



Strålsäkerhets
myndigheten

Swedish Radiation Safety Authority

Rapport

Simulering av BWR normalvattenkemi

En sammanställning av utförda miljösimuleringar och
rekommendationer för autoklavförsök

2021:25

Författare: Johan Öjjerholm
Studsvik Nuclear AB, Nyköping

Rapportnummer: 2021:25

ISSN: 2000-0456

Tillgänglig på www.ssm.se

SSM perspektiv

Bakgrund

Primärsystemet i en kokvattenreaktor (BWR) såsom rörledningar och komponenter utgörs bland annat av rostfria stål och nickelbaslegeringar. Dessa material har påvisats att i olika grad kunna drabbas av interkristallin spänningskorrosionssprickning under de förutsättningar som råder i en BWR. Väl underbyggda samband mellan spricktillväxthastighet och spänningsintensitet för olika material som exponeras i en BWR har därför under lång tid givits betydande vikt. Sådana samband kan 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.

För att vid provning, vilket oftast genomförs i autoklaver på laboratorium, kunna ta fram samband mellan spricktillväxthastighet och spänningsintensitet är det viktigt att den miljö som råder under drift av de aktuella anläggningarna kan simuleras på ett rättvisande sätt. Denna rapport syftar till att belysa hur BWR-miljö under oxiderande normalvattekemi (NWC) bör simuleras med avseende på val av oxidationsmedel och dess koncentration.

Syfte

Målsättningen med denna rapport är att rekommendera hur BWR-NWC ska simuleras i spricktillväxtförsök. En genomgång av litteraturen inom området och erfarenheter från autoklavförsök ligger till grund för rekommendationen. Tyngdpunkterna ligger på val av oxidationsmedel och dess koncentration samt resulterande ECP, alternativt det omvända d.v.s. vilket ECP-intervall som eftersträvas och hur det upprätthålles genom lämplig tillsats av oxidationsmedel.

Resultat

I föreliggande rapport finns rekommendationer och kommentarer rörande hur BWR NWC-förhållanden bör simuleras avseende typ av oxidationsmedel och dess koncentration. Valet styrs till exempel av faktorer som i vilket sammanhang producerade data skall användas och hur autoklavsystemet där provningen genomförs är uppbyggt. En uppmätt ECP i intervallet 100 – 250 mV SHE hos de provstavar som exponeras bör emellertid eftersträvas.

I diskussionsdelen i slutet av rapporten (kapitel 8) ges rekommendationer och kommentarer rörande hur BWR-NWC-kemi skall studeras och simuleras. Tanken är att denna del skall läsas med kännedom om den bakgrund som ges i de delar av rapporten som föregår diskussionen och inte lyftas ur sitt sammanhang.

Projektinformation

Ärende SSM2019-1113



Strål
säkerhets
myndigheten

Swedish Radiation Safety Authority

Författare: Johan Öjjerholm
Studsvik Nuclear AB, Nyköping

2021:25

Simulering av BWR normalvattenkemi
En sammanställning av utförda miljö-
simuleringar och rekommendationer
för autoklavförsök

Datum: September 2021

Rapportnummer: 2021:25 ISSN: 2000-0456

Tillgänglig på www.stralsakerhetsmyndigheten.se

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

Sammanfattning	3
1. Inledning.....	5
1.1. Bakgrund	5
1.2. Målsättning	6
1.3. Genomförande.....	6
1.4. Begränsningar	6
2. Radiolysmodellering och ECP-mätningar från BWR.....	7
2.1. Radiolysmodellering och uppmätt halt av oxidationsmedel	7
2.1.1. Exempel från system 331 (Reningssystem för reaktorvatten).....	7
2.2. Exempel på ECP-mätningar under NWC-drift	9
2.2.1. ECP-mätningar i reaktorns rörsystem och i autoklav	9
2.2.2. ECP-mätningar i härdmiljö.....	12
2.2.3. Låglegerat stål	14
3. Modellering av elektrokemisk potential	16
3.1. Hur ECP påverkas av halten oxidationsmedel.....	16
3.1.1. ECP vid närvaro av endast O ₂	19
3.1.2. ECP vid närvaro av endast H ₂ O ₂	23
3.1.3. ECP vid närvaro av både H ₂ O ₂ och O ₂	25
3.1.4. Modellering på kraftverksskala	27
3.1.5. ECP-modellering för andra material än rostfritt stål	28
3.2. Modellering av autoklavförsök.....	29
4. Modellering av Sprickpropagering och inverkan av ECP	33
4.1. Exempel på teoretiska spricktillväxtsamband	33
4.1.1. Slip-oxidation	33
4.1.2. Coupled Environment Fracture Model (CEFM).....	34
4.1.3. Andra modeller	36
4.2. Modellering och val av autoklavkemi	37
5. Experimentella data från spricktillväxtmätningar.....	38
5.1. Inverkan av halt oxidationsmedel och ECP.....	38
5.1.1. Rostfritt stål	38
5.1.2. Nickelbaslegeringar	43
5.1.3. Kolstål och låglegerat stål	47
6. Inverkan av O₂ relativt H₂O₂	49
7. Vattenkvalitet vid provning i autoklav.....	54
8. Diskussion.....	55
8.1. Exempel på val rörande ECP och halt oxidationsmedel	56
8.2. Rekommendationer	60
9. Slutsats.....	62
10. Erkännanden	63
11. Referenser	64

Lista med förkortningar

Förkortning	Utskrift
ABB	ASEA Brown Boveri
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
CEFM	Coupled Environment Fracture Model
CERT	Constant Extension Rate tensile Testing
CGR	Crack Growth Rate
CS	Carbon Steel
DCPD	Direct Current Potential Drop
ECP	ElectroChemical Potential (Electrochemical Corrosion Potential)
EPRI	Electric Power Research Institute
GE	General Electric Company
HWC	Hydrogen Water Chemistry
IGSCC	Intergranular Stress Corrosion Cracking
K	Spänningsintensitetsfaktor
LAS	Low Alloyed Steel
MD-01	Materialdatahandboken
NWC	Normal Water Chemistry
NUREG	Nuclear Regulatory Commission
OPF	Oförstörande Provning
PLEDGE	Plant Life Extension Diagnosis by GE
ppb	Parts Per Billion
ppm	Parts Per Million
PWR	Pressurized Water Reactor
SEM	Scanning Electron Microscopy
SHE	Standard Hydrogen Electrode
SCC	Stress Corrosion Cracking
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SS	Stainless Steel
SS	Svensk Standard
SSRT	Slow Strain Rate Testing
TGSCC	Trans Granular Stress Corrosion Cracking
TEM	Transmission Electron Microscopy

Sammanfattning

Primärsystemet i en BWR såsom rörledningar och komponenter utgörs bland annat av rostfria stål och nickelbaslegeringar. Dessa material har påvisats att i olika grad kunna drabbas av interkristallin spänningssprickning under de förutsättningar som råder i en BWR [1-3]. Väl underbyggda samband mellan spricktillväxthastighet och spänningsintensitet för olika material som exponeras i en BWR har därför under lång tid givits betydande vikt. Sådana samband kan 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.

För att vid provning, vilket oftast genomförs i autoklaver på laboratorium, kunna ta fram samband mellan spricktillväxthastighet och spänningsintensitet är det viktigt att den miljö som råder under drift av de aktuella anläggningarna kan simuleras på ett rättvisande sätt. Denna rapport syftar till att belysa hur BWR-miljö under oxiderande normalvattenkemi (NWC) bör simuleras med avseende på val av oxidationsmedel och dess koncentration. I härden sker radiolys av vatten. Under denna process bildas bland annat H_2O_2 vilket sönderfaller genom heterogen katalys på systemytorna i primärsystemet till vatten och O_2 . Både H_2O_2 och O_2 kan var för sig höja systemytans elektrokemiska potential (ECP) och därmed verka som oxidationsmedel. Propagering av IGSCC är beroende av materialets ECP, där en ökande ECP resulterar i högre propageringshastighet. Vilken ECP som uppnås är komplext. Det beror bland annat på koncentration av respektive oxidationsmedel, flödes hastighet, egenskaper hos systemytans oxidfilm, temperatur, etcetera. Att återskapa dessa förhållanden i en autoklav för materialprovning är inte lätt och flera olika tillvägagångssätt har tillämpats genom åren.

Från mätningar i kraftproducerande BWR och försök på laboratorium har det rapporterats att rostfritt stål samt nickelbaslegeringar antar en ECP i det ungefärliga intervallet 100 till 250 mV på den så kallade SHE-skalan (Standard Hydrogen Electrode) under BWR-NWC förhållanden. Potentialen styrs av den samtida oxidationen och reduktionen av H_2O_2 på systemytan. I autoklavförsök har emellertid BWR-NWC-kemi simulerats genom dosering av O_2 i halter från ca 200 ppb och upp mot flera ppm. Anledningen att O_2 används som oxidationsmedel är att H_2O_2 är svårhanterligt i en autoklav på grund av att det sönderfaller snabbt vid hög temperatur. Ett grundläggande problem är att de halter av O_2 som kan mätas upp i en anläggning inte förmår höja ECP i en autoklav till de nivåer som uppmäts i primärsystemet på en reaktor. Det beror främst av två saker, där den ena är att flödes hastigheten i en autoklav generellt är betydligt lägre än i en BWR och den andra är att O_2 helt enkelt inte är ett lika kraftfullt oxidationsmedel som H_2O_2 . Således infinner sig ett dilemma. Antigen doseras betydligt mer O_2 i autoklaven relativt vad som mäts i anläggningen för att erhålla en likartad ECP, eller så doseras ungefär samma mängd O_2 som kan mätas upp i en anläggning med resultatet att ECP blir lägre än vad som uppmäts under BWR-NWC förhållanden.

Omfattande provning rörande propageringshastighet av IGSCC har genomförts på rostfritt stål och nickelbaslegeringar vid olika ECP och halter av oxidationsmedel. Om diskussionen begränsas till de områden av ECP och halter av oxidationsmedel som kan anses relevanta för BWR-NWC miljö, är den sammantagna observationen att ökningen av

spricktillväxthastighet är måttlig med ökande ECP. Speciellt om jämförelsen görs med vatten helt fritt från oxidationsmedel. Andra parametrar som spelar in vid bestämning av propageringshastigheten hos IGSCC kan ha minst lika stor påverkan. För att definiera en halt av oxidationsmedel som vid provning på laboratorium kan anses vara representativ har bland annat jämförande test gjorts relativt provning i autoklaver inkopplade direkt på primärsystemet i kraftproducerande BWR. Dessa test tyder t.ex. på att dosering av 500 ppb O₂ till en autoklav för spricktillväxtprovning resulterar i uppmätta propageringshastigheter på laboratorium som är likartade med de som mäts upp i anläggningen.

Hur BWR-NWC-miljö skall simuleras på laboratorium avseende val av oxidationsmedel och dess koncentration kan dock inte ges ett rakt och enkelt svar. Till exempel kommer det individuella autoklavsystemets design där provningen är tänkt att genomföras att spela in på vilket val som görs. Vidare måste användningen av de producerade resultaten tas hänsyn till. Ofta är tanken att jämföra en planerad provning med resultat från föregående provningar. Då kan det vara olämpligt att variera fler parametrar än nödvändigt, i detta fall O₂-halten. En uppmätt elektrokemisk potential i intervallet 100 – 250 mV SHE hos de provstavar som exponeras bör emellertid eftersträvas som regel.

I diskussionsdelen i slutet av rapporten (kapitel 8) ges rekommendationer och kommentarer rörande hur BWR-NWC-kemi skall studeras och simuleras. Tanken är att denna del skall läsas med kännedom om den bakgrund som ges i de delar av rapporten som föregår diskussionen och inte lyftas ur sitt sammanhang.

1. Inledning

1.1. Bakgrund

Primärsystemet i en BWR såsom rörledningar och komponenter utgörs bland annat av rostfria stål och nickelbaslegeringar. Dessa material har påvisats att i olika grad kunna drabbas av IGSCC under de förutsättningar som råder i en BWR [1-3]. Väl underbyggda samband mellan spricktillväxthastighet och spänningsintensitet för olika material som exponeras i en BWR har därför under lång tid givits betydande vikt. Sådana samband kan användas i skadetålighetsanalyser av komponenter med defekter upptäckta med OFP, eller för postulerade defekter vars storlek bestäms av den aktuella OFP-metodens detektionsgräns.

Spricktillväxtsamband tas fram under väl kontrollerade förhållanden avseende parametrar relaterade till material, exponeringsmiljö samt belastning. Detta görs oftast på ett laboratorium där provmaterial av intresse exponeras i autoklaver inuti vilka miljön i kylsystemet på en kraftproducerande BWR simuleras. För att ta fram väl underbyggda spricktillväxtsamband måste resultaten från ett flertal provningar vägas samman och de förutsättningar under vilka provningarna genomförts detaljgranskas. Ett exempel på spricktillväxtsamband för nickelbaslegeringar och rostfria stål som tillämpas för svenska BWR är ”Materialdatahandboken”, MD-01 vilken har uppdaterats vid flera tillfällen [4, 5]. Eftersom mätning av propageringshastigheten av IGSCC har genomförts under varierande provningsförhållanden är det avgörande att ha kriterier rörande t.ex. spänningsintensitet vid sprickspetsen i provstaven och exponeringsmiljö som måste uppfyllas för att en specifik datapunkt skall anses vara relevant. En större genomgång med syftet att belysa inverkan av provningsförhållanden på spricktillväxthastigheten gjordes redan 1998 i regi av dåvarande SKI [6], en studie som även inkluderade jämförande provning mellan fem laboratorier. Liknande utredningar har också genomförts med detta huvudsakliga syfte, till exempel i referenserna [7-10]. En översiktlig beskrivning av hur olika spricktillväxtsamband har tagits fram över tiden ges i referenserna [1, 2]. I rapporten SSM 2018:20 [11] behandlas specifikt metodik för hur analys genomförs av skador i mekaniska anordningar i kärnkraftverk, där propagering av IGSCC är en av flera andra skademekanismer. I referens [11] framkommer det att urvalskriterierna, se tabell 1, för data som kan ligga till grund för spricktillväxtsamband rörande halt av oxidationsmedel kontra elektrokemisk potential (ECP) för simulering av BWR-NWC är otydliga i vissa sammanhang. Kriterier anges exempelvis i MD-01 för både ECP och halt O_2 som kan uppmätas i den simulerade driftsmiljö som används vid provning i autoklav, trots att dessa parametrar är kopplade till varandra. Vidare sträcker sig kriteriet för ECP utanför det intervall, vanligen 100 till 200 mV SHE [6, 7, 11, 12], som har kunnat uppmätas i rörledningar hos kraftproducerande anläggningar vilka körs med oxiderande normalvattenkemi (BWR-NWC). Därav uppkom ett intresse av att redovisa ett historiskt perspektiv och mer grundligt utreda och värdera hur BWR-NWC miljö ska simuleras på laboratorium så att data relevanta för primärsystemet i en BWR erhålls. Ett underliggande intresse i referens [11] var också att utreda om en omvärdering av kraven rörande ECP och halt oxidationsmedel vid spricktillväxtprovning kan resultera i att fler datapunkter, vilket ger bättre statistik, kan tas med i de spricktillväxtsamband som används. Frågeställningen har även dykt upp vid provning av låglegerat tankstål, och den begränsar sig alltså inte till rostfritt stål och nickelbaslegeringar.

Tabell 1

Sammanfattning av urvalskriterier för spricktillväxtdata inom MD-01 för sensibiliserat rostfritt stål typ SS 2333 och AISI 304 samt nickelbaslegeringarna Alloy 600 och Alloy 182 under NWC förhållanden [4, 11].

Parameter, (enhet)	värde
R (-)	> 0,9
Frekvens (Hz)	< $2,5 \cdot 10^{-4}$
Halt löst O ₂ (ppb)	100 < O ₂ < 600
Konduktivitet (μS/cm)	< 0,2
Elektrokemisk potential ECP (mV) SHE	> -70
Sulfathalt (ppb)	≤ 5
Kloridhalt (ppb)	≤ 5
Materialtillstånd (-)	Ej kalldeformerat material. För rostfritt stål har provningen skett på termiskt sensibiliserat rostfritt stål

1.2. Målsättning

Målsättningen med denna rapport är att rekommendera hur BWR-NWC ska simuleras i spricktillväxtförsök. En genomgång av litteraturen inom området och erfarenheter från autoklavförsök ligger till grund för rekommendationen. Tyngdpunkterna ligger på val av oxidationsmedel och dess koncentration samt resulterande ECP, alternativt det omvända d.v.s. vilket ECP-intervall som eftersträvas och hur det upprätthålles genom lämplig tillsats av oxidationsmedel.

Inverkan av parametrar såsom konduktivitet och koncentration av aggressiva joner, t.ex. klorid och sulfat i provningsmiljön anses väl dokumenterade och tas därför endast upp översiktligt.

1.3. Genomförande

Denna erfarenhetssammanställning bygger på att relevant litteratur har samlats in och studeras. I arbetet har bland annat befintliga sammanställningar och litteraturstudier, Rapporter från Studsvik Nuclear AB (Studsvik) som är öppna för SSM, samt publikationer från t.ex. konferensserien "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors" utnyttjats. En annan källa till information har varit SSM:s litteraturlöslösning och i mindre utsträckning intervjuer med personer som besitter djup kunskap i frågan.

1.4. Begränsningar

Erfarenhetssammanställningen berör i huvudsak austenitiska material i reaktorernas primärsystem. I mindre utsträckning berörs också reaktortankstål, d.v.s. låglegerat stål. Tyngdpunkten ligger på förhållanden som är applicerbara på svenska reaktorer, varför erfarenheter från andra länder endast behandlas översiktligt.

Rapporten berör endast hur själva miljön vid spricktillväxtförsök under BWR-NWC förhållanden bör simuleras. Således utelämnas frågeställningar rörande t.ex. andra provningsmiljöer, provgeometri, och tekniker för att belasta provet i fråga.

2. Radiolysmodellering och ECP-mätningar från BWR

I detta kapitel ges en bild av vilka halter av oxidationsmedel som kan förväntas i reaktorvattnet under BWR-NWC förhållanden. Vidare presenteras resultat från ECP-mätningar i kraftproducerande BWR.

När reaktorvatten utsätts för joniserande strålning sker radiolys vilket avser sönderdelningen av H_2O -molekylen [13-15]. Sönderfallsprodukterna från radiolys av H_2O -molekylen utgörs av joner, exciterade molekyler samt fria radikaler. De dominerande specierna som är stabila längre tid än ett fåtal sekunder är H_2 och H_2O_2 , samt O_2 som är en sönderfallsprodukt från disproportionering av H_2O_2 . Att mäta upp koncentrationerna i reaktorvatten av H_2O_2 och O_2 är svårt. Detta gäller speciellt H_2O_2 som sönderfaller till O_2 mycket snabbt i långa varma provtagningsledningarna av förhållandevis liten dimension innan det når t.ex. en analysenhet [16]. Således måste i allmänhet halterna av H_2O_2 och O_2 i reaktorvattnet modelleras om de specifika koncentrationerna efterfrågas. Däremot kan ECP mätas på plats i det aktuella systemet, t.ex. inuti ett rör, genom att använda en lämplig referenselektrod [12, 17, 18].

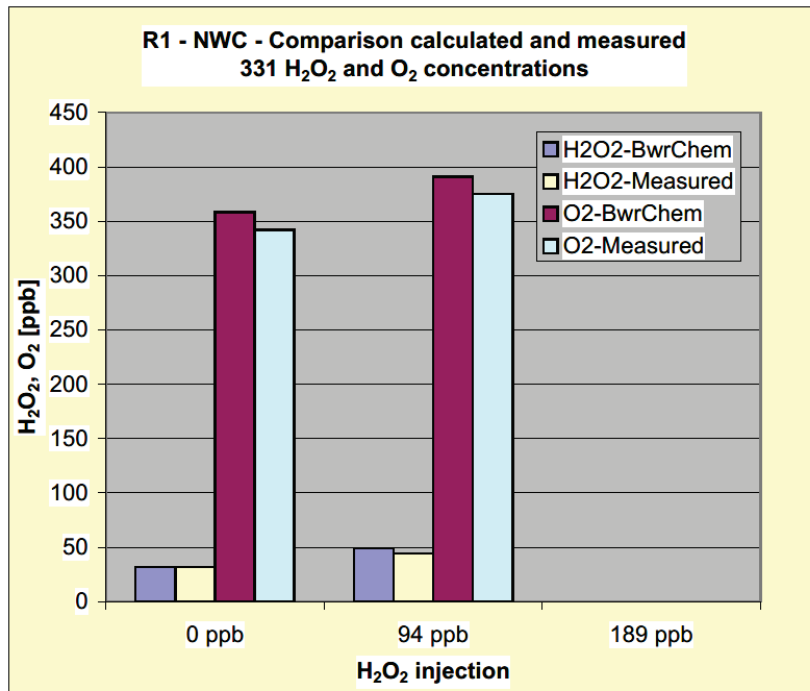
2.1. Radiolysmodellering och uppmätt halt av oxidationsmedel

Radiolysmodellering har primärt genomförts med syfte att optimera vätedosering till reaktorvattnet för att uppnå så kallade HWC-förhållanden [19-21] där en $\text{ECP} < -230$ mV SHE eftersträvas. Då HWC-drift har varit av störst intresse för reaktorer av externpumpstyp rör de flesta referenserna denna typ av anläggningar, vilka är av äldre modell. De BWR som drivs vidare i Sverige efter 2020 är alla av internpumpsmodell.

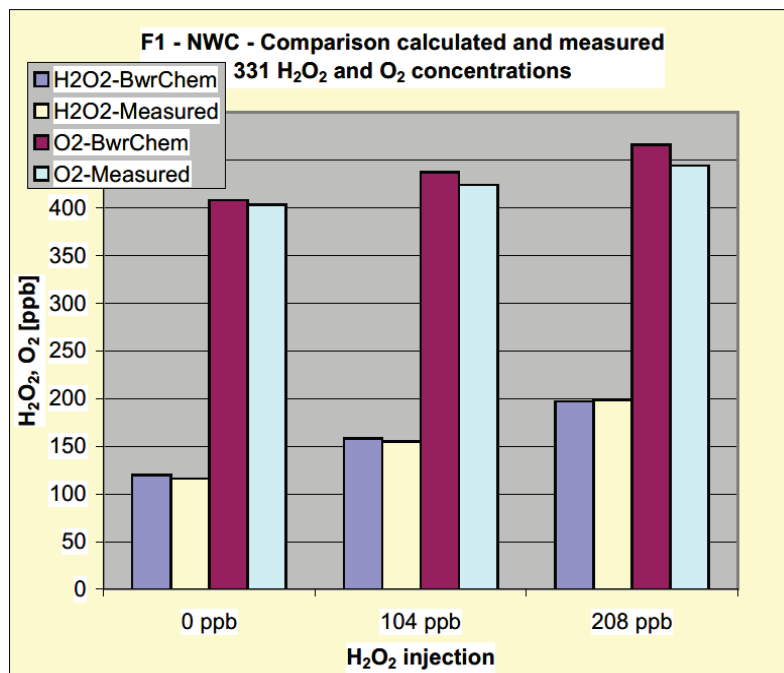
I t.ex. referens [7] ges en ganska svepande översikt gällande oxidanthalter under NWC-drift. Där anges att det internationellt tidigt ansågs att 200 ppb O_2 var en representativ halt av oxidationsmedel i reaktorvatten vid BWR-NWC-drift. Motsvarande halter för en svensk BWR under NWC-drift anges i samma referens till 350 - 400 ppb för summan av ($\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$). I en japansk referens [22] nämns nivåer av 200 ppb ($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$) i huvudcirkulationskretsen och nivåer flera hundra ppb högre i härdregionen.

2.1.1. Exempel från system 331 (Reningssystem för reaktorvatten)

För detta system har analyser genomförts och även provtagning gjorts i t.ex. Forsmark 1 samt Ringhals 1. Den teoretiska modelleringen gjordes med en mjukvara som hette Bwr-Chem (senare LwrChem) [20, 21], vilken i sig även har kalibrerats mot kraftverksdata. Mätningarna av H_2O_2 och O_2 i Forsmark 1 och Ringhals 1 gjordes efter 331-värmeväxlarna. Förutom att mäta basnivån under drift gjordes försök där ytterligare H_2O_2 doserades varpå halterna av H_2O_2 och O_2 mättes. Resultaten av dessa försök kunde senare jämföras med resultat från modellering, se figur 1 och figur 2. Utan dosering av H_2O_2 låg halterna för O_2 på ca 350 - 400 ppb och för H_2O_2 på 30 - 120 ppb. Notera att reaktorvattnet har färdats en betydande sträcka från härdregionen till mätpunkten i system 331 vilket medför att H_2O_2 delvis har sönderfallit och bildat O_2 . Omfattningen av detta sönderfall beror bland annat på om reaktorn är av intern- eller externpumpsmodell.



Figur 1
 Jämförelse av beräknade samt uppmätta halter av H₂O₂ och O₂ i Ringhals 1, system 331, vid basnivå (0 ppb) samt vid ytterligare dosering av H₂O₂ [20].



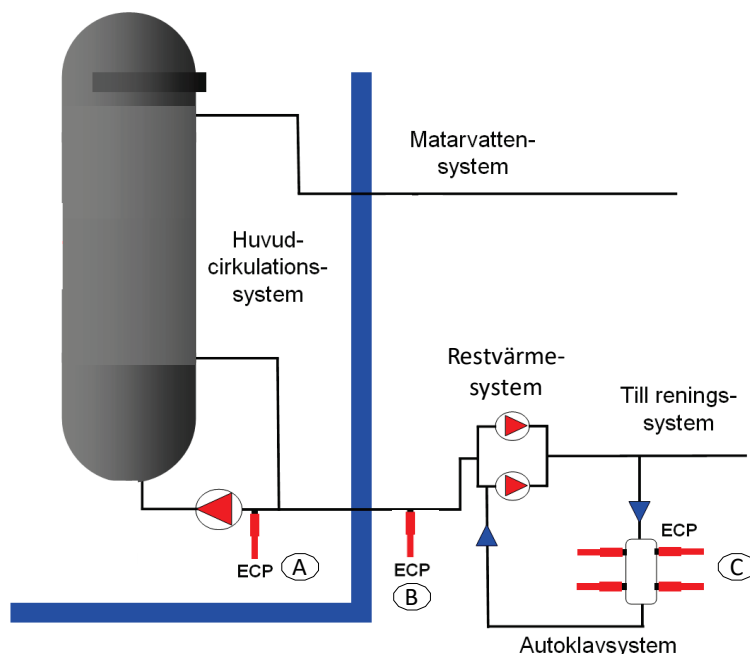
Figur 2
 Jämförelse av beräknade samt uppmätta halter av H₂O₂ och O₂ i Forsmark 1, system 331, vid basnivå (0 ppb) samt vid ytterligare dosering av H₂O₂ [20].

