 71. Rapportförfattarnas intryck är dock att de svenska anläggningarna från början hade ett bättre utgångsläge än vad som visas i figur 79. En typisk konduktivitet på 0,1 till 0,2  $\mu$ S/cm i reaktorvatten anges t.ex. i referens [159] redan för åren innan 1983.



**Figur 79** Utvecklingen av konduktiviteten i medeltal för reaktorvatten i BWR. Grafen är framtagen av GE Nuclear Energy och relaterar till BWR-reaktorer i ett internationellt perspektiv [42].

#### 8.1.3. Zinkdosering

Zinkdosering, vilket ger halter av några få ppb i reaktorvattnet, används främst i BWR-reaktorer för att motverka upptag av aktiverade korrosionsprodukter på systemytor [125]. I en studie utförd av ABB Atom visades att dosering av Zn vid HWC-miljö minskade spricktillväxhastigheten något [160]. En annan studie visade på liknande resultat, d.v.s. att Zink i koncentrationer på 5–10 ppb minskade spricktillväxthastigheten i sensibiliserat rostfritt stål i NWC eller HWC-miljö med ca en faktor 2 till 5 [161]. Zink anses minska spricktillväxhastigheten genom att öka den skyddande oxidfilmens förmåga att töjas innan den bryts upp samt genom att minska tiden för repassivering efter en skada [162]. Effekten av Zn på spricktillväxthastighet är troligen begränsad p.g.a. Zn-jonens positiva laddning. På grund av det elektriska fält som utbildas i en sprickspets kommer intransport av positiva joner från bulklösningen att motverkas, se figur 5. Med avseende på initiering av IGSCC borde dock Zn-dosering ha en större positiv effekt, med tanke på hur Zn anses påverka oxidfilmen.

För närvarande körs Oskarshamn 1 och 2 med Zn-dosering med syfte att hålla inkorporeringen av Co-60 på systemytorna på en låg nivå.

## 8.2. Mekanisk motverkan av dragspänningar

Av figur 1 framgår det att reducering av inducerade dragspänningar i ett material kan vara en framkomlig väg för att motverka IGSCC. Detta angreppssätt har applicerats framgångsrikt i flera koncept. Till exempel togs metoder fram under 1980-talet för att motverka IGSCC i anslutning till redan utförda svetsar i rörsystem [6, 163, 164]. Exempel på de reparationsmetoder som nämns är följande:

- Mechanical Stress Improvement (MSIP)
- Weld Overlay Reinforcement (WOR)
- Approved Clamping Devices
- Induction Heat Stress Improvement (IHSI)
- Peening (flera metoder)

Flera av dessa metoder har använts i betydande omfattning i t.ex. amerikanska och japanska anläggningar. Det har emellertid senare hävdats att motverkan av IGSCC genom reducering av spänningar lokalt i materialet kan verka enkelt men svårt att genomföra i praktiken [42]. Antalet berörda områden är stort och ofta svåråtkomliga för reparation och efterföljande kontroll. Som jämförelse kan justeringar av vattenkemin avhjälpa problem med IGSCC mer generellt i anläggningen. Ur ett svenskt perspektiv ansågs problemet med sprickor i rörsystem p.g.a. svetssensibilisering vara så lågt att större insatser med dessa motåtgärder inte kunde försvaras [164]. Fram till 1995 hade några av metoderna utvärderats och några enstaka svetsar behandlats [164]. Någon senare sammanställning har inte författarna hittat, vilket troligen hör samman med att problematiken med svetssensibilisering till stora delar var lösta i mitten av 1990-talet, se avsnitt 4.2.

I detta avsnitt följer en kort introduktion av några de metoder som togs fram för att motverka IGSCC i svetsade rörskarvar. Dessutom nämns också metoder för att mer generellt inducera tryckspänningar i en yta för att motverka initiering av IGSCC.

#### 8.2.1. Mechanical Stress Improvement

Tekniken att förebygga eller motverka IGSCC i svetsade rörskarvar genom "Mechanical Stress Improvement, (MSIP)" togs fram i mitten av 1980-talet. Det är en kommersiell teknik som bygger på att röret kläms ihop på ena sidan om svetsfogen med hjälp av ett ringformat klämverktyg, se figur 80. Resultatet blir tryckspänningar på rörets insida i anslutning till svetsfogen där materialet kan vara svetssensibiliserat. En liknande metod togs även fram av ABB Atom. I denna lösning som kallas "Multi Wire Tension (MWT)" lindas tråd av minnesmetall på rörets utsida. När röret värms till drifttemperatur skapas ett yttre tryck på rörets utsida genom att minnesmetallen återtar sin ursprungliga dimension [165, 166].



Figur 80 Applicering och funktion av MSIP.

- a) Applicering av yttre tryck på röret runt hela dess omkrets med hjälp av ett verktyg.
- b) Utbildade av en plasticerad zon i materialet.
- c) Kvarstående plasticering medför att svetsroten och intilliggande material försätts i kvarstående kompression.

Figuren är modifierad efter referens [167].

Not: MSIP är ett varumärke som marknadsförs av NuVision Engineering, Inc.

### 8.2.2. Weld Overlay Reinforcement

Denna reparationsmetod bygger på att ett extra lager med svetsgods appliceras på utsidan av en rörskarv, se figur 81. Det extra material som svetsas på utsidan dimensioneras så att det kan ta upp hela den mekaniska påfrestningen rörskarven utsätts för under drift [168]. Svetsgodset måste vara kompatibelt med materialet i rörskarven samt av en typ som är motståndskraftig mot IGSCC i den aktuella miljön.



**Figur 81** Schematisk bild av reparation av en IGSCC skada invid en rörsvets med hjälp av "Weld Overlay Reinforcement". Efter referens [168].

En fördel med "Weld Overlay Reinforcement" är att metoden utförs så att insidan av svetsroten hamnar under tryckspänning, både i rörets axiella riktning samt i omkretsriktningen. Ett exempel på detta spänningstillstånd visas i figur 82 samt figur 83 där mätningar har gjorts med "hålborrningsmetoden" efter det att uppsvetsning av ett rörprov har utförts. På grund av de inducerade tryckspänningarna kan propagering och initiering av IGSCC undertryckas. Det noteras dock att dragspänningar förekommer utanför det behandlade området.



**Figur 82** Fördelning av restspänningar i axiell led på insidan av en svetsad rörfog efter utförd "Weld Overlay Reinforcement". Rörets diameter var 267 mm [168].



Figur 83 Fördelning av restspänningar i omkretsled på insidan av en svetsad rörfog efter utförd "Weld Overlay Reinforcement". Rörets diameter var 267 mm [168].

### 8.2.3. Peening

Flera metoder för peening har utvecklats för att inducera tryckspänningar på begränsade områden på den mediaberörda sidan av komponenter [169]. Syftet är att undertrycka initiering av IGSCC eller vidare propagering av redan initierade små sprickor. Metoden kan utföras både i luft och under vatten. En illustration av hur tryckspänningar induceras i ytan på en plåt med hjälp av "Water Jet Peening (WJP)" visas i figur 84. En vattenstråle riktas mot ett arbetsstycke som befinner sig under vatten. I gränsytan mellan det stillastående bulkvattnet och vattenstrålen bildas kavitationsbubblor som imploderar med våldsam kraft på ytan av arbetsstycket. Detta medför att ytan av materialet trycks inåt och utåt under det att lokal plasticering sker. När det omkringliggande materialet försöker relaxera induceras tryckspänningar i det peenade området. Flera frågetecken kan dock finnas rörande restspänningarnas egenskaper och hur de beror av t.ex. oförutsedda händelser under utförandet. Vad händer t.ex. om det finns sprickor i materialet som är djupare än avståndet från materialytan till den gräns i vilken tryckspänningar som inducerats i ytan övergår till dragspänningar i bulkmaterialet?

Komplicerade geometrier kan peenas. Till exempel blandsvetsar i genomföringar vid reaktortankens botten, se figur 85. Olika varianter av peening har använts i flertalet BWR i Japan och börjar även att introduceras i USA [169]. Enligt vad rapportförfattarna erfar har peening inte provats i svenska reaktorer.



**Figur 84** Schematisk illustrering av hur "Water Jet Peening" används för att skapa tryckspänningar i ytan på material för att undvika IGSCC [169].



Figur 85 Illustrering av hur "Water Jet Peening" appliceras på genomföringar för drivdon i reaktortankens botten [170].

#### 8.2.4. Svetsmetoder

Valet av svetsmetod och hur processen utförs är mycket viktigt för att säkerställa att IGSCC inte uppkommer, även i lågkolhaltigt material, se t.ex. avsnitt 4.2.3. Rapportförfattarna har dock inte kunnat finna samma typ av dokumentation över ett målinriktat utvecklingsarbete rörande svetsmetoder för att motverka uppkomsten av IGSCC i likhet med programmet för t.ex. HWC. Detta kan bero på att de svetsspecifikationer som ASEA-ATOM använde för svenska BWR redan från början föreskrev minimerad värmetillförseln och en föreskriven hålltid för avkylning mellan varje svetssträng [171]. Nuvarande riktlinjer för hur svetsning av austenitiska rostfritt stål i BWR skall ske ges i "TBM – Tekniska bestämmelser för mekaniska anordningar" [47].

