

Forskning

Utveckling av verktyg för optimering av HWC

Gunnar Wikmark
Klas Lundgren
Hjalmar Wijkström
Katarina Pein
Mats Ullberg

Juni 2004

SKI-perspektiv

Bakgrund och syfte

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

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

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

Resultat

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

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

Att anpassa korrosionspotentialmodellen till reaktor- och laboratoriedata, har visat sig vara en kraftfull metod att bestämma värdet på vissa av de grundläggande parametrarna i den elektrokemiska modellen. Till exempel visar det sig att den heterogent katalyserade nedbrytningen av väteperoxid är en viss kombination av den klassiska nedbrytningsmekanismen och en rent elektrokemisk mekanism.

I de allra flesta fall ger modellen en god anpassning till data. I vissa fall är emellertid beräkningsresultatet extra känsligt för indata. En slutsats är därför att vätgasdoseringen inte kan styras enbart genom modellering. Modellering är emellertid ett intressant komplement till korrosionspotentialmätning som ger information om korrosionspotential på ställen där direkt mätning inte är möjlig.

Projektinformation

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

SKI referens: 14.41-000990/00168

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

SKI:s handläggare är Karen Gott

Forskning

Utveckling av verktyg för optimering av HWC

Gunnar Wikmark¹
Klas Lundgren²
Hjalmar Wijkström²
Katarina Pein³
Mats Ullberg³

¹Advanced Nuclear Technology AB
Uppsala Science Park
751 83 Uppsala

²ALARA Engineering AB
Box 26
730 50 Skultuna

³Studsvik Nuclear AB
611 82 Nyköping

Juni 2004

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

Sammanfattning

En ECP-modell för de svenska kokarreaktorerna har tidigare utvecklats i ett projekt beställt av SKI (Proj nr 99067, /1/). Föreliggande arbete är en utvidgning av detta tidigare projekt, där modelleringsarbetet har utökats på tre sätt.

- Några potentiella problemområden beträffande ECP-delen av modellen har gått igenom i detalj.
- En omfattande uppsättning kalibreringsdata har sammanställts från reaktordata samt experiment.
- Modellen har anpassats till kalibreringsdata och modellparametrarna finjusterats.

Arbetet med ECP-delen av modellen har visat att den generaliserade Butler-Volmer ekvationen, som tidigare använts, ger en tillfredsställande beskrivning av elektrokemin. Således finns det ingen anledning att behandla ytoxiderna som halvledare eller att ta särskild hänsyn till dubbel-lagereffekter. Existensen av en pseudopotential för syres reduktion på rostfritt stål har bekräftats av de fortsatta undersökningarna.

Utbytesströmtäthetens koncentrations- och temperaturberoende är oklart. En experimentell undersökning är därför önskvärd. Ett intressant alternativ till en konventionell undersökning vore att kombinera modellering med enklare och lättare kontrollerbara experiment.

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

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

Att anpassa ECP-modellen till reaktor- och laboratoriedata har visat sig vara en kraftfull metod att bestämma värdet på vissa av de grundläggande parametrarna i den elektrokemiska modellen. Till exempel visar det sig att den heterogent katalyserade nedbrytningen av väteperoxid är en viss kombination av den klassiska nedbrytningsmekanismen och en rent elektrokemisk mekanism.

I de allra flesta fall ger modellen en god anpassning till data. I vissa fall är emellertid beräkningsresultatet extra känsligt för indata. En slutsats är därför att vätgasdoseringen inte kan styras enbart genom modellering. Modellering är emellertid ett intressant komplement till ECP-mätning som ger information om ECP på ställen där direkt mätning inte är möjlig.

Abstract

An ECP model for the Swedish Boiling Water Reactors (BWRs) was developed in a previous project sponsored by the Swedish Nuclear Power Inspectorate (Proj. No. 99067, /1/). The present work is an extension of that effort. The model work has been extended in three ways.

- Some potential problem areas of the ECP sub-model have been treated in full detail.
- A comprehensive calibration data set has been assembled from plant data and from laboratory and in-plant experiments.
- The model has been fitted to the calibration data set and the model parameters adjusted.

The work on the ECP sub-model has demonstrated that the generalised Butler Volmer equation, as previously used, adequately describes the electrochemistry. Thus, there is no need to treat the system surface oxides as semiconductors or to take double layer effects into account. The existence of a pseudo potential for the reaction of oxygen on stainless steel is confirmed.

The concentration dependence and temperature dependence of the exchange current densities are still unclear. An experimental investigation of these is therefore desirable. An interesting alternative to a conventional experimental set-up is to combine modelling with simpler and more easily controlled experiments.

In addition to a calibration data set, the survey of plant data has also led to an improved understanding of the necessary parameters of an ECP model. Thus, variations of the H₂ injection rate at constant reactor power level and constant recirculation flow rate were traced to variations of the relative power level of the fuel elements in the core periphery. The power level in the core periphery determines the dose rate in the down comer and controls the recombination reaction that is fundamental to Hydrogen Water Chemistry (HWC). To accurately model ECP as a function of hydrogen injection rate and other plant parameters, the relative power level of the core periphery is a necessary model parameter that has to be regularly updated from core management codes.

Modelling of the calibration data set, and of some other experiments performed in Swedish BWRs, shows excellent agreement between data and model when the oxygen level is varied. This is true for both laboratory data and plant data. However, ECP as a function of hydrogen peroxide level is somewhat underestimated in laboratory experiments and overestimated in plant simulations. This could be an indication that the radiolysis sub-model overestimates the level of hydrogen peroxide in the down-comer outlet.

Fitting the ECP model to plant and laboratory data was found to be a powerful method of evaluating some of the fundamental electrochemical parameters of the model. For example, the heterogeneous decomposition of hydrogen peroxide is seen to be due to a specific combination of the

conventional, chemical decomposition mechanism and of the electrochemical oxidation and reduction reactions of hydrogen peroxide.

In most instances the model provides a good fit to data. However, in some cases model output is particularly sensitive to model input data. It is therefore concluded that ECP modelling can never be used as the only means to control HWC. Modelling is, however, a useful complement to ECP measurement that gives information on the ECP in positions that are not directly accessible to measurements.

Innehållsförteckning:

Sammanfattning.....	2
Abstract	4
Introduktion	7
Utveckling av en ECP-modell.....	8
Beskrivning av Oxiden på Rostfritt Stål	8
Oxidfilmsstrukturen för rostfritt stål	8
Oxidfilmens tillväxt på rostfritt stål.....	9
Oxidfilmen som halvledare	10
Betraktelse av viktiga fenomen i elektrokemiska modellen	11
Dubbellagereffekten	12
Den icke-teoretiska potentialen för rostfritt stål.....	13
Inverkan av oxidfilmens åldring	14
Utbytesströmmarnas temperaturberoende	15
Haltberoendet i utbytesströmmen.....	15
Utvärdering av ECP-data från reaktorer och laborieförsök.....	16
Reaktordata	16
Laborieredata.....	19
NWC-förhållanden i Barsebäck 1	20
HWC-förhållanden i Barsebäck 1	20
Simulerad NWC	20
Simulerad HWC	21
Kalibreringsdata.....	21
ECP-beräkningar	21
Datorprogrammet BwrChem	21
Modellering av laborieredata	22
Väteperoxidsönderfall.....	24
Modellering av reaktordata.....	27
Barsebäck 1 och 2, Oskarshamn 2	27
Ringhals 1	31
Summering och slutsatser	35
Förslag till studier	38
Tillkännagivanden	38
Referenser.....	39

Introduktion

För att följa vätgasdoseringens betydelse för sänkningen av korrosionspotentialen i kokvattenreaktorers recirkulationssystem så mäts potentialen med elektroder i vissa punkter. Potentialmätningar kan dock av praktiska skäl inte göras i samtliga intressanta punkter i reaktorsystemet. En modell för beräkning av potentialen är därför värdefull som ett komplement till mätningarna. För en sådan beräkning behövs dels en modell för den radiolytiska miljön, t.ex. halten väteperoxid, dels ett samband mellan miljö och korrosionspotential.

I en tidigare studie gjordes inledande ECP-beräkningar för svenska BWR med datorkoden BwrChem /1/. För ändamålet togs en fenomenologisk ECP-modell fram som implementerades i BwrChem (och i rorkoden PEROX). Beräkningsresultaten jämfördes med uppmätta ECP-värden från modellerade reaktorer. Det konstaterades, att modellen kvalitativt fungerade väl. En kvantitativ avstämning av modellparametrar var dock vid den tidpunkten ej möjlig på grund av betydande spridning i såväl reaktor- som labdata.

Föreliggande projekt utgör en fortsättning på det tidigare, och är sambeställt av SKI (P 00168), Barsebäck Kraft AB, OKG Aktiebolag och Ringhals AB. Målet är att med en bedömning och selektering av reaktor- och labdata göra ett bra urval för att möjliggöra en förfining och validering av beräkningsmodellen. Projektet har därför genomförts i tre steg:

1. Uppmätta ECP-data i reaktor och laboratorium har genomgått och bedömts. Ett urval av data som bedöms tillförlitliga har gjorts. Dessa data tillsammans med viktiga processparametrar vid mättillfällena har sammanställts för att användas vid modell-valideringen /2/.
2. Ett fördjupat studium av teorin för ECP-modellen har gjorts /3/. Baserat på detta och genom iteration med nedan beskrivna modelleringar har ett förslag till förfinad ECP-modell framtagits.
3. Beräkningar med ny modell enl. mom. 2 har genomförts och jämförs med utvalda reaktor- och labdata /4/.

För detaljerad information om det genomförda projektet hänvisas till ovan angivna referenser /2/, /3/, /4/. I föreliggande rapport görs en övergripande sammanfattning av projektet.

Utveckling av en ECP-modell

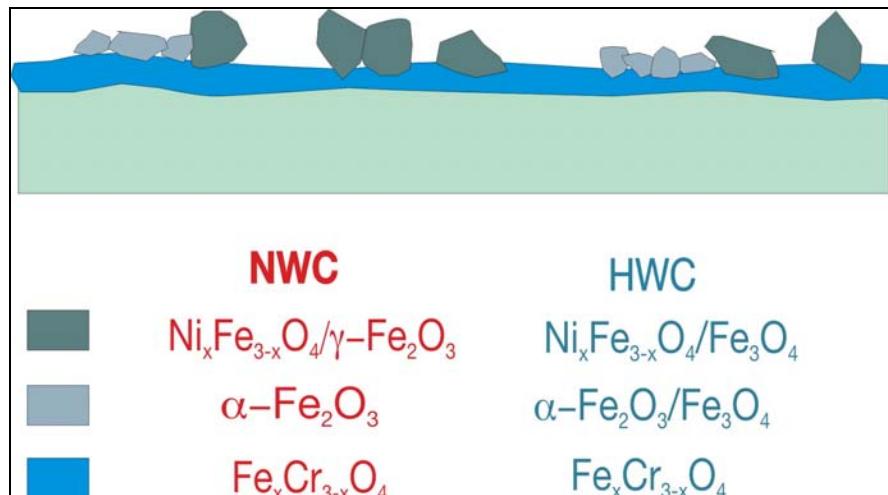
De fysikalisk-kemiska förhållandena som råder då olika material, främst rostfritt stål, korroderar i högtemperaturvatten kommer att bestämma den elektrokemiska respons vi erhåller i ett system, exempelvis rostfritt stål i BWR-miljö. Tyvärr är dessa förhållanden ej helt kända och många försök till beskrivningar är fragmentariska. Vi har därför inom ramen för föreliggande arbete ansträngt oss att analysera möjligheter eller svårigheter att på ett kvantitativt adekvat sätt att med elektrokemiska och andra modeller prediktera materials elektrokemiska beteende i lättvattenreaktormiljöer. I detta sammanhang har vi även granskat fall där teori, tillgängliga mätdata, eller alltför stor spridning i observationer i verkliga system säger att vi fortfarande har en betydande osäkerhet eller brist i möjligheten att modellera dessa system vad avser ECP, elektrokemisk korrosionspotential. Detta arbete har redovisats i en separat rapport /3/.

Beskrivning av Oxiden på Rostfritt Stål

Struktur och egenskaper för oxiden bildad på rostfritt stål i kokarvattenmiljö har studerats återkommande under de senaste 35 åren /10-17/. Mot bakgrund av sådana studier har en modell för oxidens på rostfritt stål bildning och resulterande struktur utvecklats /19-20/. Denna allmänna modell har befunnits vara generellt applicerbar även på nickelbasmaterial /21/. Det har allmänt noterats att oxiden på järn, stål /22/, rostfritt stål /19/, och nickelbasmaterial /21/ som oxiderats i högtemperaturvatten består av två distinkta skikt. Det inre skiktet består av små oxidkristaller, några tiondels μm eller mindre, medan det yttre skiktet består av större kristaller från någon μm upp till något tiotal μm stora. Denna generella struktur är gemensam för alla de nämnda materialen i stort sett oavsett om oxidfilmen bildats under oxiderande eller reducerande förhållanden.

Oxidfilmsstrukturen för rostfritt stål

Denna tvålagerstruktur för oxidfilmen visas för rostfritt stål typ 304 SS (motsvarande svenskt 2333) i högtemperaturvatten med NWC (normal water chemistry, simulerat kokareaktor vatten) eller HWC (hydrogen water chemistry, med vätetillsats) i *Figur 1*



Figur 1. Oxidfilmens för rostfritt stål morfologi och generella sammansättning efter exponering för HWC respektive NWC (efter /16/)

Den bild stämmer väl med den som rapporterats från andra studier av oxidfilmen på rostfritt stål i högtemperaturvatten under oxiderande förhållanden, även i verkligt reaktorvatten /13/. Oxidfilmen som studerats på nickelbaslegeringar har samma principiella struktur, med ett kromrikt inre och i detta fall ett yttre skikt som innehåller ett påtagligt inslag av trevorit /24, 21/ .

Det inre lagret är det viktiga för passiveringen och det skyddas av ett lager svårslöslig trevorit. En påverkan av det yttre förväntas ha liten eller ingen inverkan på det elektrokemiska beteendet för oxidfilmen.

Oxidfilmens tillväxt på rostfritt stål

En oxidfilmsmodell för rostfritt stål kan uppställas enligt följande.

1. Tillväxthastigheten av oxidfilmen styrs av oxidfilmens tjocklek och tjockleken växer därför som en funktion av kvadratroten på oxidfilmstjockleken.
2. Oxidfilmen måste ha en förmåga att transportera elektroner från oxidationen av syre/vatten i de yttre delarna av oxiden ner till metallen. Oxidfilmen kan alltså inte vara en isolator, ej heller en alltför dålig halvledare, då kan inte diffusionen vara hastighetsbestämmande.
3. Vi förväntar oss att det vid oxidation med vatten bildade vätet huvudsakligen skall avges till mediet, eftersom vattnet reagerar vid ytterytan.
4. Masstransporten av metalljoner, som anger oxidtillväxten, är ej styrande för transport av elektrisk laddning. Eftersom masstransporten är hastighetsbegränsande måste transporten av elektrisk laddning alltid vara mycket högre. Vi kan alltså ha en elektrisk eller elektrokemisk aktivitet på ytan som är väs. högre än oxidfilmstillväxten.
5. Den kemiska sammansättningen av oxidfilmen behöver inte, och bör inte heller förväntas, stå i proportion till metallens sammansättning

genom att diffusionshastigheten för främst järn och nickel kan vara olika. Diffusionshastigheten avtar enligt serien $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} \gg Cr^{3+}$ /19/.