Modellering utifrån förutsättningar för BWR-typer som finns i Japan under BWR-NWC drift visar på halter om 30 – 80 ppb H_2O_2 i restvärmesystemet [23-25].

2.2. Exempel på ECP-mätningar under NWC-drift

ECP-mätningar görs främst i dagens reaktorer för att visa på att kravet för HWC uppfylls. Således är de referenser som finns tillgängliga rörande mätningar under NWC-drift av relativt tidigt datum. Viktigt att komma ihåg i de fallen är att hänsyn inte alltid togs till att oxidationsmedel såsom H_2O_2 lätt sönderfaller i långa, smala och varma provtagningsledningar. Detta kan i vissa fall ha lett till felaktiga slutsatser om vad ECP inne i huvudprocessen egentligen var i förhållande till en ECP-mätning i en perifer punkt, t.ex. en autoklav inkopplad på kylsystemet. ECP går även att modellera på kraftverkskala vilket berörs i avsnitt 3.1.4.

I referens [12] gjordes omfattande provning där ECP jämfördes mellan autoklavsystem installerade i anslutning till restvärmekretsen i Barsebäck 1 samt motsvarande system installerat på laboratorium. Vidare gjordes även mätningar direkt i processen i Barsebäck 1 i en anslutning mellan huvudcirkulationsledningen och restvärmekretsen. Uppställningen visas schematiskt i figur 3, där autoklavsystemet är indikerat med "C" och mätningen i systemledningen genomfördes i position "B".



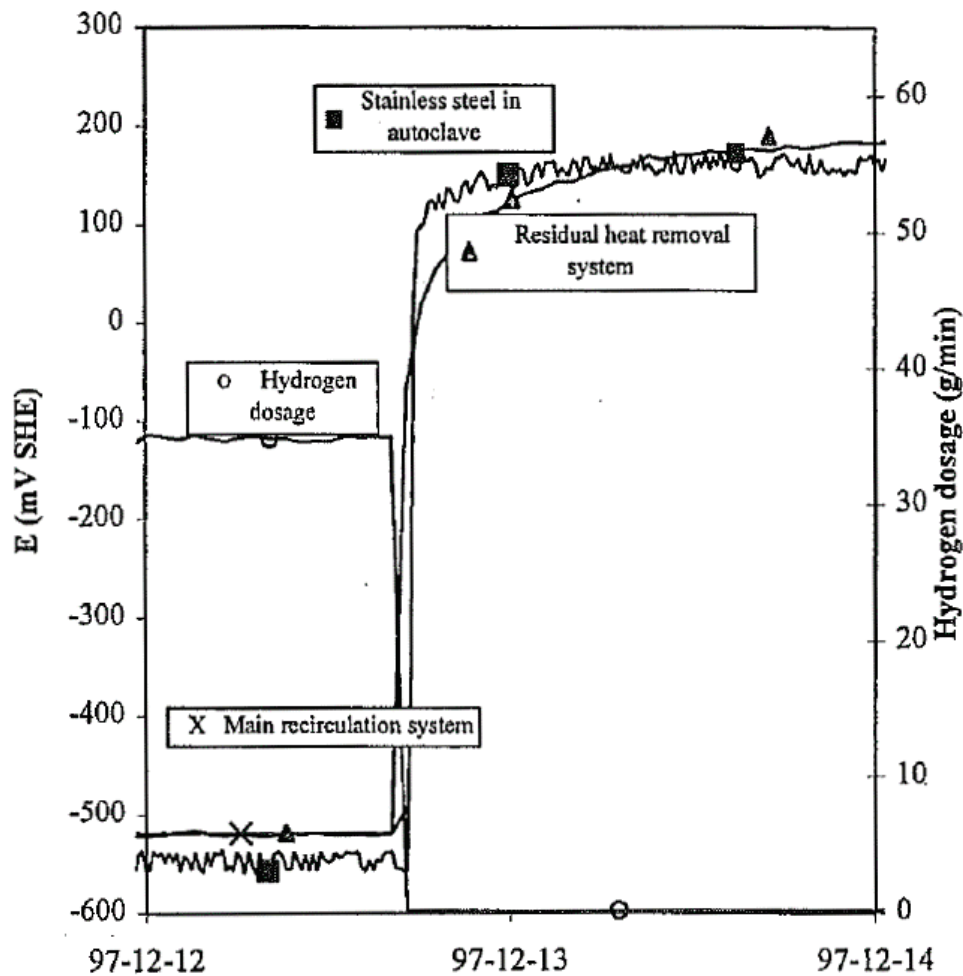
Figur 3

Schematisk illustration av positioner för ECP-mätning under NWC-drift i Barsebäck 1. Grafiken är omgjord efter referens [12].

2.2.1. ECP-mätningar i reaktorns rörsystem och i autoklav

Rören i huvudcirkulationskretsen i en BWR är huvudsakligen tillverkade i rostfritt stål, medan olika nickelbaslegeringar använts för vissa komponenter och svetsar. När det kommer till rapporterade skadefall rörande spänningskorrosion (SCC) i tryckbärande system i kärnkraftsanläggningar dominerar således dessa legeringar [1, 2, 26]. Mätningar rörande

ECP i reaktormiljö har av naturliga orsaker koncentrerats till dessa legeringar för att bättre kunna förstå hur SCC kan motverkas i anläggningarna. Exempel på sådana mätningar, se figur 4, visade att under NWC-drift kunde ECP i intervallet 150 till 200 mV mätas upp direkt i både restvärmsystemet och i ett autoklavsystem inkopplat till restvärmsystemet. En äldre referens anger ett något lägre intervall, 100 till 150 mV SHE [27]. Liknande resultat för ECP under NWC-drift i andra svenska BWR har presenterats i referens [28, 29].



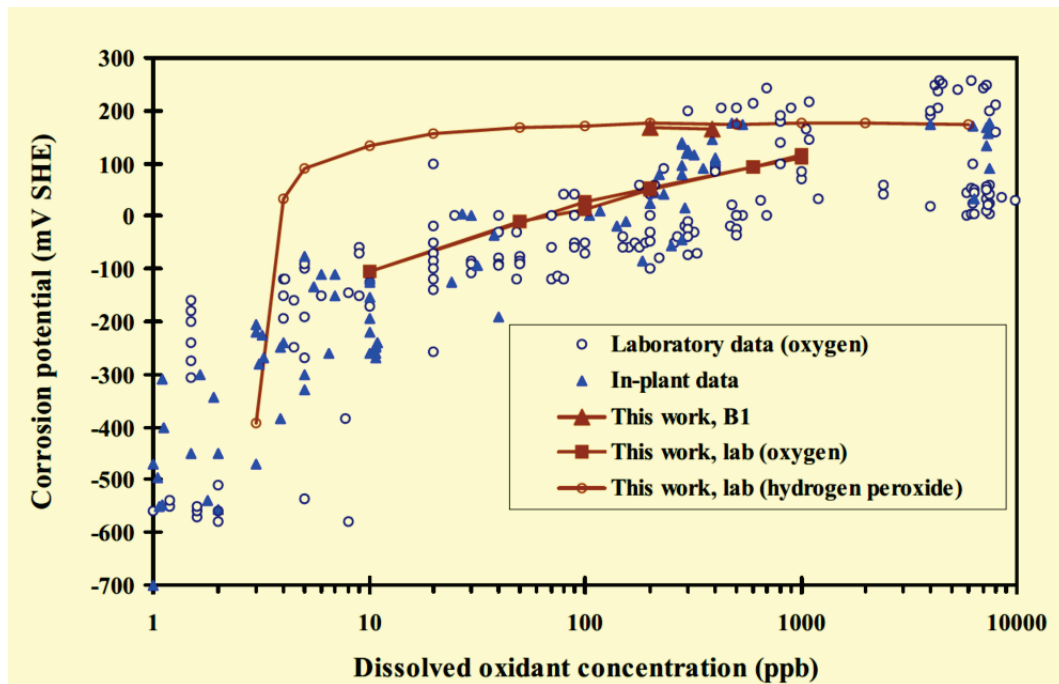
Figur 4

Jämförelse av uppmätt ECP hos rostfritt stål uppmätt i på olika positioner i Barsebäck 1, jämför figur 3, under vätedosering samt avbruten vätedosering, NWC [12].

I referens [12] diskuteras även inverkan på ECP från H_2O_2 respektive O_2 utifrån försök som gjordes både i laboratoriemiljö och i en kraftproducerande BWR. Dessa resultat sammanställdes med litteratordata rörande ECP-mätningar, också genomförda på laboratorium och i kraftproducerande reaktorer. Dessa resultat visas i figur 5. Några viktiga observationer kan göras från de experimentella data som finns i figur 5:

- Försök i kraftproducerande reaktorer och kanske ännu tydligare i försök utförda på laboratorium visar att H_2O_2 höjer ECP betydligt mer än O_2 vid likvärdig koncentration.

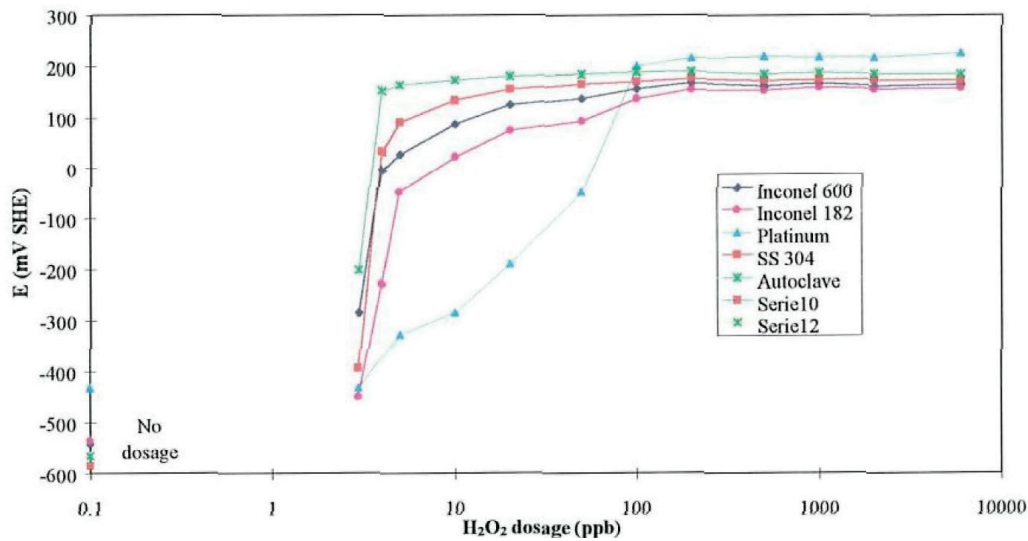
- Endast mycket små mängder H_2O_2 ($\sim < 10$ ppb) räcker för att höja ECP med hundratal millivolt från reducerande till oxiderande potentialer.
- Det platåvärde om ca 150-200 mV SHE som uppmäts i kraftproducerande BWR styrs med största sannolikhet av H_2O_2 . Anledningen är att enbart syrgasdosering inte kan höja potentialen till sådana nivåer, såvida inte koncentrationen är högre än de halter som påvisats i anläggningarna [7, 23-25], > 1000 ppb.
- Potentialen 150-200 mV SHE verkar vara just ett platåvärde. Även vid mycket höga halter oxidationsmedel, 10000 ppb, går inte potentialen över 200 mV SHE.



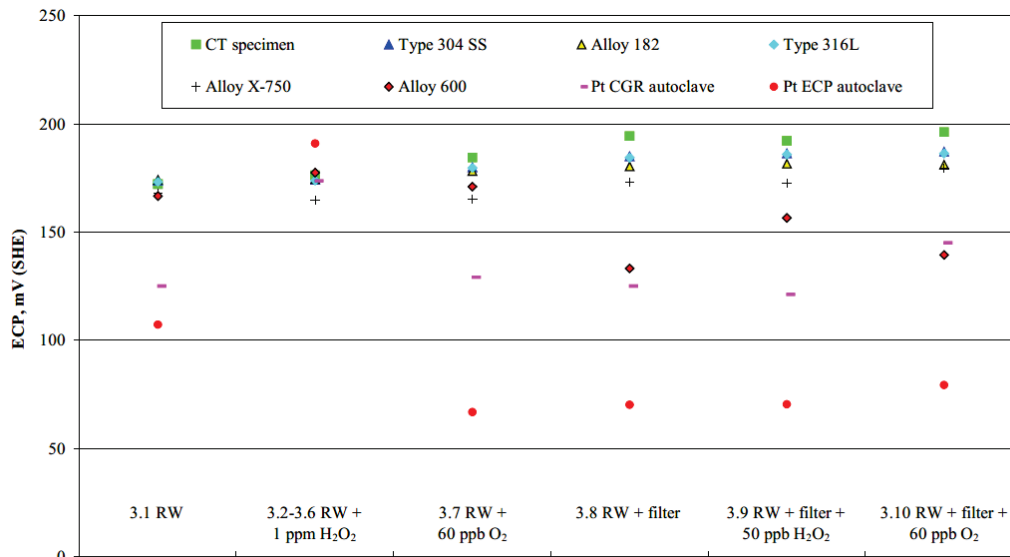
Figur 5

Uppmätt korrosionspotential för rostfritt stål uppmätt i kraftproducerande BWR samt på laboratorium plottad mot koncentrationen av respektive oxidant [12].

En viktig fråga är om ECP för andra konstruktionsmaterial, såsom nickelbaslegeringar, uppvisar samma beteende som rostfritt stål i figur 5. Praktiska mätningar av ECP i autoklavsystem visar att ECP för Alloy 182, Alloy 600 och rostfritt stål ligger nära varandra i NWC-miljö, se figur 6 och figur 7. I figur 6 visas även samma effekt från dosering av H_2O_2 på ECP för nickelbaslegeringar som för rostfritt stål i figur 5. Således finns det goda belägg för att ECP hos nickelbaslegeringar och rostfria stål har ett mycket likartat samband med halten oxidationsmedel. En viktig notering i sammanhanget är att detta gäller för väl passiverade material. Under själva passiveringen kan ECP vara betydligt lägre än för ett väl passiverat material. Passivering tar olika lång tid beroende på material och miljö.



Figur 6
Uppmätt korrosionspotential mot reaktormaterial för olika halter av doserad H₂O₂ i simulerad NWC-miljö vid en flödes hastighet av 100 l/h [30].



Test segments performed in Oskarshamn 3 during Phase 3, see Table 5

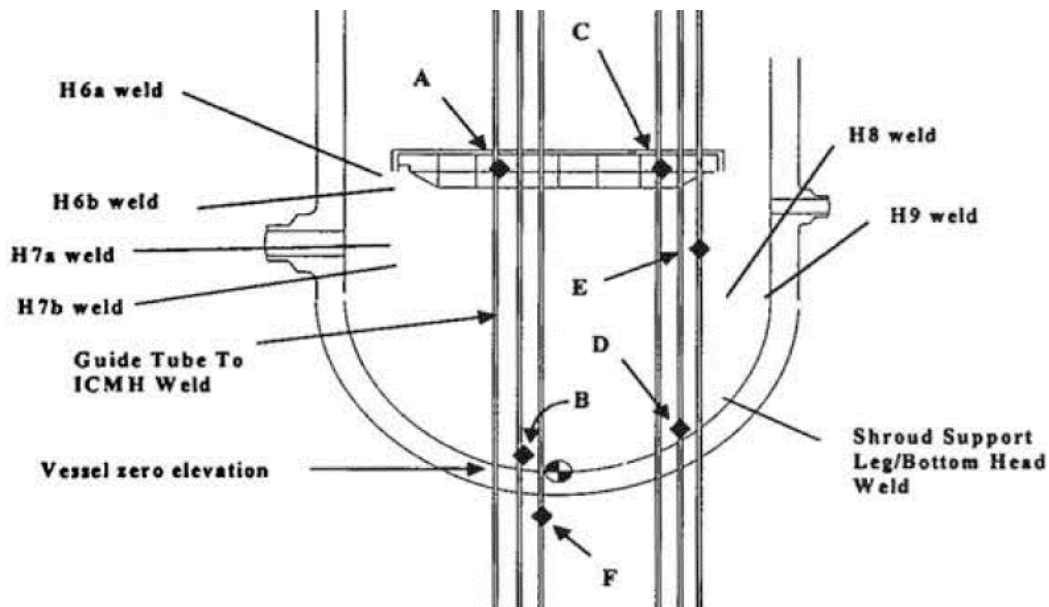
Figur 7
Uppmätt korrosionspotential mot olika reaktormaterial plus Pt i Oskarshamn 3 under NWC-drift och olika tilläggsdoseringar av oxidationsmedel. Flödes hastigheten genom autoklaven, 1050 kg/h, motsvarade 2,6 m/s i autoklavens inlopp. Beteckningen "filter" avser ett filter i autoklavens inlopp som skulle ha som funktion att sönderdela H₂O₂ till O₂ och H₂O, "RW" står för reaktorvatten och CT-specimen är en provkropp i rostfritt stål typ SS 2333 [29].

2.2.2. ECP-mätningar i härdmiljö

Ett specialfall utgörs av ECP-mätningar i härdmiljö. Anledningen är att i nära anslutning till härden utsätts material och reaktorvatten för gamma- och neutronstrålning. Det kan

därför kunna antas att den uppmätta potentialen möjligen avviker från vad som beskrivits tidigare i avsnitt 2.2.

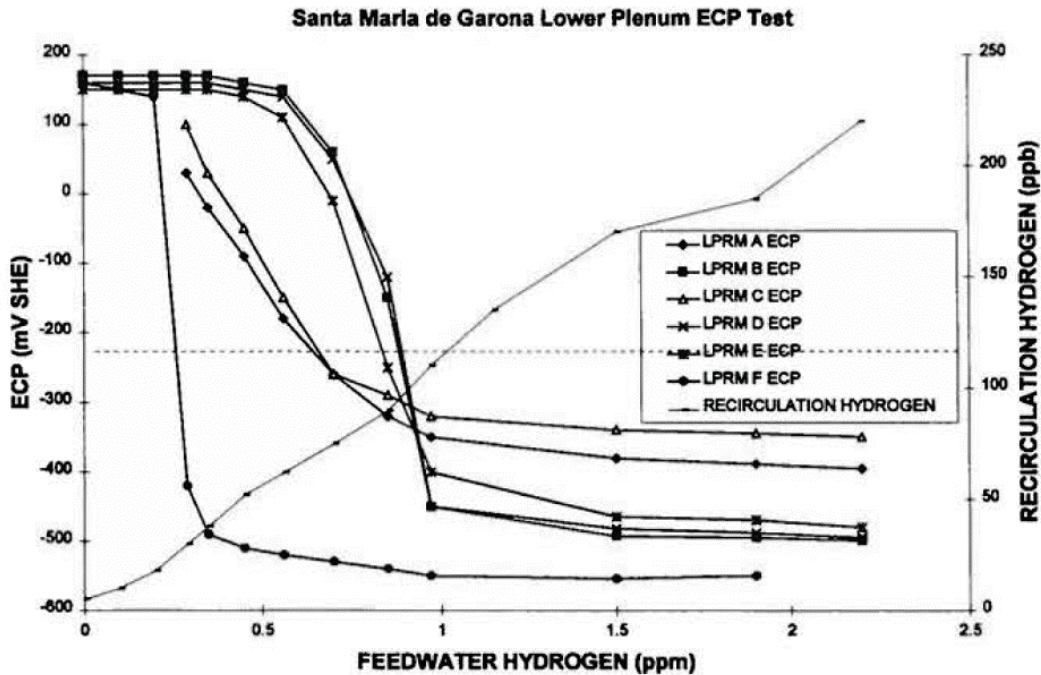
Mätningar *in situ* i olika positioner i och kring härden i BWR, dock ej i Sverige, har visat att korrosionspotentialen ligger på ungefär 100 till 250 mV SHE under NWC [31-33], vilket inte avviker mycket från vad som mäts i mer perifera system. Den mätning som exemplifieras i referens [33] är mycket illustrativ. I detta arbete har ECP mätts på olika positioner på och under patronuppställningsplattan (Lower Plenum) i en reaktor av typ General Electric BWR/3. Syftet med mätningen var att studera effekten av HWC i olika positioner. Mätningen genomfördes genom att föra in referenselektroder i modifierade led-rör som vanligen används för instrument vilka mäter det lokala neutronflödet. Uppställningen visas i figur 8.



Figur 8

Avbildning av positioner (A-F) där ECP mättes i en General Electric BWR/3 (Santa Maria de Garona) under drift via elektroder som introducerats genom modifierade neutron-detektorledrör. Positionen för ett antal olika svetsar (H6-H9) i interdelarna är också utritade [33]. Copyright 1999 by The Minerals, Metals & Materials Society. Used with permission.

Strålningsintensiteten i position A och C nära härden är betydligt högre än i position B, D, E och framför allt F. Hur detta påverkar uppmätt ECP blir intressant och visas i figur 9. Som synes är skillnaden mellan de olika positionerna liten när ingen H_2 doseras till matarvattnet, d.v.s. NWC drift. Alla positioner och därmed strålningsmiljö uppvisar en ECP i intervallet + 150 till 175 mV SHE. Skillnaden är sannolikt inom mätosäkerheten för de referenselektroder som användes. Denna observation styrker bilden av att ECP inte överstiger intervallet + 100 till 250 mV SHE under BWR-NWC-miljö, även i områden med intensiv bestrålning där det är sannolikt att halten oxiderande radiolysprodukter är som högst. Notera att detta resonemang blir mer komplicerat när H_2 doseras, vilket också visas i figur 9.



Figur 9
Uppmätt ECP under drift i olika positioner under härden i figur 8 avsatt mot doserad halt H_2 [33]. Copyright 1999 by The Minerals, Metals & Materials Society. Used with permission.

2.2.3. Låglegerat stål

Låglegerat stål (LAS) eller kolstål (CS) kan ses som ett specialfall. Dessa stål innehåller endast låga halter av legeringsämnen, framförallt Cr. Till skillnad från rostfria stål och nickelbaslegeringar bildas inget passivskikt i form av en kromrik oxidfilm på dessa legeringar. Istället bildas passivskikt av hematit eller magnetit beroende på korrosionspotentialen. Dessa oxidiskt ger inte lika god passivering som oxidskikt innehållandes betydande mängder Cr [34]. Eftersom passiveringen således skiljer sig mellan å ena sidan rostfria stål och nickelbaslegeringar och å andra sidan de låglegerade stålen är det en rimlig utgångspunkt att sambanden mellan ECP och halten oxidationsmedel heller inte är exakt lika. Det finns minst tre faktorer som talar för detta:

- Passivströmmen för LAS är högre än för rostfria material, eftersom allmänkorrosionen för LAS är högre [34]. Detta påverkar den blandpotential som inställer sig när katodreaktionen utgörs av syrereduktion, se vidare avsnitt 3.
- Kinetiken för själva syrgasreduktionen, den så kallade Tafel-konstanten kan skilja mellan kolstål och rostfritt stål. Detta påverkar sambandet mellan ytans potential och den strömtäthet som en polarisering av ytan medför, vilket i sin tur påverkar den potential som uppmäts när materialet korroderar i syresatt vatten. Se vidare avsnitt 3.
- Kinetiken för disproportionering av H_2O_2 . Denna reaktion dominerar ECP hos rostfria stål och nickelbaslegeringar i närvaro av ppb halter H_2O_2 . Denna reaktion katalyseras av materialytan och påverkas därmed sannolikt av ytoxids beskaffenhet, vilken inte är densamma för LAS och rostfria stål. Se vidare resonemang i avsnitt 3.

Exempel på komponenter i en svensk BWR som är tillverkade i låglegerat stål är t.ex. reaktortankarna samt matarvattenledningarna. Reaktortankarna är emellertid invändigt be-

lagda med rostfritt stål genom påläggssvetsning. Dock finns det en risk att påläggssvetsningen skulle kunna penetreras av t.ex. en spänningskorrosionsspricka vilket skulle kunna leda till att det låglegerade stålet exponeras för reaktordvatten [35]. Vidare har mindre ytor av låglegerat stål exponerats i huvudcirkulationskretsen på grund av reparationer eller liknande anledning [36]. I ett nyligen utfört arbete rörande spricktillväxtprovning av låglegerat reaktortankstål visade en genomgång av den tillgängliga litteraturen att SCC inte har dokumenterats i detta material från någon kraftproducerande anläggning [37]. Frågan har emellertid rönt internationellt intresse under lång tid [38-42].

Eftersom den exponerade ytan av låglegerat stål är mycket begränsad i huvudcirkulationssystemet på en BWR, så är inga ECP mätningar mot detta material in-situ kända. I sekundärsidig PWR-miljö har dock flertalet mätningar gjorts mot LAS [43, 44], men den kemiska skilljer sig påtagligt relativt BWR-NWC. Simulerade BWR-NWC förhållanden har resulterat i följande ECP-värden:

- Dosering av 0,05 till 8 ppm O₂ resulterade i en uppmätt ECP hos provkroppar av LAS i intervallet -100 till 200 mV SHE [39, 40, 45].
- Dosering av 0,5 till 1 ppm O₂ resulterade i en uppmätt ECP hos provkroppar av LAS i intervallet -50 till 0 mV SHE [37].
- Dosering av 0,03 till 0,15 ppm O₂ resulterade i en uppmätt ECP hos provkroppar på -60 mV SHE [46].
- Dosering av en ”uppstartskemi” vid 175 °C under närvaro av 200 ppb O₂, 10 ppb H₂ och 100 ppb H₂O₂ resulterade i ECP i intervallet 0 till 40 mV SHE. Noterbart att detta var ca 200 mV lägre än för rostfritt stål i samma försök [47].

Noterbart i sammanhanget är att i alla exemplen ovan har flödes hastigheten varit betydligt lägre än i en BWR. Vidare har ingen provning genomförts med endast väteperoxid närvarande. Dessa två parametrar skulle kunna påverka ECP relativt vad som mäts i en kraftproducerande BWR. En jämförelse med figur 5 visar på andra sidan på kvalitativa likheter mellan uppmätt ECP på kolstål som funktion av halten O₂ med motsvarande mätresultat för rostfritt stål.