En översiktlig sammanfattning ur ett internationellt perspektiv rörande utvecklingen av svetsmetoder för att minska uppkomsten av IGSCC ges i referens [6]. Ett generellt mål vid svetsning är att minska de restspänningar och resttöjningar som kan uppträda, eftersom de faktorerna bidrar till initiering och propagering av IGSCC, se avsnitt 3. Ett sätt att uppnå detta är att använda metoder som minimerar värmetillförseln till arbetsstycket, t.ex. genom att använda så kallad "TIG-Narrow gap"teknik. Vikten av korrekt fogberedning nämns också samt att i samband med detta undvika kallbearbetning av arbetsmaterialet. Kallbearbetning genom slipning på ej översvetsat material skall undvikas. Likaså måste kantförskjutningar förebyggas.

Från avsnitt 4.2.4 framgår det också att det är viktigt att svetsningen blir korrekt utförd från första början, eftersom svetsreparationer numera är en relativt vanlig orsak till de få fall av IGSCC som rapporteras i svenska verk.

## 8.3. Byte av material

Från figur 1 framgår det att ett av de mest effektiva sätten att undgå IGSCC är att byta till ett mer resistent material. Således har austenitiskt rostfritt stål typ SS 2333 ersatts av AISI 316NG (316L<sup>5</sup> med C  $\leq$  0,02 % C och N = 0,06–0,10 %) vid reparationer och utbyten i system med en driftstemperatur över 100 °C [164] [47]. Detta material valdes även redan från början vid konstruktion av de två senast byggda reaktorerna, Oskarshamn 3 och Forsmark 3 [164]. En starkt bidragande anledning till att ett lågkolhaltigt material valdes som ersättningsmaterial är den minskade risken för svetssensibilisering; se avsnitt 6.1. Som jämförelse finns bakgrund till materialval i BWR ur ett nordamerikanskt perspektiv t.ex. i referens [163]. Materialvalet har såhär långt varit lyckat eftersom det sannolikt har bidragit till den över tiden minskande förekomsten av IGSCC i BWR; se avsnitt 4.2.1.

En intressant detalj är frågeställningen varför valet av ersättningsmaterial föll på AISI 316(NG) och t.ex. inte 304(NG). Rapportförfattarna har inte hittat någon väl underbyggd dokumentation för detta val. Några generella ledtrådar kan dock finnas i följande observationer:

- AISI 316(NG) innehåller molybden. Vid rumstemperatur är det välkänt att Mo förbättrar stålets motståndskraft mot lokal korrosion [19]. Det är dock oklart om liknande effekter har påvisats vid reaktortemperatur.
- I en sammanställning av flera publikationer från 1970- och 1980-talen visas det att Mo också motverkar uppkomsten av termisk sensibilisering [5].
- Vid kallbearbetning är 316(NG) mindre benägen att bilda deformationsmartensit jämfört med 304(NG), se avsnitt 6.2. Detta har tidvis ansetts potentiellt kunna försämra en legerings motståndskraft mot IGSCC.
- I laboratorieförsök har AISI 316 visat sig vara mindre känslig för IASCC jämfört med AISI 304 [172]. En bidragande orsak ansågs vara att Mo möjligen förhindrar Cr-utarmning längs korngränserna i materialet under bestrålning. Vidare ansågs en ökad stabilitet för austenitfasen i AISI 316 vara gynnsam.
- Sannolikt finns det även andra bidragande orsaker till materialvalet förutom korrosionsegenskaperna. Detta har dock inte beaktats i denna korta genomgång.

<sup>5:</sup> Motsvaras av SS 2353

# 9. Spricktillväxtsamband

Mot bakgrund av skadefallen orsakade av IGSCC i rostfritt stål accentuerades behovet av kvalificerade samband mellan spricktillväxthastighet och spänningsintensitet för de miljöer som är aktuella i en BWR. Sådana samband kan sedan användas i skadetålighetsanalyser av komponenter med defekter upptäckta med oförstörande provningsmetoder (OFP), eller för postulerade defekter vars storlek bestäms av den aktuella OFP-metodens detektionsgräns. Ett av de första spricktillväxtsambanden som presenterades, NUREG-0313 Rev. 2, togs fram av USNRC och gällde IGSCC i rostfritt stål i BWR NWC [163].

Spricktillväxtsambandet enligt NUREG-0313 Rev. 2 tillämpades under en tid i Sverige, men det konstaterades relativt snart att det var för konservativt och att det i många fall var svårt att visa att tillräcklig säkerhetsmarginal förelåg [173, 174]. Anledningen till detta var bland annat att data hade tagits fram under förhållanden där vattenkemin innehöll orimligt höga halter av föroreningar. De svenska kraftbolagen inledde därför 1990 ett eget arbete som syftade till att ta fram spricktillväxtsamband för austenitiska rostfria stål och nickelbaslegeringarna Alloy 600 och 182 i BWR-miljöer. Arbetet inleddes med att samla in och strukturera tillgängliga spricktillväxtdata i en databas. Förutom värden gällande spänningsintensitet och spricktillväxthastighet inkluderade databasen även information om belastningsförhållanden (cyklisk last, konstant last, etc.), korrosionspotential, materialdata (sammansättning, sensibilisering, kalldeformation, etc.) och andra uppgifter av betydelse (syrehalt, konduktivitet, föroreningshalter, etc.). För att exkludera data som inte var relevanta för IGSCC i BWR-miljö i svenska reaktorer definierades ett antal urvalskriterier gällande bland annat belastning (R > 0.9, f < 2.5E-4 Hz), syre (100–600 ppb för NWC och < 10 ppb för HWC) och korrosionspotential (> -70 mV för NWC och < -200 mV för HWC). Data relevanta för NWC och HWC gallrades sedan fram genom att applicera urvalskriterierna på databasen. Baserat på den reducerade datamängden etablerades sedan samband mellan spricktillväxt och spänningsintensitet avseende NWC och HWC. En utförligare beskrivning av metodiken och tillvägagångssättet som tillämpades vid framtagningen av materialdataboken MD01 återfinns i [175]. Den första utgåvan av MD01gavs ut 1992 och allteftersom nya data framkommit har revisioner publicerats. Vidare har ytterligare urvalskriterier tillkommit samtidigt som metodiken utvecklats [77, 176].

Figur 86 visar spricktillväxtsambandet enligt MD01 Rev. 2.1 för sensibiliserat rostfritt stål i NWC tillsammans med de data som uppfyllde urvalskriterierna angivna i figuren. Som framgår av figuren tillämpar MD01 "upper bound"-principen i och med att kurvan omsluter samtliga datapunkter. Vidare är tillväxtsambandet beroende av K<sub>1</sub> upp till 50 MPa $\sqrt{m}$  och oberoende av K<sub>1</sub> däröver.

### Crack Growth Rates, Type 304 "Normal Water Chemistry 1.0E-05 R > 0.9MD 0' f < 2,5E-4 Hz 100 < O2 < 600 ppb Crack Growth Rate (mm/sek) cond < 0,2 µS/cm ECP > -70 mV == sulphate ≤ 5 ppb chloride ≤ 5 ppb cold worked material excluded MD01 Rev 2.1 da/dt = 4.5 x 10<sup>-12</sup> x K<sub>1</sub><sup>3,0</sup> 1.0E-11 100 10 Stress Intensity, K₁ (MPa√m)

**Figur 86** Spricktillväxtsamband enligt MD01 Rev. 2.1 för sensibiliserat rostfritt stål i NWC tillsammans med de data som uppfyllde urvalskriterierna angivna i figuren [175].

Som framgår av Figur 86 är merparten av data samlade kring K-värden mellan ~20 och ~30 MPa√m. Svårigheter att etablera spänningskorrosionstillväxt vid låga K och de långa provningstider som krävs för att bestämma tillförlitliga data är de huvudsakliga skälen till det begränsade antalet datapunkter vid lägre spänningsintensitet. Vid högre K-värden är det provstorleken som är den begränsande faktorn och för att erhålla giltiga data krävs att testerna utförs med större prov, t.ex. B=50 och W=100 mm. Försök med större prov har utförts men svårigheter att etablera spänningskorrosionstillväxt har resulterat i begränsat dataunderlag vid högre K-värden [176]. Detta indikerar att provstorleken kan ha en inverkan på spricktillväxthastigheten och försök planeras för att utreda denna fråga.

Som nämns i avsnitt 5.3 bedömde SKI publicerade data gällande spänningskorrosionstillväxt i BWR-miljöer i samband med utarbetandet av SKIFS 1994:1. Databasen som utvecklades för MD01 låg till grund för den bedömningen. SKI granskade även metodiken och urvalskriterierna som tillämpades i MD01 och i de flesta fall accepterades kriterierna, men några avvisades och några kriterier tillkom [85]. Spricktillväxtsambanden som presenterades i bilaga 1 i SKIFS 1994:1 skiljde sig därför från MD01 (mer konservativa) och de saknade också den K-oberoende delen vid högre K-värden. I gällande förskrifter ges inte explicit några spricktillväxtsamband, utan det åligger tillståndshavaren att basera sina analyser på realistiska och kvalitetssäkrade data av tillräcklig omfattning, och om data i tillräcklig omfattning saknas bör försiktiga antaganden (konservativa) göras.