6. Den inre oxidfilmens ytteryta kommer att kunna genomgå upplösningsreaktioner i mediet beroende på de kemiska och elektrokemiska förhållandena. Detta kan
 - A) göra oxidfilmen tunnare. För att detta skall påverka oxidfilmens tillväxthastighet måste det tunna ut det kromhaltiga inre lagret. En förtunning av det yttre skiktet av den inre filmen förväntas ej påverka oxidfilmstillväxten
 - B) ändra oxidfilmens sammansättning genom preferentiell upplösning.
7. P.g.a. 5 och 6 förväntar vi oss en gradient av de olika metalljonerna i det inre oxidskiktet, vilket stämmer med observationer (se ex.vis. /13/).
8. Genom 7 och 4 kan vi förvänta oss att de elektrokemiska egenskaperna kan, men inte nödvändigtvis måste, variera med oxidfilmens sammansättning och gradienter. Den avgörande aspekten är var i oxidfilmen de hastighetsbestämmande stegen sker. Om de i detta avseende väsentliga områdena inte påverkas av eventuella omlagringar, påverkas inte heller de elektrokemiska processerna, även om oxidfilmens tjocklek och sammansättning drastiskt förändras.

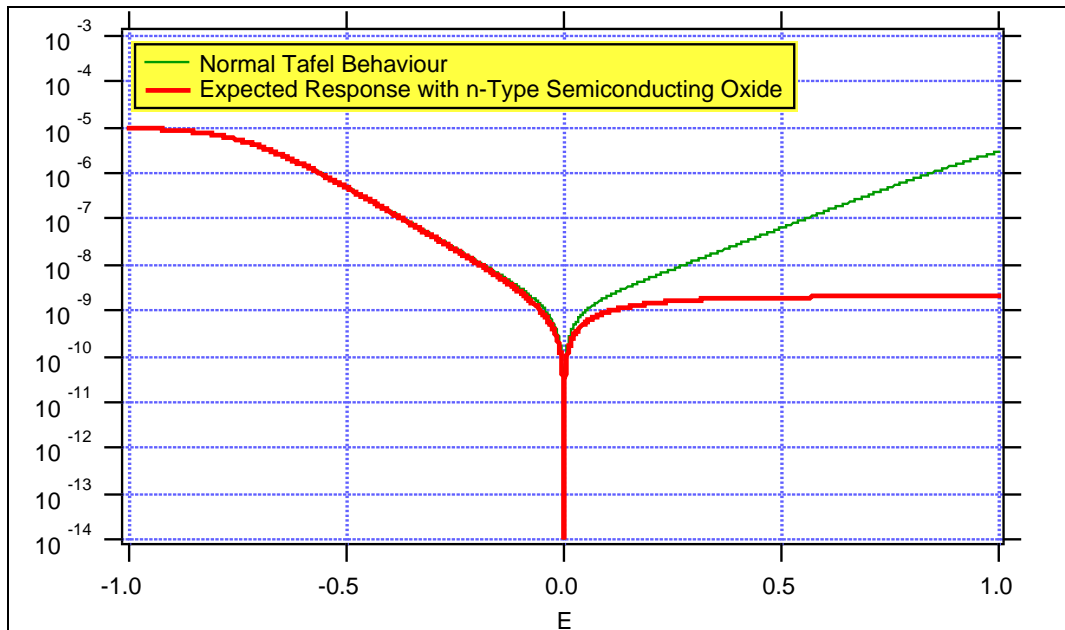
Oxidfilmen som halvledare

Alla spinellformer som diskuterats ovan är uppbyggda av ett kubiskt tät-packat gitter av syrejoner. Syreatomerna har p.g.a. av sin storlek en liten rörlighet i gittret. Metallatomerna kan dock diffundera någorlunda snabbt inom gittret och t.o.m. ut från gittret under vissa omständigheter. Ett exempel på detta är den metastabila fasen maghemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, som bildas från andra järn-spineller genom utarmning av tvåvärda metalljoner.

Oxidfilmen på rostfritt stål har vid experiment befunnits uppvisa halvledaregenskaper /14, 27, 28/. En typisk egenskap för en halvledare är att den har brist på ett slags laddningsbärare, antingen elektroner eller hål. Hela yttre skiktet i en halvledande oxidfilm ger upphov till en kapacitans genom laddningsseparation i rummet p.g.a. ett pålagt yttre fält. Om vi sätter en halvledare i kontakt med en elektrolyt kommer halvledarens ytteryta att anta elektrolytens potential (bortsett från det elektriska dubbellagret, se nedan). Potentialskillnaden mellan lösningen och metallen ger en laddningsgradient (s.k. bandböjning) p.g.a. laddningsutarmningen som uppstår i oxidfilmen i det skikt som gränsar mot elektrolyten.

Studier av halvledaregenskaperna för oxiden på rostfritt stål har utförts vid lägre temperaturer /14, 27, 28/. Upp till 60°C /14/ har den befunnits bete sig som en n-halvledare. Antalet laddningsbärare ökar något med temperaturen, men med en låg aktiveringsenergi (0.1 eV), så vi kan alltså förvänta oss nära samma respons vid 288°C , även om extrapolationen är lång.

Underligt nog är att antalet laddningsbärare som bestäms vid mätningarna alldeles för högt för en halvledare. Det har två konsekvenser. Antalet laddningsbärare som bestämts vid rumstemperatur har befunnits vara c:a $7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ett värde som är flera tiopotenser högre än vad som förväntas av en riktig halvledare. Om oxiden verkligen vore en halvledare skulle vi förvänta oss en mycket liten läckström skulle erhållas när en viss potential läggs på, vilket illustreras i Tafeldiagrammet i **Figur 2**. Detta beteende har inte påvisats i mätningar.



Figur 2. Förväntade strömkurvor i Tafeldiagram för en halvledarelektrod av n-typ och en normal elektrod.

Slutsatsen är att rostfritt stål inte är en halvledare och att vi därför inte heller kan använda teori för elektrokemi på halvledare /30/ för att beskriva det elektrokemiska beteendet.

Betraktelse av viktiga fenomen i elektrokemiska modellen

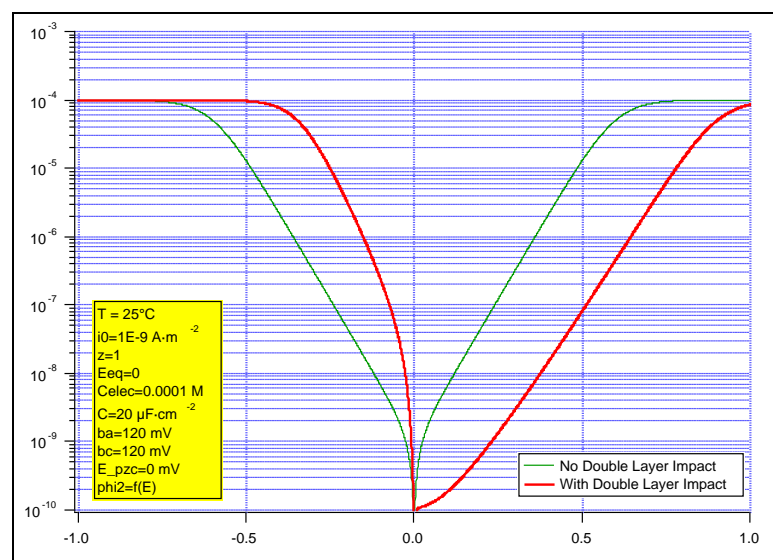
Den grundläggande modellen vi använder för vår elektrokemiska teoriuppbyggnad är den s.k. blandpotentialmodellen, som bygger på antagandet att ett flertal, av varandra oberoende, elektrokemiska reaktioner sker samtidigt på en materialyta ("elektrod").

Det finns emellertid ett antal punkter där modelleringen av det elektrokemiska beteendet för rostfritt stål i högttemperaturvatten bedömts vara mer osäker /1/. Således finns det ett antal punkter där den allmänna förenklingen som normalt används i elektrokemisk modellering kan vara tveksam och vid fortsatt användning och utveckling av koden BwrChem (bl.a. /9/) har ytterligare några punkter behövt klarläggas, ex.vis. frågan om

väteperoxidens sönderfall. Nedan följer en genomgång av dessa punkter som bedömts ha eller kunna ha en avgörande inverkan på modelleringen av ECP.

Dubbellagereffekten

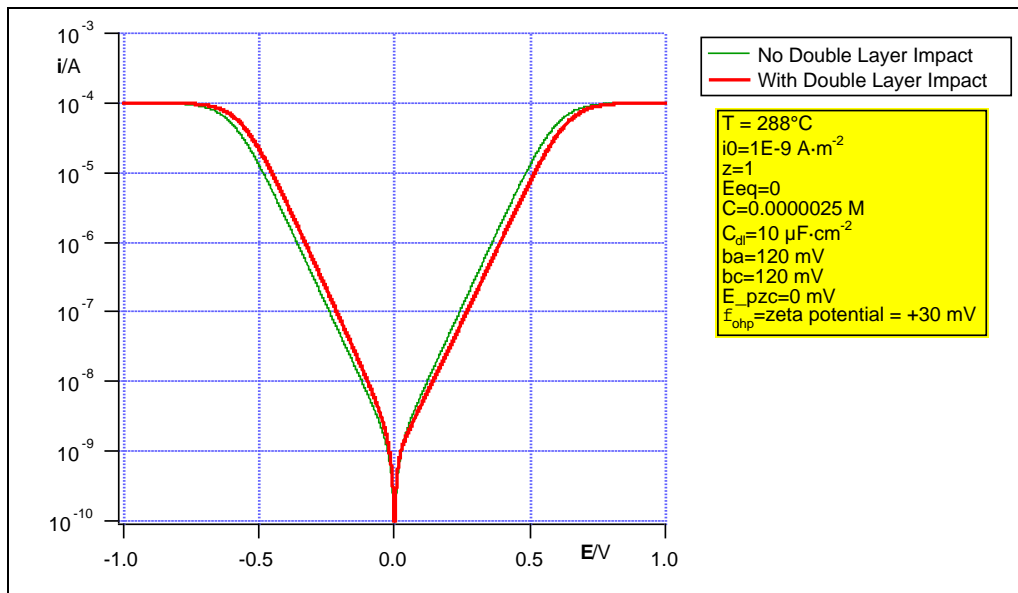
Varje ny elektrod eller elektrokemiskt system i ett medium kommer att ha en fasgräns mellan materialet (som i det följande kallas elektroden) och mediet (det högtemperaturvatten som ur elektrokemisk synpunkt utgör "elektrolyten"). I denna fasgräns kommer vattenmolekyler orientera sig på elektrodytan genom att vända endera positiva eller negativa delen av molekylen mot elektroden beroende av den potential relativt elektrolyten som elektroden har. Vi får därför en laddningsfördelning i skikt i elektrolyten närmast elektrodytan /3/. Ur elektrisk synpunkt beter sig dessa skikt som kondensatorer (kapacitanser). Det finns en omfattande litteratur, teoribildning, och formalism runt de egenskaper och konsekvenser denna s.k. dubbellagereffekt på elektrodytan har på det elektrokemiska beteendet /3/. Här behöver vi bara konstatera att den mycket utspädda elektrolyt vattnet utgör förväntas ge extremt stora konsekvenser för det elektrokemiska responsen och därmed för algoritmerna för modellering av blandpotentialmodellen. Det skall dock understrykas att i de fall vår modell blir komplicerad och ger svårtolkade resultat beror det i så fall på att naturen faktiskt har ett sådant beteende. Ett exempel visas i ett Tafeldiagram för en elektrokemisk reaktion i *Figur 3*. Notera att förvrängningen skulle bli ännu större i rent vatten. Om vi i ett sådant system vore omedvetna om den störning dubbellagereffekten gör skulle vi kunna missbedöma potentialer med 100-tals millivolt och strömkinetik med 1-2 tiopotenser, vilket naturligtvis skulle omöjliggöra en adekvat modellering av situationen.



Figur 3. Tafeldiagram över modellering av påverkan på elektrodkinetiken i vatten med en låg elektrolythalt (10^{-4} M) p.g.a. dubbellagereffekter. Den gröna (övre i högra delen) kurvan är ett system simulerat utan dubbellagereffekten, den röda med /3/.

Dubbellagereffekten i högtemperaturvatten

På en elektrod med ett oxidskikt, såsom rostfritt stål eller nickelbasmaterial i högtemperaturvatten är elektrolytmolekylernas orientering vid ytan på elektroden beroende av pH-värdet, p.g.a. oxidens förmåga att binda vätejoner, genom s.k. zetapotentialeffekter /3/. Detta betyder att störningarna i den elektrokemiska responsen får en annan karaktär, och i praktiken blir betydligt mindre i vårt högtemperaturvatten, men också att störningen beror av vattenkemin och oxidytans karaktär. Denna inverkan av kemi och oxidfilmen skulle kunna komplicera vår modellering avsevärt, emedan dessa egenskaper svårligen kan vara kända i alla systemdelar vid varje tidpunkt. Naturen är dock snäll mot oss och den annorlunda karaktären då en oxidfilm finns närvarande gör att störningen i det elektrokemiska förloppet i praktiken blir försumbart, med bara något tiotals millivolt störning, se **Figur 4**. Denna störning ligger helt inom mätonoggrannheten av korrosionspotentialen (ECP), i kraftverken såväl som vid framtagande av grunddata för modelleringen.



Figur 4. Simulering av ett elektrokemiskt förlopp för en rostfri elektrod med oxid i högtemperaturvatten (utan ledelektrolyt), med hänsyn taget till dubbellagereffekten (röda kurvan) respektive utan (gröna kurvan)

Den icke-teoretiska potentialen för rostfritt stål

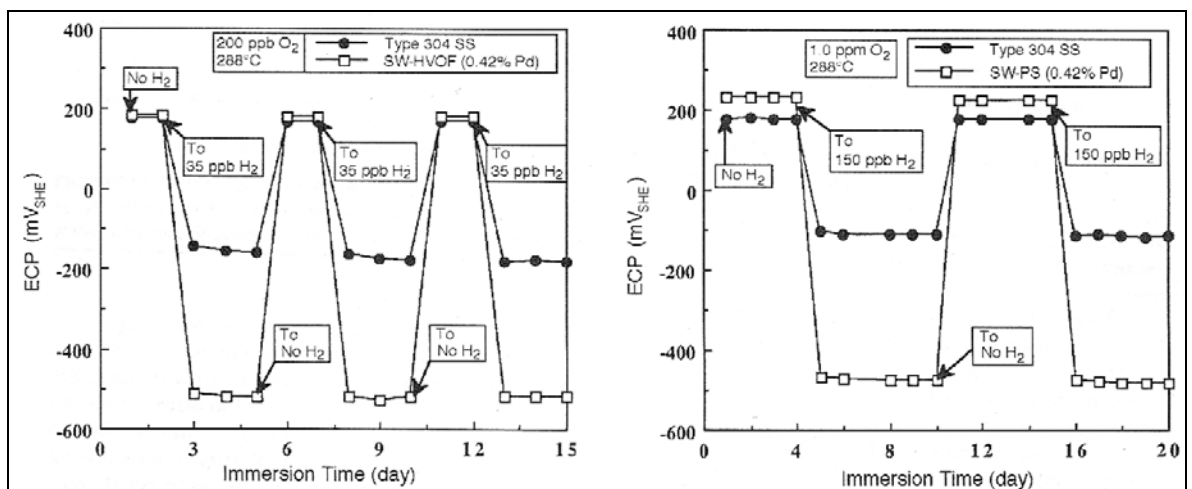
I en tidigare studie /1/, noterade vi att potentialen som uppmätts på rostfritt stål i simulerad BWR-kemi med syre (med sitt i denna miljö alltid närvarande oxidskikt) inte motsvarar den termodynamiskt beräknade potentialen, utan har ett värde som ligger c:a 150 mV lägre än det teoretiska inom ett ganska stort haltområde för syrgas /3/. En analys av olika teoretiska förklaringar till detta fenomen /3/ indikerar att en av de mer intressanta förklaringarna till fenomenet är att orsaken kan finnas i en kvantkemisk förklaring för elektronens energi som beror av vattenmolekylernas bildande

av en något strukturerad "bur" som fungerar som "lådan" vid kvantkemiska beräkningar av "partikeln i lådan". Denna idé kräver dock avsevärt mer arbete för att kvantitativt kunna jämföra teori och observation.