3. Modellering av elektrokemisk potential

Det är till stor hjälp att kunna modellera ECP hos systemytorna i en BWR, eller i en auto-klav, utifrån miljöparametrar såsom temperatur, flödes hastighet, ytans grad av passivering samt koncentration av reduktions- samt oxidationsmedel. Som en del av arbetet att kunna förstå och motverka SCC har flera ECP-modeller för rostfritt stål tagits fram, till exempel [19, 21, 48-50].

Översiktligt är de centrala komponenterna i en ECP-modell följande [51, 52]:

- Kunskap om de kemiska reaktionerna som sker på elektrodytan, t.ex. en rörvägg.
- Termodynamiken som beskriver den drivande potentialen för en kemisk reaktion. Denna relation kan beskrivas genom Nernsts formel.
- Elektrokemisk kinetik som beskriver de hastighetsbestämmande stegen i oxidations- och reduktionsreaktioner som uppträder, samt det stabila tillstånd (blandpotential) som etableras mellan dessa. Butler-Volmers formel används för att beskriva denna kinetik.
- Masstransport mellan bulken och elektrodytan, vilken kan vara hastighetsbestämmande i många fall. För dessa samband måste semiempiriska relationer användas.

3.1. Hur ECP påverkas av halten oxidationsmedel

Bakgrunden till detta avsnitt är uppbyggnaden av Studsviks ECP-modell, men skulle likväl kunna ta avstamp i någon annan av de modeller som finns tillgängliga. Syftet är att visa läsaren en förenklad bild av hur olika parametrar påverkar ECP hos en yta (elektrod). För detaljer om själva modellen hänvisas till referens [16, 48, 51-53].

Betrakta syres reduktion (katodreaktion) till vatten:



Genom Nernsts ekvation kan jämviktspotentialen (E_{eq}) för denna halvcellsreaktion skrivas

$$E_{eq} = E_0 - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{1}{p(O_2) \cdot [H^+]^4} \right) \quad (2)$$

Där E_0 är den så kallade standardpotentialen, R , den allmänna gaskonstanten, T temperaturen i K, F är Faradays konstant, $p(O_2)$ är partialtrycket av syre i lösningen och $[H^+]$ vätejonkoncentrationen.

Från (2) ses att jämviktspotentialen för halvcellen, E_{eq} , endast är svagt (logaritmiskt) beroende av partialtrycket av syre i lösningen.

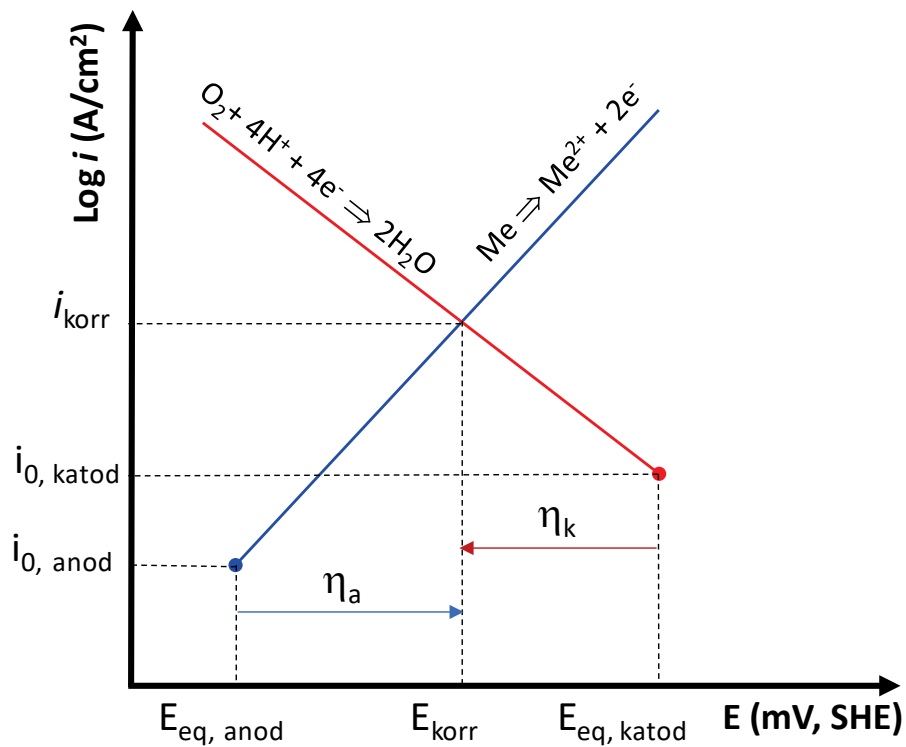
För att en nettoreaktion skall kunna ske måste det finnas en anodreaktion, som svarar mot katodreaktionen (1), där elektroner avges, t.ex. oxidation av en metall:



Jämviktpotentialen för halvcellen (3) beror genom Nernsts ekvation på koncentrationen av metalljoner i lösningen, analogt med (2).

Vid oxidation av metall (3) genom samtidig reduktion av syrgas (1) medför det en polarisation av respektive halvcellspotential, varpå en så kallad blandpotential uppstår på elektrodytan. Denna potential kan mätas upp relativt en referenselektrod. Blandpotentialen uppstår genom att anodreaktionen polariseras i katodisk riktning och katodreaktionen i anodisk riktning till ett läge där strömmen som genereras genom anodreaktionen motsvaras till storlek av strömmen som förbrukas av katodreaktionen. Hur strömmen för respektive halvcell beror av polarisationen beskrivs av Butler-Volmers formel. Oxidationsströmmen (anodströmmen) ökar exponentiellt med polarisation i positiv riktning och reduktionsströmmen (katodströmmen) med polarisation i negativ riktning. Enligt den konvention som används räknas anodströmmar som positiva och katodströmmar som negativa. Strömmens exponentiella variation med potentialen gör det illustrativt att plotta logaritmen av strömmen mot potential. Detta exemplifieras i figur 10 för en elektrod som utgörs av en metallyta där anod- och katodreaktionerna antas ske på en och samma yta, varför strömmen räknas om till en strömtäthet.

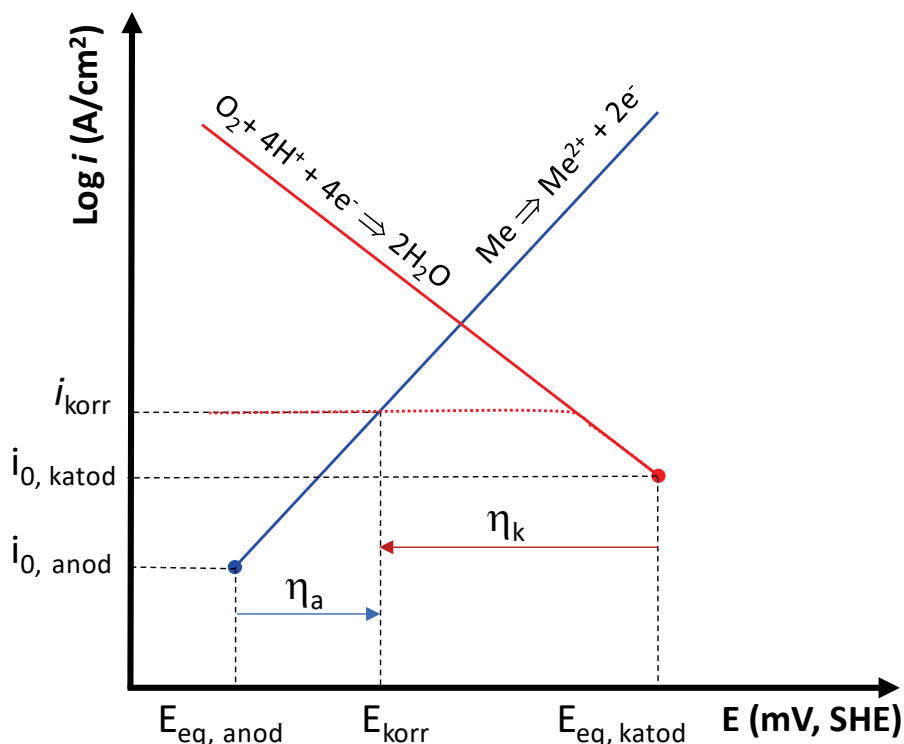
I figur 10 ses att rätlinjiga samband, så kallade "Tafellinjer", råder mellan potential och logaritmen av strömtäthet. Den viktiga observationen i figur 10 är att jämviktpotentialen, det vill säga korrosionspotentialen när anodreaktionen utgörs av metallupplösning, ges av skärningspunkten mellan de räta linjerna i diagrammet. På motsvarande sätt identifieras också den så kallade utbytesströmtätheten. Plotten i figur 10 benämns också Evansdiagram. En analytisk bestämning av skärningspunkten för anod- respektive katodreaktioner i ett diagram av typen i figur 10 utgör grunden för en ECP-modell.



Figur 10

Illustration av anodisk och katodisk strömtäthet plottad i log-diagram. Modifierad efter referens [16].

Masstransport kan i vissa fall vara mycket betydelsefull, speciellt för O_2 . För att reaktionen skall kunna fortgå måste O_2 transporteras fram till elektrodytan med minst lika stor hastighet som det förbrukas. Om så inte sker kommer transporten av O_2 fram till elektrodytan att vara hastighetsbestämmande och detta specialfall benämns koncentrationspolarisation. Det illustreras i figur 11, vilken skall jämföras med figur 10.



Figur 11

Illustration av koncentrationspolarisation utifrån figur 10. I detta läge motsvaras i_{korr} av masstransporten av O_2 till elektrodytan.

En i sammanhanget mycket viktig detalj är sönderfallet av H_2O_2 som inte är en termodynamiskt stabil förening. Sönderfallet är heterogent och katalyseras på metallytor, vilket innebär att H_2O_2 kan sönderfalla på metallytan utan att direkt reagera med den. Egenheten hos H_2O_2 är att specien kan agera som *både* oxidations- och reduktionsmedel. De kemiska reaktioner som modelleras i Studsviks ECP-modell är således följande

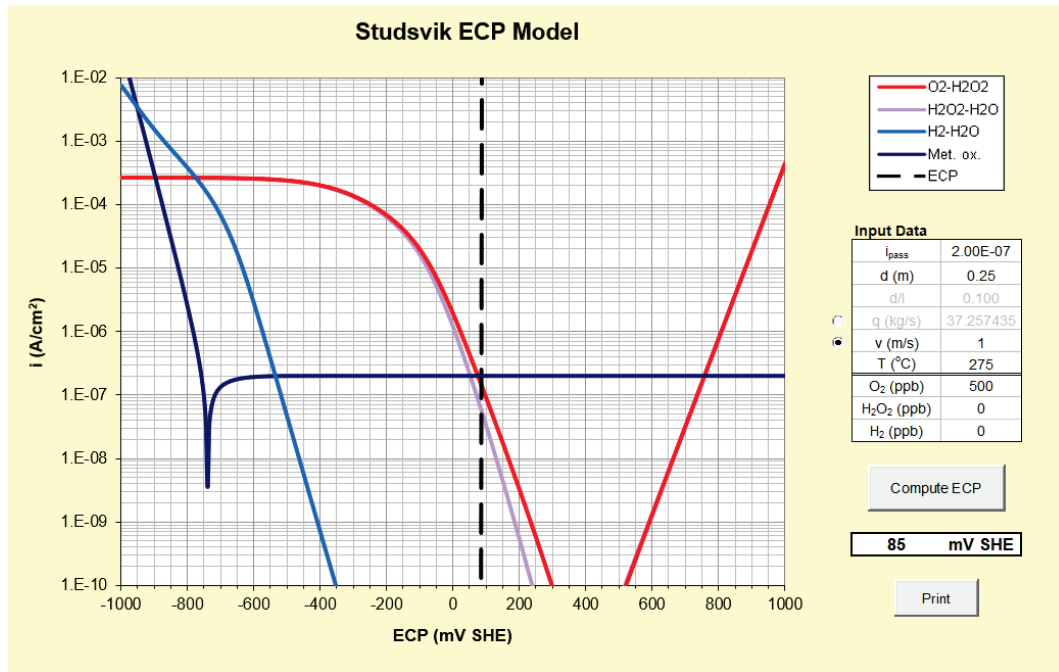
- Syrereduktion till väteperoxid, $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ (4)
- Reduktion av väteperoxid till vatten, $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (5)
- Väteoxidation till vätejon, $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$ (6)
- Oxidation av metall under konstant passivström (7)

Det är viktigt att notera att varje reaktion är reversibel och kan gå åt båda håll i modellen. Sönderfall av H_2O_2 sker således (4) som en oxidationsreaktion från höger till vänster, vilket kompenseras av reduktionsreaktionen (5). Vid sönderfall av H_2O_2 är alltså slutprodukterna H_2O och O_2 . Notera också att reaktion (1) beskrivs via reaktionsvägen (4) + (5)

3.1.1. ECP vid närvaro av endast O_2

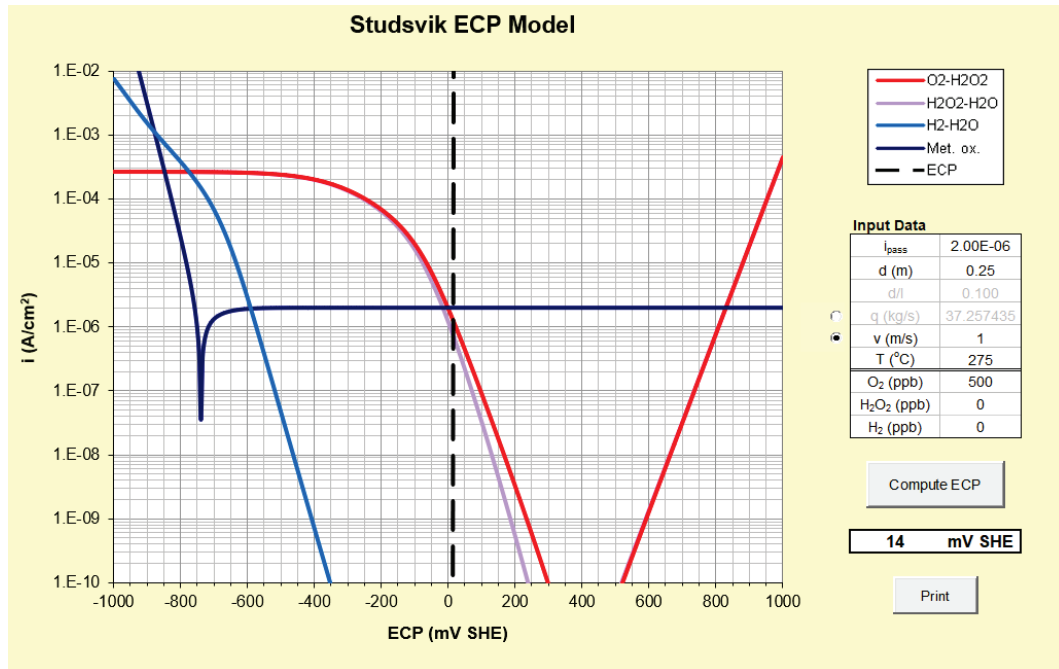
Reduktion av O_2 , stegen (4) och (5), kompenseras i detta läge genom oxidation av metall. Oxidation av metall modelleras som en konstant passivströmtäthet vilken experimentellt har bestämts till $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ för en väl passiverad yta vid reaktortemperatur. Studsviks ECP-modell utgår från strömning i rörledningar, eftersom detta historiskt har varit av primärt intresse p.g.a. att IGSCC främst uppträdde i just rörledningar [26]. Vidare är reaktioner i rörledningar intressanta ur ett perspektiv av kemisk provtagning. Modelleringen av ECP i en rörledning med diametern 0,25 m i vilken det flödar vatten med 500 ppb syre

vid en temperatur av 275 °C och en flödes hastighet av 1 m/s visas i figur 12. I figur 12 ses att en ECP om 85 mV SHE beräknas när oxidation av metall (mörkblå kurva, reaktion (7)), vägs upp av syres reduktion till vatten, (röd + lavendelfärgad kurva, reaktion (4) och (5)).



Figur 12 modellering av ECP i en rörledning med diametern 0,25 m där syresatt vatten flödar med en hastighet av 1 m/s vid en temperatur av 275 °C.

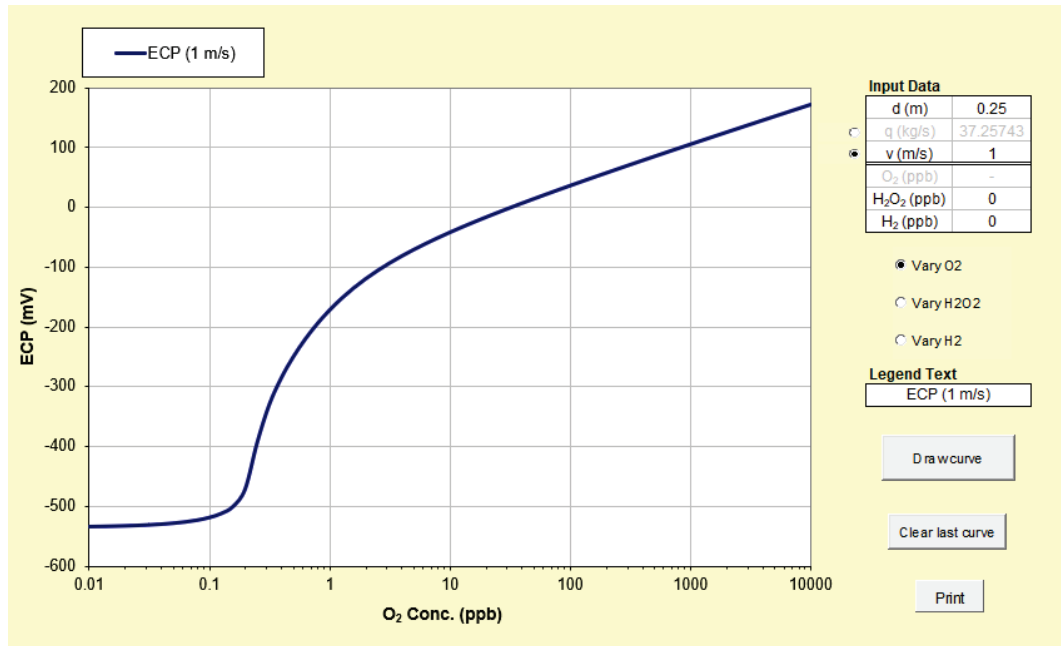
Inverkan av passivströmtätheten illustreras i figur 13, där den har ökat med en dekad relativt situationen i figur 12. Detta resulterar i en ECP som är sänkt från 85 till 14 mV SHE. En högre passivström och därmed en lägre potential kan förväntas på en ”färsk” yta relativt en väl passiverad yta. Denna effekt av passivering observeras ofta vid provning i autoklav då provkroppen initialt är fri från oxid.



Figur 13

Grafen visar samma situation som i figur 12, med skillnaden att passivströmmen för oxidation av metall har ökat en dekad.

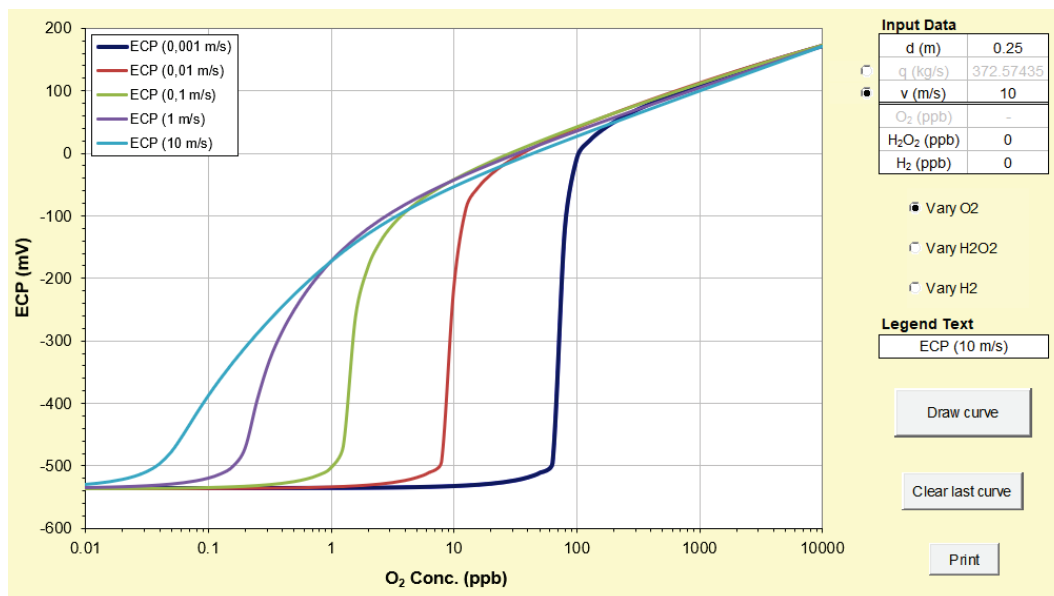
Inverkan av koncentrationspolarisation kan bäst illustreras genom att beräkna ECP under det att halten oxidationsmedel stegas från en låg nivå till en hög nivå. Detta exemplifieras i figur 14. Vid mycket låga syrehalter i vattnet (< 0,01 ppb) ligger ECP på ca -550 mV SHE. När syrehalten passerar ca 0,2 ppb passeras gränsen för koncentrationspolarisation och ECP stiger brant som funktion av ökande halt O₂ i vattnet. Vid ca 10 ppb inträder en situation där de hastighetsbestämmande stegen i oxidationen blir reaktioner på elektrodytorna och inte transport av O₂ i vattenfasen.



Figur 14

Grafen visar samma situation som i figur 12, med skillnaden att halten O₂ stegas från låga till höga värden.

Effekten av koncentrationspolarisation kan också illustreras genom att ändra flödes hastigheten i figur 14. Detta visas i figur 15. Den viktigaste observationen är att när flödes hastigheten minskas, så ökas den lägsta halten O₂ i vattnet som krävs för att höja potentialen betydligt. Vid 10 m/s flöde i det aktuella röret sker detta vid syrehalter om 0,05 ppb medan vid en flödes hastighet på 0,001 m/s krävs ca 60 ppb O₂. När väl området för koncentrationspolarisation har passerats blir dock ECP samma oavsett flödes hastighet, i detta fall för O₂ > ~300 ppb. Detta är mycket viktigt att ta med sig när ECP jämförs mellan försök i autoklav och situationen i en kraftproducerande BWR.



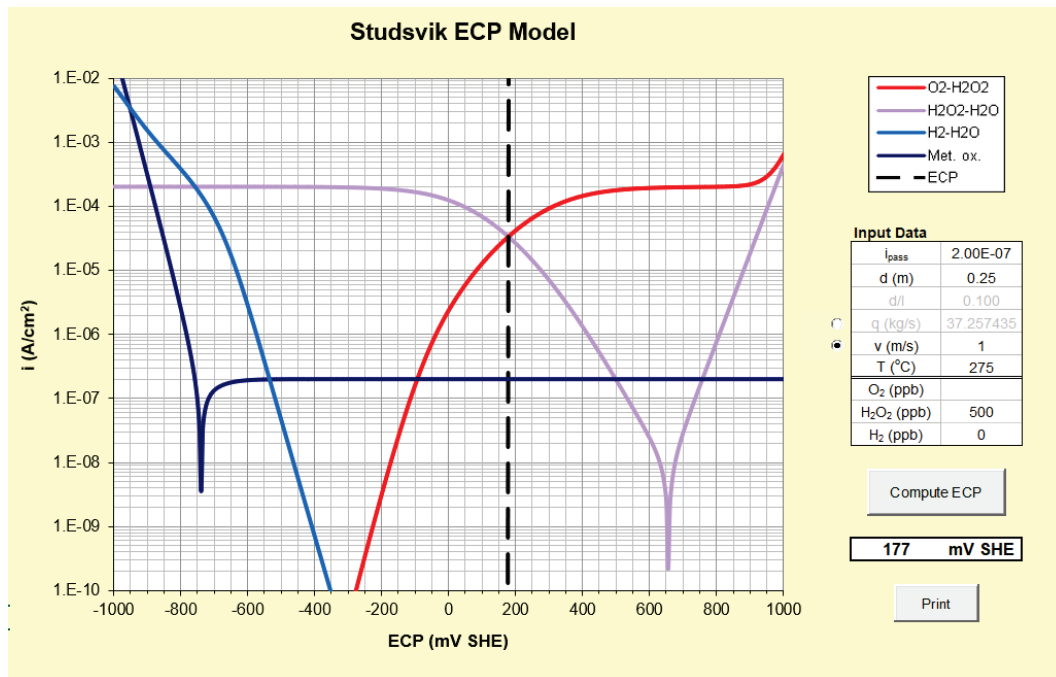
Figur 15

Figuren visar ECP som funktion av halten O₂ under samma förutsättningar som i figur 12, med skillnaden att i denna figur varierar flödes hastigheten.

3.1.2. ECP vid närvaro av endast H₂O₂

Exemplet i figur 12 kan justeras på så vis att oxidationsmedlet byts från O₂ till H₂O₂. Resultatet blir då som i visas i figur 16. Ytans ECP bestäms av den samtida oxidationen av H₂O₂ till O₂ (Omvänd reaktion (4)) samt reduktion av H₂O₂ till vatten (reaktion (5)). Från figur 16 kan några viktiga observationer göras:

- 500 ppb H₂O₂ resulterar i en betydligt högre ECP, 177 mV SHE, relativt 500 ppb O₂, 85 mV SHE. Väteperoxid är ett mer potent oxidationsmedel relativt O₂, vilket också visas experimentellt i figur 5.
- Passivströmtätheten hos materialet påverkar inte ECP, eftersom den är mer än två storleksordningar mindre än den strömtäthet som resulterar från disproportioneringen av H₂O₂ på materialytan.