Under 1996, det vill säga några år efter utgivningen av MD-01, presenterade BWRVIP spricktillväxtsamband för rostfritt stål i BWR-miljöer [177]. Baserat på en omfattande databas som inkluderade data från både laboratorieförsök och utrustningar placerade i olika BWR (s.k. CAVS, Crack Arrest Verification System) anpassades data (best fit) så att en empirisk korrelation beroende av K<sub>1</sub> erhölls. Korrelationen tog också hänsyn till miljöfaktorer såsom konduktivitet, korrosionspotential och temperatur. Korrelationen användes sedan för att utveckla en 95-percentilmodell för spricktillväxt i tjockleksriktningen. BWRVIPs spricktillväxtsamband har reviderats baserat på granskningskommentarer från NRC [178].

I Japan har JSME (The Japan Society of Mechanical Engineers) publicerat spricktillväxtsamband avseende IGSCC i rostfritt stål i BWR-NWC och HWC [179]. De använde MD01 som stöd för sina samband, vilket förklarar varför deras kurvor också har K-oberoende och K-beroende delar [174]. En skillnad är dock att JSMEs samband även är oberoende av K vid låga K-värden, där övergången till den K-beroende delen beror på material och miljö. Den K-oberoende delen av kurvan vid högre K-värden börjar vid 57,9 MPa $\sqrt{m}$ , oberoende av material och miljö. I Japan skiljer man också på rostfritt stål med "normal" kolhalt och lågkolhaltiga stål.

# 10. Diskussion

Interkristallin spänningskorrosionssprickning har historiskt varit ett problem i svenska kokvattenreaktorer. Den svenska situationen är inte unik utan liknande problematik har rapporterats internationellt. Jämförelsevis har antalet skadefall varit färre i svenska anläggningar än vad som var fallet internationellt bl.a. tack vare lägre kolhalt i den svenska motsvarigheten till AISI 304, krav på korrosionstest (s.k. IK-test) och svetsspecifikationer som minimerade värmetillförseln. De fall av IGSCC i svenska BWR som rapporterats till SSM har till den absolut största delen registrerats under provning vid revision eller vid undersökning av utbytta komponenter. Detta medför att det under enskilda år har rapporterats jämförelsevis många skadefall. Skadefallen har främst varit relaterade till två olika företeelser: kallbockning av rörböjar samt svetssensibilisering. Dessa skadefall registrerades framförallt under perioder i mitten av 1980- och 1990-talen. Möjligen finns det också en viss grad av överrapportering i denna data. Sedan slutet av 1990-talet är antalet registrerade skadefall relativt få totalt sett, ca 1 st. per anläggning och år. Skadefall i anslutning till svetsreparationer är den kategori av skadefall som har ökat, dock från en låg nivå, under den senaste 10-årsperioden.

Mekanismen bakom propagering av IGSCC i rostfritt stål anses vara ganska väl klarlagd. Det finns även etablerade modeller som predikterar hur fort IGSCC propagerar under olika förutsättningar. Propagering av IGSCC sker genom att dragspänningar i materialet får oxidfilmen i sprickspetsen att brytas upp. Den blottlagda metallen oxideras därvid vilket medför att metallen antingen går i lösning eller bildar oxid. Detta fortgår tills en ny skyddande oxid har utbildats, vilken därefter kan brytas av dragspänningar i materialet. Propageringen av en spricka enligt denna så kallade "slip-oxidation"-modellen beror bland annat av två viktiga faktorer i exponeringsmiljön; korrosionspotential samt föroreningshalten i vattnet. Den relativt höga potential som kännetecknar en oxiderande miljö leder till att en luftningscell utbildas där anodreaktionen, d.v.s. oxidation av metall, koncentreras till sprickspetsen. Potentialskillnaden i luftningscellen medför att aggressiva anjoner kan ansamlas i sprickspetsen vilket hämmar tillväxten av en skyddande oxidfilm och därmed gynnar sprickpropagering. En kombination av hög potential samt hög föroreningshalt ger således hög tillväxthastighet av IGSCC, förutsatt att materialet är känsligt för angrepp i den aktuella miljön.

De två faktorer som har varit orsaken till majoriteten av de rapporterade skadefallen är termisk sensibilisering samt kallbearbetning. Orsaken till termisk sensibilisering är mycket väl beskriven i litteraturen. Under värmepåverkan vid t.ex. svetsning, kan kol diffundera snabbt längs korngränserna i materialet och därmed bilda kromkarbider. När detta sker binds kromet i karbiden och det kan därmed inte bilda någon skyddande oxidfilm i anslutning till korngränserna. Materialet blir då känsligt för lokala angrepp i korngränserna inklusive IGSCC. Effekten av kallbearbetning är också väl studerad. Redan en deformation på ca 5 % ger en ökad tillväxthastighet av IGSCC. Det finns flera möjliga orsaker till varför kallbearbetning medför en så påtagligt ökad sprickkänslighet hos austenitiska rostfria stål. En förklaring som ofta framhålls är att stålet deformationshårdnar. Detta har till följd att en propagerande spricka blir "vassare" vilket medför att den får svårare att avstanna genom t.ex. att den trubbas av eller bildar en stabil passivfilm i sprickspetsen.

Föroreningar i reaktorvattnet kan vara en orsak till IGSCC-angrepp. Speciellt sulfater och klorider är mycket aggressiva. Problematiken är emellertid känd och väl utredd. De åtgärder som har vidtagits inom vattenrening sedan årtionden tillbaka har medfört att höga föroreningshalter i sig inte har varit direkt orsak till IGSCC- angrepp i svenska BWR. Dock kan det under kortare transienter uppstå lägen under vilka propagering av IGSCC sker snabbare än vad som är fallet under normal drift. Det är således viktigt att ha kännedom om hur orenheter påverkar IGSCC i olika driftlägen.

Det har med tiden utvecklats ett antal motmedel mot spänningskorrosion. Ur svensk synvinkel har främst HWC samt val av bättre material varit de mest framgångsrika strategierna. Valet har fallit på HWC för att skydda sprickkänsligt material med förhållandevis hög kolhalt i det rostfria rörsystemet i två av de tre externpumpsreaktorer som är i drift. Genom att sänka korrosionspotentialen medelst vätgasdosering minskas risken för IGSCC, men materialet är trots det inte immunt. Byte av material från SS 2333 med en maximal kolhalt på 0,05 % till lågkolhaltigt och molybdenlegerat rostfritt stål AISI 316NG har också varit en framgångsrik väg att motverka IGSCC p.g.a. svetssensibilisering. Kraftiga töjningar som uppstått genom t.ex. svetskrympning har dock resulterat i IGSCC även i lågkolhaltigt material. Sammanfattningsvis är det många faktorer som måste samspela för att motverka IGSCC, bl.a. låga föroreningshalter, frånvaro av kallbearbetning samt rätt materialval. Flera metoder för att minska dragspänningar i materialet och på så vis motverka IGSCC har också provats. Dock har de endast fått ett begränsat genomslag i Sverige.

De framsteg som har gjorts i arbetet att motverka IGSCC har i stor utsträckning byggt på tester och försök både i laboratoriemiljö och i direkt anslutning till reaktorerna. Under början av 1980-talet låg ett stort fokus på screeningtest med hjälp av t.ex. SSRT. Frågeställningen gällde ofta vilka kombinationer av material och miljö som resulterade i sprickning. Utvecklingsarbetet mot HWC är ett exempel. För att få fram mer kvantitativa data utvecklades instrumenterad spricktillväxtprovning med brottmekaniska provkroppar. Med hjälp av dessa prover samt implementering av DCPD-tekniken kan spricktillväxthastighet bestämmas i realtid med god noggrannhet. Tekniken att mäta spricktillväxthastighet har i sig också förfinats t.ex. på så vis att provning vid konstant spänningsintensitet kan genomföras. Vidare har en erfarenhet byggs upp på de olika labben vilket medför att mätnoggrannheten har ökat samt förmågan att framkalla representativa IGSCC-sprickor i de provkroppar som studeras. Till detta kommer även den förbättrade förmågan att studera oxidfilmer och deras inverkan på utvecklingen av IGSCC med hjälp av FIB och TEM. I laboratorierna har även förmågan att simulera olika driftlägen representativa för BWR förbättrats. Fler parametrar kan loggas och styras i realtid.

Spricktillväxtdata har bland annat använts för att ta fram samband mellan spricktillväxt och spänningsintensitet under givna förhållanden. Sambanden används sedan t.ex. i skadetålighetsanalyser.