Inverkan av oxidfilmens åldring

Ofta diskuteras aspekten att den elektrokemiska responsen för elektroden skulle förväntas variera genom att oxidfilmens sammansättning ändras, vilket skulle kunna fungera som en förklaring till varför mätningar i laboratoriet och i stationerna varierar utan annan enkel förklaring. Det skulle återigen leda till att det inte vore meningsfullt att göra modellering av elektrokemin, emedan oxidfilmsutvecklingshistorien för en given elektrod i praktiken aldrig kan modelleras. Såsom beskrivits ovan är det sant att oxidfilmens sammansättning förändras när den exponeras för längre tider i reduktiv eller oxidativ miljö. En sådan skillnad kan även påverka oxidfilmens tjocklek. Man har även noterat att avlossningen av exempelvis järn från ståltytor ökar om vi har en mycket reducerande miljö. Detta är ytterligare ett bevis för att det sker förändringar i materialets yta i kontakt med reaktorvattnet

En eventuell förtunning av oxidfilmen kan öka passivströmmen. För att det skall ske måste dock förtunningen ske i det diffusionsbegränsande lagret. Om endast ytterskiktet eller de yttre delarna av det inre skiktet påverkas har det i princip ingen inverkan på passivoxidbildningens hastighet, d.v.s. passivströmmens storlek. Försök har gjorts med rostfritt stål i simulerat reaktorvatten /16, 33/ i en miljö som växlade mellan NWC (normalvattenkemi) och HWC (vätgaskemi), se **Figur 5**. Trots cyklingen återvänder potentialen till samma potentialnivå efter varje ändringsnivå. Detta visar att fastän oxidfilmen omvandlas avsevärt, så förblir den elektrokemiska kinetiken oberörd av dessa förändringar i det yttre skiktet av oxidfilmen.



Figur 5. Cykling mellan oxiderande och reducerande förhållanden i vatten vid 288°C med rostfritt stål typ 304 SS och stål belagt med palladium /33/

Vad är då orsaken till att vi ser så stor variation i uppmätta potentialer både i faktiska mätningar i stationerna /1/ och i laboratorierna?

Den främsta orsaken torde vara förbrukningen av de lösta, elektrokemiskt aktiva specierna på stora ytor. Även om inte omlagringen av oxidfilmen i sig ger en påverkan på potentialen kommer många stora ytors förbrukning att blir markant för punkter nedströms dessa ytor. En liten ökning av en passivström märks inte i ECP i ett system med höga halter av syrgas och väteperoxid respektive vätgas, men kan orsaka en utarmning i mediet om stora ytor passerar. Vidare kommer strömmarna som bestämmer ECP på rostfria ytor enligt principen för blandpotentialen att utarma lösningen p.g.a. en elektrokemiskt driven bildning av vatten /9/. Detta betyder att transporten, och den därmed följande utarmningen av lösningen p.g.a. de elektrokemiska reaktionerna, är betydligt viktigare än minneseffekter på provmaterialet.

Utbytesströmmarnas temperaturberoende

Utbytesströmmen är det elektrokemiska måttet på reaktionshastigheten för elektronövergången mellan elektrod (materialet) och elektrolyten (reaktorvattnet). Vi har konstaterat tidigare /1/ att det fanns en osäkerhet i temperaturberoendet för dessa reaktioner för de olika elektrokemiska förloppen. P.g.a att temperaturberoendet för väteperoxidens sönderfall var välbestämt valde vi dess värde på $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ för alla reaktioner, utom metalloxidationen (representerad av passivströmmen), fastän värden från litteraturen för vissa reaktioner var mycket lägre, särskilt ett värde på $14,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ för vätgasreduktionen. En förnyad analys har visat att det värde på aktiveringsenergin som rapporterats för vätets oxidationsreaktion /8/ är felaktigt. Utvärdering av rapporterade grunddata ger en aktiveringsenergi på runt $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vi har därför fortvarigt i den befintliga ECP-modellen antagit att alla reaktioner (utom passivströmmen) har en aktiveringsenergi på $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Kalibreringspunkterna för reaktionerna är mätvärden i intervallet $270 - 300^\circ\text{C}$ så en eventuell osäkerhet eller skillnad mellan reaktionernas aktiveringsenergi kommer inte att ha någon signifikant påverkan vid full drifttemperatur. Eventuella fel i detta antagande kan dock påverka extrapolering av modellen till avsevärt lägre (eller högre) temperaturer.

Haltberoendet i utbytesströmmen

Fortfarande kvarstår att vi har en oklar bild av haltberoendet för utbytesströmmen /2/. Utbytesströmmen för respektive reaktion beror enligt elektrokemisk teori /1, 34/ av en hastighetskonstant, halterna hos reaktanterna samt de s.k. överföringskoefficienterna som är exponenter för haltberoendet. Rörande denna aspekt har inga nya data framkommit eller elektrokemiska mätningar i högtemperaturvatten publicerats. Vi har därför inte kunnat fördjupa oss i denna fråga, utan får konstatera att mätningar för att avgöra detta måste utföras.

Utvärdering av ECP-data från reaktorer och laborieförsök

En modell av ett så komplext samband, som det mellan vätgasdosering i turbinanläggningen och uppmätt korrosionspotential på ett givet ställe i reaktoranläggningen, innehåller med nödvändighet ett stort antal parametrar som måste ges bästa möjliga värde. För att kalibrera modellen krävs data, mer ju ambitiösare modellen är. Fundamentala data är sambanden mellan korrosionspotential, vätgasdosering och reaktorns driftparametrar, som effekt och HC-flöde, liksom mellan vattenkemi, strömningsförhållanden och korrosionspotential (för kalibrering av den elektrokemiska delmodellen).

För att ta fram kalibreringsdata till modellen har en genomgång gjorts av dels driftdata från kraftverken, dels data från experiment utförda av Studsvik Nuclear AB. Experimenten omfattar såväl rena laborieförsök som experiment i kraftverken. I viss utsträckning har även data från andra försök och mätningar i de svenska kraftverken stämts av mot modellen.

Nedan behandlas några huvuddrag i data. En mer fullständig bild, samt tabeller över kalibreringsdata, ges i /2/.

Utöver en uppsättning kalibreringsdata har genomgången av reaktordata även lett till ökad insikt om förutsättningarna för en ECP-modell. Variationer i vätgasförbrukningen, trots oförändrad reaktoreffekt och HC-flöde, har härletts till att relativa effekten i härdens rand varierar mer än förväntat. Som visas i avsnittet om modellutveckling har detta betydande inverkan på rekombineringen i fallspalten och på vätgasförbrukningen. Utöver reaktoreffekt och HC-flöde är därför relativa randeffekten en viktig modellparameter. Noggrann modellering kräver att den med jämna mellanrum uppdateras från härd fysikaliska beräkningar.

Reaktordata

Data från HWC-drift i kraftverken är nödvändiga för att kalibrera radiolysdelen av ECP-modellen. Denna del av modellen utgår ifrån vätgasdoseringen till matarvattnet. Med hjälp av delmodeller för avgasning i härdens, väteperoxidsönderfall i ångseparatorerna, omblandning och radiolys i fallspalten m.m. beräknas halterna av de stabila radiolysprodukterna, syre, väteperoxid och väte, nedströms fallspalten.

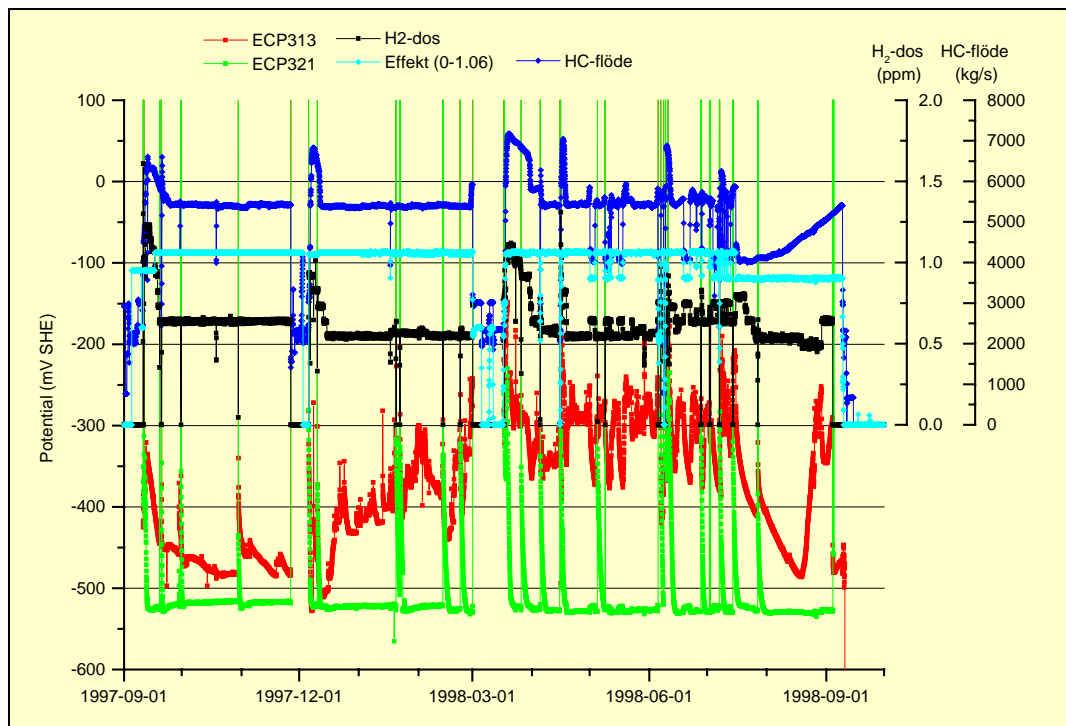
Kalibreringsdata från kraftverken är emellertid av intresse även för den rena ECP-delen av modellen. ECP är helt enkelt den parameter som mäts i kraftverken. (Den viktigaste radiolysprodukten, väteperoxid, kan inte mätas på grund av provtagningsproblem; väteperoxiden bryts ner genom reaktion på ytor i kontakt med vattnet.)

Ett typexempel på reaktordata ges i **Figur 6**, som visar data från driftåret 1997—98 i Barsebäck 2.

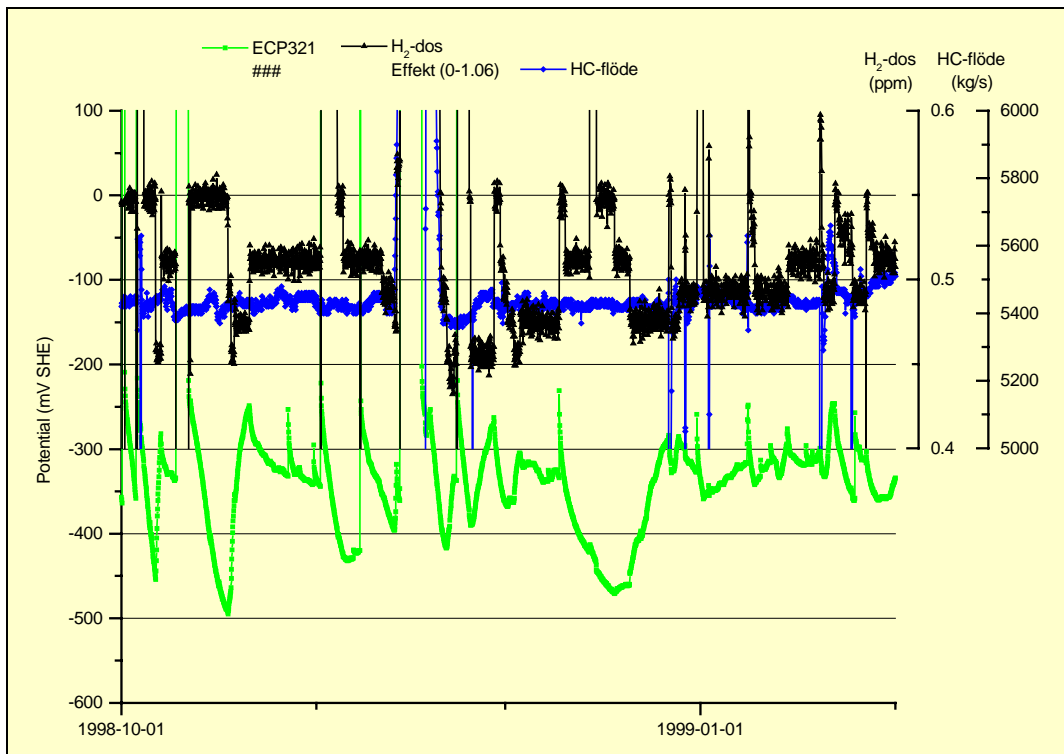
Korrosionspotentialen för system 321 ligger i figuren stabilt på ca. -520 mV, vilket motsvarar vätgaselektrodens potential vid aktuella förhållanden. Miljön i system 321 är då praktiskt taget fri från oxidationsmedel.

I system 313 är potentialen högre, runt -300 mV, och varierar påtagligt. Variationerna beror på att man (åtminstone under våren 1998) manuell försöker reglera in potentialen i system 313 till -300 mV genom att justera vätgasdoseringen till matarvattnet. I system 313, som ligger närmare reaktorn än 321, har man vid aktuella förhållanden en mycket låg väteperoxidhalt, några tiondels ppb. Denna låga väteperoxidhalt är tillräcklig för att höja potentialen ca. 200 mV över vätgaselektrodens potential.

Potentialens känslighet för driftparametrarna i området runt -300 mV syns tydligt i **Figur 7**, som visar potentialen i system 321 i Barsebäck 1 under en del av driftåret 1998 - 99. (I figuren är vätgasdoseringen något låg. Potentialen har därför stigit till mellan -300 och -400 mV även i system 321.)



Figur 6: HWC-relaterade driftdata för Barsebäck 2 driftåret 1997—98.

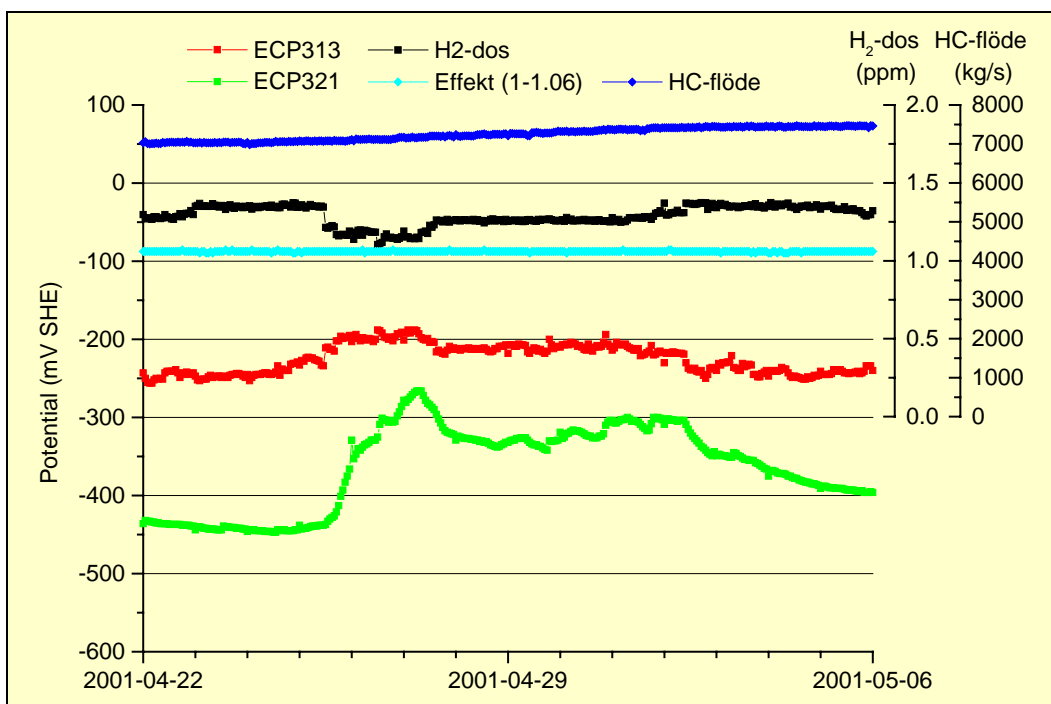


Figur 7: Inverkan av små förändringar av vätgasdoseringen på potentialen i 321 i Barsebäck 1. Observera skalorna för H_2 -dos och HC-flöde.