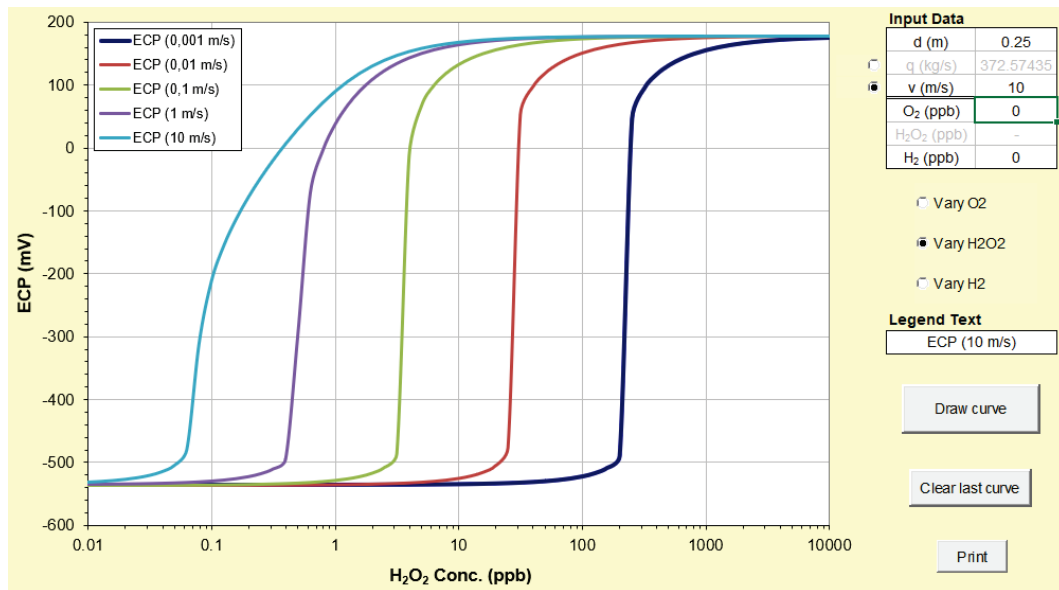


Figur 16

ECP under samma förutsättningar som i figur 12, men med H₂O₂ som oxidationsmedel istället för O₂.

Inverkan av koncentrationspolarisation vid närvaro av H₂O₂ ser lite annorlunda ut jämfört med fallet med O₂ vilket illustreras i figur 17. Intressant att observera är följande:

- Det krävs något mer H₂O₂ relativt O₂ mätt i ppb för att höja ECP över det värde som motsvaras av vatten fritt på oxidationsmedel. När detta sker är höjningen dock mycket kraftig.
- En ECP på ca 170 mV nås redan vid låga koncentrationer av H₂O₂ (ca 10 ppb), bara flödes hastigheten är högre än 1 m/s, vilket råder i de flesta ställen i huvudcirkulationskretsen av en BWR. För att nå samma potential behövs ca 10000 ppb O₂ i det studerade fallet.

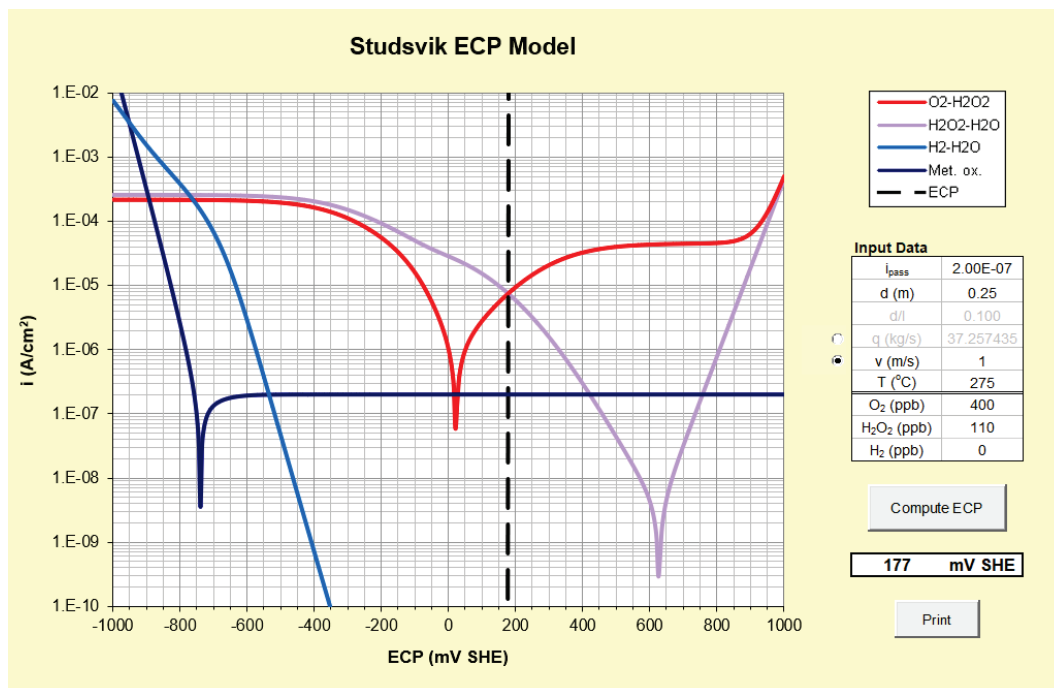


Figur 17

Figuren visar ECP som funktion av halten H₂O₂ under samma förutsättningar som i figur 12. Jämför figur 15 som visar motsvarande förhållande med O₂ som oxidationsmedel.

3.1.3. ECP vid närvaro av både H₂O₂ och O₂

I BWR-NWC miljö kommer både H₂O₂ och O₂ att finnas med i bulkvattnet. Som jämförelse kan de uppmätta värdena i system 331 från Forsmark 1, vilka visas i figur 2, användas i exemplet från figur 12. Resultatet visas i figur 18 och det framgår att ECP hos ytan styrs av disproportionering av H₂O₂. Det beräknade ECP-värdet hamnar på 177 mV SHE. Detta värde ligger också i linje med den ECP som mätts upp i kraftproducerande anläggningar vid motsvarande halter oxidationsmedel, se figur 5. Observera att halten H₂O₂ i många fall sannolikt har underskattats vid mätningar i kraftverk, eftersom H₂O₂ sönderfaller mycket snabbt i klena och varma provtagningsledningar [16], se också exempel i figur 24.



Figur 18
Beräknad ECP utifrån uppmätta halter av H₂O₂ och O₂ från "basnivån" i figur 2 samt i övrigt samma parametrar som i tidigare exempel baserat på figur 12.

En kommentar till exemplet ovan är att beräkningstemperaturen möjligen är högre relativt det verkliga driftförhållandet i system 331. Studsviks ECP-modell kan givetvis användas för beräkningar vid andra temperaturer än 275 °C som använts ganska godtyckligt i exemplen i detta kapitel. ECP-modellen bygger på verkliga experiment och data från kraftproducerande anläggningar, ofta framtagna vid just 275 °C. När beräkningar görs för andra temperaturer extrapoleras de ingående parametrarna som styr de hastighetskonstanter som används för de olika reaktionerna via experimentellt framtagna Arrheniussamband [53]. Om beräkningen i figur 18 exempelvis repeteras men vid andra temperaturer fås följande resultat, se tabell 2. Notera dock att osäkerheten i beräkningarna sannolikt ökar när temperaturen är betydligt lägre än reaktortemperatur, eftersom modellen har optimerats för dessa förhållanden.

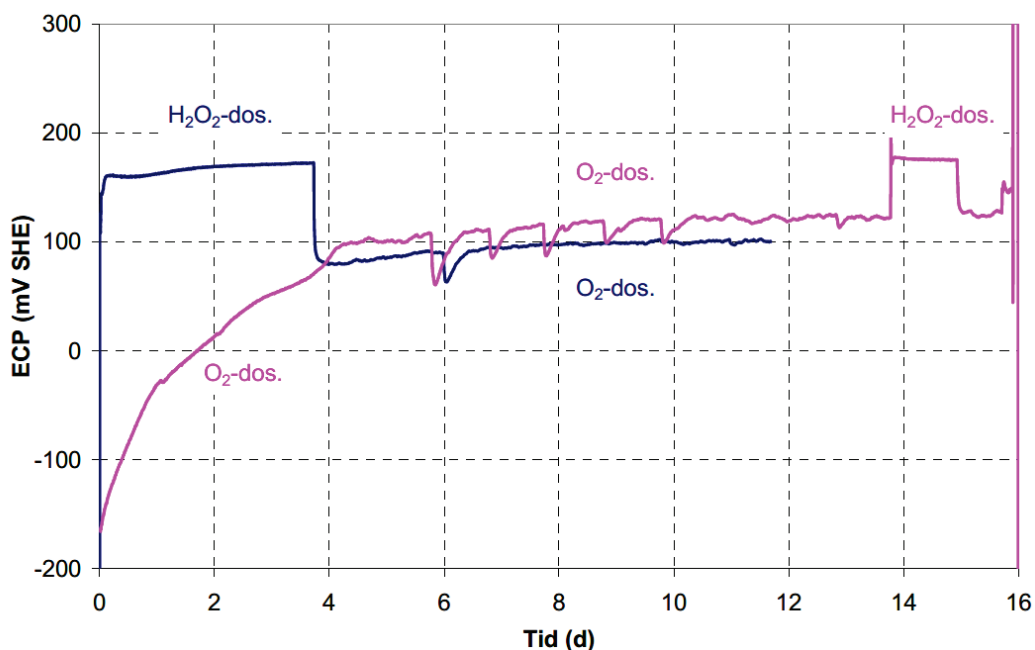
Tabell 2

Exemplifiering av temperaturens inverkan på beräknad ECP utifrån förutsättningarna i figur 18.

Beräkningstemperatur (°C)	ECP (mV, SHE)
300	135
285	160
275	177
250	218
225	259
200	300
175	340
150	379

I sammanhanget kan det vara lämpligt att understryka att ECP-modellen togs fram i flera olika steg där nödvändigheten av en förfinad modell ofta gjorde sig påmind genom provning och mätningar både i laboriemiljö och i anläggningarna. Ett exempel är en jämförelse som gjordes i ett autoklavsystem där ECP mättes vid 275 °C i rör av SS 2343 med innerdiametern 12 mm där vatten flödade med hastigheten 1 m/s. Oxidationsmedlet var antingen 500 ppb O₂ eller 1000 ppb H₂O₂. I figur 19 visas resultat från två separata prover där det ena inledningsvis enbart exponeras för H₂O₂ medan det andra inledningsvis enbart exponeras för O₂. Från detta experiment kan flera observationer göras som har exemplifierats tidigare i detta stycke med hjälp av Studsviks ECP-modell:

- När exponeringen inleds med endast H₂O₂ närvarande ökar potentialen snabbt till ca 160 mV SHE. Detta beror på att passivströmtätheten hos metallytan inte påverkar disproportioneringen av H₂O₂, vilken styr ytans potential.
- Vid passivering med endast O₂ närvarande ökar potentialen med ca 250 mV SHE under de första dygnen av passivering. Passivströmtätheten påverkar alltså den ECP som kan mätas upp.
- Under de förutsättningar som provningen gjordes vid resulterade dosering av 1000 ppb H₂O₂ i en potential betydligt högre, ca 160 mV SHE, än dosering av 500 ppb O₂, ca 120 mV SHE.

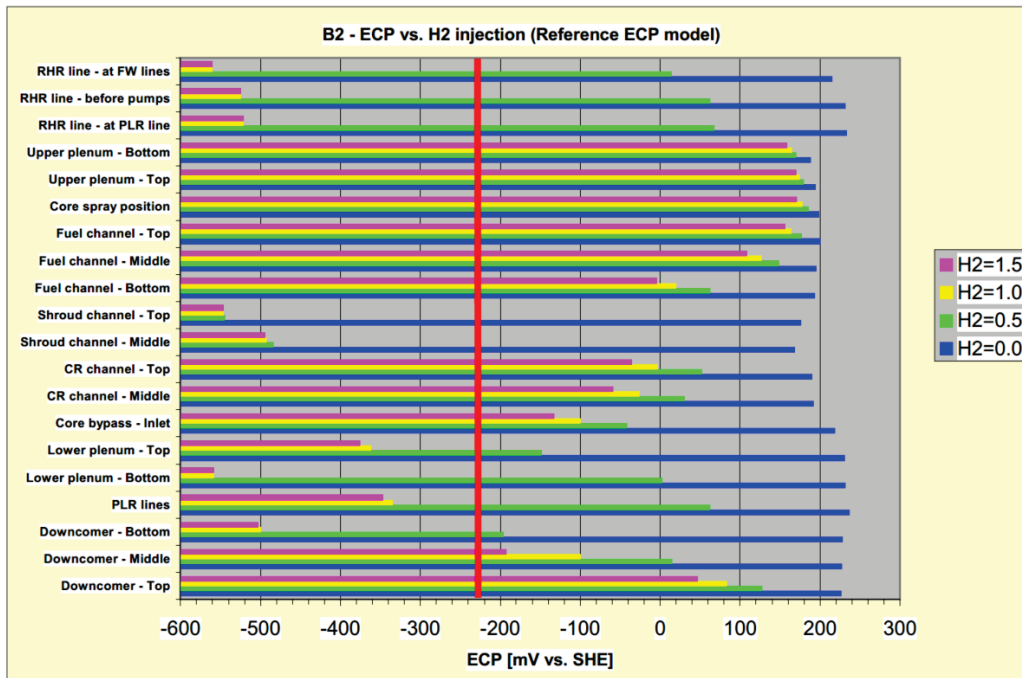


Figur 19
ECP vid uppstart med ofilmad rostfri yta i syre- respektive väteperoxid-miljö [52].

3.1.4. Modellering på kraftverksskala

I avsnitt 2.1 visades exempel på modellering av halten radiolysprodukter i olika delar av en BWR under NWC-förhållanden. Vid beräkning av ECP med Studsviks ECP-modell behövs denna typ av data som ingångsvärden i beräkningen. I vissa andra modeller har radiolysberäkningen kombinerats med en ECP-modell, varvid ECP kan beräknas direkt på ett antal olika komponenter och i olika system i en BWR. Exempel på sådana mjukvaror är LwrCHEM [20, 21]. I figur 20 visas resultatet av en kombinerad modellering av ra-

diolys och ECP för olika delar av en BWR. Beräkningen är gjord för olika nivåer av vätdosering till matarvattnet där 0 ppm motsvarar BWR-NWC förhållanden. Som visas av beräkningen ligger de flesta systemdelar i detta fall på ECP-värden om ca 160 till 240 mV SHE. Detta intervall stämmer bra överens med de praktiska mätningar som gjorts i olika BWR under NWC drift som presenteras i avsnitt 2.2. Den faktor som således anses kontrollera ECP i BWR-NWC miljö är disproportionering av H_2O_2 .



Figur 20

Beräknad ECP i olika delar av primärkretsen för vätdosering 0 – 1,5 ppm i matarvattnet. Beräkningen är gjord för Barsebäck 2 som var en externpumpsreaktor. Modellen är gjord med BwrChem/LwrChem [20].

3.1.5. ECP-modellering för andra material än rostfritt stål

De ECP-modeller som har refererats hittills i denna rapport har utvecklats för rostfritt stål. En rimlig utgångspunkt är att de i normalfallet fungerar tämligen väl även för nickelbaslegeringar. Anledningen är att vid ECP-mätningar erhålls likvärdiga potentialer vid samtidig mätning mot arbetselektroder av de två materialtyperna, se exempel i avsnitt 2.2. Undantag finns sannolikt, t.ex. passiverar rostfritt stål och nickelbaslegeringar olika fort i BWR-NWC miljö.

Hur situationen ser ut för kolstål och LAS är svårt att förutse. Dessa material har på grund av sin sammansättning ett oxidskikt som helt domineras av järnoxider. Rostfria stål och nickelbaslegeringar skyddas av passivfilmer som innehåller spineller baserade även på Cr och Ni, vilket ger ett ökat korrosionsskydd. Denna skillnad kan som det beskrevs i avsnitt 2.2.3 potentiellt leda till att en ECP mäts upp på LAS som avviker från värdet som man förväntar sig för rostfritt stål. Praktiska mätningar med enbart syredosering i autoklavmiljö pekar dock inte på några betydande avvikelser från beteendet hos rostfritt stål. ECP-mätningar under dosering av H_2O_2 verkar dock inte ha genomförts.

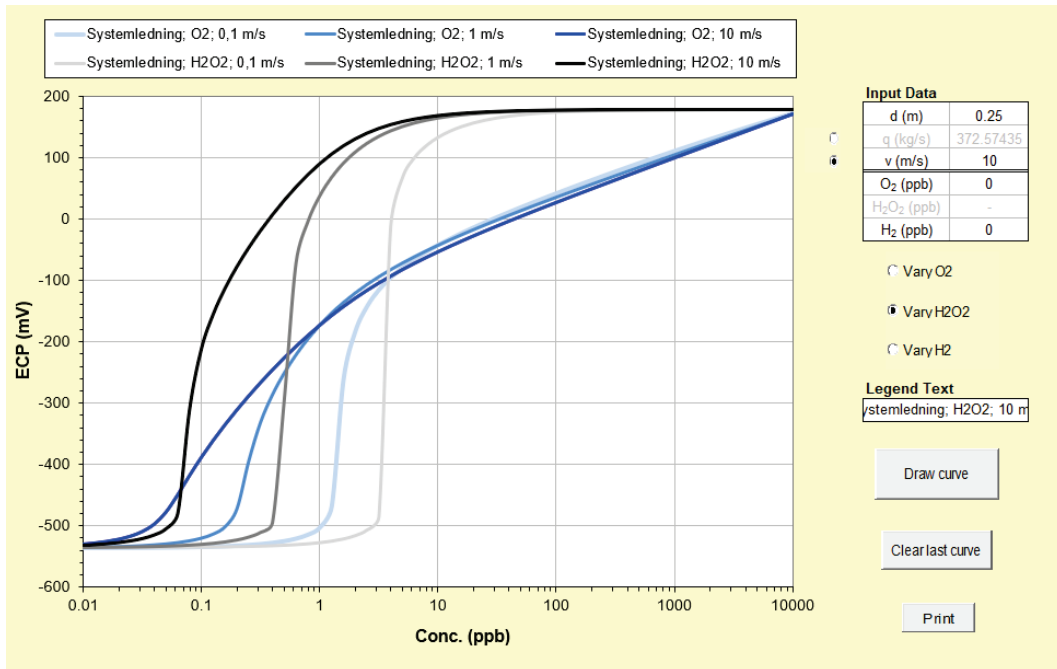
När det kommer till modellering kan vissa parametrar anpassas så att modellen mer efterliknar den situation som antas gälla för kolstål. I referens [37] justerades passivströmmen i Studsviks ECP-modell uppåt för att ta hänsyn till att korrosionshastigheten av kolstål antas vara högre än den för rostfritt stål. Detta resulterar i något lägre ECP relativt den ursprungliga modellen för rostfritt stål.

Studsvik har även tagit fram en ECP-modell för kolstål och LAS för en miljö som motsvarar PWR-sekundärsida [54]. Denna miljö karakteriseras av ett alkaliskt pH som erhålles genom dosering av ammoniak. Hydrazin doseras också för att eliminera syre i systemet. Beräkningar med denna modell kan göras utan hydrazin och ammoniak närvarande, alltså i syresatt vatten, vilket kan liknas vid BWR-NWC miljö. Dock blir de beräknade potentialerna höga, > 200 mV SHE, redan vid måttlig dosering av O₂. Detta stämmer alltså inte med mätningar som gjorts i vatten med tillsatt O₂ på laboratorium, där potentialer < 200 mV SHE uppmättes. Se vidare avsnitt 2.2.3. Anledningen att denna modell inte verkar ge liknande samband mellan O₂ koncentration och ECP för LAS som kan observeras på laboratorium är antagligen att modellen kalibrerats i en kemi som trots allt inte är representativ för BWR-NWC.

3.2. Modellering av autoklavförsök

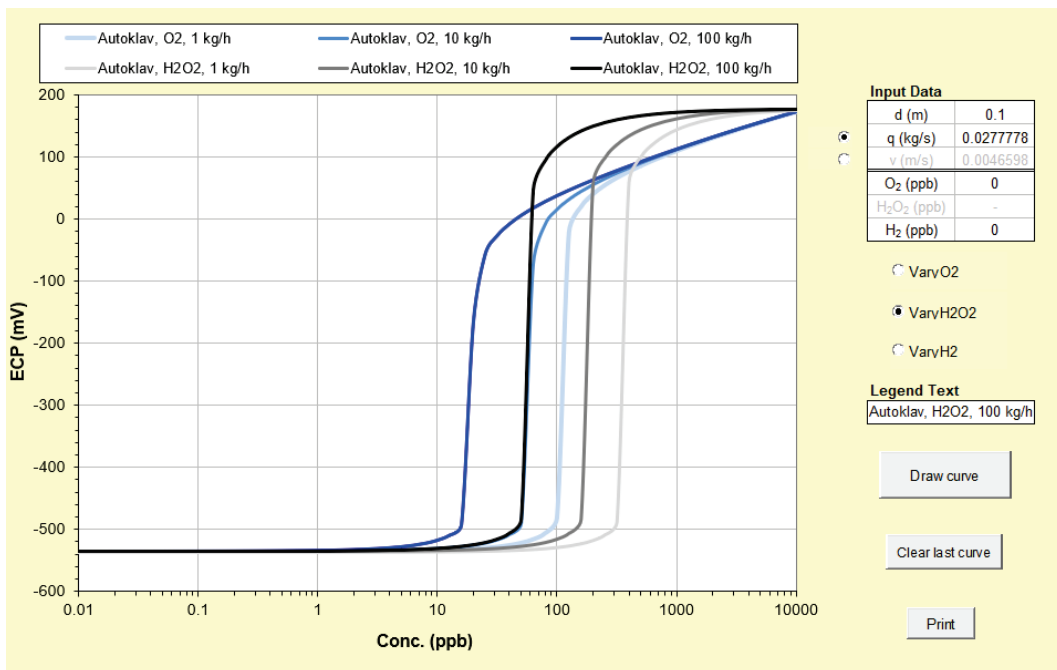
I figur 21 visas hur ECP i en godtycklig systemledning i en BWR under NWC-drift vid 275 °C varierar med flödes hastigheten under antagandet att det enda närvarande oxidationsmedlet är *antingen* O₂ eller H₂O₂. Som framgår av modellen kommer ECP att bestämmas av H₂O₂ i så gott som alla system där halten är högre än ca 10 ppb. Den kritiska halten minskar med ökande flödes hastighet. Den modellerade ECPn i systemledningen, ca 170 mV SHE, är i linje med eller något lägre än den ECP som modelleras för olika delar av Barsebäck 2 utan dosering av H₂ i figur 20, samt även vad som mätts upp i system 331, se figur 5.

En intressant jämförelse kan göras mellan förhållandena i en autoklav för spricktillväxtförsök placerad i ett laboratorium där oxidationsmedlet antingen är O₂ eller H₂O₂. I jämförelsen har en autoklav med innerdiametern 100 mm samt ett flöde som varierar mellan 1 kg/h till 100 kg/h i timmen valts, vilket kan anses rimligt. På motsvarande vis som i figur 21 kommer ECP att variera enligt figur 22. En viktig observation är att det i en autoklav är svårt att komma upp i den teoretiska ECP om ca 170 mV SHE, som kan antas vara normalfallet i en BWR under NWC-drift, när endast O₂ doseras. Dosering av H₂O₂ i en autoklav kan vara vanskligt på grund av det snabba sönderfallet vid 275 °C och det kan vara svårt att avgöra hur mycket som finns kvar vid provet. Detta problem kan i och för sig lösas genom att mäta ECP hos provstaven i fråga. Syre konsumeras endast av korrosionsreaktionen, vilken för ett väl passiverat stål i sammanhanget kan betecknas som långsam.



Figur 21

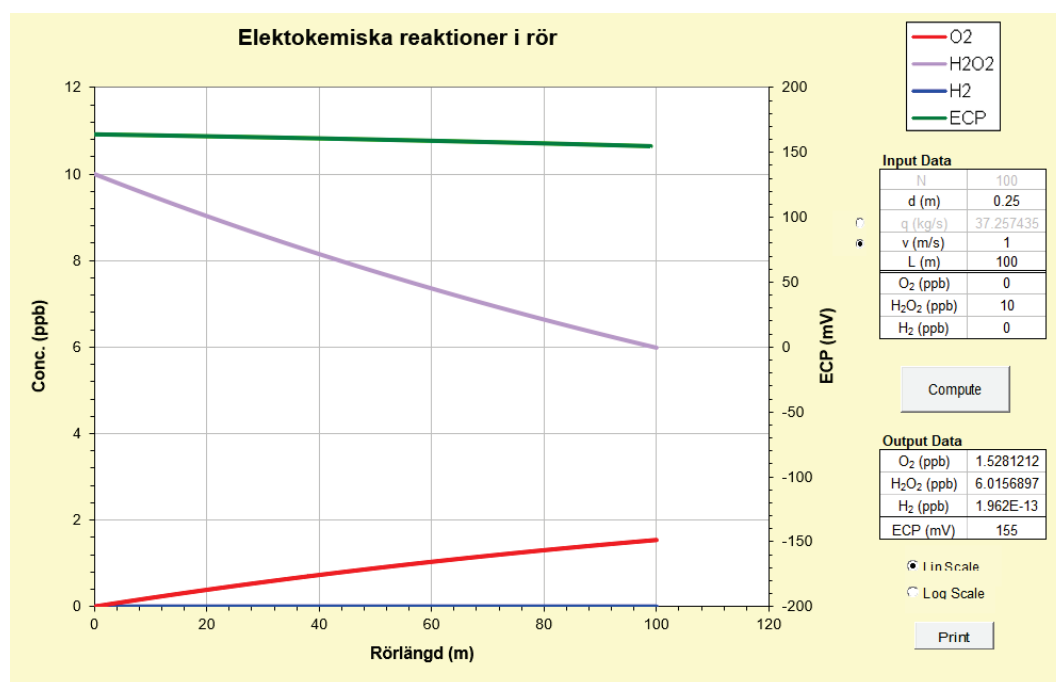
Modellering av ECP i en godtycklig systemledning med innerdiametern 250 mm och temperaturen 275 °C. Modellen som använts är Studsviks ECP-modell [48, 53].



Figur 22

Modellering av ECP i en godtycklig autoklav med innerdiametern 100 mm och temperaturen 275 °C. Modellen som använts är Studsviks ECP-modell [48, 53]. För jämförelse mot Figur 21 motsvaras flödes hastigheterna enligt 1 kg/h = $> 5 \cdot 10^{-5}$ m/s, 10 kg/h = $> 5 \cdot 10^{-4}$ m/s, 100 kg/h = $> 5 \cdot 10^{-3}$ m/s.