# 11. Slutsatser

- Interkristallin spänningskorrosionssprickning av rostfritt stål i BWR kan vara ett potentiellt problem om det inte hanteras.
- Historiskt har svenska anläggningar haft skadefall p.g.a. IGSCC främst orsakat av kallbockning av rörböjar samt svetssensibilisering.
- Med tiden har skadefall relaterade till IGSCC gått ned markant mycket tack vare ett målmedvetet arbete.
- När skadefall väl har förekommit på senare år har de varit relaterade till kallbearbetning eller svetsreparationer.
- De fundamentala mekanismerna bakom propagering av IGSCC anses till stora delar vara kända och möjligheter till prediktion finns. För initiering är dock möjligheterna till prediktering sämre.
- Av de föroreningar som normalt kan förekomma i BWR är klorider och sulfater mest aggressiva. Detta är väl dokumenterat och skadefall direkt relaterade till dessa föroreningar är mycket sällsynta.
- De mest framgångsrika åtgärderna för att motverka IGSCC har varit vätgasdosering samt byte till mer resistent material.
- Dock finns det ingen miljö eller material som ger garanterad "immunitet" mot IGSCC. Flera faktorer måste samverka för att ett gott skydd mot IGSCC skall uppnås.
- De provningsmetoder som finns har i mångt och mycket utvecklats från att ha använts för screeningtester till att producera dimensionerande data relaterade till en spricktillväxthastighet.

# 12. Referenser

- 1. Ford, F.P. (1996). *Quantitative prediction of environmentally assisted cracking*. Corrosion, 52 (5) p. 375-95.
- Ford, F.P. and Andresen, P.L. (2002). Corrosion in Nuclear Systems: Environmentally Assisted Cracking in Light Water Reactors, in Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, P. Marcus, Editor, Marcel Dekker, Inc.: New York. p. 605-64.
- 3. Pettersson, K. (2005). Intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) of nonsensitized austenitic stainless steels. - A critical review of the literature. MATSAFE AB.
- 4. Öijerholm, J. (2008). *Initiering av spänningskorrosion En litteratur- och erfarenhetsöversikt*. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N-08/049.
- 5. Ford, F.P., Scott, P.M., and Combrade, P. (2010). *Environmentally-Assisted Degradation of Stainless Steels in LWRs*. A.N.T International. LCC 5.
- IAEA (2011). Stress Corrosion Cracking in Light Water Reactors: Good Practices and Lessons Learned. International Atomic Energy Agency. NP-T-3.13.
- Speidel, M.O. (1984). Stress corrosion cracking and corrosion fatigue fracture mechanics, in Corrosion in Power Generation Equipment, M.O. Speidel and A. Atrens, Editors., Plenum Press: New York. p. 55-59.
- 8. Staehle, R.W. (2008). *Introduction to Initiation*. Presenterad vid: Workshop on Detection, Avoidance, Mechanisms, Modeling and Prediction of SCC Initiation in Water-Cooled Nuclear Reactor Plants, Beaune, France.
- Andresen, P.L., Emigh, P.W., Morra, M., and Horn, R.M. (2003). Effects of *Yield Strength, Corrosion Potential, Stress Intensity Factor, Silicon and Grain Boundary Character on the SCC of Stainless Steels*. Presenterad vid: 11<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, WA.
- 10. Ford, F.P. (1982). *Mechanisms of Environmental Cracking Peculiar to the Power Generation Industry*. EPRI. NP-2589.
- 11. Ford, F.P., Andresen, P.L., Benz, M.G., and Weinstein, D. (1988). *On-line BWR Materials Monitoring & Plant Component Lifetime Prediction*. Presenterad vid: Nuclear Power Pant Life Time Extension, Snowbird, UT.
- Andresen, P.L. (1987). Modeling of Water and Material Chemistry Effects on Crack Tip Chemistry and Resulting Crack Growth Kinetics. Presenterad vid: 3<sup>rd</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Traverse City, MI.

- Andresen, P.L., Diaz, T.P., and Hettiarachchi, S. (2003). *Effect on Stress Corrosion Cracking of Electrocatalysis and Its Distribution Within Cracks*. Presenterad vid: 11<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Stevenson, WA.
- 14. MacDonald, D.D. and Urquidi-Macdonald, M. (1991). On the Modeling of Stress Corrosion Cracking in Iron and Nickel Base Alloys in High Temperature Aqueous systems. Corrosion Science, 32 p. 51-81.
- 15. Turnbull, A. (1997). *Modelling of Crack Chemisty in Sensitized Stainless Steels in Boiling Water Reactors*. Corrosion Science, 39 p. 789-803.
- 16. Shoji, T. (2003). Progress in the Mechanistic Understanding of BWR SCC and Its Implication to the Prediction of SCC Growth Behavior in Plants. Presenterad vid: 11<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors, Stevenson, WA.
- Shoji, T., Yamamoto, T., Watanabe, K., and Lu, Z. (2003). 3D-FEM Simulation of EAC Crack Growth Based on the Deformation/Oxidation Mechanism. Presenterad vid: 11<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, WA.
- Shoji, T., Lu, Z., Xue, H., Yoshimoto, K., Itow, M., Kuniya, J., and Watanabe, K. (2008). *Quantification of the effects of crack tip plasticity on environmentally-assisted crack growth rates in LWR environments*, in *Environment-Induced Cracking of Materials*, S.A. Shipilov, et al., Editors., Elsevier: Amsterdam. p. 107-122.
- Marcus, P. (2012). Corrosion Mechanisms in Theory and Practice Third Edition, Boca Raton, Fl: CRC Press Taylor and Francis Group. ISBN: 9781420094626.
- Lundgren, K. and Wikmark, G. (2000). Möjligheter med OHWC Utveckling och tillämpning av ECP-simulering i svenska BWR. ALARA Engineering / Adcanced Nuclear Technology / SKI. SKI Rapport 00:2.
- Wikmark, G., Lundgren, K., Wijkström, H., Pein, K., and Ullberg, M. (2004). Utveckling av verktyg för optimering av HWC. Studsvik Nuclear AB / ANT AB / ALARA Engineering AB / SKI. SKI Rapport 2004:27.
- 22. Ullberg, M. (2004). Utökad utvärdering av mätresultat erhållna inom M-83 projektet i Barsebäck, Oskarshamn och Studsvik. Studsvik Nuclear AB.
- 23. Ullberg, M. (2004). *Elektrokemiska reaktioner i rörledningar i BWR*. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N–04/130.
- 24. Ullberg, M. (2006). *Kompletteringar av virtuella ECP-laboratoriet*. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N-06/029.
- Ullberg, M., Gott, K., Lejon, J., and Granath, G. (2007). Advanced ECP Model for BWRs. Presenterad vid: 13<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Whistler, B.C. Canada.

- Ullberg, M. (2007). ECP-mätning med omväxlande syre- respektive väteperoxiddosering. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N–07/011.
- Gustafsson, C., Chen, J., Björnsson, S., Lejon, J., Granath, G., and Tanse-Larsson, M. (2012). *The influence of Fe and Zn addition upon activity build-up in BWR system piping*. Presenterad vid: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Paris, France.
- Chen, J., Forssgren, B., Lejon, J., and Fritioff, K. (2012). On the Stability of Oxides Formed Under BWR Conditions: Some Observations on a Stainless Steel and Nickel-Base Alloys. Presenterad vid: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems Paris, France.
- 29. Chen, J., Bergqvist, H., Jädernäs, D., and Granath, G. (2009). *High Resolution Electron Microscopy Study on the Thin Oxide Films Formed on Type 316L Stainless Steel Exposed Under Simulated BWR Water Chemistry Environments*. Presenterad vid: 14<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Virginia Beach, VA.
- Björnsson, S., Chen, J., Lejon, J., Granath, G., and Tanse-Larsson, M. (2010). *Influence of Iron and Nickel Species Upon Activity Buildup under Simulated BWR Conditions*. Presenterad vid: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Quebec City.
- Kim, Y.J. (1995). Characterization of the Oxide Film Formed on Type 316 Stainless Steel in 288°C Water in Cyclic Normal and Hydrogen Water Chemistries. Corrosion, 51 (11) p. 849-860.
- 32. Kim, Y.J. (1999). Analysis of Oxide Film Formed on Type 304 Stainless Steel in 288°C Water Containing Oxygen, Hydrogen, and Hydrogen Peroxide. Corrosion, 55 (1) p. 81-88.
- Kuang, W., Wu, X., and Han, E.-H. (2012). Influence of dissolved oxygen concentration on the oxide film formed on 304 stainless steel in high temperature water. Corrosion Science, 63 p. 259-266.
- 34. Beverskog, B. and Puigdomenech, I. (1997). *Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 15-300 °C*. Corrosion Science, 39 (1) p. 43-57.
- 35. Beverskog, B. and Puigdomenech, I. (1996). *Solubility of Fuel CRUD in BWR*. Presenterad vid: Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 7, London, UK.
- 36. Robertson, J. (1991). *The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Stainless Steels*. Corrosion Science, 32 (4) p. 443-465.
- 37. Ishida, K. and Lister, D. (2012). *In situ Measurement of Corrosion of Type 316L Stainless Steel in 553 K Pure Water Via the Electrical Resistance of a Thin Wire*. Journal of Nuclear Science and Technology, 49 (11) p. 1078-1091.
- Millet, P., Wood, C., Frattini, P., Ocken, H., and Gaudreau, T. (1997). *Plant-Specific Optimization of LWR Water Chemistry*. EPRI. TR-107329.
- Gott, K. (2002). SKI-rapport 02:50. Skador i svenska kärnkraftanläggningars mekaniska anordningar 1972-2000. Statens Kärnkraftsinspektion (SKI). ISSN 1104-1374.