Ur data i **Figur 6** och **Figur 7** kan man dra följande slutsatser.

- Korrosionspotentialen påverkas inte nämnvärt av vätgasdoseringen när vattnet är helt fritt från oxidationsmedel.
- Vid låg väteperoxidhalt är potentialen förhöjd 100 - 200 mV och mycket känslig för förändringar av väteperoxidhalten.

Vid ännu mer oxiderande miljö, motsvarande en potential runt -200 mV och högre, blir potentialen återigen mindre känslig för väteperoxidhalten, och därmed för driftparametrarna. Detta illustreras av **Figur 8**, som visar inverkan på potentialen i 313 resp. 321 av en mindre sänkning av vätgasdoseringen. Man ser att potentialen reagerar betydligt kraftigare i system 321 än i system 313, där potentialen är högre.



Figur 8: Inverkan av sänkt vätgasdosering på potentialen i 313 resp. 321.

Den höga känsligheten i ett visst, relativt lågt potentialområde förutsägs av modellen. Bakgrunden är att gränsströmtäthet uppnås (massöverföringen begränsar väteperoxidhalten på metallytan, där väteperoxiden förbrukas). Förutom känslighet för vätgasdosering och andra driftparametrar leder detta fysikaliska fenomen även till att ECP inom samma potentialområde blir påtagligt känsligt för vattnets flödes hastighet. Instabila ECP-värden vid gränsströmtäthet är en fundamental svårighet vid modellering av korrosionspotentialer, som avspeglar sig i driftdata.

Med ovan nämnda begränsning kan kalibreringsdata för en ECP-modell med god noggrannhet tas från driftdata, som de i **Figur 6** - **Figur 8**. Tabeller över utvalda kalibreringsdata ges i /2/.

Laboratoriedata

För kalibrering av den elektrokemiska delen av modellen, dvs. sambandet mellan lokal miljö och korrosionspotential, har kraftverksdata nackdelen att väteperoxid, syre och väte inte varierar oberoende av varandra. Oberoende variation är möjlig i laboratorieförsök och, i viss mån, vid doseringsförsök i kraftverken.

De mätningar som gått igenom har utförts i rörautoklaver med en inre diameter på 25 mm. En rörautoklav har en i detta sammanhang idealisk geometri, som gör att strömningsbilden blir väldefinierad och att transporten av väteperoxid m.m. från vattenbulken till metallyta därför kan beräknas fullt ut.

Flödes hastigheten under mätningarna har varierat mellan 0,009 och 1,0 m/s. Temperaturen har varit 270-275 °C.

Liksom mätningar i kraftverken har autoklavförsök sina begränsningar. Vid låg syre-/väteperoxidhalt i vattnet varierar potentialen påtagligt med doserad mängd oxidationsmedel. Samtidigt är förbrukningen av det tillförda oxidationsmedlet relativt sett betydande på alla ytor. Halten i autoklaven är därför lägre än den doserade nivån och inte exakt känd. Vid höga halter oxidationsmedel kan doseringsförsök utföras med bättre noggrannhet, men potentialen är då approximativt konstant och påverkas obetydligt av mindre ändringar av doseringen. Försöken under bättre definierade betingelser ger således blygsam information.

Autoklavförsöken kan indelas i fyra grupper.

NWC-förhållanden i Barsebäck 1

Under NWC har doseringsförsök utförts vid högt resp. lågt flöde (1,0 m/s resp. 0,11 m/s). Upp till 160 ppb O₂ och upp till 1700 ppb H₂O₂ doserades. Ingen signifikant inverkan på den mätta korrosionspotentialen för rostfritt erhöles.

HWC-förhållanden i Barsebäck 1

Doseringsförsöken utfördes vid en uppskattad vätehalt i 321-vattnet på 190 ppb.

Vid dosering av väteperoxid steg potentialen hos den rostfria autoklaven snabbt och nådde ca. 0 mV SHE vid dosering av 5 ppb H₂O₂. Vid dosering av mer än ca. 50 ppb väteperoxid planade potentialen ut på ungefär normal NWC-nivå, 160 mV SHE.

Dosering av syre hade lägre potentialhöjande effekt. Vid dosering av knappt 200 ppb O₂ blev potentialen 93 mV SHE.

Simulerad NWC

Försöken utfördes vid två flöden, 100 l/h resp. 10 l/h. Inget väte doserades till vattnet.

Vid väteperoxiddosering steg potentialen snabbt. Vid 6 ppb H₂O₂ låg autoklaven på 110 mV SHE. Vid dosering av mer än 100 ppb H₂O₂ planade potentialen ut på 150 mV SHE. Tecken på hysteres noterades; vid successivt minskande dosering erhöles 190 mV SHE vid 100 ppb H₂O₂ och 165 mV SHE vid 5 ppb.

Syredosering påverkade potentialen mindre än väteperoxiddosering. Successivt minskande dosering gav 190 mV SHE vid 1400 ppb, 125 mV vid 100 ppb och -25 mV vid 10 ppb O₂.

Simulerad HWC

Doseringarna vid simulerad HWC utfördes på samma sätt som de vid simulerad NWC, men med tillsats av 150 ppb H₂ till vattnet.

Potentialerna blev upp till 250 mV lägre än vid vätefritt vatten. Vid dosering av hög halt väteperoxid (> 50 ppb) var dock vätes inverkan liten.

Kalibreringsdata

Kalibreringsdata för ECP-modellen har valts ut bland försöksresultaten och sammanställts i tabellform i /2/.

ECP-beräkningar

Metoden för valideringen av BwrChem-koden har bestått i att modellera ett flertal olika observerade beteenden där mätdata föreligger:

- Laboratorie- och reaktorautoklavdata för sambandet mellan miljö och ECP.
- Laboratorie- och reaktordata på sönderfallet av väteperoxid i rörssystem och därav resulterande syreproduktion.
- Reaktordata på uppmätta ECP-nivåer vid olika driftförhållanden i reaktorerna Barsebäck-1 och -2 (B1/2), Oskarshamn-2 (O2) och Ringhals-1 (R1).

Målet har varit att med samma modell i möjligaste mån kunna modellera, och därmed förstå, alla de observerade fenomenen.

Datorprogrammet BwrChem

Utvecklingen av BwrChem inleddes under 1995. Ett flertal utvecklingssteg har därefter tagits där olika förbättringar och kompletteringar gjorts. Ett betydelsefullt utvecklingssteg togs år 2000 då en fenomenologisk ECP-modell framtog och implementerades (BwrChem 5.0, /1/). Den förbättrade ECP-modell som framtagits inom ramen för detta projekt har implementerats i version BwrChem 6.0.x, där x har representerat olika arbetsversioner under projektets gång. Den slutliga version som beskrivs i projektet är version BwrChem 6.0.4.

Modellering av laboratoriedata

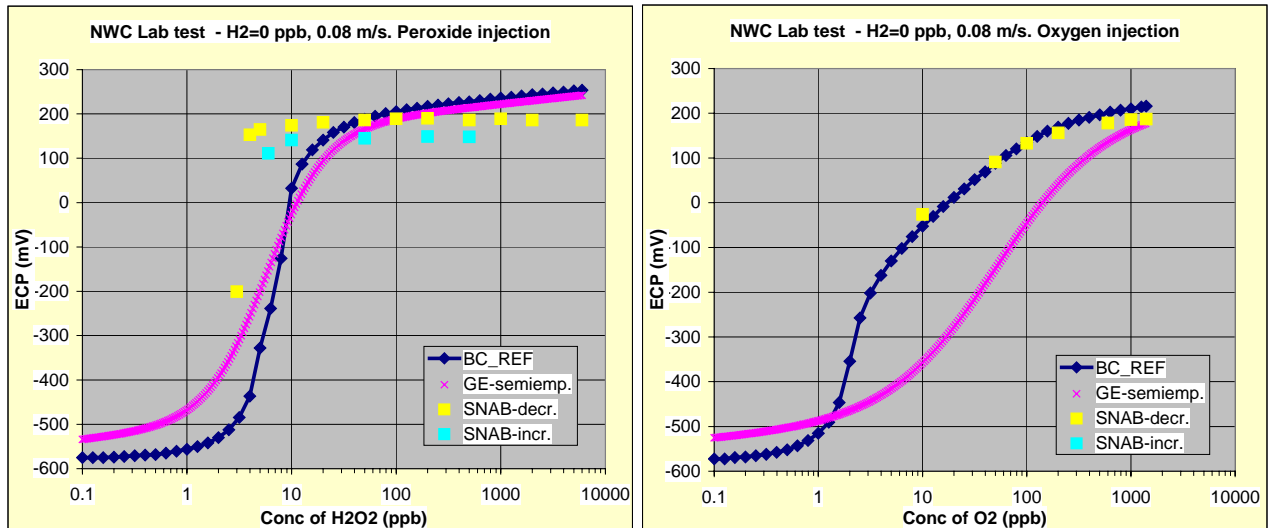
Tre olika serier laboratoriedata med uppmätta samband mellan kemi och ECP har använts vid modelleringarna:

1. Labmätningar vid simulerad NWC-kemi, dvs. utan H_2 i vattnet, omfattande dosering av dels H_2O_2 , 3 – 6200 ppb, dels dosering av O_2 , 10 – 2000 ppb. De flesta mätningarna har gjorts vid flödet 100 kg/h, några mätningar har gjorts vid 10 kg/h.
2. Labmätningar vid simulerad HWC-kemi, dvs. med H_2 (150 ppb) i vattnet, omfattande dosering av dels H_2O_2 , 10-500 ppb, dels dosering av O_2 , 10 – 1200 ppb. Här har de flesta mätningarna gjorts vid flödet 10 kg/h, dock några mätningar har gjorts vid 100 kg/h.
3. Autoklavmätningarna i B1 vid HWC-förhållanden, dvs. med H_2 (190 ppb) i vattnet, omfattande dosering av dels H_2O_2 , 0.46 - 1840 ppb, dels dosering av O_2 , 4.6 - 184 ppb. Här har de flesta mätningarna gjorts vid flödet 1340 kg/h (=1 m/s), dvs. betydligt högre hastighet än labmätningarna. Några mätningar har dock gjorts vid 150 kg/h.

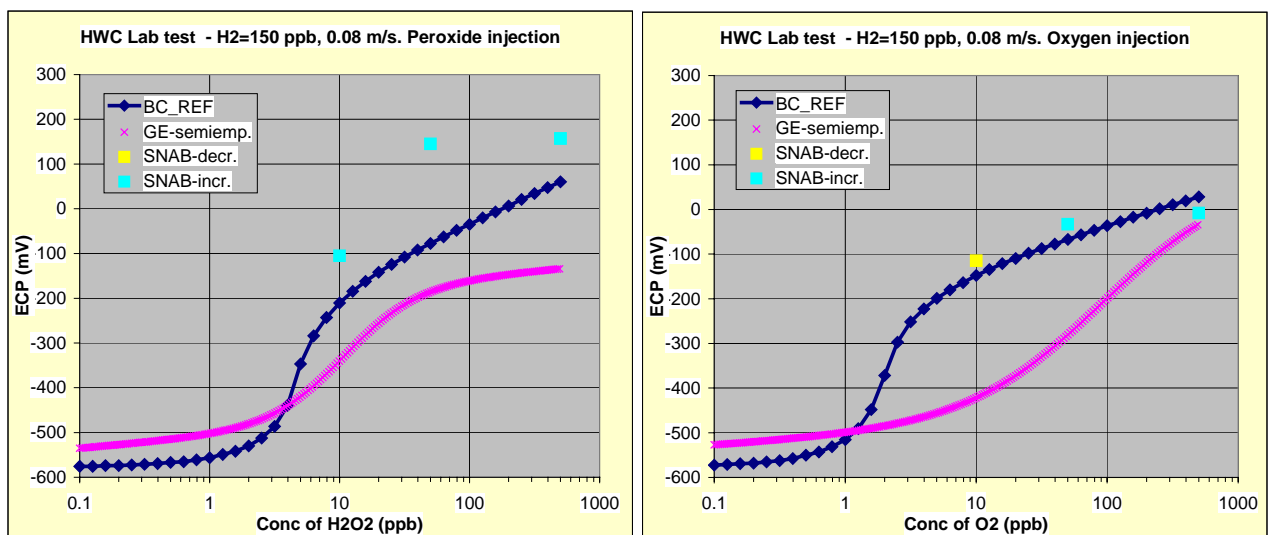
Mätningarna gjorda vid mycket lågt flöde, 10 kg/h (motsvarar 8 mm/s), visade sig svåra att tolka på grund av kraftig variation längs rörledningarna. Huvudintresset vid modelleringen har därför ägnats åt de mätningar som gjorts vid de högre flödes hastigheterna i resp. mätserie.

Beräkningsresultaten jämförs förutom mot de uppmätta värdena mot en publicerad semiempirisk ECP-modell framtagen av General Electric. Den semiempiriska modellen bygger på mätningar gjorda med en roterande elektrod. Många tidigare modelleringsarbeten har gjorts utgående från denna semiempiriska ECP-modell.

Beräkningsresultaten för NWC-förhållanden i lab jämfört med uppmätta data visas i **Figur 9**. Överensstämmelsen mellan Studsviks mätningar och BwrChem är god, speciellt för serien med syredosering. Viss avvikelse kan noteras i fallet väteperoxiddosering. Lab-mätningarna antyder känslighet för väteperoxid ner till något lägre koncentration än beräkningarna. Den semiempiriska modellen från GE visar lägre känslighet för oxidant, speciellt i fallet syredosering.



Figur 9: NWC – Labtest (100 kg/h) - BwrChem-simuleringar för varierande H_2O_2 - och O_2 -dosering jämfört med uppmätt ECP (Studsvik resp. GE-semiempirisk modell)



Figur 10: HWC – Labtest (100 kg/h) - BwrChem-simuleringar för varierande H_2O_2 - och O_2 -dosering jämfört med uppmätt ECP (Studsvik resp. GE-semiempirisk modell)

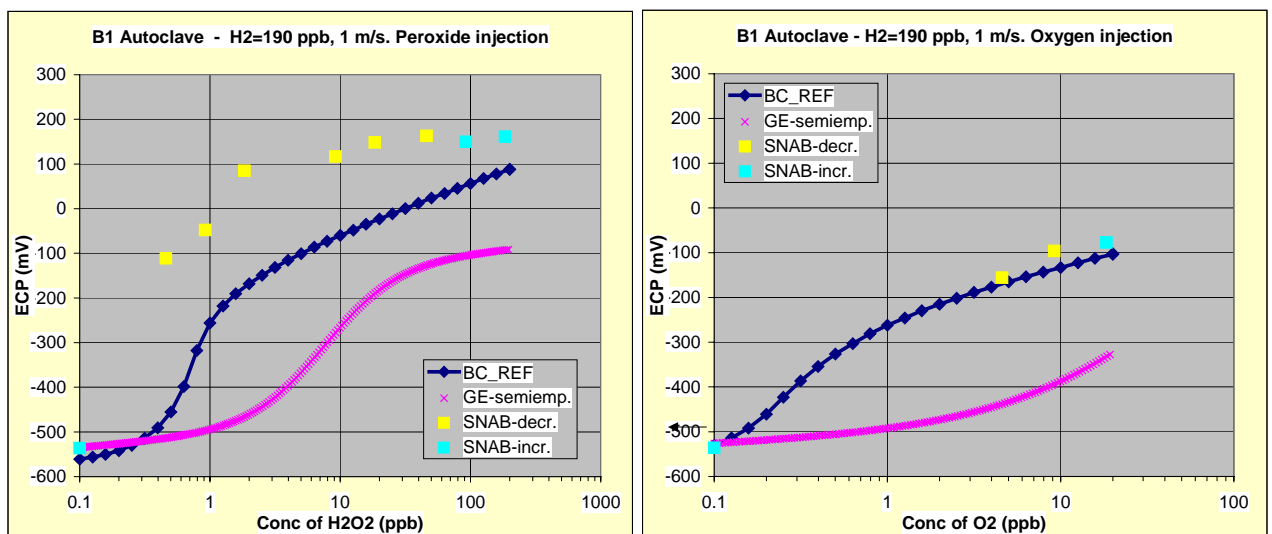
Motsvarande jämförelse mellan BwrChem-beräkning och uppmätta data vid simulerade HWC-förhållanden i lab visas i **Figur 10**. Även här är överensstämmelsen i fallet syredosering mycket god, medan labmätningarna vid väteperoxid dosering visar högre känslighet för oxidant än beräkningarna. GE:s semiempiriska modell visar genomgående lägre känslighet för oxidant.