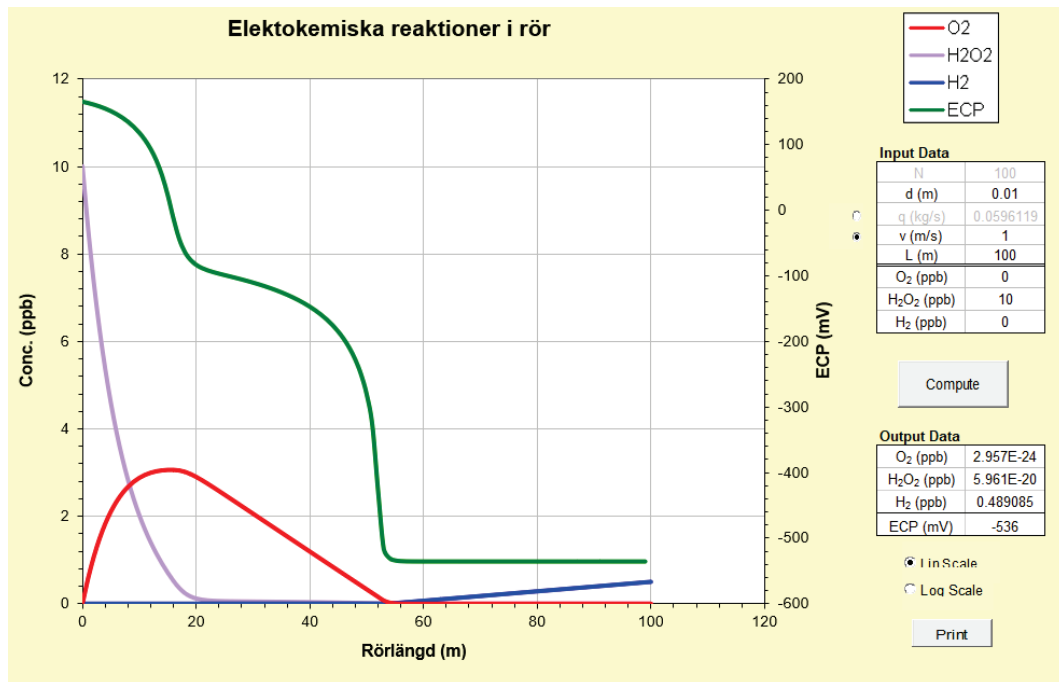
Ett argument mot att ECP kontrolleras av H_2O_2 på systemytorna i BWR-NWC-miljö kan vara att specien just sönderfaller. Här är det viktigt att komma ihåg att sönderfallet av H_2O_2 är heterogent och katalyseras i kontakt med rörväggar. För ett rör med stor diameter gör det låga yta till volymförhållandet att sönderfallet blir relativt långsamt, varpå H_2O_2 som produceras genom radiolys i härden kan nå långt ut i olika systemdelar. Detta exemplifieras för systemröret i figur 12 med en antagen flödes hastighet av 1 m/s i figur 23. Exemplet visar att om 10 ppb H_2O_2 finns i inloppet på en 100 m lång ledning med diametern \varnothing 0,25 m, så kommer en halt av ca 6 ppb kunna mätas upp i slutet av ledningen. Påverkan på ECP är dock marginell om inlopp och utlopp på röret jämförs. Från de mätningar i ett 331 system som exemplifieras i 2.1 ses också att betydande mängder H_2O_2 kunde mätas upp i detta system. För att nå detta system måste reaktorvattnet färdas en betydande sträcka i olika rörledningar.



Figur 23

Modellering av ECP i en godtycklig systemledning med innerdiametern 250 mm, temperaturen 275 °C och längden 100 m. Inloppskoncentrationen av H_2O_2 antas vara 10 ppb. Modellen som använts är Studsviks ECP-modell [48, 53].

För en lång och varm provtagningsledning råder ett betydligt högre yta till volymförhållande jämfört med situationen för systemledningen i figur 23. Här kommer H_2O_2 att sönderfalla relativt snabbt, se exempel i figur 24. Efter att vattnet färdats en sträcka av 20 m i provtagningsledningen har all H_2O_2 sönderfallit, delvis till O_2 . I detta läge är ECP enligt modellen ca -90 mV SHE. Även det kvarvarande syret är praktiskt taget förbrukat 55 m nedströms i provtagningsledningen varvid ECP enligt modellen blir ca -540 mV SHE.



Figur 24

Modellering av ECP i en godtycklig provtagningsledning med innerdiametern 0,01 m, temperaturen 275 °C och längden 100 m. Inloppskoncentrationen av H₂O₂ antas vara 10 ppb. Modellen som använts är Studsviks ECP-modell [48, 53].

4. Modellering av Sprickpropagering och inverkan av ECP

I litteraturen finns ett antal modeller som syftar till att postulera en propageringshastighet för en spänningskorrosionsspricka utifrån material- och miljöparametrar. En genomgång av dessa modeller ger en bild av hur miljöparametrar såsom ECP och halt oxidationsmedel borde påverka propagering av en spänningskorrosionsspricka. Detta är en bra grund för diskussioner rörande hur BWR-NWC miljö bör simuleras vid spricktillväxtmätningar. Observera att i diskussionen i detta kapitel har parametrar relaterade till material och hur den propagerande sprickspetsen belastas utelämnats. Dessa parametrar är mycket viktiga för sprickpropageringen i sin helhet, se t.ex. sammanfattning i referens [1-3, 55], men är inte nödvändiga att beröra i detta sammanhang.

4.1. Exempel på teoretiska spricktillväxtsamband

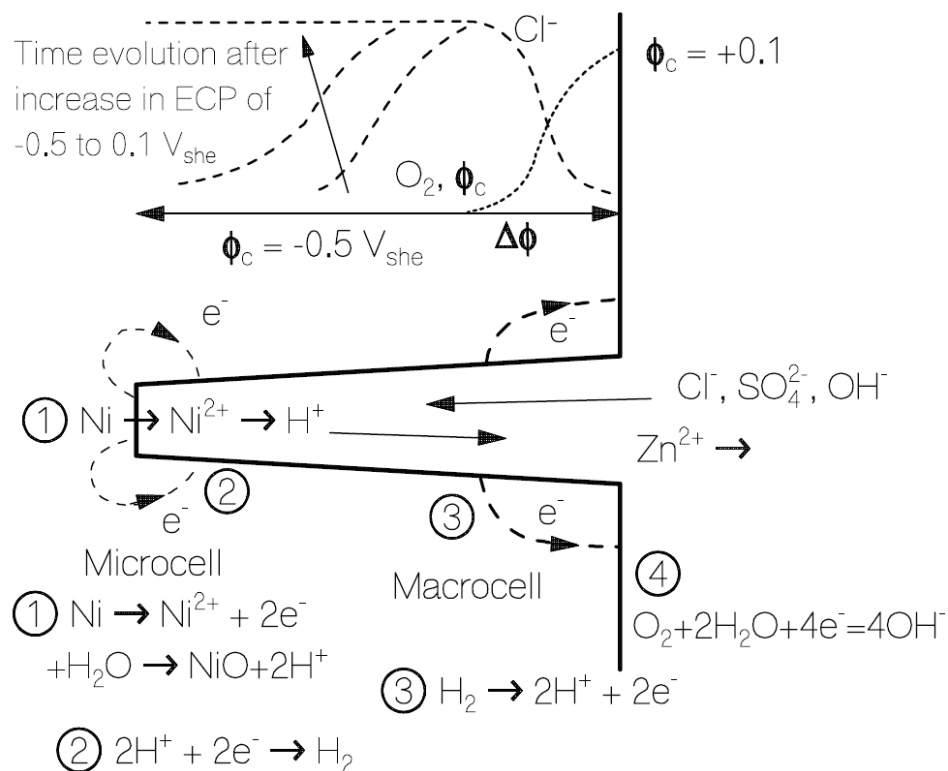
4.1.1. Slip-oxidation

En av de mest välkända modellerna för beskrivning av propageringsfasen hos IGSCC i austenitiska rostfria material samt kolstål i BWR är ”slip-oxidation”-modellen som har utvecklats av Ford och Andresen [56-58]. 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 vilken utläses ”Plant Life Extension Diagnosis by GE” [59].

En central observation rörande propagering av SCC som denna modell tar fasta på är att ökande konduktivitet, i form av aggressiva joner såsom Cl^- och SO_4^{2-} , samt ökande ECP, påskyndar propageringen av IGSCC. I denna rapport exemplifieras detta i avsnitt 5. I en smal spricka kommer syre som förbrukas inte kunna ersättas genom konvektion i vätskan. Syreförbrukningen sker genom den katodreaktion som upprätthåller laddningsbalans relativt oxidation av metall, d.v.s. anodreaktion. När O_2 är förbrukat i sprickan blir ECP inne i sprickan låg, i storleksordningen -500 mV SHE. Detta skapar en potentialskillnad mellan den syrefria spetsen av sprickan samt de delar vid sprickans mynning som är i kontakt med bulkmedia. I BWR-NWC är potentialen av den fria ytan ca 100 till 250 mV SHE. Denna potentialskillnad kommer att attrahera negativt laddade anjoner som t.ex. Cl^- och SO_4^{2-} . Hur stor koncentrationen av aggressiva anjoner blir i sprickspetsen beror bland annat av deras respektive koncentration i bulkmedia samt potentialgradientens magnitud. Effekten av den förhöjda koncentrationen (flera storleksordningar [60, 61]) i sprickspetsen är att passivfilmen försvagas eller förhindras att återbildas. I kombination med att sprickspetsens pH reduceras via hydrolys av vatten genom bildande av metallhydroxid kan anodreaktionen (metallupplösning) accentueras i sprickspetsen, varpå en propagering sker. Processen beskrivs schematiskt i figur 25. Det finns några intressanta aspekter att notera:

- I beskrivningen kommer inte den explicita koncentrationen av oxidationsmedel in i bilden. *Den styrande faktorn är resulterande ECP.*
- Anodreaktionen i sprickspetsen anses vara kopplad till en katodreaktion (reduktion av H^+) på sprickans kanter och vid dess mynning.

- En direkt koppling mellan metallupplösning i sprickspetsen och en katodreaktion på den fria metallytan (reduktion av O_2) finns ej.
- Effekten av potentialgradienten är endast att skapa en sur miljö med hög koncentration av aggressiva anjoner, vilka i kombination inhiberar passivering av sprickspetsen.
- En effekt av de två punkterna ovan är att om det skulle gå att skölja rent sprickspetsen med tillräckligt hög frekvens, så skulle propageringen avstanna även om potentialgradienten över sprickan kvarstår. Detta kan visas på laboratorium för en öppen spricka i en CT-provstav [60]. Detta är sannolikt i praktiken mycket svårt för en verklig spricka i en komponent där sprickspetsens dimensioner är mycket mindre än $1\ \mu\text{m}$ och genomströmning av sprickan försvårad pga. dess slutna geometri.



Figur 25

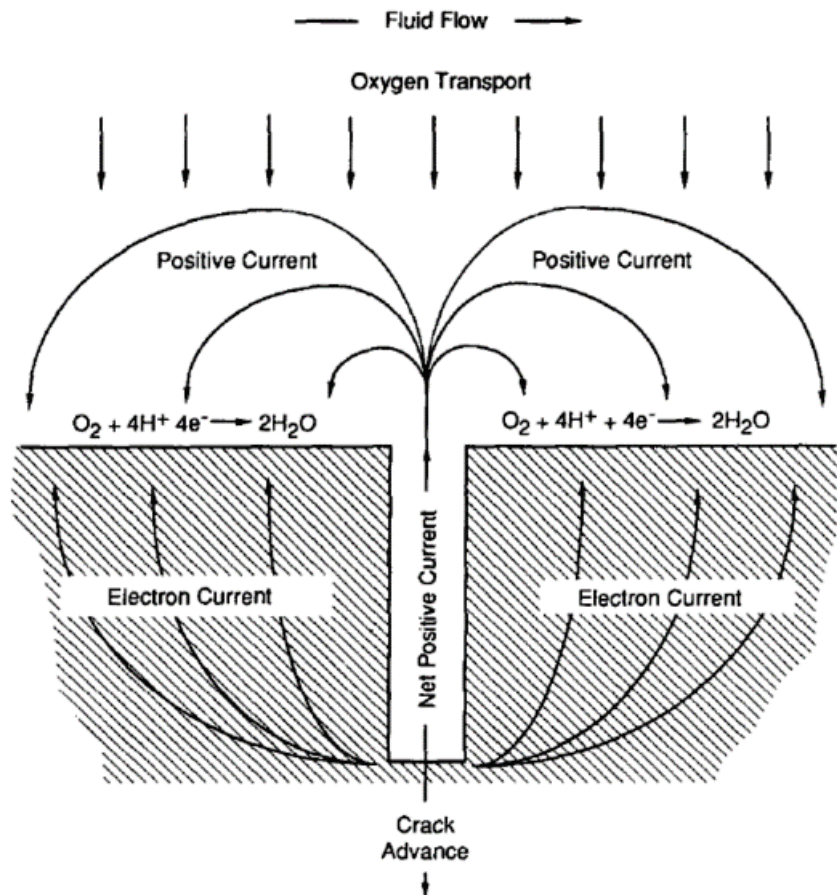
Schematisk bild som visar hur miljön utvecklas ur ett elektrokemiskt perspektiv i en spricka eller smal spalt i NWC-miljö [62]. Copyright 2003 by the American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois. Used with permission.

4.1.2. Coupled Environment Fracture Model (CEFM)

Denna modell har lagts fram av MacDonald & Urquidi-Macdonald [63-65]. 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_2 och H_2O_2 på den fria ytan. Effekten av konduktivitet skiljer sig också mellan de två modellerna.

Schematiskt illustreras modellen i figur 26. I likhet med "slip-dissolution" modeller har även CEFM ett utgångsläge i att ökad konduktivitet samt en ECP över ett visst tröskelvärde, ca $-300\ \text{mV SHE}$, ökar propageringen av IGSCC markant. I CEFM anses katodre-

aktionen (reduktion av t.ex., O_2) ske främst på den fria ytan som är i kontakt med bulkke-
min, denna katodreaktion anses vara direkt kopplad till oxidation av metall i sprickspets-
sen.



Figur 26

Schematisk illustration av CEFM-modellen för propagering av IGSCC. Notera att "net positive current" avser ett flöde av joner i lösningen [63]. *Copyright 1991 by Elsevier. Used with permission.*

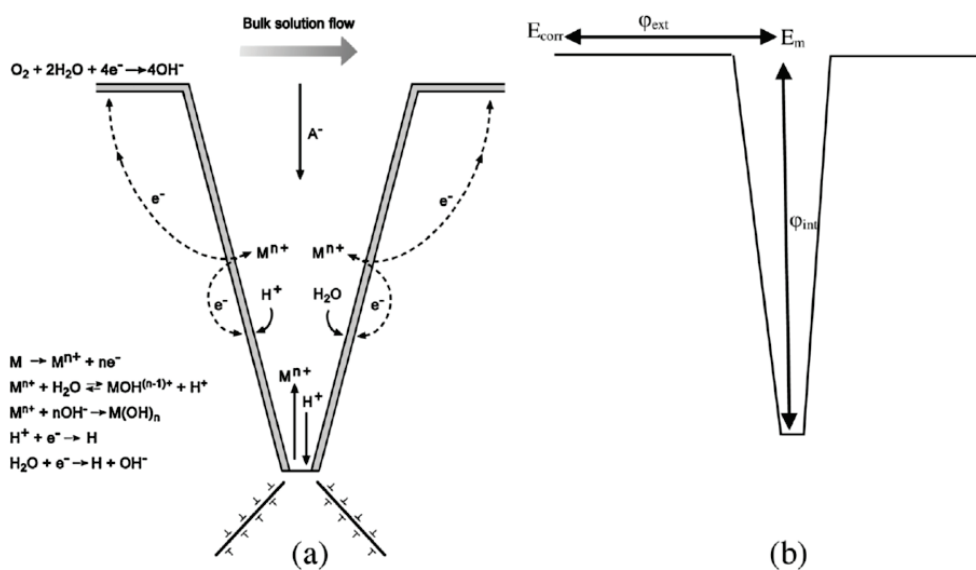
Denna elektrokemiska koppling resulterar i ett antal föresatser som anses förklara propageringen av en spricka:

- Ett ökat halt oxidationsmedel (tänkt från 0 ppb) i den fria bulken resulterar i att den fria ytans potential ökar, vilket i sin tur resulterar i en ökande potentialgradient längs sprickan. Spetsen antas ha en potential nära den som uppmäts i avgasat vatten.
- Vid en tillräckligt hög halt oxidationsmedel i den fria bulken blir potentialskillnaden så stor att den kan driva en laddningstransport från sprickspetsen till spricköppningen eller den fria ytan utanför sprickan. Motståndet mot laddningstransport antas utgöra transport av joner längs sprickan.
- I och med att en ström kan ledas från den geometriskt lilla sprickspetsen till den betydligt större ytan utanför sprickan fås ett stor förhållande mellan katod och anod, vilket ger en lokalt hög anodisk strömtäthet (upplösning av metall) och därmed hög propageringshastighet av en sprickspets.

- Ökande konduktivitet i bulkkemin leder till att potentialskillnaden mellan sprickspets och ytteryta kan driva en ström över en större ytteryta (katodyta) vid en given geometri. Således förstärks katodreaktionen, vilket måste svaras upp av en ökad anodreaktion (metallupplösning i sprickspetsen).
- Modellen postulerar även att Cl^- och SO_4^{2-} ackumuleras i sprickan samt att pH i sprickan minskar.

4.1.3. Andra modeller

När det kommer till modellering av IGSCC under BWR-förhållanden brukar även arbeten av Turnbull nämnas [66-68]. Dessa arbeten fokuserar på SCC, där IGSCC under BWR-förhållanden är en delmängd. En schematisk översikt av modellen visas i figur 27.



Figur 27

- a) Illustration av sprickgeometri samt reaktioner.
 b) Delmängder av potentialgradienten utanför sprickan (ϕ_{ext}) samt inuti (ϕ_{int}) densamma [68]. Copyright 1991 by Elsevier. Used with permission.

På sätt och vis är Turnbulls modell en sammanvägning av "slip-oxidation" samt CEFM, genom att denna modell behandlar både katodreaktioner i sprickan samt katodreaktioner på den fria ytan och deras korrelation med anodisk upplösning av metall i sprickspetsen. Även i Turnbulls modell spelar potentialen hos den fria ytan i kontakt med bulkkemin en avgörande roll för propageringen av sprickan. Likaså har konduktiviteten en central roll. Några intressanta detaljer belyses i referens [66-68].

- Potentialen i spetsen på en propagerande spricka är inte konstant utan beror av konduktivitet, längd och geometri på sprickan samt potentialen på den fria ytan. Beroendet är dynamiskt.
- Även parametrar såsom pH i sprickspetsen samt tendensen för koncentration av aggressiva joner i sprickan beror av dess djup och geometri.
- En tolkning av ovanstående punkter kan vara att kemin i bulkfasen av vattnet kommer att bidra olika mycket till propageringshastigheten hos IGSCC beroende på sprickans dimensioner.

Ytterligare arbeten som kan nämnas är t.ex. de av Hoffmeister *et al* [69]. Även i denna modell resulterar potentialgradienten mellan den fria ytterytan och sprickspetsen i att det bildas en miljö i den senare som karaktäriseras av förhöjda halter av aggressiva anjoner samt reducerat pH. Denna miljö antas bryta ned passivfilmen eller förhindra att den återbildas. Propageringen av IGSCC förklaras i denna modell emellertid med ackumulering av väte vid sprickspetsen, vilket ger upphov till lokal väteförsprödning. Vätet anses genereras via katodreaktioner i sprickan. Väteförsprödning som en förklaring till IGSCC har dock avfärdats i andra publikationer till exempel [70].

4.2. Modellering och val av autoklavkemi

Utifrån de modeller som finns för propageringsfasen av IGSCC kan några generella observationer göras som bör beaktas när simulering av BWR-NWR-miljö genomförs i till exempel en autoklav:

- Den styrande parametern är ECP, inte koncentration av oxidationsmedel.
 - Om oxidationsmedlet är O_2 eller H_2O_2 spelar således mindre roll så länge ECP är representativt för miljön som ska simuleras.
 - Flödes hastigheten kan således ha en roll om koncentrationspolarisation föreligger på den fria ytan av provet. Ökad flödes hastighet ger då en ökad ECP.
 - Enligt ”slip oxidation”-teorin kan en ökad flödes hastighet även ha effekten att sprickan sköljs ren på aggressiva joner, vilket skulle kunna minska propagerings hastigheten. Detta gäller nog emellertid bara grunda sprickor i verkliga komponenter. Däremot skulle flödet kunna ha en effekt i CT-prov där sprickan är öppen mot miljön på tre sidor.
 - Om ytan på provet inte är passiverad från början mäts initialt en lägre potential vid dosering av enbart O_2 relativt efter en tid när en välutvecklad oxidfilm bildats. Skiftet från en lägre till en högre potential på den fria ytan på provkroppen skulle kunna påverka propagering av en SCC spricka i en godtycklig provkropp. Därav bör alltid provstavar förpassiveras innan själva provningen initieras.
- Konduktiviteten i bulkvattnet är viktig. Speciellt om konduktivitetsbidraget utgörs av aggressiva anjoner.

5. Experimentella data från spricktillväxtmätningar

Det har vid ett antal tillfällen gjorts ansatser för att studera hur olika parametrar, inklusive halten oxidationsmedel och ECP, påverkar propageringen av en SCC-spricka. En tidig översikt som beskriver lämpliga miljöparametrar för provning med avseende på propagering av SCC finns i referens [7]. Jämförande provningar mellan flera olika laboratorier har också genomförts och finns beskrivna i referens [6, 8, 71, 72]. Hur BWR-kemi bör simuleras vid materialprovning på laboratorium för att ECP och sprickpropagerings-hastighet ska reproduceras på ett korrekt sätt har vidare studerats i en serie projekt i samarbete mellan dåvarande Statens Kärnkraftinspektion, Kraftbolagen samt Studsvik Nuclear AB [29, 51, 52, 73-76]. En generell metod i projektserien var att utföra jämförande mätningar i reaktormiljö respektive laboratoriemiljö med identisk utrustning. Syftet med detta avsnitt är att utifrån bland annat dessa referenser belysa hur sprickpropageringshastighet beror av ECP och halt oxidationsmedel vid simulering av BWR-NWC miljö. Det är i sammanhanget viktigt att understryka att ECP under -230 mV SHE, vilket karakteriserar BWR-HWC miljö, ligger utanför denna diskussion.

5.1. Inverkan av halt oxidationsmedel och ECP

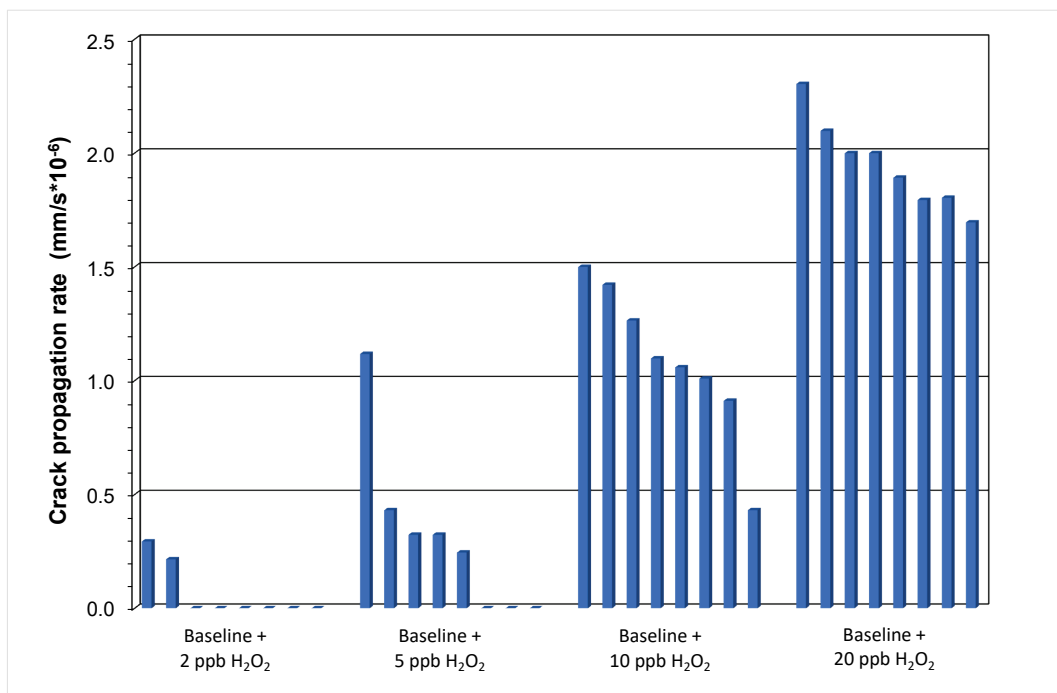
Antalet studier där halten oxidationsmedel eller ECP har varierats mellan de olika oxiderande potentialer som finns exemplifierade från BWR-NWC miljö i kapitel 2 är förhållandevis begränsat. De intervall av parametrar som skulle vara önskvärt att studera är ECP mellan -100 och 250 mV SHE, halter av O_2 mellan ca 100 och 10000 ppb, samt H_2O_2 vid halter mellan 0 och 1000 ppb.

5.1.1. Rostfritt stål

I en tidig referens, [77], doserades H_2O_2 till inloppet av en autoklav som var kopplad till huvudcirkulationskretsen på Ringhals 1 under HWC-drift. I autoklaven gjordes ECP-mätningar medan känsligheten för IGSCC hos sensibiliserat rostfritt stål bestämdes genom så kallad Slow Strain Rate Testing (SSRT). Referensmiljön var alltså reducerande med en ECP i intervallet -100 till -300 mV SHE. Dosering av olika halter H_2O_2 resulterade i en höjning av ECP enligt tabell 3, vilket påverkade resultatet av SSRT-provningen enligt figur 28. Som synes ökar känsligheten för SCC, uttryckt som en propageringshastighet, med halt H_2O_2 samt även ECP. Detta sker över ett ECP-intervall som kan beskrivas som oxiderande och representativt för BWR-NWC-miljö, dvs från 20 till > 100 mV SHE. Det bör i sammanhänger påpekas att SSRT är en kvalitativ provmetod som accentuerar initieringsfasen av SCC och den är inte lika väldefinierad som en spricktillväxtprovning [1, 2].