- 40. Ljungberg, L. (1985). *Materials Behavior in Hydrogen Water Chemistry in the Ringhals-1 BWR*. ASEA-ATOM / EPRI NP-3992M.
- 41. Ivars, B. and Elkert, J. (1980). *Experience of Water Chemistry and Radiation Levels in Swedish BWRs*. Presenterad vid: Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 2, Bournemouth, Great Britain.
- 42. Jones, R.L. (2004). *Mitigating Corrosion Problems in LWRs via Chemistry Changes*. Presenterad vid: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, San Francisco, CA.
- 43. Bush, S., Chockie, A., Nicholson, W., and Slavich, A. (1998). *Nuclear Reactor Piping Failures at US Commercial LWRs: 1961 - 1997* EPRI. TR-110102.
- Gott, K. (1999). The History of Cracking in the Reactor Coolant Pressure Boundary of Swedish BWR Plants, in 9<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors: Newport Beach, CA.
- 45. Ekström, P. (2013). SSM *Utdrag ur STRYK-databasen* SSM Personlig kommunikation.
- 46. Bengtsson, B. (2014). *Möte med senior materialspecialist som har personlig erfarenhet av IGSCC i svenska BWR sedan 80-talet*. Personlig kommunikation.
- Ekbom, G., Lindén, E., and Richnau, A. (2012). *TBM Tekniska bestämmelser för mekaniska anordningar*. PAKT - Framtaget av de svenska kärnkraftsföretagen.
- Jenssen, A., Jansson, C., Efsing, P., Bengtsson, B., and Molin, M. (2007). Swedish Experience with Cold Worked Stainless Steel in BWRs. Presenterad vid: Cold Work Workshop, Toronto, Canada.
- Bergström, J. (1981). Recent Experience With Pipe Cracking in Swedish BWRs. Presenterad vid: 11<sup>th</sup> Nuclear Power Educational Seminar, San Antonio, TX.
- 50. Sandbacka, S. (1987). *Investigation of the Influence of Cold Work on IGSCC in Stainless Steel*. ASEA-ATOM RM 87-394.
- 51. Ljungberg, L. (1980). Cause for Corrosion Assisted Cracking in Elbow in Oskarshamn 1, System 331. ASEA-ATOM. RF 80-30.
- 52. Tähtinen, S., Hänninen, H., and Trolle, M. (1993). Stress Corrosion Cracking of Cold Worked Austenitic Stainless Steel Pipes in BWR Reactor Water. Presenterad vid: 6<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, San Diego, CA.
- 53. Grönwall, B. (1979). *Interkristallin spänningskorrosion i en kalbockad rörböj i SS 2333*. Studsvik Nuclear AB. El-79/160 rev. 2.
- Gorman, J., Marks, C., and Staehle, R.W. (2008). Program on Technology Innovation: Proceedings—2007 AECL/COG/EPRI Workshop on Cold Work in Iron- and Nickel-Base Alloys Exposed to High Temperature Water Environments: June 3–8, 2007, Mississauga, Ontario. EPRI. 1016519.
- 55. Ehrnstén, U., Aaltonen, P., Nenonen, P., Hänninen, H., Jansson, C., and Angeliu, T.M. (2001). *Intergranular Cracking of AISI 316NG Stainless Steel in BWR Environment*. Presenterad vid: 10<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Lake Tahoe, NV.
- 56. Hansson, C. and Claesson, B. (1997). *Forsmark 2- Spricka i system 321, rörfog BT001.* Studsvik Material AB. STUDSVIK/M-97/68.
- 57. Hansson, C. and Claesson, B. (1998). *Forsmark 1 Defekter i system 321, rörfogar B44 och W19.* Studsvik Material AB. STUDSVIK/M-98/43.
- SSM. (2009). Strålsäkerhetsmyndighetens föreskrifter om mekaniska anordningar i vissa kärntekniska anläggningar. Strålsäkerhetsmyndigheten. SSMFS 2008:13.
- Molander, A., Norring, K., Andersson, P.-O., and Efsing, P. (2011). Environmental Effects on PWSCC Initiation and Propagation in Alloy 600. Presenterad vid: 15<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Colorado Springs, Colorado.
- 60. Akutagawa, D., Nagata, N., Dozaki, K., Takiguchi, H., Norring, K., Jenssen, A., and Molander, A. (2009). *Environmental mitigation of pwscc initiation - Low Dh chemistry for PWR primary system*. Presenterad vid: 14<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Virginia Beach, VA.
- 61. Hansson, M. and Yamamoto, S. (2004). *Stress Corrosion Cracking Testing of Non-Sensitised Stainless Steel*. SKI. 2004:29.
- 62. Eskhult, J., Öijerholm, J., and Gustafsson, C. (2012). *Experimental Assessment* of Materials Corrosion Data in Support of ITER Construction Presenterad vid: Nordic Fusion Research Meeting, Stockholm.
- 63. Bengtsson, B. and Korhonen, S. (1983). *Behaviour of A286 in BWR environment: Service and Test Results*. Presenterad vid: International Conference on Environmental Degradadtion of Materials in Nuclear Power Systems, Myrtle Beach, USA.
- Ljungberg, L.G., Jansson, C., and Cubicciotti, D. (1987). Effects of Water Impurities on Cracking of Sensitized Stainless Steel in A BWR Test Loop. Presenterad vid: 3<sup>rd</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Traverse City, USA.
- Öijerholm, J. and Gillén, P. (2010). *Initiering av spänningskorrosion Instru*menterad SSRT-provning. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N-10/236.
- 66. Ljungberg, L.G. (1983). SCC Testing of Pipe Materials in BWR Environment. Nuclear Engineering and Design, 81 (1) p. 121-125.

- Molander, A. and Rosborg, B. (1987). Influence of Radiolysis Products and Impurities on the Critical Potential for IGSCC of Type 304 Stainless Steel in Water at 250 °C. Presenterad vid: 3<sup>rd</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Traverse City, USA.
- 68. Ljungberg, L., Lejon, J., and Rebensdorff, B. (1988). *Hydrogen Water Chemistry to Mitigate Intergranular Stress Corrosion Cracking: In-Reactor Tests.* ASEA-ATOM / EPRI. NP-5800M.
- 69. Ljungberg, L.G., Korhonen, S., Renström, K., Hofling, C.G., and Rebensdorff, B. (1990). *BWR Water Chemistry Impurity Studies - Executive Summary*. ABB Atom / EPRI. NP-6773-M.
- Ljungberg, L.G., Korhonen, S., Renström, K., Hofling, C.G., and Rebensdorff, B. (1990). *BWR Water Chemistry Impurity Studies - Volume 1: Project Summary*. ABB Atom / EPRI. NP-6773-SD.
- Ljungberg, L.G., Korhonen, S., Renström, K., Hofling, C.G., and Rebensdorff, B. (1990). *BWR Water Chemistry Impurity Studies - Volume 2: CERT Studies*. ABB Atom / EPRI. NP-6773-SDV2.
- Ljungberg, L.G., Korhonen, S., Renström, K., Hofling, C.G., and Rebensdorff, B. (1990). *BWR Water Chemistry Impurity Studies - Volume 3: Fracture Mechanics Studies*. ABB Atom / EPRI. NP-6773-SDV3.
- Ljungberg, L.G., Rebensdorff, B., and Hofling, C.G. (1991). BWR Water Chemistry Impurity Studies, Phase 2 - Volume 1. ABB Atom AB / EPRI. NP-7458-SV1.
- 74. Ljungberg, L.G., Rebensdorff, B., and Hofling, C.G. (1991). *BWR Water Chemistry Impurity Studies, Phase 2 - Volume 2.* ABB Atom AB / EPRI. NP-7458-SV2.
- 75. Wikman, S., Peacock, A., Zlamal, O., Öijerholm, J., Tähtinen, S., Rödig, M., Marmy, P., Gillia, O., Lorenzetto, P., and Heikkinen, S. (2013). Assessment of materials data for blanket materials within the European contribution to ITER. Journal of Nuclear Materials, 442 (1–3, Supplement 1) p. S414-S419.
- Jenssen, A., Stigenberg, M., and Ljungberg, L.G. (1999). *Initiation of Stress Corrosion Cracking in Alloys 600 and 182*. Presenterad vid: 9<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, Newport Beach, CA, USA.
- Efsing, P. and Jansson, C. (2003). Screening of Crack Growth Data and the Relevance from an End-Users Perspective. Presenterad vid: 11<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Stevenson, WA.
- 78. ASTM (2006). *Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness KIc of Metallic Materials, E399-05*. Annual Book of ASTM Standards Volume 03.01.
- 79. Itow, M. (2014). Toshiba, *Standard for Crack Growth Rate Measurements in LWR environments*. Toshiba, Personlig kommunikation.