Jämförelsen mellan BwrChem-beräkningar och mätningar för fallet autoklavtestning i B1 vid HWC-förhållanden visas i **Figur 11**. Flödes hastigheten vid autoklavtestningen är drygt en 10-potens högre än vid lab-försöken, och närmar sig därför de flödes hastigheter som är aktuella i

processledningarna i kärnkraftverken. Även här är överensstämmelsen god mellan mätningar och beräkning i fallet syredosering, medan mätningarna visar högre känslighet för oxidant i fallet väteperoxiddosering. GE:s semiempiriska modell visar igen genomgående lägre känslighet för oxidant än beräkningarna.

Det är väl känt att lab-försök med dosering av väteperoxid innehåller många potentiella felkällor. För att begränsa sönderfallet behöver väteperoxiden doseras mycket nära mätpositionen, som å andra sidan innebär en risk för att peroxiden inte är jämt fördelat i vattnet vid mätpositionen. En annan potentiell felkälla är att tillsatsvattnet vid doseringen av väteperoxid inte är tillräckligt väl avgasat på syre. Det kan också noteras att mätresultaten för väteperoxid uppvisar en betydande hysteres beroende på om mätningen skett vid ökande eller minskande halt. Sammantaget är det svårt att avgöra i vilken grad avvikelserna mellan beräknad och uppmätt inverkan av väteperoxid beror på mättekniska problem eller ofullständigheter i beräkningsmodellen.

En kompletterande serie där uppmätta och beräknade ECP-data för syredosering till autoklav i F2 under HWC-drift jämförs redovisas i /4/. Överensstämmelsen är god i likhet med övriga försök där den doserade oxidanten är syrgas.



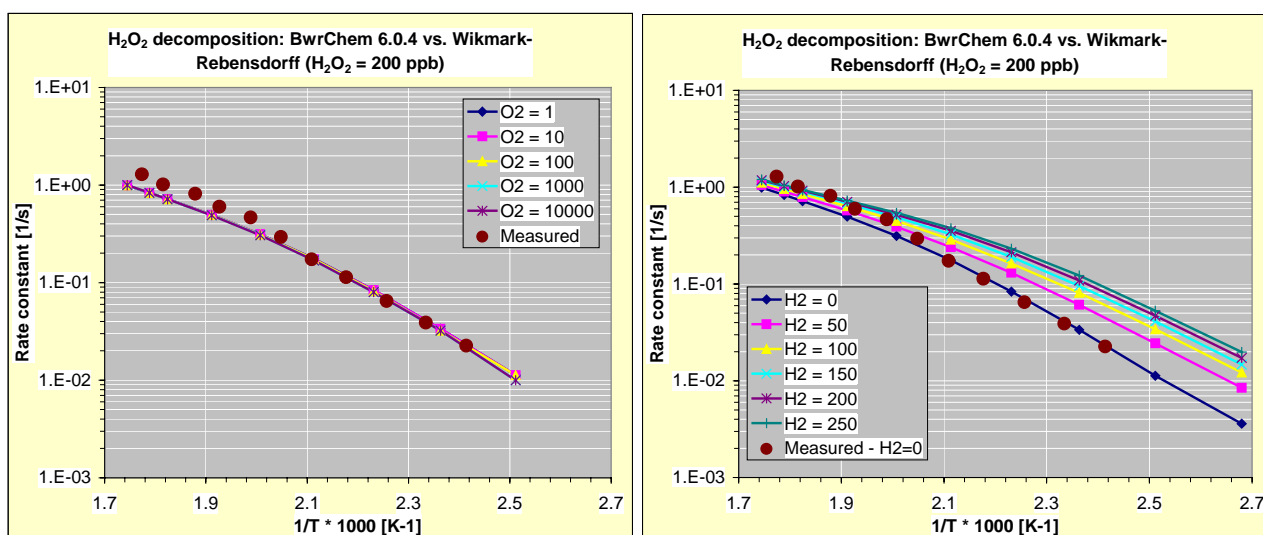
Figur 11: HWC – Autoklavtest (1340 kg/h) - BwrChem-simuleringar för varierande H₂O₂- och O₂-dosering jämfört med uppmätt ECP (Studsvik resp. GE-semiempirisk modell)

Väteperoxidsönderfall

De modellerade ECP-reaktionerna innebär viss konsumtion av väteperoxid (och ibland även av syre och väte) på ytorna. Förutom elektrokemiskt sönderfall kan heterogent ytkatalyserat kemiskt sönderfall tänkas förekomma av väteperoxid på ytorna. Ett flertal olika uppmätningar av väteperoxidförbrukning i labkretsar och reaktorsystem finns att tillgå.

Sådana uppmätningar har använts för att ytterligare ”fintrimma” ECP-modellen.

I slutet av 80-talet genomfördes uppmätning av väteperoxidsönderfall i uppvärmda tunna ledningar av rostfritt stål av Rebensdorf et al /5/. Mätupställningen har simulerats med BwrChem och jämförts med uppmätt sönderfall i **Figur 12**. Beräkningsresultaten för vätefritt vatten, vilket överensstämmer med försöksbetingelserna, överensstämmer väl med de uppmätta värdena, dock med en antydning till viss underskattning av sönderfallet vid hög temperatur. Väteperoxidsönderfallet är relativt oberoende av syrehalten men påverkas av vätehalten i vattnet, speciellt vid något lägre temperatur där sönderfallet normalt inte är masstransportbegränsat. Vi kan alltså förvänta oss att se ett något snabbare väteperoxidsönderfall i reaktorer under HWC-förhållanden, speciell i samband med passage av värmeväxlare.

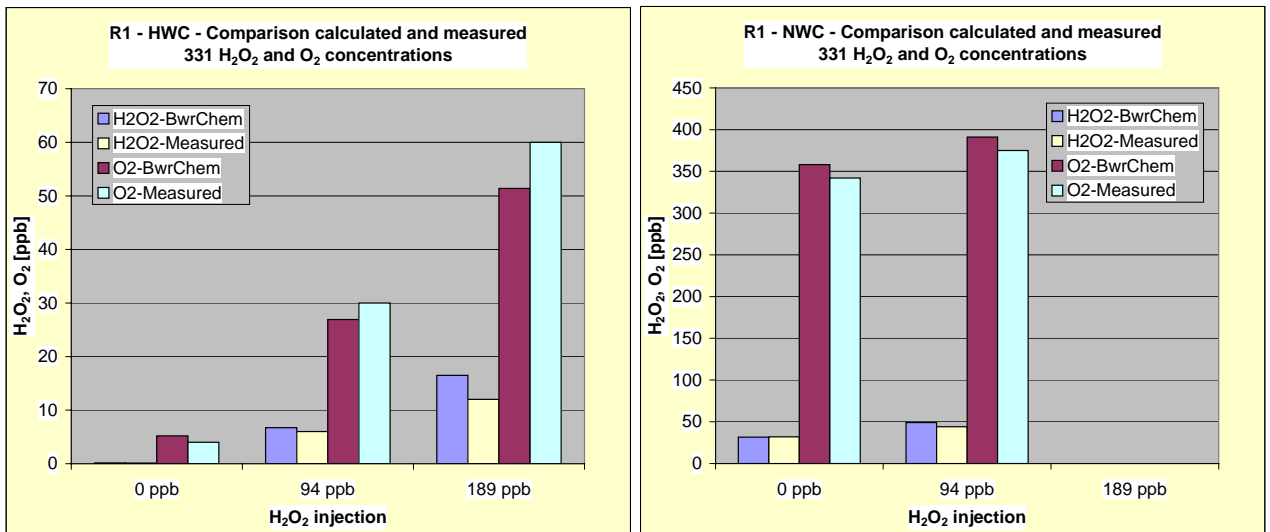


Figur 12: Simulering av väteperoxidsönderfall i tunn ledning (2 mm) jämfört med mätdata /5/

Under senare delen av 80-talet gjordes ett flertal mätningar av väteperoxid efter 331-värmeväxlare i svenska BWR. Förutom mätning av basnivån gjordes försök med väteperoxiddosering till system 321 i R1 och Forsmark-1 och -2 (F1/2) och mätning av vilken respons denna dosering gav på syre- och väteperoxidhalter i system 331 /6/. Mätningarna gjordes både vid NWC- och HWC-förhållanden.

Mätningarna i R1 har simulerats med BwrChem och jämförts med uppmätta resultat i **Figur 13**. Både ökningen av väteperoxid och syre i system 331 i samband med väteperoxiddosering modelleras rimligt väl både vid NWC- och HWC-förhållanden. Av speciellt intresse är den observerade ökningen av syre vid väteperoxiddosering under HWC-förhållanden. Detta har gett en möjlighet att ställa in förhållandet mellan elektrokemiskt och ytkatalyserat kemiskt sönderfall av väteperoxid. Vid betydande väteöverskott, vilket gäller vid HWC, så domineras den elektrokemiska processen av reduktion av väteperoxid, vilket sker utan bildning av syre. Den observerade

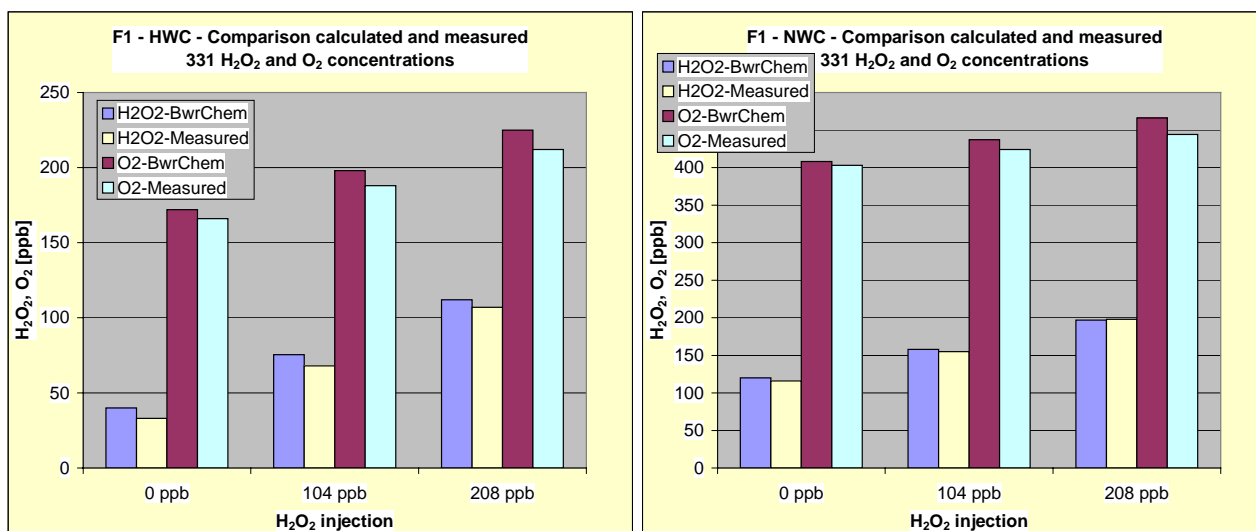
signifikanta bildningen av syre antyder därför en betydande andel kemiskt sönderfall under bildning av syre. Denna observation har använts vid modellutvecklingen.



Figur 13: R1 – Jämförelse mellan beräknade och mätta väteperoxid- och syrehalter i system 331 vid väteperoxid-doseringskampanj

Motsvarande jämförelse mellan uppmätta och beräknade syre- och väteperoxidhalter i F1 vid väteperoxid-dosering till system 321 visas i **Figur 14**. Även här är överensstämmelsen mellan beräkning och mätta data god både för NWC- och HWC-förhållanden. Det bör noteras att det föreligger en principiell skillnad mellan systemutformningen i R1 och F1. System 321 ansluter till HC-krets i externpumpsreaktor R1 medan anslutningen sker till övre delen av reaktortanken i internpumpsreaktor F1. Denna skillnad innebär att system 321/331 är betydligt mindre påverkat av vätedosering i F1 än motsvarande system i R1.

Modelleringen av väteperoxid-doseringen till system 321 i R1 och F1 har dessutom gett ett förbättrat underlag vad beträffar förhållandet väteperoxid/syre före och efter fallspalten. Detta har föranlett en korrigering i modellerna för reaktorerna. I tidigare beräkningsmodeller, t.ex. /1/, har en alltför hög relativ andel väteperoxid erhållits i detta område. En minskning av denna andel har åstadkommit genom en omprövning av den effektiva hydrauliska diametern i ångseparatorerna, och därmed ett ökat väteperoxidsönderfall vid passagen.



Figur 14: F1 – Jämförelse mellan beräknade och mätta väteperoxid- och syrehalter i system 331 vid väteperoxid doseringskampanj

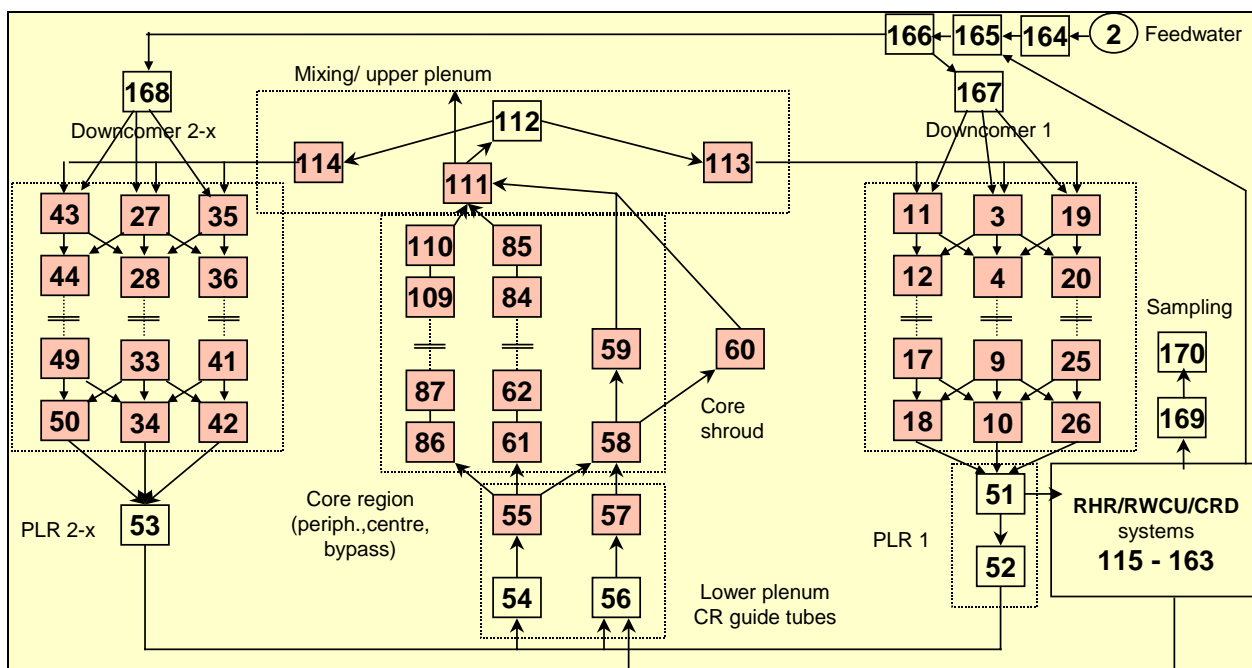
Modellering av reaktordata

Barsebäck 1 och 2, Oskarshamn 2

Använd compartment-modell för reaktorerna B1/B2/O2 visas i **Figur 15**. Totalt omfattar modellen 168 compartments. Notera att detaljutformningen för system 321/331/354 inte visas i figuren.