Tabell 3 ECP uppmätt i anslutning till provningen vars resultat visas i figur 28. * Någon provning gjordes ej. ** ECP låg sannolikt i intervallet 100 till 200 mV SHE baserat på avsnitt 2.

Test	Measured ECP on pre-filmed SS	Injected (and measured) H ₂ O ₂ in autoclave
Base line*	-300 to -100	0
1	+20	2
2	+50	5
3	+100	10
4	-**	20



Figur 28

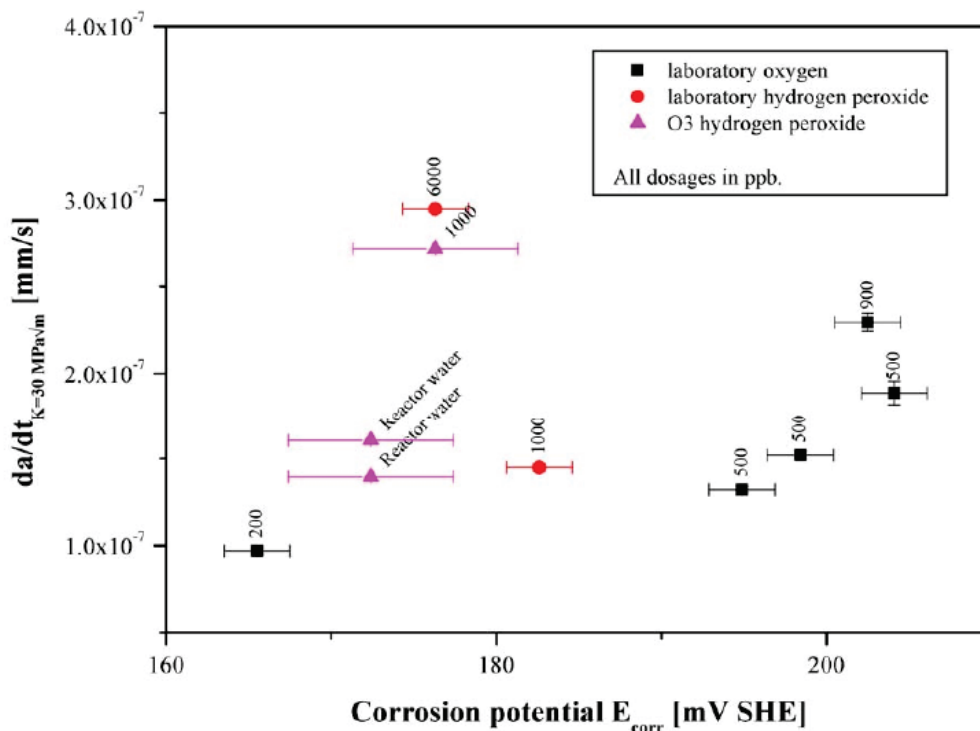
Jämförelse av resultat från SSRT-försök med sensibiliserat AISI 304 exponerat för olika mängder H₂O₂. Grafen är baserad på data tillgängliga i referens [77].

När det kommer till spricktillväxtnätningar finns det ett antal intressanta exempel. I referens [29] jämförs spricktillväxtprovning vid olika ECP och halt av oxidationsmedel i autoklav på laboratorium samt en autoklav inkopplad på kylsystemet i en kraftproducerande BWR. Materialet som provas är identiskt, sensibiliserat stål AISI 304 från samma charge. Likaså är testutrustningen av samma typ. Det som skiljer är främst massflödet som är 100 l/h i uppställningen på laboratorium samt 1050 l/h i autoklaven inkopplad på en BWR. Resultatet från jämförelsen sammanfattas i figur 29, där ett antal intressanta observationer kan göras.

- De uppmätta potentialerna ligger i intervallet 160 - 210 mV SHE. Dosering av 500 ppb O₂ vid försök i laboratorium resulterar i mycket likartad spricktillväxthastighet som vid försök i reaktorvatten.

- Den ECP som mäts upp vid syredosering i autoklav är högre, > 160 mV SHE, jämfört med vad som kan väntas utifrån andra försök på laboratorium samt modellering, se avsnitt 3. Detta förklaras i referens [29, 51], med att proverna var mycket väl passiverade, samt att flödes hastigheten var högre (100 l/h) än de som normalt tillämpas i laborieförsök (< 10 l/h).
- Med H₂O₂ närvarande ligger ECP både i autoklav och i reaktorvatten på ca 170 – 180 mV SHE ganska oberoende av koncentration, vilket är förväntat från modellering. En något förhöjd sprickpropageringshastighet kunde observeras vid de högsta koncentrationerna av H₂O₂.
- Möjligen kan en svagt ökande trend i sprickpropageringshastighet skönjas med ökande ECP i det undersökta intervallet.

När figur 29 studeras är det viktigt att ha en känsla för vilka skillnader i uppmätt spricktillväxthastighet som är signifikanta. En tumregel är att spridningen även i mycket väl utförda spricktillväxtmätningar är en faktor 2 [78]. Vidare finns osäkerheter i ECP-mätningarna, dels rent mättekniskt i fråga om tillverkning och positionering av elektroden och dels vid omräkning av elektrodens potential till SHE-skalan. Den senare proceduren har ändrats över åren beroende på att förståelsen för hur kemin i elektroden påverkas av temperatur [79]. Sammantaget ligger mätosäkerheten mellan godtyckliga ECP-mätningar på i storleksordningen ± 50 mV [80], men större spridning har dock observerats vid jämförande tester mellan olika laboratorer [6]. Med denna bakgrund är skillnaden i uppmätt spricktillväxthastighet som funktion av ECP i figur 29 liten.

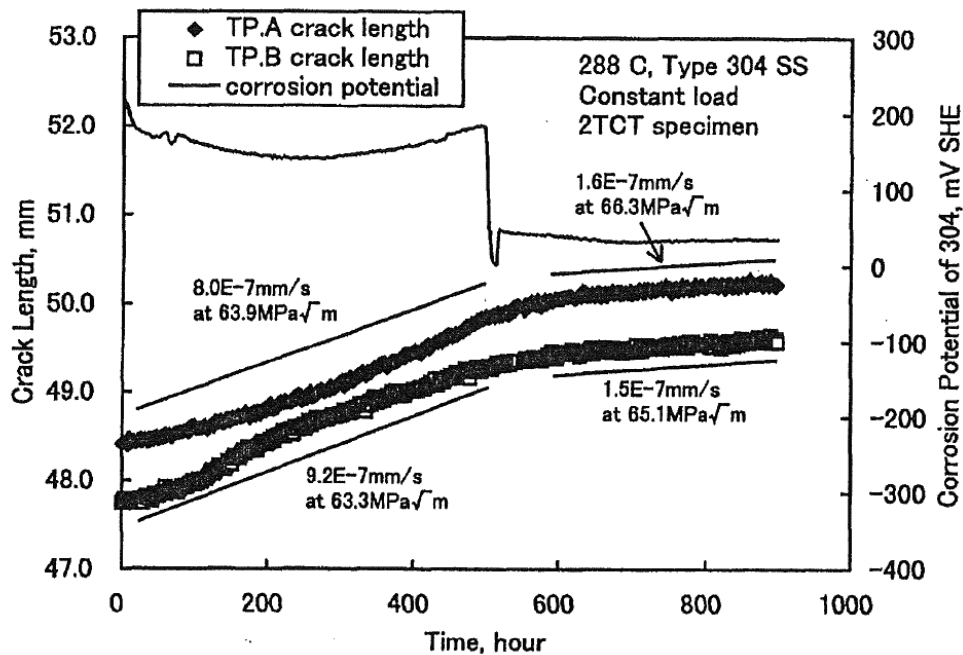


Figur 29

Normaliserad spricktillväxthastighet i AISI 304 som funktion av korrosionspotential. Grafen inkluderar data från laboratorium samt data framtaget i autoklaver kopplade till ett recirkulationsflöde i Oskarshamn 3. I grafen indikeras även halten av oxidationsmedel i ppb som siffror i anslutning till respektive datapunkt [29].

En annan jämförande provning där ECP varierades över ett bredare intervall än i figur 29 finns i referens [81]. I detta fall gjordes spricktillväxtprovning på sensibiliserat rostfritt

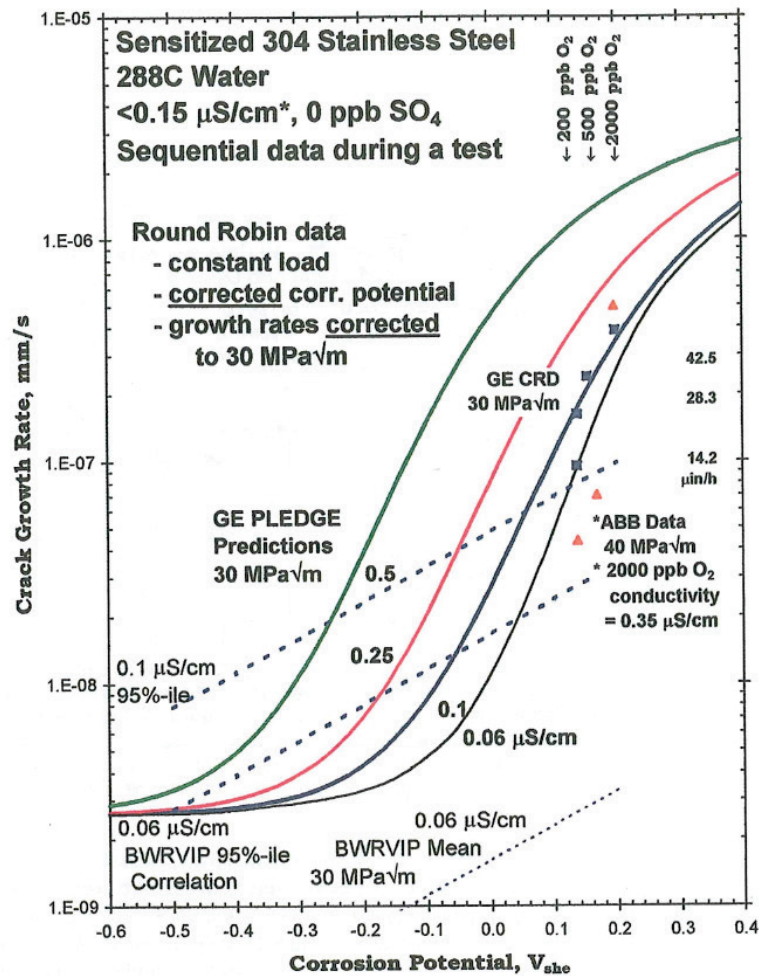
stål vid ECP av 40 mV SHE respektive 180 mV SHE. Båda potentialerna får ses som relevanta för BWR-NWC-miljö. Spricktillväxthastigheten var ca en faktor 5 högre vid den högre ECP-nivån än den lägre. Det skall noteras att den doserade mängden O_2 i de två fallen skiljde sig betydligt. Vid en ECP hos provet på 180 mV SHE, kunde 13 ppm O_2 mätas upp i utloppet från autoklaven. Analogt vid en ECP om 40 mV kunde 0,25 – 0,3 ppm O_2 mätas upp i utloppet från autoklaven. Författarna påtalade också i referens [81] att under provningen var spänningsintensitetsfaktorn för provet något högre (60 jämfört med $50 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) än vad som föreskrivs i standard ASTM E399, som används för att dimensionera denna typ av provning. Senare försök har dock visat att K-begränsningen enligt E399 är mycket konservativ för spänningskorrosionstillväxt varför alla data som visas i figuren är giltiga [82-84].



Figur 30

Figuren illustrerar skillnaden i spricktillväxthastighet (lutningen på linjerna i grafen) för sensibiliserat rostfritt stål typ AISI 304 vid ECP av ca 180 mV SHE samt vid ca 40 mV SHE. Provningsen utfördes vid 288 °C på CT-prover med dimensionen 2 tum. Spänningsintensiteten var drygt $60 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [81]. *Copyright 2000 by NACE. Used with permission.*

Figur 31 visar resultat från spricktillväxtmätningar vid O_2 -halter mellan 200 och 2000 ppb. Data genererades i en jämförande provning mellan olika lab. De datapunkter som visas ansågs vara av "hög kvalitet" enligt författaren av referens [6], eftersom O_2 -halten ändrades i steg över en och samma mätsekvens.



Figur 31

Figuren visar datapunkter genererade vid provning med 200, 500 och 2000 ppb O_2 som oxidationsmedel. Provingen utfördes av "GE CRD" samt "ABB". Heldragna linjer motsvarar teoretiska samband (GE PLEDGE) för spricktillväxthastighet vid olika konduktiviteter och ECP [6].

Korrelationen mellan uppmätt O_2 -halt och den ECP som plottas i figur 31 presenteras dock på ett udda sätt. I referens [6] presenteras uppmätt ECP där alla laboratorier använt en och samma typ och design av referenselektrod. De två laboratorierna mätte upp ECP-värden under provningen enligt tabell 4. Dessa värden har en betydande spridning, vilken även blev större när ECP-mätningar gjorda med andra typer av elektroder togs med i bilden. Därför valde författaren av referens [6] att plotta spricktillväxtdata i figur 31 mot av erfarenhet ansatta värden på ECP för respektive O_2 -halt. Med denna modifiering av data ses att spricktillväxthastigheten för "GE CRD" ökar med en faktor 4 från $1\text{E}-7 \text{ mm}/\text{s}$ till $4 \text{ E}-7 \text{ mm}/\text{s}$ när syrehalten ökas från 200 till 2000 ppb. För "ABB" är ökningen ca en faktor 9 från $4.5\text{E}-8 \text{ mm}/\text{s}$ till $4\text{E}-7 \text{ mm}/\text{s}$. Dock ökar också konduktiviteten under mätningen vid 2000 ppb O_2 i detta fall, så jämförelsen haltar. Jämförs datapunkten vid 500 ppb O_2 mellan de båda dataseten är skillnaden en faktor 4. I slutsatsen i referens [6], där en större mängd data diskuteras, anger rapportförfattaren att spricktillväxthastigheten minskar med en faktor 5-10 i intervallet 2000 till 200 ppb O_2 . Detta kan jämföras med resultat i figur 30 där också en skillnad på i storleksordningen en faktor 5 sågs mellan en låg och en högre syrehalt. En viktig observation vid en jämförelse mellan doserad halt O_2

och uppmätt ECP är att sambandet med största sannolikhet även beror av flödet i respektive autoklav samt mätuppställning, se vidare diskussion i avsnitt 3.

Tabell 4

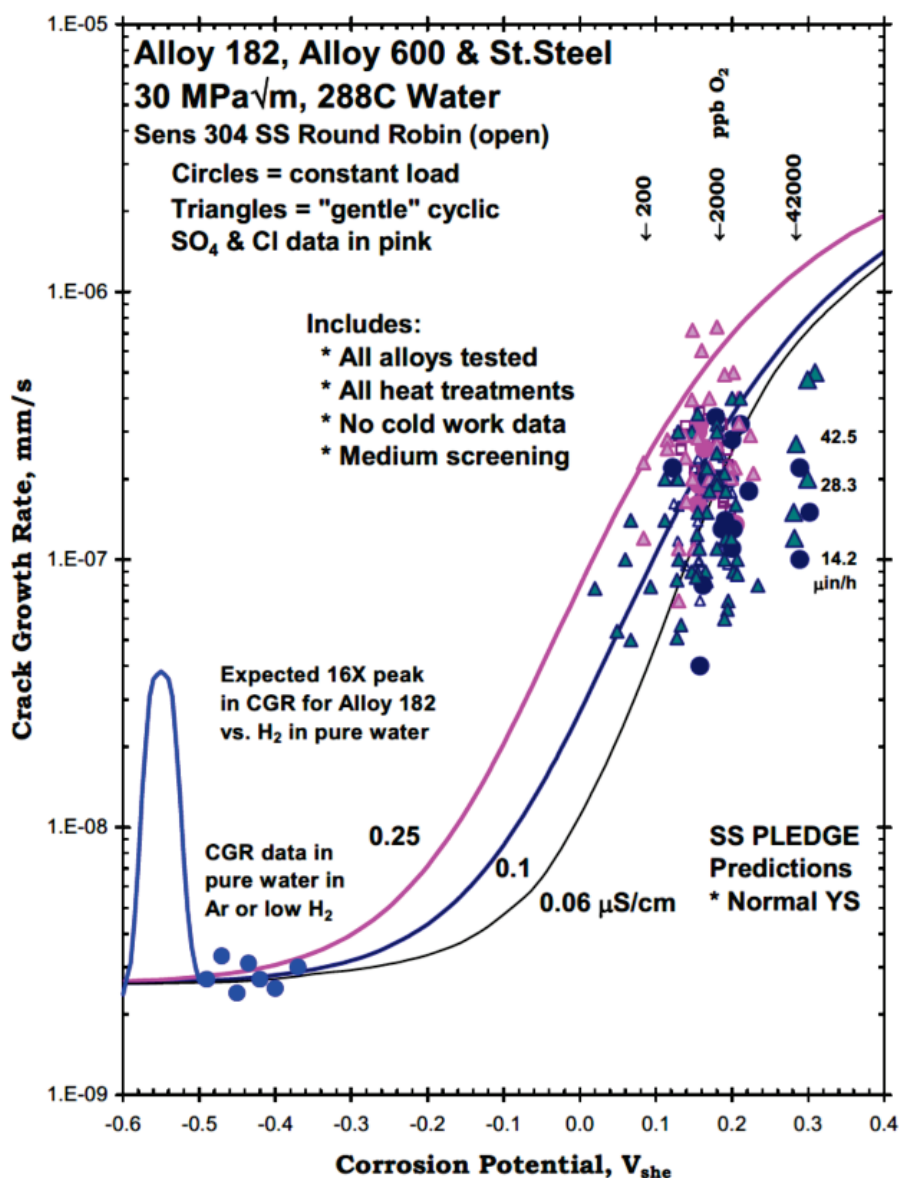
Faktiskt *uppmätt* ECP under provning som presenteras i figur 31 med en gemensam typ av referenselektrod.

O ₂ halt (ppb)	"ABB" ECP (mV)	"GE CRD" ECP (mV)
200	60	150
500	90	180
2000	100	210

Inverkan av ECP, inom de intervaller som är aktuella för NWC-miljö, på spricktillväxthastigheten har även studerats på bestrålat rostfritt stål [85, 86]. För AISI 316 sågs ingen signifikant skillnad mellan propageringshastigheten vid ~ 0 mV SHE relativt vid 130 mV SHE. Intressant att notera är att vid provningen som utfördes vid 288 °C doserades 32 ppm O₂ för att nå en ECP på 130 mV SHE, medan endast 50 – 100 ppb doserades för att hålla potentialen vid 0 mV SHE.

5.1.2. Nickelbaslegeringar

För nickelbasmaterial finns ett exempel på en sammanställning av spricktillväxtdata summerad i figur 32, tillsammans med data från rostfritt stål. Figuren är hämtad från referens [87]. Tyvärr ges inte de experimentella detaljerna rörande de enskilda datapunkterna i den referensen. Ett rimligt antagande är dock att ett en viss typ av markör hör ihop med en och samma legering. Spridningen i data på denna aggregerade nivå är då ganska stor, vilket gör det svårt att direkt utvärdera ett samband mellan ECP, halt O₂ och spricktillväxthastighet för nivåer relevanta för BWR-NWC. För detta behövs sannolikt data som tagits fram explicit med detta som målsättning. De heldragna linjerna (GE PLEDGE) i figur 32 för rostfritt stål indikerar dock att spricktillväxthastigheten borde öka med en faktor ~10 när halten O₂ ökar från 200 ppb till 4200 ppb vid en konduktivitet av 0,1 µS/cm. Motsvarande ökning om ECP går från 0 till 200 mV SHE är också ca en faktor 10. Detta indikerar att sättet på vilket BWR-NWC simuleras kan ha en betydande inverkan på den uppmätta spricktillväxthastigheten.

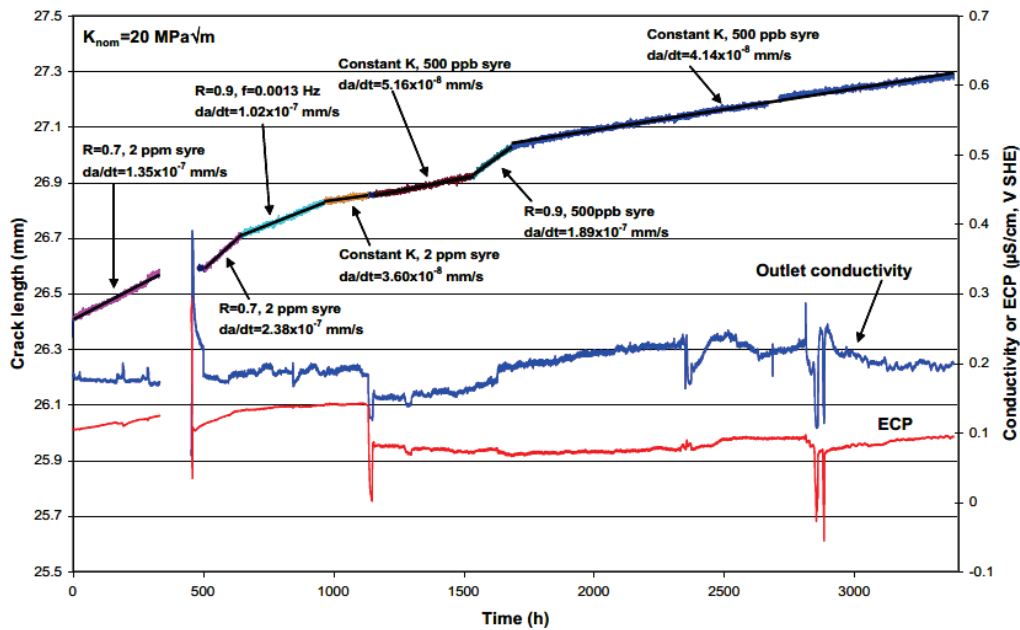


Figur 32

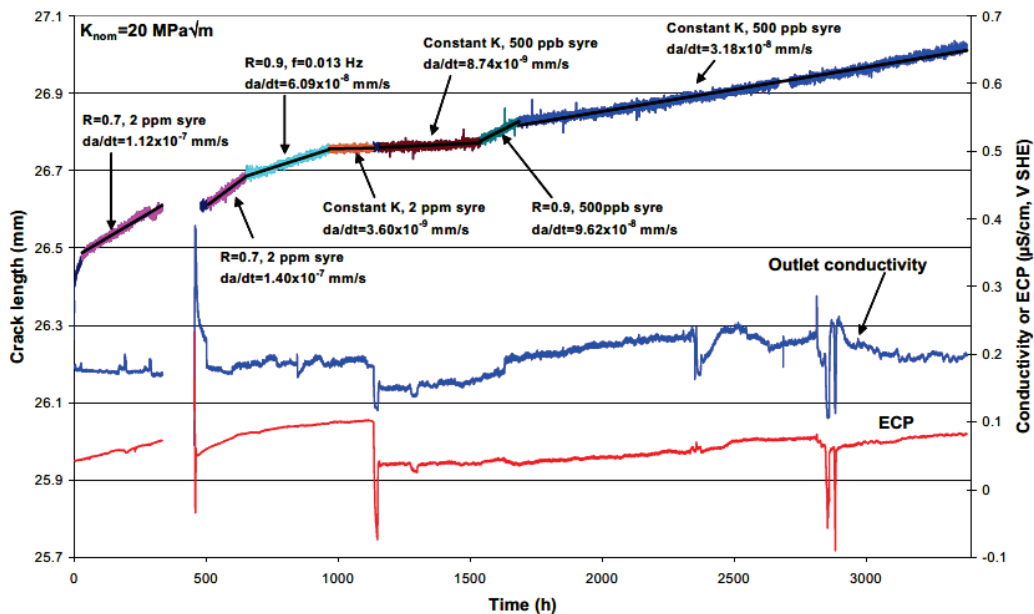
Sammanställning av spricktillväxtdata som funktion av korrosionspotential för nickelbaslegeringarna Alloy 600 och Alloy 182 (svetsgods). De heldragna linjerna motsvarar den prediktiva modellen GE PLEDGE för rostfritt stå. Originalreferensen ger inte en entydig beskrivning av vilken markör som hör ihop med vilket material [87]. *Copyright 2009 by the American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois. Used with permission.*

En jämförelse av skillnaden i sprickpropageringshastighet i svetsgodset Alloy 182 under provning vid 500 och 2000 ppb O₂ finns i referens [88]. Målsättningen med provningen var att jämföra spricktillväxthastigheten i två materialtillstånd hos svetsgodset, antingen med eller utan en avspänningsglödning efter det att materialet svetsats upp till en provkropp. Syrehalten varierades som en del av den procedur som användes för att etablera stabil spricktillväxt under konstant belastning av sprickspetsen, uttryckt som spänningsintensitetsfaktor, K, (MPa√m). Sammanlagt testades 8 stycken prover. Två exempel från provningen visas i figur 33 och figur 34. I dessa figurer har bland annat spricklängd plotats mot exponeringstid. Innan provningen startar har en spricka genererats i provstaven

genom utmattning i luft vid rumstemperatur. Under provningen förmås denna spricka att övergå i en propagerande spänningskorrosionsspricka genom att lasten varieras (indikeras i figurerna genom $R < 1$). Själva mätningen av spricktillväxthastigheten genomförs vid konstant spänningsintensitetsfaktor K . I figur 33 ses att vid 1000 h provning initieras ett steg med konstant K och en dosering av 2 ppm O_2 . Vid ca 1170 h exponering ändras doseringen av O_2 till 0,5 ppm. Effekten på ECP ses också i figur 33, där en minskning på ca 50 mV kan ses i samband med reduceringen av halten O_2 från 2 ppm till 0,5 ppm. Effekten på spricktillväxthastigheten av sänkningen i O_2 -halt är dock liten, med en ökning från $3,60 \cdot 10^{-8}$ till $5,16 \cdot 10^{-8}$ mm/s. Efter ett mellanliggande steg med cyklisk belastning ($R = 0,9$) ses i figur 33 en stabil spricktillväxt från ca 1700 h till dess att provningen avslutas. Under detta steg doseras 0,5 ppm O_2 och en spricktillväxthastighet om $4,14 \cdot 10^{-8}$ mm/s mäts upp. Skillnaden i spricktillväxthastighet (under konstant K) uppmätt vid 2 respektive 0,5 ppm O_2 i figur 33 är således liten, med tanke på att spridningen i tillväxthastighet under nominellt lika förhållanden normalt håller sig inom en faktor 2. Av de 8 stycken provstavar som testades i referens [88] uppvisade samtliga en sänkning i ECP på ca 50 mV när O_2 -halten reducerades från 2 till 0,5 ppm. Skillnaden mellan spricktillväxthastighet uppmätt vid 2 respektive 0,5 ppm O_2 var i de flesta fall måttlig, en faktor 2 – 3, där den lägre spricktillväxthastigheten uppmättes vid den högre O_2 -halten. Variationerna var större för det avspänningsglödgate materialtillståndet och den lägre spänningsintensitetsfaktorn ($K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) som användes under provningen. Ett klart avvikande resultat från provningen i referens [88] visas i figur 34 där den spricktillväxthastighet som uppmättes vid 2 ppm O_2 är en faktor 10 lägre relativt vad som mäts upp vid 0,5 ppm O_2 . Skillnaden i uppmätt spricktillväxthastighet mellan olika provstavar med nominellt lika material och exponeringsparametrar var något större när materialet hade avspänningsglödgate. Detta exempel från referens [88] visar på att O_2 -halten bara är en av många parametrar som kan variera under en spricktillväxtmätning. I det undersökta intervallet, 2 till 0,5 ppm O_2 , för det aktuella materialet verkar O_2 -halten inte vara en avgörande parameter. Speciellt för svetsmaterial typ Alloy 182 är att interkristallin sprickning ofta inte utvecklas över hela provets bredd eller att det spricker oregelbundet. Desto längre testet går (oavsett syrehalt) desto större andel av provets bredd utvecklar IGSCC, vilket DCPD tolkar som en högre hastighet. Detta är sannolikt förklaringen till den betydligt lägre tillväxthastigheten som observerades i närvaro av 2 ppm O_2 som visas i figur 34.