- Lidar, P. (1993). Crack Growth Rate and Strain Measurements by AC and DC Potential Drop Techniques. Studsvik Material AB. STUDSVIK/M-93/38.
- Saxena, A. and Hudak, S.J. (1978). *Review and Extension of Compliance* Information for Common Crack Growth Specimens. International Journal of Fracture, 14 p. 453-468.
- Andresen, P.L. (1983). The Effects of Aqueous Impurities on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel. EPRI. NP-3384.
- 83. SKi. (1994). Statens kärnkraftinspektions föreskrifter om mekaniska anordningar i kärntekniska anläggningar. Statens kärnkraftinspektion. SKIFS 1994:1.
- Gott, K. (1995). Using Materials Research Results in New Regulations The Swedish Approach. Presenterad vid: 7<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Water Reactors, Breckenridge, CO.
- Andresen, P.L. (1998). IGSCC Crack Propagation Rate Measurement in BWR Environments - Executive Summary of Round Robin Study. Statens Kärnkraftinpektion. SKI Report 98:27.
- Andresen, P.L., Gott, K., and Nelson, J.L. (1999). Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in 288 °C Water: A Five Laboratory Round Robin. Presenterad vid: 9<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Newport Beach, CA.
- Andresen, P.L. (1999). SCC Testing and Data Quality Considerations. Presenterad vid: 9<sup>th</sup> International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, CA.
- Jenssen, A. (2002). Round Robin-provning av nickelbas-legeringarna Alloy 600 och 182 för jämförelse och optimering av spricktillväxtdata - Fas I: Sammanställning av information rörande provutrustningar. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N(K)-02/031.
- Sundberg, J. and Jenssen, A. (2004). Round Robin-provning av nickelbaslegeringarna Alloy 600 och 182 för jämfö-relse och optimering av spricktillväxtdata - Fas II: Spricktillväxtmätning av Alloy 600 i BWR-miljö. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N-04/118.
- 90. Sundberg, J. and Jenssen, A. (2004). Round Robin-provning av nickelbaslegeringarna Alloy 600 och 182 för jämfö-relse och optimering av spricktillväxtdata - Fas II: Spricktillväxtmätning av Alloy 600 i PWR-miljö. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N-04/119.
- 91. Sundberg, J. and Jenssen, A. (2007). Round Robin-provning av nickelbaslegeringarna Alloy 600 och 182 för jämfö-relse och optimering av spricktillväxtdata - Fas III. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N-07/081.

- 92. Sundberg, J. and Jenssen, A. (2007). Round Robin Testing on Nickel Alloys 600 and 182 for Comparison and Optimi-zation of SCC Growth Rate Data – Phase III, Crack Growth Measurements in Alloy 182 in Simulated PWR Environment. Studsvik Nuclear AB STUDSVIK/N-07/137.
- Jenssen, A., König, M., and Jansson, H. (2001). Comparative Study Regarding Crack Growth Rate and Corrosion Potential Meas-urements in BWR Normal Water Chemistry in Oskarshamn 3 and in the Labora-tory – Final Report. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N(K)-01/013.
- Jenssen, A. (2003). Jämförande studier i BWR och laboratorium Spricktillväxt studeras i simulerad miljö. NUCLEUS, Utgiven av Statens Kärnkraftinspektion (SKI), (1) p. 18-22.
- 95. Berggren, E. (2003). Rostfria Stål: SIS Förlag AB. ISBN: 91-7162-569-0.
- Jones, D.A. (1996). Principles and Prevention of Corrosion, Upper Saddle River: Prentice-Hall. ISBN: 0-13-359993-0.
- Clarke, W.L. (1981). The EPR Method for the Detection of Sensitization in Stainless Steels. United States Nuclear Regulatory Commission. NUREG/CR-1095.
- Hänninen, H., Aaltonen, P., Nenonen, P., Jargelius, R., and Lehtinen, B. (1992). Characterization of Austenitic Stainless Steel Pipe Welds After Prolonged Power Plant Exposure. Corrosion, 48 (2) p. 114 - 123.
- Schmidt, C.G., Caligiuri, R.D., and Eiselstein, L.E. (1983). Low-Temperature Sensitization of type 304 Stainless Steel Weld Heat Affected Zone. EPRI. NP-3368.
- Ljungberg, L. (1982). Stainless Steel LTS Studies at ASEA-Atom. Presenterad vid: EPRI International Workshop on Low Temperature Sensitization, Palo Alto, CA.
- 101. Tedmon, C.S., Vermilyea, D.A., and Broecker, D.E. (1971). Technical Note Effect of Cold Work on Intergranular Corrosion of Sensitized Stainless Steel. Corrosion, 27 (3) p. 104-106.
- 102. Briant, C.L. (1982). Effects of Nitrogen and Cold Work on the Sensitization of Austentic Stainless Steels. EPRI. NP-2457.
- 103. Stjärnsäter, J. (2010). Temperaturens inverkan på spricktillväxthastigheten i sensibiliserat rostfritt stål i BWR-miljö. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N-10/063.
- 104. Stjärnsäter, J., Jenssen, A., Bengtsson, B., Forssgren, B., and Cocco, M. (2013). The Effect of Temperature on the Crack Growth Rate of Sensitized Stainless Steel in BWR Normal Water Chemistry with Sulfate. Presenterad vid: 16<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Asheville, NC.

- 105. Jenssen, A. and König, M. (2003). Influence of Environmental and Mechanical Factors on the Crack Growth Rate of Austenitic Materials under Simulated BWR Conditions. Presenterad vid: Symposium on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia 2003, Fukuoka, Japan.
- 106. Husen, C. and Samans, C.H. (1969). *Avoiding the problems of stainless steel*. Chemical Engineering 27 p. 178.
- 107. Jenssen, A., Ullberg, M., and Yamamoto, S. (2000). SCC in unsensitised Stainless Steel. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N(K)-00/038.
- 108. Pettersson, K. and Jenssen, A. (2009). Theoretical and Practical Results on the Effect of a Varying Stress Intensity Factor on Stress Corrosion Crack Growth Rates. Presenterad vid: 14<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Virginia Beach, VA.
- 109. Staehle, R.W. (2007). Introduction to the subject [of cold work]. Presenterad vid: Workshop on Cold Work in Iron- and Nickel-Base Alloys Exposed to High Temperature Water Environments, Toronto, Canada.
- 110. Angel, T. (1954). *Formation of Martensite in Austenitic Stainless Steels*. Journal of Iron and Steel Institute, 177 p. 165-174.
- 111. DeLong, W.T. (1974). *Ferrite in Austenitic Stainless Steel Weld Metal*. Supplement to the Welding Journal, 53 p. 273 - 286.
- 112. Kanazawa, Y. and Tsubota, M. (1994). Stress Corrosion Cracking of Cold Worked Stainless Steels in High Temperature Water. Presenterad vid: Corrosion 94', Baltimore, MD.
- 113. Tsubota, M., Kanazawa, Y., and Inoue, H. (1995). The Effect of Cold Work on the SCC susceptibility of Austenitic Stainless Steels. Presenterad vid: 8<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Breckenridge, USA.
- 114. Shoji, T., Li, G., Kwon, J., Matsushima, S., and Lu, Z. (2003). Quantification of Yield Strength Effects on IGSCC of Austenitic Stainless Steels in High Temperature Water. Presenterad vid: 11<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, WA.
- 115. Andresen, P.L., Angeliu, T.M., Young, L.M., Catlin, W.R., and Horn, R.M. (2001). *Mechanisms and Kinetics of SCC in Stainless Steels*. Presenterad vid: 10<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors lake Tahoe, CA.
- 116. Wang, S., Shoji, T., and Kawaguchi, N. (2005). *Initiation of Environmentally* Assisted Cracking in High-Temperature Water. Corrosion, 61 (2) p. 137-144.
- Andresen, P.L. (2002). Stress Corrosion Crack Growth Behavior of Cold-Worked 304L and 316L Stainless Steels EPRI. TR-1007379.