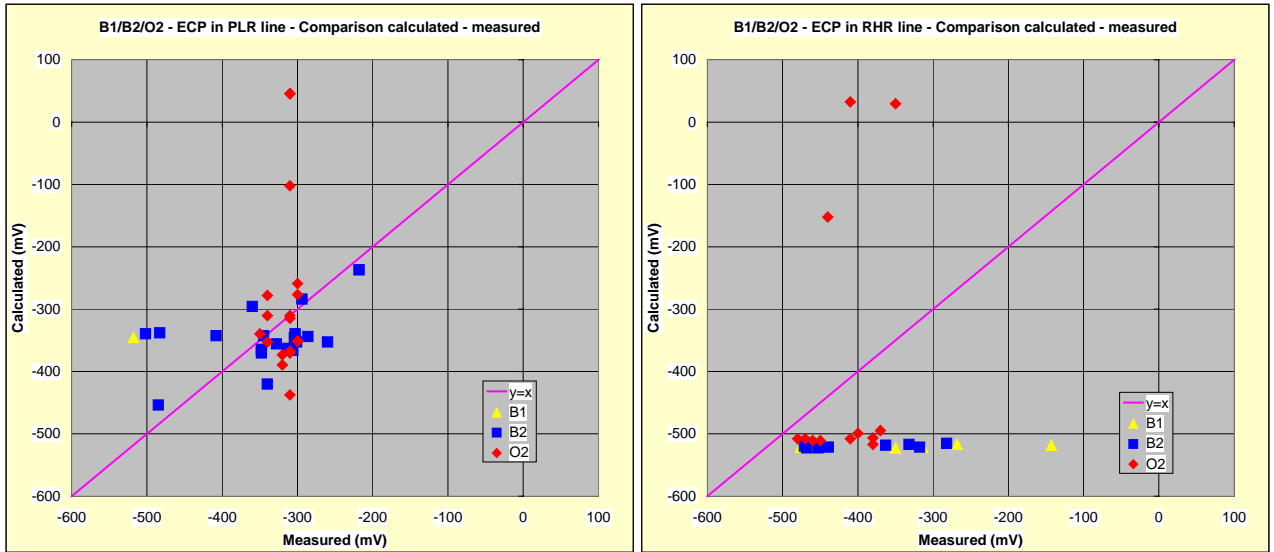
Jämfört med tidigare modellering /1/ har några olika förändringar införts:

- Modellen har kompletterats med beskrivning för system 321/331/354. Denna modellering gjordes tidigare i en separat rörkod, PEROX.
- Den effektiva hydrauliska diametern i ångseparatorerna (compartment 112 i **Figur 15**) har satts till 20 mm, vilket är en betydande minskning jämfört med tidigare modell. Orsaken till detta är att åstadkomma ett förhållanden mellan syre och väteperoxid i fallspalten som bättre överensstämmer med mätdata.
- Matarvatteninblandningen i fallspalten har gjorts mera flexibel. Tre stycken flödeskanaler, inre, centrum och yttre, har bibehållits. Både relativa andelar av reaktorvatten och matarvatten kan styras med indatageneratoren. Parametervärdet för B1/B2/O2 innebär att matarvattnet inblandas relativt väl med reaktorvattnet redan i toppen av fallspalten. Däremot förutsätts att den radiella omblandningen är relativt låg i själva fallspalten.



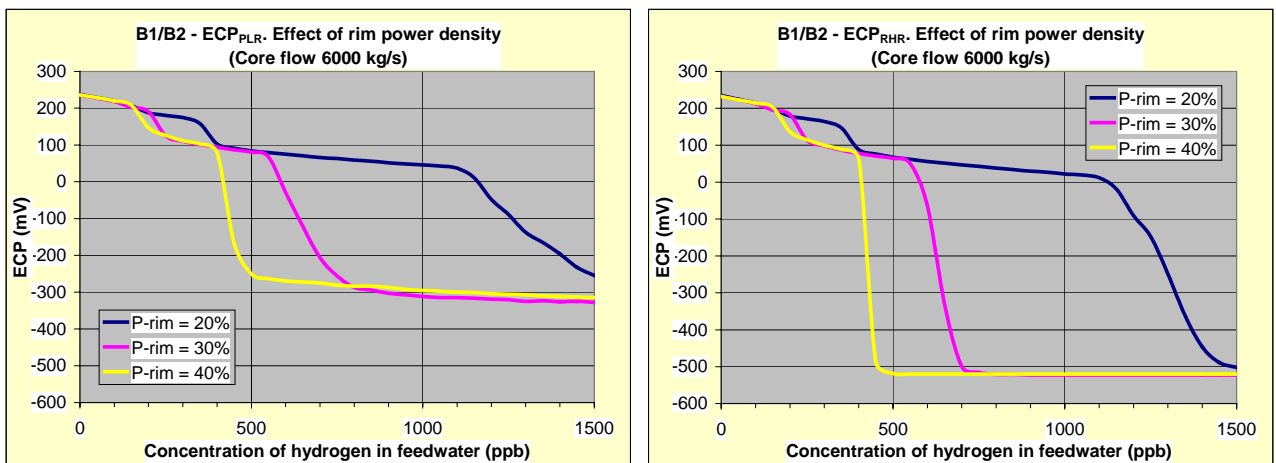
Figur 15: BwrChem – Compartmentmodell för B1/B2/O2

De utvalda driftfallen för B1/B2/O2 i detta projekt enl. /2/ har beräknats med BwrChem. Beräknade värden på ECP i system 313 och 321 jämförs med uppmätta värden i **Figur 16**. För system 313 överensstämmer beräknad och uppmätt nivå relativt väl, dock med en icke obetydlig spridning i data. För några enstaka punkter överstiger de beräknade nivåerna kraftigt de uppmätta. I samtliga fall svarar detta mot fall vid låg effekt, och en misstanke finns att den använda randeffekten i härden inte är helt korrekt modellerad i fall med låg effekt. Som framgår av den kommande beskrivningen så är rekombineringen i fallspalten kraftigt beroende av härdens randeffekt. För system 321 finns en systematisk avvikelse mellan beräkning och mätning. I fallet uppnådd god rekombinering i fallspalten, vilket gäller i de flesta analyserade fallen, så nås beräkningsmässigt mycket låg potential, ca -500 mV (SHE), i 321-ledningen. De uppmätta potentialerna varierar samtidigt mellan ca -300 mV och -500 mV. Samma beräkningsfall med låg reaktoreffekt som i fallet system 313 uppvisade en hög beräknad potential i förhållande till uppmätt utmärker sig också i fallet system 321.



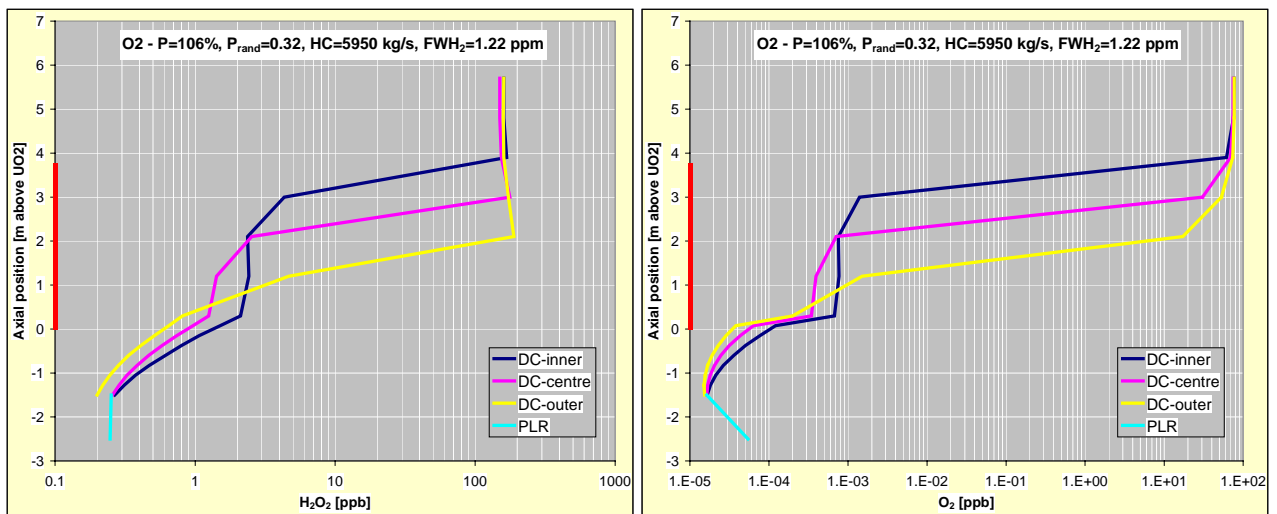
Figur 16: B1/B2/O2 – ECP i system 313 och 321 – BwrChem 6.0.4 jämfört med uppmätt

Med samma beräkningsmodell har en parameterstudie med varierande vätedosering, 0 – 1.5 ppm H₂ i matarvattnet, genomförts. Detta har gjorts för ett specifikt driftfall men för tre olika nivåer på härdens randeffekt, 20, 30 resp. 40% relativt härdmedel. Beräknad ECP i system 313 och 321 som funktion av vätedoseringsnivån visas i **Figur 17**. Av figuren framgår att effekten av vätedosering är kraftigt beroende av randeffekten, med ungefär en tredubbling av vätebehovet när randeffekten halveras från 40% till 20%. Ett kraftigt beroende av randeffekten är i enlighet med reaktorerfarenhet /2/. Notera vidare att vid uppnådd god rekombinering i fallspalten så planar potentialen ut på olika nivåer i system 313 och 321, ca –300 mV (SHE) i 313 och ca –500 mV (SHE) i system 321. En stor del av skillnaden i beräknade resultat mellan system 313 och 321 i **Figur 16** förklaras av dessa skilda nivåer.



Figur 17: B2 - ECP i system 313 och 321 vs. H₂-dosering enl. BwrChem 6.0.4
P = 106%, P_{rand} = 0.20, 0.30 och 0.40, HC = 6000 kg/s

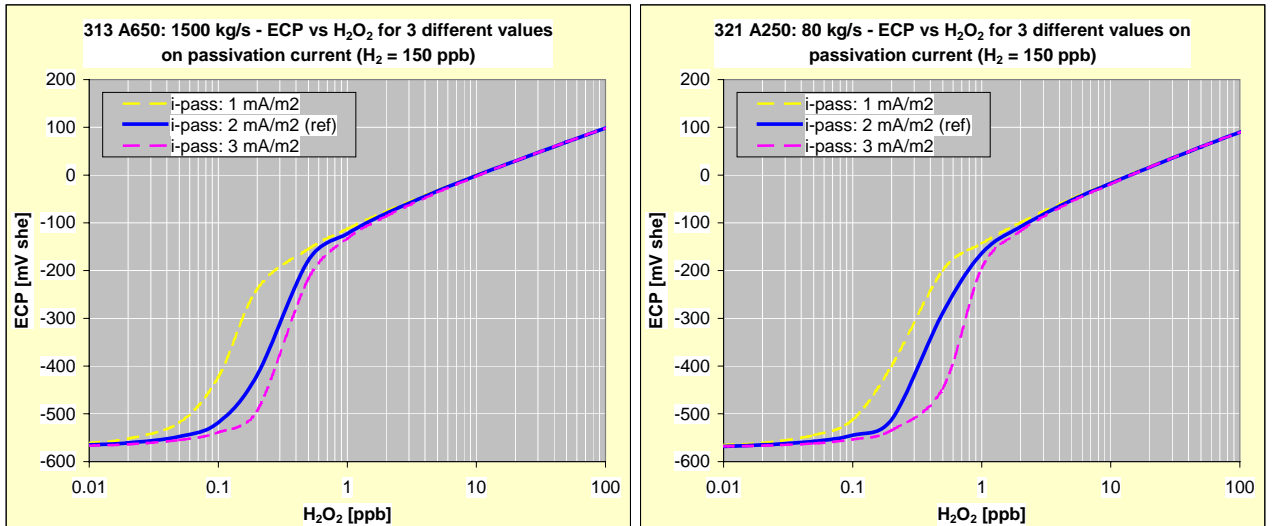
Orsaken till de skilda nivåerna för utplanade potentialer i system 313 och 321 enl. **Figur 17** förklaras av en beräknad resthalt av väteperoxid vid inloppet till HC-kretsen även vid hög vätedosering, se **Figur 18**. Både syre och väteperoxid faller drastiskt i någon punkt i fallspalten, först i de inre delarna närmast härden där strålningen är högst och sist i positioner nära reaktortanken med lägre strålningsnivå. Till skillnad mot syre så faller dock inte väteperoxid ner till en försumbar nivå. Orsaken till detta beror på att väteperoxid hör till primärt producerade radiolysprodukterna, och en ny nivå proportionell mot den lokala strålningsnivån strävar att ställa in sig. I positioner i fallspalten under härdsnivån avtar strålningsnivån ganska snabbt och en relativt stabil väteperoxidnivå på 0.2 – 0.3 ppb tenderar att ställa in sig vid inloppet till HC-kretsen.



Figur 18: O₂ - Beräknad H₂O₂- och O₂-halt i olika delar av fallspalt och i början av HC-ledning vid driftläge 00-10-03

Beräknad ECP i system 313 och system 321 som funktion av väteperoxidhalt i vattnet vid typiska HWC-förhållanden visas i **Figur 19**. Detta görs för tre olika värden på passivströmmen, förutom referensvärdet 2 mA/m² även 1 och 3 mA/m². Med en halt på 0.2 – 0.3 ppb väteperoxid i vattnet hamnar förhållandena i system 313 på en mycket kritisk nivå där små ändringar i både väteperoxidhalt, lokal flödes hastighet och val av passivström kan ge stora variationer i potential. En viss väteperoxidkonsumtion sker dessutom längs 313-ledningarna som ger en icke obetydlig variation, drygt 100 mV, längs röret. Genom kombinationen visst väteperoxidsönderfall fram till ECP-mätpunkten i system 321 samt något lägre känslighet för väteperoxid i system 321 genom en lägre flödes hastighet i jämförelse med system 313 hamnar 321-potentialen på låg nivå, ϵ -500 mV (SHE) vid de aktuella förhållandena.