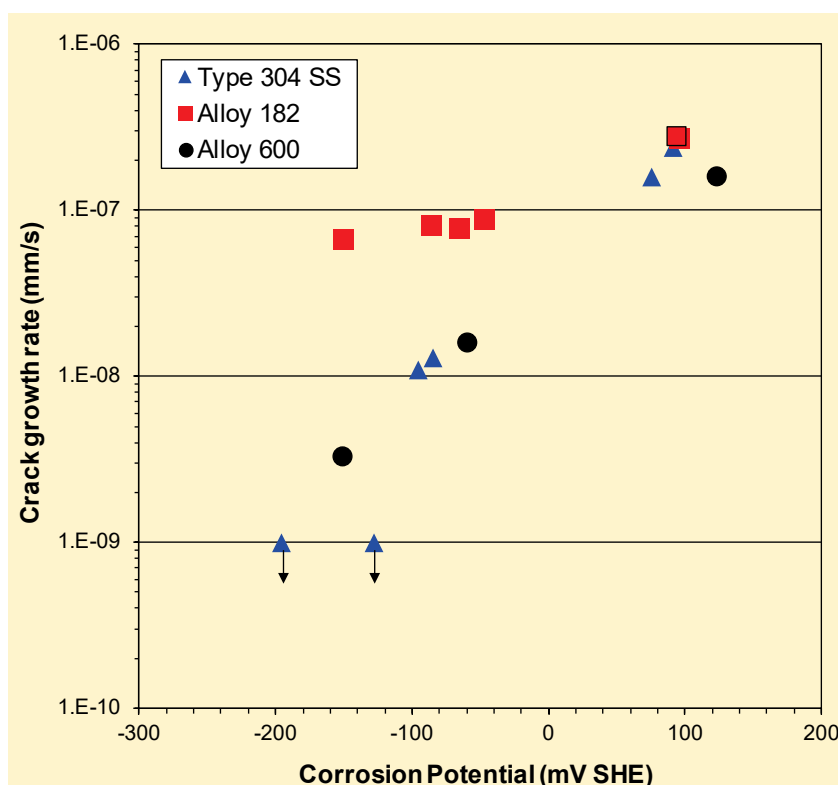


Figur 33
Spricklängd, ECP och konduktivitet i utloppet från autoklav plottad mot provningstid. Det material som provas är Alloy 182 som inte genomgått avspänningsglödning efter svetsning. Provningen gjordes vid 288 °C och provet belastades så att spänningsintensitetsfaktorn K i sprickspetsen varierade mellan 19 till 20 MPa $\sqrt{\text{m}}$ [88].



Figur 34
Spricklängd, ECP och konduktivitet i utloppet från autoklav plottad mot provningstid. Det material som provas är Alloy 182 som genomgått avspänningsglödning efter svetsning. Provningen gjordes vid 288 °C och provet belastades så att spänningsintensitetsfaktorn K i sprickspetsen varierade mellan 19 till 20 MPa $\sqrt{\text{m}}$ [88].

I sammanhanget är det viktigt att komma ihåg att en stor del av de spricktillväxtförsök som genomförts har syftat till att verifiera och studera skillnaderna mellan BWR-NWC miljö och BWR-HWC miljö. Den senare miljön definieras som $ECP < -230$ mV SHE och simuleras genom att t.ex. dosera syrefritt vatten med tillsatts av i storleksordningen 100 ppb H_2 under provningen. Inverkan av korrosionspotentialen på propageringshastigheten av IGSCC i rostfritt stål, Alloy 600 samt Alloy 182 visas i figur 35. En sänkning av korrosionspotentialen från ca 100 - 150 mV (NWC) ned mot -230 mV (HWC) minskar spricktillväxthastigheten i rostfritt stål och Alloy 600 med upp emot två storleksordningar, medan minskningen för Alloy 182 var mindre i denna mätning. I detta sammanhang är variationerna i spricktillväxthastighet små i försök där fokus har legat på att variera syrehalt eller ECP inom de gränser som kan anses representera BWR-NWC. Enligt figur 29, figur 31 och figur 35 är variationen en faktor 2 till 4.



Figur 35

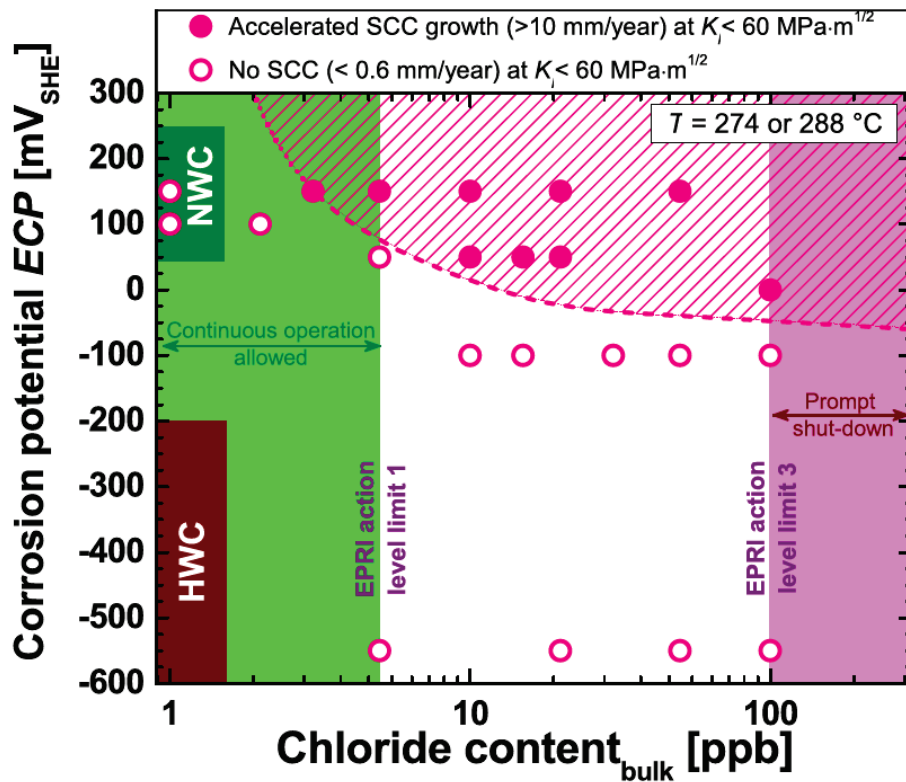
Effekt av korrosionspotential på spricktillväxthastigheten i BWR-miljö hos olika konstruktionsmaterial. Provningsen gjordes vid en spänningsintensitet på $30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Pilarna indikerar mätvärden under detektionsgräns. Grafen är omgjord efter data i referens [89].

5.1.3. Kolstål och låglegerat stål

Känsligheten för propagering av IGSCC i kolstål och låglegerat stål betecknas i allmänhet som låg [37, 39, 41]. I ultrarent vatten i BWR-NWC miljö rapporteras t.ex. propageringshastigheter vid en spänningsintensitet om $60 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ på i storleksordningen $< 2E-8$ mm/s [41], vilket är lägre än för rostfria material under liknande exponeringsförhållanden, jämför t.ex. figur 32.

Propagering av SCC i LAS i ultrarent vatten med en kloridkoncentration under 5 ppb är svårt att åstadkomma vid potentialer under ca 50 mV SHE [37, 42, 90], men observeras

vid 150 mV SHE [42, 90]. Detta samband illustreras, tillsammans med inverkan av kloridhalt, i figur 36. Noterbart i sammanhanget är att halten föroreningselement i stålet, speciellt i form av S, har betydande påverkan på känsligheten för SCC.



Figur 36

Illustration av hur tendensen för SCC beror av ECP samt kloridhalt hos LAS (tankstål). Vid en propageringshastighet under 0,6 mm/år ($2E-8$ mm/s) anses ingen propagering ske vid provning [90]. *Copyright 2016 by Elsevier. Used with permission.*

Som framgår av avsnitt 2.2.3 måste det, under de förhållanden med låga flöden som råder i en autoklav, doseras höga halter (8 ppm) av O_2 för att nå ECP på +150 mV SHE. I många fall har halter i storleksordningen 400 – 500 ppb doserats vilket i dessa publikationer ansetts vara jämförbart med den koncentration som förväntas under BWR-NWC [37, 91]. I en annan aktuell referens valdes en O_2 -halt om 2 ppm för att simulera BWR-NWC [92]. Det är dock något oklart vilken ECP det motsvarade, eftersom värdet, ~150 mV SHE endast anges för en provstav.

Vilken ECP som CS och LAS faktiskt erhåller i en BWR är inte alls lika väl utrett som för rostfritt stål och nickelbaslegeringar, se avsnitt 2.2.3. Vidare är sambanden mellan ECP och halterna av oxidationsmedel inte lika väl utredda för CS och LA som för rostfritt stål, detta gäller speciellt avseende H_2O_2 . De kvalitativa sambanden mellan ECP och propagering av IGSCC är dock sannolikt mycket lika för till exempel rostfritt stål och LAS. Exempelvis har propagering av IGSCC i båda materialen beskrivits med den så kallade ”Slip/oxidation-modellen” [56, 57].

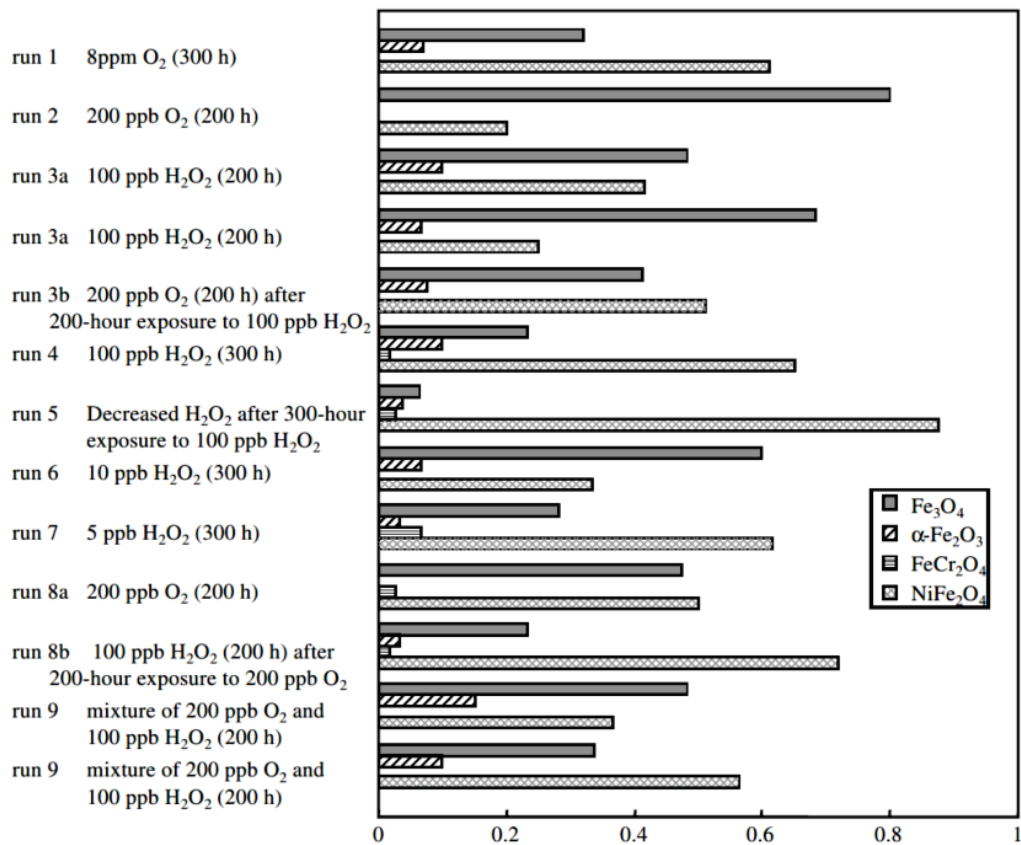
En intressant vinkel i sammanhanget lyfts fram i referens [93] där inverkan av galvanisk koppling mellan rostfritt stål och LAS på propagering av IGSCC belyses.

6. Inverkan av O₂ relativt H₂O₂

Det är tänkbart att valet av oxidationsmedel skulle kunna påverka egenskaper som tjocklek, sammansättning och mikrostruktur hos den oxidfilm som bildas på rostfritt stål och nickelbaslegeringar i BWR-NWC miljö. Dessa oxidfilmer utgör det primära skyddet mot korrosion. Det är därför tänkbart att betydande skillnader i oxidfilmernas egenskaper beroende på om O₂ eller H₂O₂ har använts som oxidationsmedel skulle kunna påverka initiering och propagering av IGSCC.

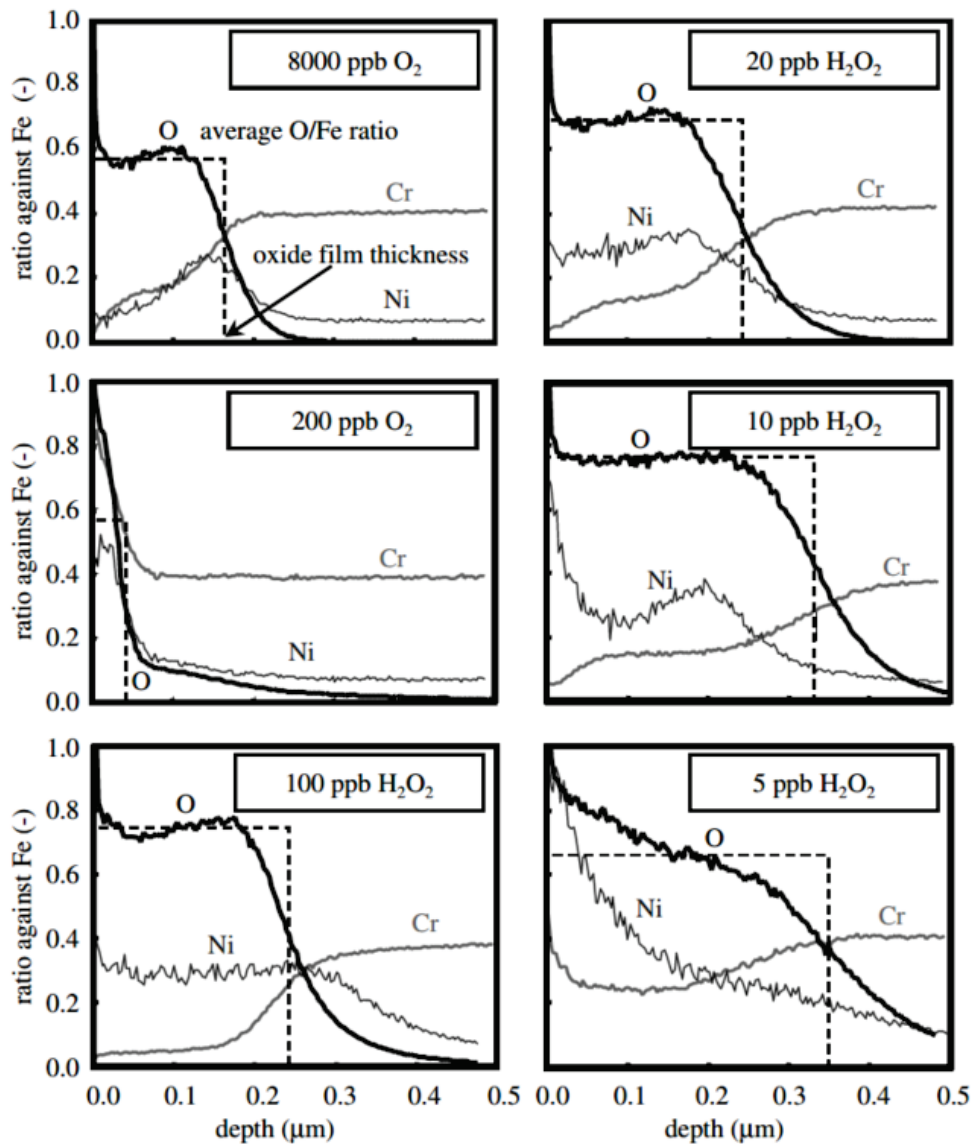
I referens [94] jämfördes korrosionspotential och egenskaper hos den oxidfilm som bildades vid 288 °C på rostfritt stål typ AISI 304 i närvaro av antingen 200 ppb O₂ eller 200 ppb H₂O₂. I likhet med vad som framkom i kapitel 3 erhöles en ECP om 200 mV SHE i närvaro av 200 ppb H₂O₂, medan 200 ppb O₂ renderade en potential i intervallet 100–140 mV SHE. Sammansättning och struktur studerades hos oxidfilmerna efter det att de exponerats under 2 veckor i närvaro av ettdera oxidationsmedlet. Tjockleken på oxiden påverkades inte av valet av oxidationsmedlet men fördelningen av oxidpartiklar på ytan skiljde sig åt. Oxidfilmens struktur var i båda fallen duplex med ett yttre lager bestående primärt av Fe₂O₃ samt ett inre lager med spinelloxider som uppvisade en påtagligt högre Cr-halt än det yttre lagret. Oxidation under närvaro av H₂O₂ resulterade dock i lägre Cr-halt i det inre oxidlagret relativt oxidation med O₂. Detta kan vara en viktig observation eftersom det Cr-rika oxidlagret utgör det primära korrosionsskyddet hos legeringen [34]. Det är dock svårt att avgöra om det är H₂O₂ i sig som resulterar i den lägre Cr-halten i det inre oxidskiktet eller om det är den högre ECP som är den verkligt bidragande faktorn. Lösligheten av Cr under oxiderande förhållanden i högttemperaturvatten är relativt t.ex. Fe mycket hög. Lösligheten av Cr ökar också med ökande ECP [95, 96].

Omfattande studier av hur H₂O₂ och O₂ påverkar oxidation och korrosion av rostfria stål har även genomförts i referenserna [97-102]. I likhet med referens [94] ses här skillnader i de bildade oxidfilmernas sammansättning och struktur beroende på vilket oxidationsmedel som används. Även elektrokemiska skillnader påvisas i form av variation hos polarisationskurvor som togs upp vid närvaro av antingen O₂ eller H₂O₂. Ett exempel på hur struktur och sammansättning hos den yttersta oxiden varierade beroende på oxidationsmedel vid 280 °C visas i figur 37. Sammansättningen i oxidens tjockleksriktning visas i figur 38. På detaljnivå ses att koncentrationen av respektive oxidationsmedel påverkar flera parametrar såsom oxidtjocklek, kemisk sammansättning, struktur och fasfördelning. Det kan dock vara svårt att dra generella slutsatser. Exponeringstiderna är mycket korta ≤ 300 h, vilket är betydligt kortare än vad som är aktuellt vid en spricktillväxtprovning och flera storleksordningar kortare än för den förväntade drifttiden hos en komponent. Vidare varierar ECP när halterna av de olika oxidationsmedlen ändras samt möjligen också autoklavmiljön genom t.ex. ändrad konduktivitet.



Figur 37

Samansättning hos oxidytan analyserad med lateral laser-Raman spektroskopi hos rostfritt stål typ AISI 304 som exponerats vid 280 °C under förhållanden som ges i figuren. Observera att endast information om det yttersta oxidlagret visas i figuren [100].
 Copyright 2005 by Taylor & Francis. Used with permission.



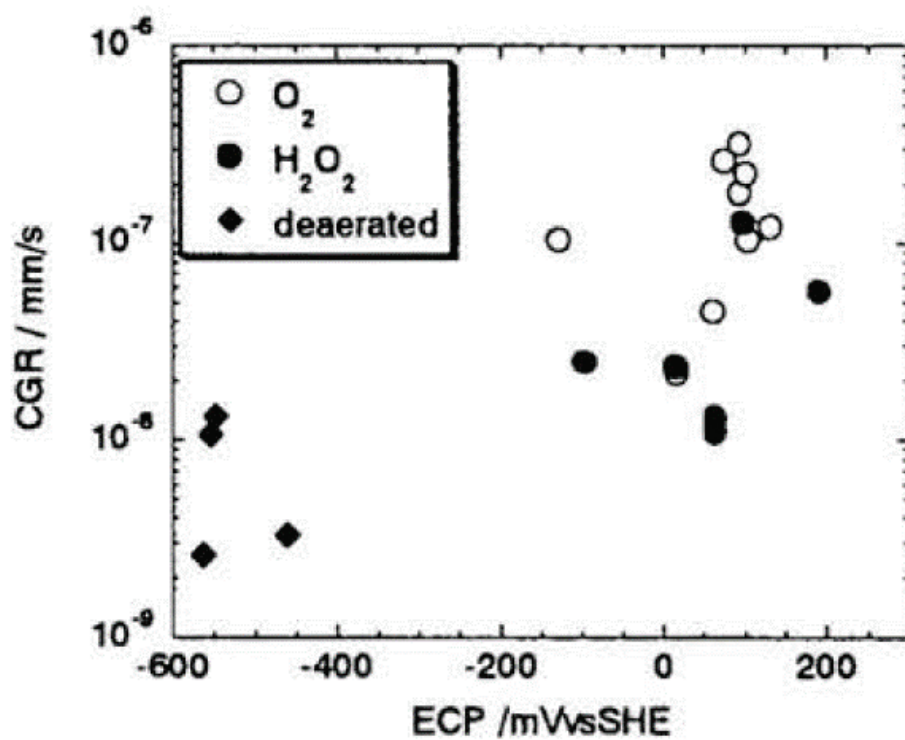
Figur 38

Figurerna visar resultat från SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) där sammansättningen har analyserats i oxidens tjockleksriktning. Sammansättningen är uttryckt som kvoten mellan Fe respektive O, Ni och Cr. Proverna utgjordes av rostfritt stål typ AISI 304 oxiderat i autoklav vid 280 °C [101]. Copyright 2006 by Taylor & Francis. Used with permission.

En i sammanhanget intressant jämförelse finns i referens [103] där oxidfilm på prover i rostfritt stål typ AISI 316L exponerade upp till 35000 h i Oskarshamn 3 (BWR-NWC) studerades. Dessa prover hade varit monterade i en bypass-loop vid relativt högt flöde varpå de exponerats för både O₂ och H₂O₂. Sannolikt bestämdes då ECP av den senare specien, se avsnitt 3. Sammanfattningsvis konstateras i referens [103] att i stort så är oxiderna som bildas under exponering i kraftverket likartade med de oxider som bildas i en autoklav när BWR-NWR-miljö simuleras genom dosering av O₂. I båda fallen utbildas en duplex oxid där det yttre oxidlagret utgörs av ett lager kristaller med sammansättning nära NiFe₂O₄ samt (FeCr)₂O₃. Det inre oxidlagret utgörs av blandspinell med den översiktliga sammansättningen (Ni,Fe,Cr)₃O₄. En avgörande skillnad är att det inre oxidlagret blir betydligt tjockare med tiden.

Direkta jämförelser om hur IGSCC påverkas av O_2 eller H_2O_2 som oxidationsmedel är få i litteraturen. Ett exempel är referens [104] där sensibiliserat stål typ AISI 304 provades genom SSRT i närvaro av antingen O_2 eller H_2O_2 vid 288 °C. I försöket exponerades provstavarna för ett i sammanhanget högt flöde (1 m/s) och deras respektive potential hölls konstant vid 60 -70 mV SHE oberoende av valet av oxidationsmedel. För att uppnå den potentialen doserades 1000 till 1500 ppb O_2 respektive 10 ppb H_2O_2 . Känsligheten för IGSCC var betydligt högre vid närvaro av O_2 i försöket, vilket visades i flertalet av de parametrar som utvärderades. Dock genomfördes inga repeterade mätningar. Vidare är sönderfallshastigheten av H_2O_2 hög vid 288 °C, vilket försvårar mätningar vid så låga halter som 10 ppb genom att potentialen längs provet kan variera. Sammantaget skall nog inte observationerna gjorda i detta exempel övertolkas.