- 118. Stjärnsäter, J., Ekström, P., Bengtsson, B., Forssgren, B., and Cocco, M. (2013). *The Effect of Deformation Temperature on the Susceptibility to IGSCC of Type 316L Stainless Steel in BWR NWC*. Presenterad vid: 16<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Material in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Asheville, NC.
- 119. Jenssen, A. (2011). Effects of Weld Geometry, Cold Work and Composition on the Stress Corrosion Cracking of L-Grade Austenitic Stainless Steel in BWR Environment. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/N-11/255.
- 120. Yamamoto, S. (2001). IGSCC Susceptibility of Non-Sensitized Cold Worked Austenitic Stainless Steel - Creviced SSRT and CBB Test for Low Austenite Stability Steels. Studsvik Nuclear AB. Studsvik/N(K)-01/023.
- 121. Ehrnsten, U., Karlsen, W., Pakarinen, J., Saukkonen, T., and Hänninen, H. (2011). Deformation Localization and EAC in Inhomogeneous Microstructures of Austenitic Stainless Steels Presenterad vid: SAFIR2010 final seminar, Espoo.
- 122. Hishida, M. and Kawakubo, T. (1978). *An SCC Model for BWR Piping*. Presenterad vid: EPRI-JPI Symposium, Palo Alto, CA.
- 123. Kawakubo, T., Hishida, M., and Arii, M. (1980). *A Model for Intergranular Stress Corrosion Cracking Initiation in BWR Pipes and the Virtue of Startup Deaeration*. Presenterad vid: Seminar on Countermeasures for Pipe Cracking in BWRs, EPRI Workshop Report, Palo Alto, CA.
- 124. Stigenberg, M., Ljungberg, L., and Jenssen, A. (1997). *BWRVIP-40:BWR* Vessel and Internals Project, IGSCC in *BWRs during Tempera-ture Transient* Conditions. ABB Atom / EPRI. TR-107093.
- 125. Wood, C. (2004). *BWRVIP-130: BWR Vessel and Internals Project BWR Water Chemistry Guidelines - 2004 Revision.* EPRI. TR-1008192.
- 126. Bilanin, W. (1988). *BWR Normal Water Chemistry Guidelines: 1986 Revision*. EPRI. NP-4946-SR.
- 127. Jones, R. (1989). *BWR Hydrogen Water Chemistry Guidelines: 1987 Revision*. EPRI. NP-4947-SR.
- 128. Ljungberg, L.G. and Cubicciotti, D. (1985). *Effect of water impurities on stress corrosion cracking in a boiling water reactor*. Corrosion, 41 (5) p. 290-5.
- 129. Ljungberg, L.G., Renstrom, K., Hallden, E., Cubicciotti, D., and Trolle, M. (1986). *Effects of water impurities on environmental cracking in BWRs*. Presenterad vid: 2<sup>nd</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, CA.
- Ljungberg, L.G., Cubicciotti, D., and Trolle, M. (1988). *Effect of Impurities on the IGSCC of Stainless Steels in High-Temperature Water*. Corrosion, 44 (2) p. 66-72.
- 131. Ljungberg, L.G., Cubicciotti, D., and Trolle, M. (1989). *Effects of some seldom noticed water impurities on stress corrosion cracking of BWR construction materials*. Corrosion, 45 (3) p. 215-22.

- 132. Ljungberg, L.G., Cubicciotti, D., and Trolle, M. (1989). Effect of Water Impurities in BWR on Environmental Crack Growth under Realistic Load Conditions. Presenterad vid: 4<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Jekyll Island, GA.
- 133. Ljungberg, L.G., Cubicciotti, D., and Trolle, M. (1990). *The Effect of Sulfate* on Environmental Cracking in Boiling Water Reactors Under Constant Load or Fatigue. Corrosion, 46 (8) p. 641-652.
- 134. Christensen, H. (2006). Fundamental Aspects of Water Coolant Radiolysis. SKI. Report 2006:16.
- 135. Halldén, E., Rebensdorff, B., and Persson, I. (1989). Effect of Hydrogen Peroxide on IGSCC of Stainless Steel. Presenterad vid: 4<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Jekyll Island, GA.
- 136. Wikmark, G. (1991). Study of the Reactions of Oxygen and Hydrogen Peroxide on Stainless Steel in High Temperature Water with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Presenterad vid: JAIF International Conference On Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Japan Atomic Industrial Forum, Tokyo, Japan.
- 137. Lidar, P. (1995). Inverkan av syretransienter på spricktillväxthastigheten i kraftigt sensibiliserat SS stål 2333 och nickelbassvetsgods i vatten vid 288°C. Studsvik Nuclear AB. STUDSVIK/M-95/140.
- 138. König, M., Jansson, C., Bengtsson, B., and Gott, K. (2004). Effect of Sulphate and Chloride on Environmentally Assisted Cracking of Alloy 182 and Type 304 Stainless Steel in Simulated BWR Environments. Presenterad vid: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, San Francisco, CA.
- 139. Ullberg, M., Hörnfeldt, P.-O., and Reinvall, A. (1998). Oxidative Degradation of Cation Resin in Condensate Filter Dematerializes. Presenterad vid: The 1998 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactor Power Plants, Kashiwasaki, Japan.
- 140. Killian, R. (1999). Crack Growth of Stabilized Stainless Steels in O<sub>2</sub> Containing High Temperature Water – Influence of Environmental and Material Conditions. Presenterad vid: 9<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Newport Beach, CA.
- 141. Jenssen, A. and Jansson, C. (2001). Effects of Temperature on Crack Growth Rate in Sensitized Type 304 Stainless Steel in Pure and Sulfate Bearing BWR Environment. Presenterad vid: 10<sup>th</sup> international conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Lake Tahoe, NV.

- 142. Hermansson, H.P. and Gott, K. (1997). Mechanism for the Effect of Sulphate on SCC in BWRs. Presenterad vid: 8<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Amelia Island Plantation, FL.
- 143. Peng, Q., Li, G., and Shoji, T. (2003). The Crack Tip Solution Chemistry in Sensitized Stainless Steel in Simulated Boiling Water Reactor Water Studied Using a Microsampling Technique. Journal of Nuclear Science and Technology, 40 (6) p. 397 - 404.
- 144. Andresen, P.L. (1995). Effects of Nitrate on the Stress Corrosion Cracking of Sensitized Stainless Steel in High Temperature Water. Presenterad vid: 7<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Breckenridge, CO.
- 145. Ullberg, M. (1991). The Effect of Chromate in IGSCC in Boiling Water Reactors - A SSRT Study. Presenterad vid: 5<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Monterey, CA. .
- 146. Rosengren, A. and Rosborg, B. (1983). Critical Potential for IGSCC of Type 304 Stainless Steel in High Temperature Water. Presenterad vid: 3<sup>rd</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Myrtle Beach, SC.
- 147. Rosborg, B. and Molander, A. (1985). *The Corrosion Potential of Type 304 Stainless Steel in Sweedish LWRs During Steady State Operation*. Presenterad vid: 2<sup>nd</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, Monterey, CA.
- 148. Ljungberg, L.G., Cubicciotti, D., and Trolle, M. (1986). Materials behavior in alternate (hydrogen) water chemistry in the Ringhals-1 boiling water reactor. Corrosion, 42 (5) p. 263-71.
- 149. Molander, A. and Jansson, C. (1991). In Situ Corrosion Potential Monitoring in Swedish BWRs. Presenterad vid: 5<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Monterey, CA.
- 150. Molander, A., Pein, K., Forsgren, A.L., and Karlberg, G. (1999). Corrosion Potential Monitoring in Swedish BWRs on Hydrogen Water Chemistry. Presenterad vid: 9<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Newport Beach, CA, USA.
- 151. IAEA (2002). *High Temperature On-line Monitoring of Water Chemistry and Corrosion Control in Water Cooled Power Reactors*. International Atomic Energy Agency. IAEA-TECDOC-1303.
- 152. Molander, A., Eriksson, S., and Pein, K. (2000). *Översikt av referenselektroder i högtemperaturvatten* Statens Kärnkraftinspekttion / Studsvik Nuclear AB. SKI rapport 00:52.

- 153. Molander, A. and Ullberg, M. (2003). The Corrosion Potential of Stainless Steel in BWR Environment – Comparison of Data and Modeling Results. Presenterad vid: Symp on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia 2003, Fukuoka, Japan.
- 154. Bosch, R.W., D., F., and Celis, J.P. (2007). *Electrochemistry in light water* reactors - reference electrodes, measurements, corrosion and tribocorrosion issues, Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited ISBN: 978-1-84569-240-7.
- 155. Wegemar, B., Axling, L., and Greis, I. (2000). *Impact of Oxide Deposition on Control Rod Functions in BWRs*. Presenterad vid: International Conference of Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 8, Bournemouth, UK.
- 156. IAEA (2005). Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: BWR Pressure Vessel Internals. International Atomic Energy Agency. IAEA-TECDOC-1471.
- 157. Andresen, P.L., Kim, Y.J., Diaz, T.P., and Hettiarachchi, S. (2005). Online NobleChem mitigation of SCC. Presenterad vid: 12<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Salt Lake City, UT, United States.
- 158. Hettiarachchi, S., Cowan, R.L., Law, R.J., Miller, W.D., and Diaz, T.P. (1999). *Full cycle performance of a NobleChem<sup>TM</sup> treated BWR*. Presenterad vid: 9<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Newport Beach, CA.
- 159. Fejes, P., Ljungberg, L., and Hallden, E. (1988). *Developments in water chemistry of BWRs*. Presenterad vid: 1988 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants Operational Experience and New Technologies for Management. Proceedings, 19-22 April 1988, Tokyo, Japan.
- 160. Stigenberg, M. and Ljungberg, L. (1997). BWR Vessel and Internals Project -The Effect of Silica, Zinc and Low Levels of Sulfate on Stress Corrosion Cracking in Structural Materials (BWRVIP-39). ABB Atom / EPRI. TR - 106158.
- 161. Andresen, P.L. (1992). Effects of Zinc Additions on the Crack Growth Rate of Sensitized Stainless Steel and Alloys 600 and 182 in 288 Water. Presenterad vid: Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 6, London, UK.
- 162. Angeliu, T.M. and Andresen, P.L. (1996). Effect of Zinc Additions on Oxide Rupture Strain and Repassivation Kinetics of Iron-Based Alloys in 288°C Water Corrosion, 52 (1) p. 28-35.
- 163. Hazelton, W.S. and Koo, W.H. (1988). Technical Report on Material Selection and Processing Guidelines for BWR Coolant Pressure Boundary Piping. US. Nuclear Regulatory Commission. NUREG-0313 Rev. 2.
- 164. Jansson, C. (1996). *Pipe cracking experience in Swedish BWRs*. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 65 (3) p. 277-282.