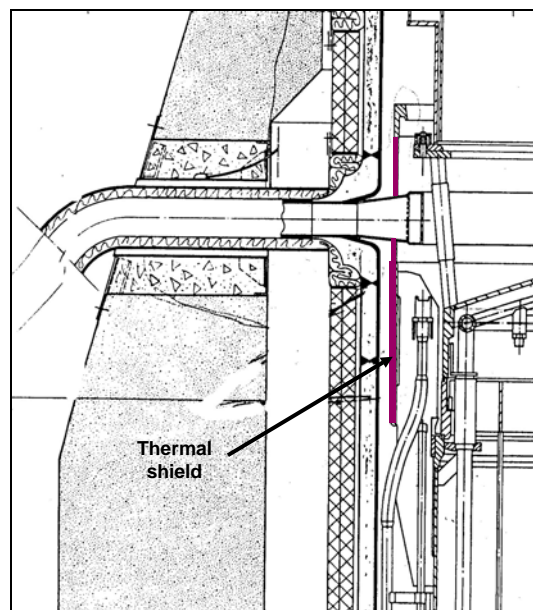
Naturligtvis är vår modellering av tre kanaler i fallspalten en förenkling. I verkligheten är vattnet mera kontinuerligt fördelat, och omslagspunkterna sker på en mängd olika ställen i fallspalten. Resultatet blir en mera jämn reduktion av H₂O₂-halten över ett väte-doseringsintervall.



Figur 19: Beräkning av ECP i system 313 och 321 som funktion av väteperoxidhalten vid HWC ($H_2 = 150$ ppb) för tre olika värden på passivströmmen (1, 2 (referens) resp. 3 mA/m^2)

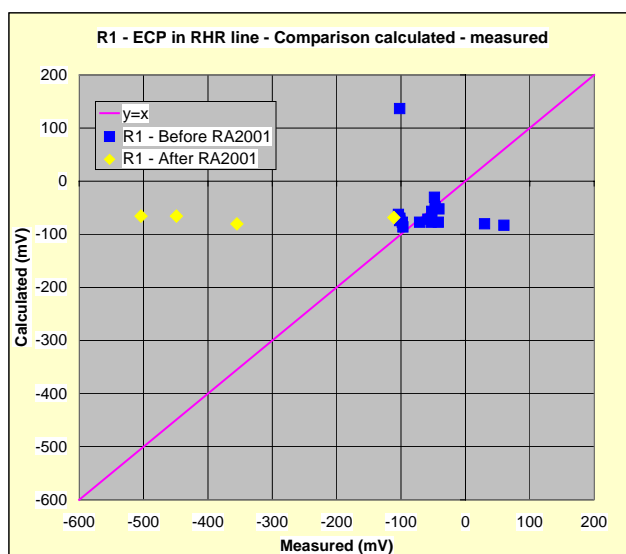
Ringhals 1

Compartmentmodellerna för R1 och B1/B2/O2 är mycket likartade. En skillnad som modellerats är dock en antagen sämre inblandning av matarvattnet i toppen av fallspalten i R1. Orsaken till detta antagande är den mavaskärm som sitter placerad mellan matarvattenfördelare och reaktortank i R1, se *Figur 20*. I modellen antas att 8% av reaktorvattenflödet passerar mellan denna skärm och reaktortanken, och att matarvatteninblandningen i detta vatten är obetydlig. Detta vatten med låg halt matarvatten passerar därefter utan betydande ytterligare inblandning av kallare vatten genom fallspalten nära reaktortankväggen. Modellen är antagen, dock bedöms den som rimlig ur termohydraulisk synpunkt.

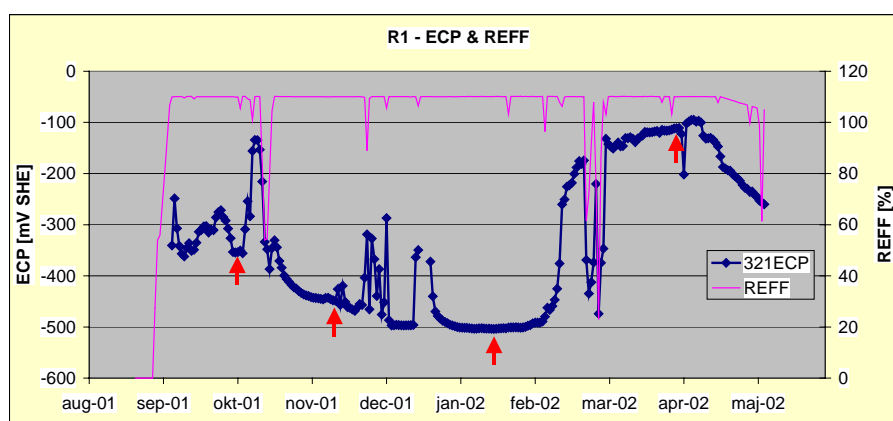


Figur 20: R1 – Skärm mellan matarvattenfördelare och reaktortankvägg

De fall som utvaldes för simulering i /2/ har modellerats med BwrChem. Förutom dessa så har ytterligare fyra fall från driftåret 2001 – 2002 utvalts, se **Figur 22**. Orsaken till detta är att det under detta driftår visade sig vara lättare att åstadkomma riktigt låga potentialer jämfört med tidigare driftår vid likartad vätedosering. Jämförelse mellan beräknad och uppmätt ECP i system 321 visas i **Figur 21**. Överensstämmelsen är god förutom i några punkter. Tre av dessa punkter härrör från driftåret 2001-2002 då låga potentialer, -500 - -350 mV, uppnåddes. De beräknade potentialerna hamnar i dessa fall på ca -100 mV. Det fjärde fallet där potentialen överskattas gäller ett fall med reducerad effekt, jfr. B1/B2/O2.



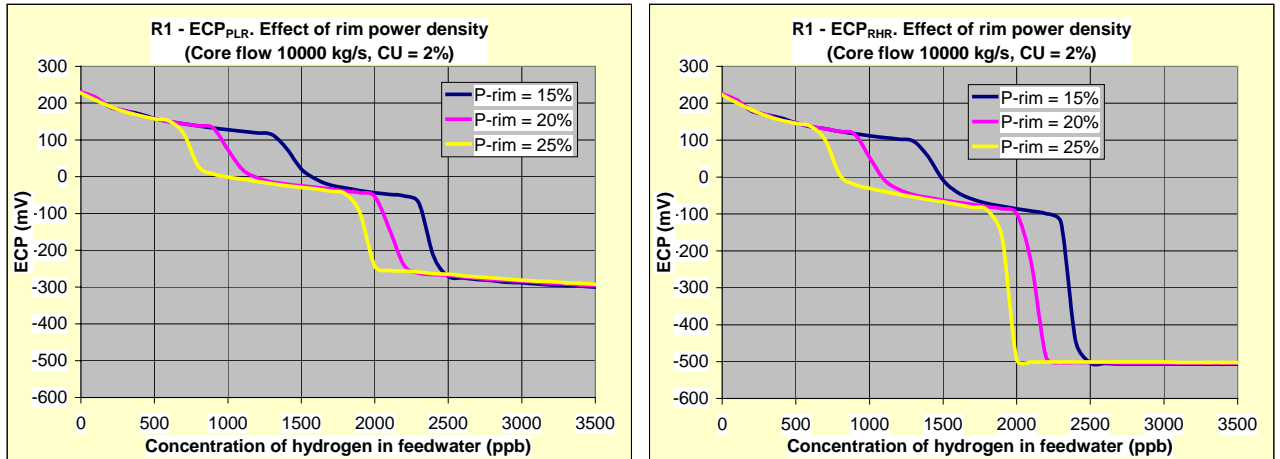
Figur 21: R1 – ECP i system 321 – BwrChem 6.0.4 jämfört med uppmätt



Figur 22: R1 – Uppmätt ECP i system 321 under driftåret 2002-02 (De markerade tidpunkterna har utvalts för jämförande simulering)

I **Figur 23** redovisas beräknad ECP i system 313 och 321 som funktion av vätedoseringen för tre olika värden på härdens randeffekt. Även för R1 syns en kraftig inverkan av randeffekten. Till skillnad mot B1/B2/O2 syns för R1

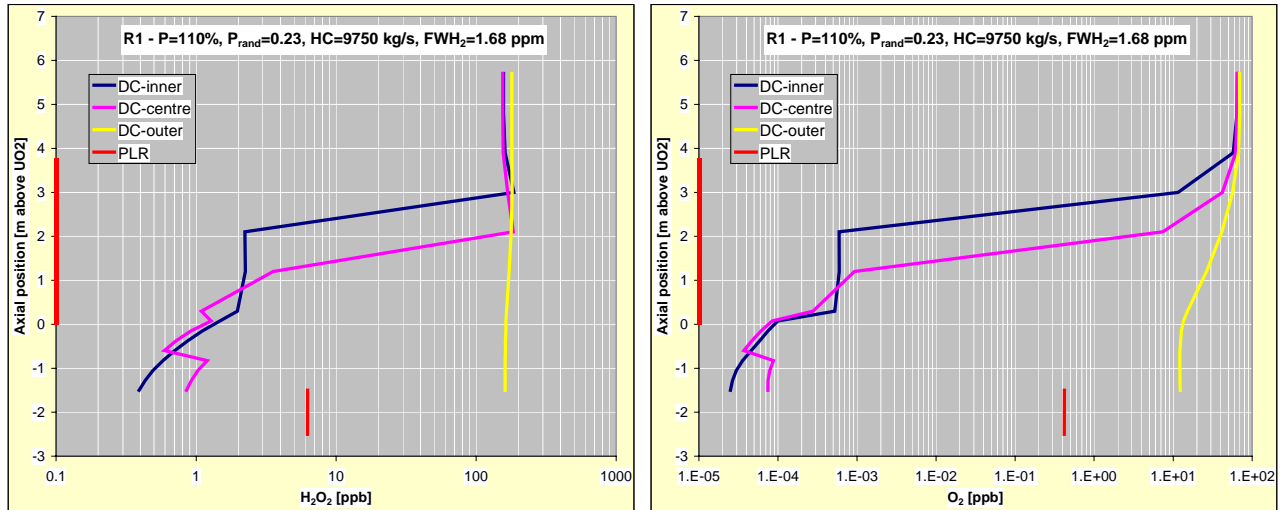
en ”mellannivå” på ECP mellan –100 till 0 mV. Denna mellannivå inträffar då rekombinering ej skett i fallspaltsvattnet nära reaktortankväggen med liten matarvatteninblandning. Vid tillräckligt hög dosering, 2 – 2.5 ppm H₂ i matarvattnet, sker rekombinering även i detta vatten.



Figur 23: R1 - ECP i system 313 och 321 vs. H₂-dosering enl. BwrChem 6.0.4
 $P = 110\%$, $P_{rand} = 0.15, 0.20$ och 0.25 , $HC = 10000$ kg/s, $CU = 2\%$

Beteendet i R1 illustreras genom ett av de studerade fallen i R1. Beräknade halter H₂O₂ och O₂ i olika delar av fallspalten och i början av HC-kretsen visas i **Figur 24**. Beräkningarna visar på att halten avtar på ett liknande sätt som i O₂ i den inre och centrala fallspaltskanalen. I den yttre sker dock betydligt mindre reduktion av halten på grund av den förutsatta låga matarvatteninblandningen, dvs. vätehalten är relativt låg. Det ”hackiga” beteendet i halt i den centrala kanalen i nedre delen av fallspalten beror på den förutsatta inblandningen av vatten från den yttre kanalen i compartment-gränser. Vid utloppet till HC-krets blandas vatten från inre och central kanal med låg halt med vatten från den yttre kanalen med hög halt. Resultatet blir ca 6 ppb H₂O₂ och ca 0.5 ppb O₂ i HC-kretsen. Dessa halter bibehålls i stort i HC-kretsen, vilket resulterar i en ECP-nivå på ca – 40 mV.

Igen bör påpekas, att vår fallspaltsmodell för R1 naturligtvis är en förenkling, och att de verkliga förhållandena med säkerhet är betydligt mera komplexa. Vi bedömer dock att modelleringen ger en rimligt korrekt fenomenologisk beskrivning av förhållandena. Ett stöd för detta är den observerade kraftiga ökningen av potentialen med drygt 300 mV som skedde under februari 2002 enl. **Figur 22** trots relativt måttliga förändringar i driftbetingelser. En sådan kraftig förändring motsvaras relativt väl av den modellerade förändringen vid 2 – 2.5 ppm väte i matarvattnet enl. **Figur 23**. Denna överensstämmelse utgör ett stöd för den antagna fallspaltsmodellen.



Figur 24: R1 - Beräknad O₂- och H₂O₂-halt i olika delar av fallspalt och i början av HC-ledning vid driftläge 98-10-18

Summering och slutsatser

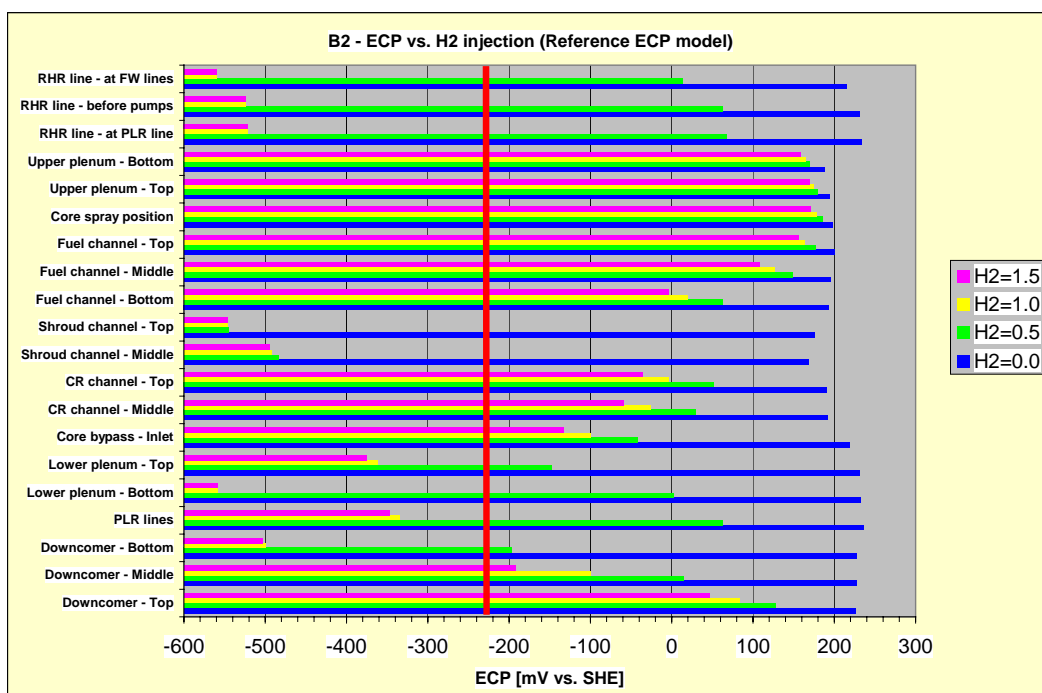
I en tidigare genomgång noterades att effekterna av kylmediets orientering vid elektrodytan, s.k. dubbellagereffekter i vissa fall kraftigt kan distordera såväl mätdata som modellering för elektrokemin. En fördjupad genomgång visar att med realistiska värden på ingående parametrar för rostfritt stål i rent högtemperaturvatten, så är påverkan på elektrodkinetiken marginell. Det betyder också att uppmätta eller modellerade ECP-värden inte förväntas störas av detta fenomen.

Trots att oxiden på rostfritt stål uppvisar halvledaregenskaper, visar en genomgång av publicerade data att den ingalunda är en klassisk halvledare. Den påtagligt större ledningsförmågan gör att tillgänglig elektrokemisk teori inte kan tillämpas. Inverkan av detta underliga halvledarbeteende kan inte kvantitativt uppskattas här, men insikten om att störningen på elektrodkinetiken är betydligt mindre än för en riktig halvledare leder till bedömning att denna halvledareffekts inverkan på elektrodkinetiken är av sekundär betydelse. Det är dock påtaglig osäkerhet i denna bedömning i brist på mätdata från högtemperaturvatten.

Av övriga parametrar som beaktats, finner vi att temperaturberoendet för de grundläggande elektrokemiska parametrarna utbytesströmmarna idag fortfarande är osäkert, eftersom mätdata och goda jämförelseexempel saknas. Vid modellering i högtemperatursystem blir osäkerheten i resultaten obetydlig p.g.a. detta, men vid lägre (och avsevärt högre) temperaturen än 270 – 290°C blir osäkerheten större. Haltberoendet för utbytesströmmarna är också osäkert, emedan vi där har den enda påtagliga diskrepansen mellan mätning och elektrokemisk teori i hela den ECP-modellering som görs idag.

I ovanstående har vi koncentrerat oss på beskrivning av ECP-förhållandena i system 313 och 321. Med BwrChem-beräkningarna får vi naturligtvis också potentialen i andra punkter i primärkretsen. I **Figur 25** sammanfattas dessa för en beräkningsserie för B2 med variation av vätehalten i matarvattnet i fyra steg, 0, 0.5, 1.0 resp. 1.5 ppm¹. Figuren visar att en potential <-230 mV (SHE) endast nås i ett begränsat antal områden i primärkretsen:

¹ Motsvarande figur men med tätare steg, 0.1 ppm, i vätedosering redovisas i /4/.



Figur 25: B2 – Beräknad ECP i olika delar av primärkretsen för vätedosering 0 – 1.5 ppm i matarvattnet (Standardmodell för ECP, $P = 106\%$, $P_{rand} = 0.30$, $HC = 6000$ kg/s)

- System 321 (och därigenom system 331 och 354).
- System 313.
- Botten av fallspalten.
- Reaktortankbotten.
- Insidan av moderatortanken.

För andra områden, t.ex. styrstavsspaltarna, nås ej <-230 mV (SHE), men vätedoseringen innebär dock en betydande minskning av potentialen. För positioner ovanför reaktorhärden, härdstril, moderatortanklock och ångseparatorer, så förblir potentialen ganska opåverkad av vätedoseringen.

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

Modelleringen av kalibreringsdata, och av vissa andra data från svenska kokareaktorer, visar på utmärkt överensstämmelse mellan data och modell när syrehalten varierar. Detta gäller både reaktordata och laborierdata. Då halten väteperoxid varierar underskattar emellertid modellen något ECP jämfört med laborierdata och överskattar den något jämfört med

reaktordata. Detta skulle kunna vara en indikation på att radiolysmodellen överskattar väteperoxidhalten nedströms fallspalten.

Att anpassa ECP-modellen till reaktor- och laboratoriedata har visat sig vara en kraftfull metod att bestämma värdet på vissa av de grundläggande parametrarna i den elektrokemiska modellen. Till exempel visar det sig att den heterogent katalyserade nedbrytningen av väteperoxid är en viss kombination av den klassiska nedbrytningsmekanismen och en rent elektrokemisk mekanism.

I de allra flesta fall ger modellen en god anpassning till data. I vissa fall är emellertid beräkningsresultatet extra känsligt för indata. En slutsats är därför att vätgasdoseringen inte kan styras enbart genom modellering. Modellering är emellertid ett intressant komplement till ECP-mätning som ger information om ECP på ställen där direkt mätning inte är möjlig, som illustreras i ***Figur 25***.

Förslag till studier

Med tanke på den begränsade tillgång på grundläggande elektrokemiska data utförda med elektrokemiska insikter som utförts, rekommenderas att sådana mätningar görs. De viktiga parametrarna vi skulle behöva bättre underlag för är särskilt temperaturens inverkan samt haltberoendet på utbytesströmmen. Sådana mätningar kan göras direkt med elektrokemisk uppställning, vilket dock erfarenheten visar vara vanskligt. Det finns även en möjlighet att göra det indirekt genom att låta lösningar med varierande halter och förhållanden mellan väteperoxid, syrgas och vätgas genomflöda ett rör vid olika temperaturer och använda modellen och mätningarna för att tolka data. Det senare experimentet är betydligt enklare att utföra och kontrollera, men kräver en interaktiv analys av resultaten.

För att klarlägga förhållandena vad avser halvledaregenskaper på stål bör mätningar i ett realistiskt system utföras, i avsaknad av sådana mätningar i litteraturen. Data från dessa mätningar skulle ha betydelse både för elektrokemiska mätningarna i stationerna, modellering, och troligen även för förståelsen för aktivitetssupbyggnaden.

Tillkännagivanden

Prof. Elisabet Ahlberg vid Göteborgs Universitet tackas varmt för givande diskussioner vid bearbetning av den elektrokemiska teorin för dubbellagereffekten.

Styrgruppen för projektet,

Karen Gott, SKI,

Lars Håkansson, Barsebäck Kraft AB,

Johan Lejon, OKG Aktiebolag och

Göran Granath, Ringhals AB,

tackas för värdefulla bidrag i form av reaktordata och remissynpunkter.

Referenser

- /1/ K Lundgren, G Wikmark,
"Utveckling och tillämpning av ECP-simulering i svenska BWR",
SKI Rapport 00:2 (februari 2000)
- /2/ K Pein, M Ullberg,
"Utveckling av verktyg för optimering av HWC - Samband mellan
reaktor drift och korrosionspotential",
Studsvik Rapport N(K)-01/034 (oktober 2001)
- /3/ G Wikmark,
"Bakgrund i elektrokemi för ECP-modellering för
lättvattenreaktorer",
Report ANT 02-0033R Rev.0 (juli 2002)
- /4/ K Lundgren, H Wijkström,
"Utveckling av verktyg för optimering av HWC - Modellering av
korrosionspotential med datorprogrammet BwrChem",
ALARA Engineering Rapport 02-0014R (september 2002)
- /5/ B Rebensdorff, G Wikmark,
"Decomposition of hydrogen peroxide in high temperature water: a
laboratory study",
Water chemistry of nuclear reactor systems 5, BNES, (October
1989)
- /6/ T Rooth et al,
"Hydrogen peroxide in BWRs: an experimental determination of the
actual level",
Water chemistry of nuclear reactor systems 5, BNES, (October
1989)
- /7/ Lee, June,
"Electrochemical Approach to the Corrosion Problems of Several
Iron-Nickel-Chromium Alloys in High Temperature High Pressure
Water",
Ph.D. Dissertation Ohio State University, 1978
- /8/ Szklarska-Smialowska, Z., Chou, Kuo-Chin, and Xia, Zaizhu,
"The Composition and Properties of Oxide Films on Type 304
Stainless Steel on Exposure to Lithiated Water at 100-350°C",
Corr. Sci. 32(5/6), 609-619, 1991
- /9/ Wikmark, Gunnar and Lundgren, Klas,
"New Understanding in Hydrogen Peroxide Decomposition with
Application in BWR Water Chemistry Simulations",
Proc. 8th Intl. Conf. Water Chem. Nucl. Power Plants, BNES,
Bournemouth, UK; 22-26 Oct 2000, Vol. 1, 164-169, Oct. 2000
- /10/ Francis, J.M. and Whitlow W.H.,
"The Morphology of Oxide film growth on AISI Type 304 Stainless
Steel in High Temperature Water at 300° and 350°C",
J. Nucl. Mater. 20, 1-10, 1966

- /11/ Asmundis, C.de; Weisgerber,P.; Bauch, R.; Brovelli, M.; Mazzocchi, N.; Plog, C.,
“ The corrosion of austenitic steel in flowing high-temperature water ”,
 Commission of the European Communities, Ispra (Italy). Joint Research Centre Report EUR—6850, 1981
- /12/ Bogaerts, W.F. and van Haute, A.A.,
“ Potential-dependence of Oxide Film Composition on Fe-Cr-Ni Alloys in Elevated Temperature Solutions”,
 J. Mater. Sci. Letters 2, 304–306, 1983
- /13/ Asahi Asahi, K.; Kitamura, M.; Ibe, E. Asakura, Y. Uchida, S.,
“ Characterization of Oxide Films on Stainless Steel Surfaces of Boiling Water Reactor Primary Cooling Systems”,
 Nucl. Sci. Eng. 95, 257-265, 1987
- /14/ Simões, A.M.P; Ferreira, M.G.S; Lorang, G.; da Cunha Belo, M.,
“ Influence of Temperature on the Properties of Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel”,
 Electrochim. Acta 36,2, 315–320, 1991
- /15/ Tomari, Haruo; Teread, Makoto; and Satoh, Hitoshi,
“ Effect of Air Oxide Film Structure on the Corrosion Product Release of Stainless Steel in High-Temperature Water”,
 Corr. Eng. 41, 39–49, 1992
- /16/ Kim, Y.-J.,
“ Characterisation of the Oxide Film Formed on Type 316 Stainless Steel in 288°C Water in Cyclic Normal and Hydrogen Water Chemistries ”,
 Corrosion (NACE) 51,11, 849–860, 1995
- /17/ Kim, Young-Jin,
“Investigation of Oxide Film Formed on 304 SS in High Temperature Water Containing Oxygen, Hydrogen and Hydrogen Peroxide”,
 Conf. Corrosion '96, Paper 102, 102/1–102/22, 1996
- /18/ Wada, Yoichi; Watanabe, Atsushi; Tachibana, Masahiko; Ishida, Kazushige; Uetake, Naohito; Uchida, Shunsuke; Akamine, Kazuhiko; Suzuki, Shunichi;and Ishigure, Kenkichi,
“ Effects of Hydrogen Peroxide on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel in High Temperature Water (IV) Effects of Oxide Film on Electrochemical Corrosion Potential”,
 J, Nucl. Sci. Techn. 38,3, 183–192, Mar. 2001
- /19/ Robertson, J.,
“ The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of “Stainless Steel” ”,
 Corr. Sci. 32, 4, 443–465, 1991
- /20/ Hermansson, Hans-Peter; Stigenberg, Margareta; and Wikmark, Gunnar,
“ Kinetics in Passivating Oxide Films”,

- Proc. 7 th Conf. BNES Water Chem. Nucl. Reactor Syst.,
Bournemouth 13-17 Oct. 1996 Vol.1, 141–143, 1996
- /21/ Ahlberg, E. and Rebensdorff, B.,
“ *General Corrosion of Alloy X-750 under BWR Conditions* ”,
Proc. BNES Conf. Water Chem. Nucl. Reactor Syst. 6,
Bournemouth, UK, 12-15 Oct. 1992, Vol.2, 278–285, 1992
- /22/ Tomlinson, L.,
“ *Mechanism of Corrosion of Carbon and Low Alloy Ferritic Steels
by High Temperature Water*”,
Corrosion (NACE) 37, 10, 591–596, 1981-10
- /23/ Wikmark, Gunnar,
“ *LWR Radiation Water Chemistry and Its Influence on In-core
Structural Materials Behaviour*”,
EPRI Proceedings NP-7033, 9-1--9-41, Mar. 1991
- /24/ Hemmi, Y.; Ichikawa, N.; Satio, N.,
“ *Passivation mechanisms of oxide films formed on Inconel X750 in
simulated BWR core environment*”,
Proc. BNES Conf. Water Chem. Nucl. Reactor Syst. 5 Bournemouth
23-27 Oct. 1989, 1989
- /25/ Sieradzki, K. and Newman, R.C.,
“ *A Percolation Model for Passivation in Stainless Steels*”,
J. Electrochem. Soc. 1979-1980, 1986
- /26/ Robertson, J.,
“ *The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of
Steel*”,
Corr. Sci. 29,11/12, 1275–1291, 1989
- /27/ Kloppers, M.J.; Bellucci, F.; Latanision, R.M.,
“ *Electronic Properties and Defect Structure of Fe and Fe-Cr
Passive Films*”,
Corrosion (NACE) 48, 3, 229–238, Mar. 1992
- /28/ Hakiki, N.E.; Boudin, S.; Rondot, B.; and da Cunha Belo, M.,
“ *The Electronic Structure of Passive Films Formed on Stainless
Steels*”,
Corr. Sci. 11, 1809–1822, 1995
- /29/ Asteman, Henrik,
“ *Water Vapour Induced Active Oxidation of Stainless Steel*”,
Diss. Göteborg University, Dept. Chem. ISBN 91-628-5223-X, 2002
- /30/ Gerischer, H.,
“ *The Impact of Semiconductors on the Concepts of
Electrochemistry* ”,
Electrochem. Acta 35, 11/12, 1677–1699, 1990
- /31/ Cahan, B.D. Chen, C.T.,
“ *The Nature of the Passive Film on Iron II. AC Impedance Studies*
”,
J. Electrochem. Soc. 129(3), 474-480, 1982

- /32/ Cahan, B.D. and Chen, C.T.,
“The Nature of the Passive Film on Iron III. The Chemi-Conductor Model and Further Supporting Evidence”,
 J. Electrochem. Soc. 129(5), 921-925, 1982
- /33/ Kim, Y.-J.; Andresen, P.L.; Gray, D.M.; Lau, Y.-C.; Offer, H.P.,
“Corrosion Potential Behaviour in High-Temperature Water of Noble Metal-Doped Alloy Coatings Deposited by Underwater Thermal Spraying”,
 Corrosion (NACE) 52, 6, 440–446, Jun. 1996
- /34/ Yeh, Tsung-Kuang and Yu, Ming-Sheng,
“ECP Responses of Platinum Coated Type 304 Stainless Steels to Simulate BWR Environments”,
 Proc. JAIF Int’l Conf. Water. Chem. Nucl. Power Plants, Oct. 13-16, 1998, Kashiwasaki City, Japan 180-185, 1998
- /35/ Bard, A.J. and Faulkner, L.R.,
“Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications”,
 John Wiley & Sons (ISBN 0-471-05542-5), 1980
- /36/ Moore, W. J.,
“Physical Chemistry”,
 5th Ed., Longman Group Limited, 1972
- /37/ Nagy, Z. and Hawkins, R.E.,
“Effect of Double Layer Structure on the Determination of Corrosion Rates from Electrochemical Measurements”,
 J. Electrochem. Soc. 138, 4, 1047–1050, 1991
- /38/ Kommunikation med Prof. Elisabet Ahlberg, Oorganisk kemi, Göteborgs Universitet
- /39/ Nagy, Z. and Schultz, P.F.,
“Effect of Double Layer Structure on the Determination of Corrosion Rates from Polarization Measurements”,
 J. Electrochem. Soc. 135, 11, 2700–2706, 1988
- /40/ Hermansson, H-P: Arvesen, J.,
“Parametric Studies of Corrosion Product Deposition in Reactor Systems”,
 Proc. BNES Conf. Water Chem. Nucl. Reactor Syst. 2, Bournemouth 14-17 Oct. 1980, Paper 37, 251-256, 1980
- /41/ Tewari, P.H. and Campbell, A.B.,
“Temperature Dependence of Point of Zero Charge of Cobalt and Nickel Oxides and Hydroxides”,
 J. Colloid and Interface Sci. 55, 3, 531-539, 1976
- /42/ Molander, Anders; Pein, Katarina; Tarkpea, Peeter; Takagi, Junichi, Karlberg, Gösta; and Gott, Karen,
“Comparison of the Corrosion Potential for Stainless Steel Measured In-plant and in Laboratory During BWR Normal Water Chemistry Conditions”,

Proc. JAIF Int'l Conf. Water. Chem. Nucl. Power Plants, Oct. 13-16,
1998, Kashiwasaki City, Japan, 412–418, 1998

/43/ Kommunikation med Dr. Itai Panas, Oorganisk kemi, Göteborgs
Universitet

/44/ Ullberg, M.,
“ *On corrosion potential measurement in BWRs*”,
Proc. 4th Int 1. Symp. Environmental Degradation Materials Nucl.
Power Systems - Water Reactors, Jekyll Island, GA, Aug 6-10, 1989,
4-143 - 4-155, TMS/ASM, 1989

www.ski.se

STATENS KÄRNKRAFTINSPEKTION
Swedish Nuclear Power Inspectorate

POST/POSTAL ADDRESS SE-106 58 Stockholm

BESÖK/OFFICE Klarabergsviadukten 90

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

TELEFAX +46 (0)8 661 90 86

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

WEBBPLATS/WEB SITE www.ski.se