- 165. Körnvik, L.-Å., Kornfeldt, H., and Törnblom, H. (1992). Advanced Repair Methods for Primary Systems based on Shape Memory Alloy - SMA - Technology. ABB Atom Service Division. SSMs rapportarkiv.
- 166. Kornfeldt, H. (1992). Advanced Repair Methods for Enhanced Reactor Safety. Presenterad vid: ENS East-West Topical Meeting on the Safe and Reliable Operation of LWR NPPs, Prague, Check Republic.
- 167. Abel, J.S., Titrington, J., Jordan, R., Porowski, J.S., O'Donnell, W.J., Badlani, M.L., and Hampton, E.J. (1988). *Mechanical methods of improving resistance to stress corrosion cracking in BWR piping systems*. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 34 (1–5) p. 17-29.
- 168. Yen, H.-J., Lin, M.C.-C., and Chen, L.-J. (1994). Measurement and Simulation of Residual Stress in Type 304 Weld Overlay Stainless Steel Pipe. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 60 (3) p. 271-283.
- 169. Crooker, P. and Lian, T. (2012). *Materials Reliability Program: Technical Basis for Primary Water Stress Corrosion Cracking Mitigation by Surface Stress Improvement (MRP-267, Revision 1).* EPRI. TR-1025839.
- 170. Kanno, A., Hasegawa, K., Yoshikubo, F., Morinaka, R., Hatouc, H., and Tanaka, M. (2012). *Development and Field Application Experience of the Reactor Internal Preventive Maintenance Technology*. Presenterad vid: International Conference on Nuclear Power Plant Life Management (PLiM) for Long Term Operations (LTO), Salt Lake City, UT.
- 171. Ljungberg, L., Korhonen, S., Kjellsson, L., and Hallden, E. (1985). *Effect of Start up Deaeration in BWR on SCC*. ASEA-ATOM / EPRI. NP-4276-LD.
- 172. Jenssen, A., Ljungberg, L.G., Walmsley, J., and Fisher, S. (1998). *Importance* of molybdenum on irradiation-assisted stress corrosion cracking in austenitic stainless steels. Corrosion, 54 (1) p. 48-60.
- 173. Morin, U., Jansson, C., and Bengtsson, B. (1993). Crack Growth Rates for Ni-Base Alloys with the Application to an Operating BWR. Presenterad vid: 6<sup>th</sup> International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Water Reactors, San Diego, CA.
- 174. Jansson, C. (2014). Vattenfall AB, . Vattenfall AB, Personlig kommunikation.
- 175. Jansson, C. and Morin, U. (1997). Assessment of Crack Growth Rates in Austenitic Stainless Steels in Operating BWRs. Presenterad vid: 8<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Amelina Island Plantation, FL.
- 176. Efsing, P., Jansson, C., Jenssen, A., Sundberg, J., Forssgren, B., and Bengtsson, B. (2007). *IGSCC Disposition Curves for Alloy 82 in BWR Normal Water Chemistry*. Presenterad vid: 13<sup>th</sup> International Conference. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Whistler, Canada.
- 177. EPRI (1996). BWRVIP-14: BWR Vessel and Internals Project, Evaluation of Crack Growth in BWR Stainless Steel RPV Intern. EPRI. TR-105873.

- 178. EPRI (2008). BWRVIP-14-A: BWR Vessel and Internals Project, Evaluation of Crack Growth in BWR Stainless Steel RPV Internals. EPRI. TR-1016569.
- 179. JSME (2008). Codes for Nuclear Power Generation Facilities -Rules on *Fitness-for-Service for Nuclear Power Plants*. The Japan Society of Mechanical Engineers. JSME S NA1-2008.

## 13. Erkännanden

Rapportförfattarna vill tacka följande institutioner och personer för bidrag till färdigställandet av detta arbete:

Arbetet finansierades i sin helhet av SSM.

Peter Ekström från SSM bidrog i stor utsträckning genom diskussioner samt tillhandahållande av viktig litteratur.

Jan Linder från SSM bidrog med viktiga synpunkter och erfarenheter.

Klas Lundgren från Studsvik ALARA Engineering tackas också för att ha gett en övergripande bakgrund över hur vattenkemifrågor utvecklats över tiden i svenska BWR.

Under granskningen av rapporten bidrog även Bengt Bengtsson med mycket värdefull information på uppdrag av SSM.

## Appendix A Lista med förkortningar

Förkortning	Utskrift
NRC	(United States) Nuclear Regulatory Commission
AWC	Alternative Water Chemistry
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BWR	Boiling Water Reactor
BWRVIP	Boiling Water Reactor Vessel and Internals Project
СТ	Compact Tension
CEFM	Coupled Environmental Fracture Model
CAVS	Crack Arrest Verification System
CBB	Creviced Bent Beam
DCPD	Direct Current Potential Drop
DL-EPR	Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation
ECP	Electrochemical (Corrosion) Potential
EPRI	Electric Power Research institute
EPRI	Electrochemical Potentiokinetic Reactivation
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
FCC	Face Centered Cubic
FIB	Focused Ion Beam
GE	General Electric corporation
HWC	Hydrogen Water Chemistry
Hv	Hårdhet (Vickers)
IHSI	Induction Heat Stress Improvement
IDSCC	Inter Dendritic Stress Corrosion Cracking
IGSCC	Inter Granular Stress Corrosion Cracking
IASCC	Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking
JSME	Japanese Society of Mechanical Engineers
LOM	Light Optical Microscopy
LTS	Low Temperature Sensitization
MD01	MaterialDatahandboken
MSIP	Mechanical Stress Improvement
MWT	Multi Wire Tension
NMCA	Noble Metal Chemical Application
NWC	Normal Water Chemistry
NG	Nuclear Grade

Förkortning	Utskrift
OFP	OFörstörande Provningsmetoder
ppb	Parts Per Billion
ppm	Parts Per Million
PLEDGE	Plant Life Extension Diagnosis by GE
PWR	Pressurized Water Reactor
SEM	Scanning Electron Microscopy
STRYK	Skador i TRYckbärande system i Kärnkraftanläggningar
SSRT	Slow Strain Rate Testing
Ki	Spänningsintensitetsfaktor
SHE	Standard Hydrogen Electrode
SKI	Statens KärnkraftInspektion
SCC	Stress Corrosion Cracking
SSM	StrålSäkerhetsMyndigheten
SS	Svensk Standard
ТВМ	Tekniska Bestämmelser för Mekaniska anordningar
3PB	Three Point Bending
TTS	Tid Temperatur Sensibilisering
TGSCC	Trans Granular Stress Corrosion Cracking
TEM	Transmission Electron Microscopy
US-NRC	United States Nuclear Regulatory Commission
NUREG	US Nuclear Regulatory Commission Regulation
WOR	Weld Overlay Reinforcement

## 2015:12

Strålsäkerhetsmyndigheten har ett samlat ansvar för att samhället är strålsäkert. Vi arbetar för att uppnå strålsäkerhet inom en rad områden: kärnkraft, sjukvård samt kommersiella produkter och tjänster. Dessutom arbetar vi med skydd mot naturlig strålning och för att höja strålsäkerheten internationellt.

Myndigheten verkar pådrivande och förebyggande för att skydda människor och miljö från oönskade effekter av strålning, nu och i framtiden. Vi ger ut föreskrifter och kontrollerar genom tillsyn att de efterlevs, vi stödjer forskning, utbildar, informerar och ger råd. Verksamheter med strålning kräver i många fall tillstånd från myndigheten. Vi har krisberedskap dygnet runt för att kunna begränsa effekterna av olyckor med strålning och av avsiktlig spridning av radioaktiva ämnen. Vi deltar i internationella samarbeten för att öka strålsäkerheten och finansierar projekt som syftar till att höja strålsäkerheten i vissa östeuropeiska länder.

Strålsäkerhetsmyndigheten sorterar under Miljödepartementet. Hos oss arbetar drygt 250 personer med kompetens inom teknik, naturvetenskap, beteendevetenskap, juridik, ekonomi och kommunikation. Myndigheten är certifierad inom kvalitet, miljö och arbetsmiljö.

Strålsäkerhetsmyndigheten Swedish Radiation Saf<mark>et</mark>y Authority

SE-17116 Stockholm Solna strandväg 96 Tel: +46 8 799 40 00 Fax: +46 8 799 40 10 E-mail:registrator@ssm.se Web:stralsakerhetsmyndigheten.se