I referens [105] genomfördes en noggrann jämförelse mellan spricktillväxthastigheter uppmätta i en miljö där ECP kontrollerades genom dosering av O_2 relativt en miljö där ECP kontrollerades av H_2O_2 . Vid dosering av H_2O_2 vidtogs flera åtgärder för att minska dess sönderfallshastighet. På så vis kunde det genom provtagning av vattnet i autoklaven påvisas att 80 % av den doserade mängden H_2O_2 fanns kvar vid provet. En intressant slutsats från referens [105] visas i figur 39. De resultat som visas tyder på att vid jämförbara ECP på exponerade provstavar blir spricktillväxthastigheten något högre när ECP kontrolleras av O_2 relativt H_2O_2 . Notera att betydligt högre koncentrationer O_2 än H_2O_2 behövs för att nå samma potential, se exempel i avsnitt 3. Vidare kan noteras att spricktillväxthastigheten observerades öka med halt oxidationsmedel och även ECP i referens [105]. En hypotes till varför spricktillväxthastigheten observeras vara högre vid närvaro av O_2 relativt H_2O_2 vid lika ECP framförs i referens [106]. Hypotesen bygger på att korrosionsströmmen är högre vid oxidation med O_2 än med H_2O_2 . Detta beror på att när ECP kontrolleras av H_2O_2 motsvaras oxidationsreaktionen även av oxidation av H_2O_2 själv och inte enbart av metall. Se exempel i avsnitt 3.



Figur 39

Uppmätt spricktillväxthastighet (CGR) i sensibiliserat rostfritt stål typ AISI 304 vid 288 °C. Olika halter av H₂O₂ respektive O₂ har använts för att uppnå given ECP hos provet. Mätningen av ECP gjordes nära den maskinbearbetade skåran längs provstavens mitt [105].
 Copyright 1999 by The Minerals, Metals & Materials Society. Used with permission

7. Vattenkvalitet vid provning i autoklav

Provning med avseende på SCC i BWR-miljö genomförs i ultrarent vatten. Orenheter som klorid och sulfat påskyndar propageringen av IGSCC påtagligt redan vid mycket låga koncentrationer, medan andra föroreningar som kromat och nitrater har mycket mindre påverkan. Detta är emellertid mycket väl dokumenterade, se till exempel översiktsarbetena i referens [1-3].

I tabell 1 visas att urvalskriterierna för MD-01 stipulerar att halterna av klorid och sulfat skall vardera vara < 5 ppb samt att konduktiviteten skall vara < 0,2 µS/cm. Valet av dessa gränsvärden bottnar sannolikt i de riktlinjer avseende reaktorvattenkvalitet som drogs upp av EPRI, delvis med svensk medverkan. Underlaget till dessa riktlinjer grundas i sin tur i omfattande provning vilken exemplifieras i översiktsarbetena [1-3]. Riktlinjerna enligt "EPRI BWR Water Chemistry Guidelines" visas i tabell 5. Åtgärdsnivå 1 återger de värden som inte skall överskridas vid normal drift, och om så sker måste åtgärder vidtas. En uppenbar utgångspunkt är att provning skall genomföras vid förhållanden som motsvarar nivåer under "åtgärdsnivå 1" i tabell 5 eftersom det är vid dessa nivåer som kontinuerlig drift sker. Med största sannolikhet ligger normalnivåerna i en BWR vid NWC-drift dock betydligt under vad som anges i tabell 5 för att hålla en god marginal.

En viktig observation är att gränsvärdet för klorider är 3 ppb i tabell 5. Tidigare var gränsvärdet 5 ppb men justerades ned till 3 ppb. Detta baseras i stor utsträckning på resultat rörande spricktillväxtprovning av tankstål, det vill säga LAS, där effekter sågs redan vid halter om 5 ppb [37].

Tabell 5

Riktlinjer enligt "EPRI BWR Water Chemistry Guidelines" för reaktorvatten gällande vid driftlägen motsvarande mer än 10 % av full effekt [107]. Indikeringen "b" avser ett intervall som är anläggningsspecifikt.

Kontroll parameter	Mätfrekvens	Åtgärdsnivå		
		1	2	3
Konduktivitet (µS/cm)	Kontinuerligt	>0,30	>1,0	>5,0
Klorid (ppb)	Dagligen ^b	>3	>20	>100
Sulfat (ppb)	Dagligen ^b	>5	>20	>100

Sammanfattningsvis ger urvalskriterierna för MD-01 intrycket att vara välgrundade avseende begränsningar i konduktivitet och föroreningshalter. Vid provning av LAS, som ligger utanför MD-01, bör effekten av klorider understrykas.

En praktisk detalj som är av vikt vid provning i autoklav är att rutinmässig mätning av sulfat och klorid med detektions- och rapporteringsgränser under 5 ppb inte är standard vid många laboratorier som genomför vattenanalyser. Erfarenheter från Studsvik pekar på att dessa krav främst finns inom de kärntekniska verksamheterna och således är det laboratorer knutna till denna verksamhet som har analysmetoder och rutiner för dessa mätningar.

8. Diskussion

En genomgång av de faktiska ECP-mätningar som gjorts i BWR visar på att den uppmätta potentialen ligger i ett intervall om ca 100 till 250 mV SHE vid förhållanden som motsvarar normalvattenkemi (NWC). Modellering pekar på i stort sett samma ECP-intervall, vilket är naturligt, eftersom modellerna bygger på data från faktiska mätningar i anläggningar och på laboratorium. Vilken potential som mäts upp lokalt beror på flera faktorer, t.ex. material och dess grad av passivering, temperatur, flödes hastighet och halt av oxidationsmedel i vattenfasen. I den absoluta majoriteten av de driftsfall och systemdelar som är aktuella kommer ECP att bestämmas av den samtida oxidationen och reduktionen av H_2O_2 på systemytan. Detta beror på att endast mycket låga halter av H_2O_2 , i storleksordningen 1-10 ppb räcker för att höja ECP till nivåer som inte kan uppnås genom endast bidrag från O_2 . Bildning av H_2O_2 sker genom radiolys i härden, men specien återfinns i betydande halter, över 10 ppb, även i perifera system. Vid mätningar i perifera system under BWR-NWC-förhållanden i närvaro av O_2 plus H_2O_2 har halter i intervallet ca 200-400 ppb angetts. Oxidation av metall genom reduktion av syrgas spelar alltså en underordnad roll avseende vilken ECP som faktiskt mäts upp på en systemyta. För detaljer i sammanhanget hänvisas till avsnitt 2 och 3 i rapporten.

I de modeller som beskriver propagering av IGSCC i rostfritt stål, nickelbasklegeringar och låglegerade stål (se avsnitt 4) ses att den styrande parametern är ECP och inte halten av oxidationsmedel i t.ex. ppb. Däremot är ECP givetvis kopplad till halt och typ av oxidationsmedel samt parametrar såsom flödes hastighet och temperatur. En ökande ECP ger enligt dessa modeller en ökad propageringshastighet av IGSCC, förutsatt att alla andra parametrar är konstanta. De praktiska provningar avseende propageringshastighet för IGSCC som redovisas i denna rapport i avsnitt 5 och 6, visar på att det sannolikt finns en svag trend för ökande spricktillväxthastighet med ökande ECP också *inom det intervall som är relevant för NWC*. Bilden är dock långt från entydig där olika provningar ger olika resultat. Med största sannolikhet finns det parametrar i provningen avseende t.ex. material och dess tillstånd som överskuggar effekten av ECP i detta intervall. I avsnitt 6 redovisas också indikationer på att provning med O_2 som oxidationsmedel resulterar i något högre propageringshastigheter relativt H_2O_2 när provningen görs vid lika ECP.

När det kommer till att simulera NWC-miljö i autoklav på laboratorium infinner sig svårigheten att återskapa samma förhållanden rörande ECP och halter av oxidationsmedel som finns i en kraftproducerande BWR. Den ECP som mäts upp på olika systemdelar i en BWR, ca 100 – 250 mV SHE, är svår att återskapa i laboratoriemiljö genom att dosera O_2 eller H_2O_2 i motsvarande mängd som kan mätas upp i en BWR dvs ca 200 – 400 ppb [7]. Detta beror främst på följande:

- Den låga flödes hastigheten vid autoklavförsök, ca 10^{-3} till 10^{-2} m/s, jämfört med flödes hastigheten i huvudcirkulationskretsen, ca 1-10 m/s, medför att ECP kan bli betydligt lägre i en autoklav än i en systemledning vid samma halt oxidationsmedel. Detta beror på koncentrationspolarisation.
- I BWR-NWC-miljö bestäms potentialen i majoriteten av driftsfallen av disproportioneringen av H_2O_2 , där O_2 är en sönderfallsprodukt. Denna process är katalytisk aktiverad på systemytan och går mycket fortare när yta till volymförhållandet är stort, t.ex. i en tunn ledning eller i en autoklav med tätt packade prover och hållare.
- Vid försök i autoklav kan det snabba sönderfallet av H_2O_2 vid reaktortemperatur vara problematiskt. Det är svårt att avgöra vad som händer mellan punkten i autoklavsystemet där H_2O_2 doseras och provernas individuella position i autoklaven. Är

avståndet kort hämmas omblandningen och är det för långt kan doserad H_2O_2 till stor del ha sönderfallit innan flödet når fram till provkroppen.

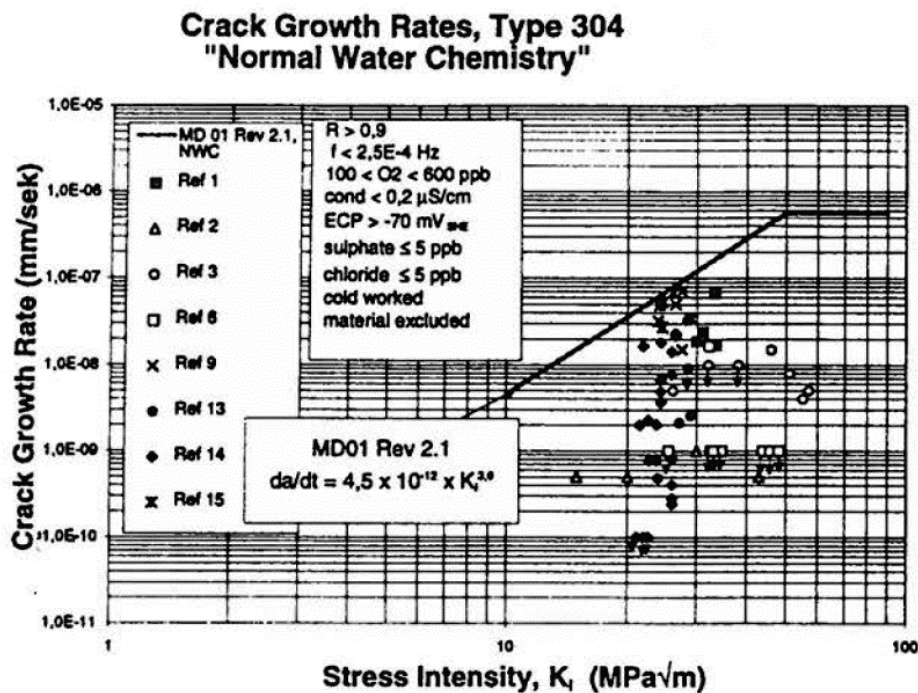
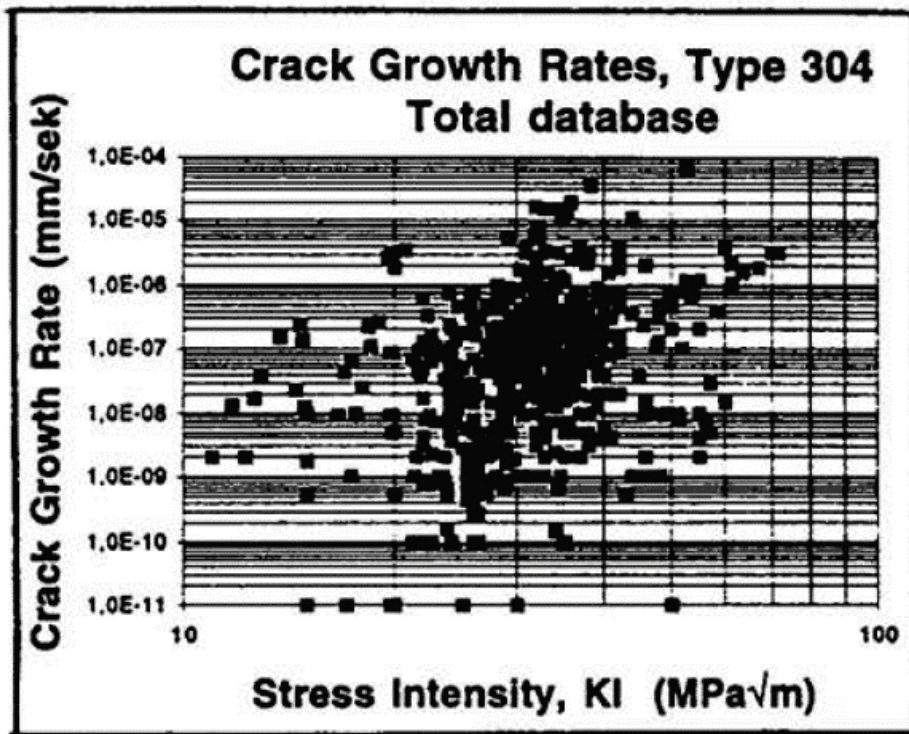
- För att komplicera situationen ytterligare kan spridningen i ECP-mätningar vid reaktortemperatur vara ganska hög i sammanhanget, speciellt mellan olika elektrodtyper. Historiskt har spridning i ett intervall av ± 50 mV SHE observerats av Studsvik Nuclear AB vid jämförande provning. En liknande bild ges i referens [80]. Betydligt större variation redovisades vid jämförande provning mellan olika laboratorier i referens [6, 108].
- Vid närvaro av O_2 som oxidationsmedel är ECP starkt beroende av passivströmtätheten. ECP ökar under det att passiveringen fortskrider. Denna process påverkas av flera parametrar och varierar mellan ca en vecka och upp till flera månader beroende på t.ex. kemi, flödesförhållanden eller materialegenskaper.
- Analys av O_2 i inloppet eller utloppet kan rutinmässigt göras med noggrannhet av ett fåtal ppb. Dock är detta svårare för H_2O_2 som lätt sönderfaller i en varm och klen provtagningsledning. För att få tillförlitliga resultat bör alla autoklavytor i så fall kläs in med t.ex. PTFE som inte katalyserar sönderfall av H_2O_2 .

8.1. Exempel på val rörande ECP och halt oxidationsmedel

I en japansk referens rörande rekommendationer av hur spricktillväxtprovning bör genomföras nämns som ett typexempel ECP på 150 ± 50 mV SHE och ett reglerband för O_2 i spannet 200 till >8000 ppb O_2 för simulering av BWR-NWC miljö [109]. Ett riktvärde avseende ECP fastslås alltså med halt O_2 som en reglerparameter. Denna rekommendation har även applicerats i flertalet referenser t.ex. [81, 85, 86]. Motivet att styra mot ett ECP-intervall vid provningen som är direkt i linje med vad som uppmäts i en BWR under NWC-drift är uppenbar. Den parameter som med största sannolikhet styr propagering av IGSCC är just ECP, och inte koncentration av oxidationsmedel. Invändningen kan dock vara att halten O_2 som krävs för att uppnå önskad ECP i en autoklav med lågt flöde blir orimligt stor relativt vad som förekommer i en BWR under NWC-drift. Ett praktiskt problem kan också uppstå när ett ECP-värde väljs som målparameter, eftersom mätning av ECP vid reaktortemperatur är förenat med viss osäkerhet. Emellertid, är dock idag ECP-mätning i simulerad NWC en väl etablerad metod som ett välrenommerat laboratorium ska behärska.

Ett annat angreppssätt har valts när det gäller framtagning av databasen för MD-01. Denna databas omfattar sensibiliserat rostfritt stål typ SS 2333 (AISI 304), Alloy 182 samt Alloy 600 och avser propageringshastighet av IGSCC som funktion av spänningsintensitetsfaktorn K [4, 7]. I detta fall verkar de faktiska mätningar av halten oxidationsmedel som gjordes i BWRer under effektdrift ha givits stor vikt. Enligt referens [4, 7] var det faktum att provningar utförda under 90-talet vid 500 ppb O_2 renderade propageringshastigheter jämförbara med vad som uppmättes i anläggningarna också viktigt vid det val som gjordes. Se även figur 29 för en jämförelse mellan spricktillväxthastighet uppmätt i reaktorvatten och i autoklav med 500 ppb O_2 . För att skapa databasen för MD-01 valdes således urvalskriterier enligt tabell 1. Avseende halt av oxidationsmedel blev då kriteriet $100 < \text{ppb } \text{O}_2 < 600$ samt $\text{ECP} > -70$ mV. I sammanhanget är det viktigt att komma ihåg att MD-01 är en databas där data även genomgått en specifik värdering samt tolkning och inte en direkt rekommendation för hur BWR-NWC skall simuleras. Syftet med databasen var när den gjordes att väga samman flera hundra datapunkter per material och komma fram till ett samband mellan spänningsintensitetsfaktor och spricktillväxthastighet. För att uppnå konservatismen tas i MD-01 hänsyn till parametrar som t.ex. materialtillstånd,

provningstekniska aspekter, samt även statistiska överväganden. För ett konservativt samband krävs också att urvalskriterierna för bland annat ECP och syrehalt inte blir för omfångsrikt. Annars kan data med oxidanthalter och/eller ECP i nedre delen av respektive intervall dra ned spricktillväxtsambandet och göra det icke-konservativt om hastigheten beror av ECP eller oxidanthalt. Som översiktligt exempel på hur filtreringen gjordes visas figur 40 avseende MD-01 version 2.1. Här ses hur en stor mängd datapunkter med betydande spridning genom filtrering reduceras till ett mindre antal. För att introducera konservatism i det samband som etableras mellan spricktillväxthastighet och spänningsintensitetsfaktor gjordes en anpassning där samtliga mätpunkter låg under linjen (s.k. upper bound) som utvisar det slutliga matematiska sambandet.



Figur 40

Ovan: Den samlade mängden data rörande sprickpropageringshastighet för IGSCC i rostfritt stål typ SS 2333/304.

Nedan: Kvarvarande datapunkter efter filtrering samt det etablerade sambandet för MD-01 avseende det aktuella materialet [7]. *Copyright 1997 by the American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois. Used with permission.*

Med detta som bakgrund är det rimligt att anta att urvalskriterierna för MD-01 valdes nära de parametrar avseende syrehalt som man visste var relevanta för BWR-NWC och renderade propageringshastigheter som var i linje med vad som uppmätts i reaktorvatten. Som en kommentar kan sägas att 500 ppb O_2 i en autoklav sannolikt ger en ECP på ca 100 mV SHE hos en godtycklig provstav enligt figur 22, vilket också visats vid flera praktiska provningar, t.ex. [29, 88, 110, 111]. Detta är alltså en ECP som är i den nedre delen av vad som mäts upp i en systemledning under BWR-NWC och således en rimlig utgångspunkt. Den övre begränsningen för O_2 i tabell 1, det vill säga < 600 ppb, är dock svår att motivera utifrån ett perspektiv av en generell rekommendation för miljöstyrning vid simulering av BWR-NWC-miljö. Högre halter än 600 ppb O_2 kan krävas i vissa autoklavsystem för att säkerställa att ECP inte blir orimligt låg. Vidare har det i denna erfarenhetssammanställning inte funnits något som pekar på att O_2 -halter betydligt över de som kan mätas i en BWR vid NWC drift skulle rendera spricktillväxthastigheter som är direkt icke-representativa. Den styrande faktorn är ECP. Som en generell rekommendation är sannolikt den under gränsen i tabell 1, det vill säga > 70 mV SHE, diskutabel, eftersom den är tämligen långt ifrån vad som mäts upp i anläggningarna. Med tanke på osäkerheten i en ECP-mätning skulle det vara vanskligt att lita på detta värde enkom utan kompletteringar med mätningar av O_2 -halten ut från autoklaven vid t.ex. en spricktillväxtprovning.

I ett internationellt perspektiv, speciellt där intressen från USA har varit tongivande, har 2 ppm O_2 använts för att simulera BWR-NWC miljö i autoklav, se t.ex. referens [72, 87, 112, 113]. Resultater ECP blir i detta fall drygt 100 mV SHE, även i autoklavsystem med mycket lågt flöde enligt figur 22. Sannolikt är 2 ppm en avvägning mellan att kunna erhålla en ECP hos provstavar i en autoklav som är likvärdig med det som kan uppmätas i en BWR, samtidigt som O_2 -halten inte är betydligt högre än vad som mäts upp i anläggningarna.

Det kanske uppenbara alternativet är att dosera H_2O_2 till autoklaven för att uppnå en representativ ECP. Väteperoxid är den specie som enligt sammanställningen i denna rapport med största säkerhet bestämmer ECP under BWR-NWC miljö på systemytorna. Som nämnts tidigare är svårigheterna att H_2O_2 sönderfaller tämligen snabbt vid reaktortemperatur och att osäkerheter kan uppstå vilken halt som prover exponerade i en autoklav faktiskt upplever. Mätningar av ECP med elektroder mot de provstavar som exponeras skulle kunna verifiera att en tillräcklig halt H_2O_2 doseras för att uppnå önskad potential. Invändningen kan vara att ECP-mätningar är behäftade med mätosäkerheter och att mätningen alltid är mycket lokal. En lösning kan vara att dosera en mycket hög halt väteperoxid, t.ex. >1000 ppb. Enligt figur 22 erhålles en konstant ECP som funktion av halt H_2O_2 när en viss koncentration uppnås. Denna koncentration beror på flödes hastigheten. Doseras 1000 ppb H_2O_2 kan ca 80 % sönderfalla innan en effekt ses på ECP. Sänkningen blir dock måttlig eftersom O_2 bildas vid sönderfallet. Vidare kan sönderfallshastigheten av H_2O_2 minskas genom att t.ex. dosera nära autoklavinloppet samt att beklä de tunna ledningar som leder in i autoklaven med teflon. Att simulera BWR-NWC i autoklav genom H_2O_2 dosering har föreslagits i t.ex. referens [51, 52]. Tillämpningen har dock varit sparsam i den litteratur som finns rörande spricktillväxtmätning i autoklav, exempel är t.ex. referens [29, 105, 106].

8.2. Rekommendationer

På frågan hur den oxiderande BWR-NWC-miljön skall simuleras finns det inte ett rakt svar som kan presenteras som en enkel siffra. Däremot finns det väl motiverade gränsvärden när det kommer till parametrar såsom konduktivitet och halt av föroreningar; se tabell 1 och avsnitt 7. För att kunna säkerställa att rätt miljöförhållanden råder i en autoklav så måste minst följande parametrar mätas kontinuerligt; temperatur nära exponerade prov, provens ECP, O₂-halt och konduktivitet i utgående vatten från autoklaven. Vidare skall analys av ingående och utgående vatten avseende aggressiva anjoner göras regelbundet.

Den oxiderande BWR-NWC-miljön har simulerats genom dosering av främst O₂ i halter från ca 200 ppb och uppåt. I de flesta jämförande studier som gjorts ses inte en betydande skillnad i uppmätt spricktillväxthastighet vid provningar där O₂ halt och ECP har varierats över de intervaller som kan ses som representativa för BWR-NWC-miljö. Det finns dock exempel på motsatsen. En grundläggande observation är att det finns ett stort antal parametrar som påverkar en spricktillväxtprovning [55], varav koncentration oxidationsmedel vid simulering av BWR-NWC är en. Vid en typisk spricktillväxtprovning är målsättningen att testa inverkan av en enskild parameter och hålla övriga konstanta. Dessutom är målsättningen ofta att jämföra resultatet med tidigare eller parallella provningar, avseende t.ex. parametern spänningsintensitetsfaktor. Således kan valet av halt oxidationsmedel, t.ex. "500 ppb O₂" främst vara styrt av att övriga data i en databas är framtaget med denna förutsättning. Ändras O₂-halten i en enskild provning fås en datapunkt som avviker och som eventuellt måste behandlas separat. Det senare argumentet kan dock anses svagt med bakgrund av att det i denna rapport inte framkommit att spricktillväxthastigheten varierar påtagligt i ECP-intervallet 100 till 250 mV SHE. Fördelen med att ha snäva villkor för hur data skall tas fram i en jämförelse är att datamängden i sin helhet kan behandlas på ett övergripande sätt.

Några generella riktlinjer rörande för hur BWR-NWC kan simuleras sammanfattas enligt punktlistan nedan.

- Dosering av O₂ så att en halt av 500 ppb kan mätas upp *i utloppet* från autoklaven kan ses som en rimlig *lägstnivå* för simulering av BWR-NWC-miljö. Anledningen är att även vid lokalt mycket låga flöden erhålles en ECP på ca 100 mV hos rostfritt stål och nickelbaslegeringar, vilket är jämförbart med vad som mäts i anläggningarna. Dock bör alltid ECP mätas *på provstaven* för att verifiera att en tillräckligt hög potential erhålles. Lägre halter O₂ än 500 ppb kan medföra risker för betydligt lägre ECP, speciellt om provmaterialet passiverar långsamt eller dåligt. En stabil potential hos provstaven bör också inväntas under föroxideringen innan provning vid konstant K inleds.
- Den kunskap som finns om IGSCC pekar i sin helhet på att den styrande parametern är ECP och inte halt oxidationsmedel i sig. Därför finns det goda argument för att sikta på en potential hos rostfritt stål och nickelbaslegeringar som provas på ca 150 mV till 200 mV SHE. Detta kräver dock högre halter av O₂ jämfört med vad som förekommer i anläggningarna, men det finns inga data som tyder på att detta resulterar i icke-representativa resultat avseende uppmätt spricktillväxthastighet.
- Dosering av H₂O₂ för att uppnå en potential under provning i autoklav är vid en första anblick det sätt som borde ge en mest representativ ECP jämfört med vad som mäts i en anläggning. Provningstekniskt finns det dock svårigheter på grund av det snabba sönderfallet hos H₂O₂. De extra komplikationer som dosering av väteperoxid medför kan undvikas genom att dosera syre om man verifierar att tillräckligt hög potential erhålles.

- Spricktillväxtprovning på låglegerat stål kan möjligen behöva ges en särställning. Passivfilmen på detta material skiljer sig från den på rostfritt stål och nickelbaslegeringar. Detta kan yttra sig som en högre passivström, vilket i sin tur kräver högre halter av O_2 för att uppnå en given ECP. En rimlig ansats är emellertid att eftersträva samma potential på låglegerat stål som på rostfritt stål vid provning. För en vidare diskussion hade det varit bra att ha data på ECP mätningar mot låglegerat stål under närvaro av H_2O_2 .

9. Slutsats

- Enligt de modeller som finns för propagering av IGSCC i rostfria stål, nickelbaslegeringar och låglegerade stål är det ECP som påverkar propageringshastigheten, varvid typ och halt av oxidationsmedel är underordnade.
- Mätningar och modellering av ECP visar på att under BWR-NWC-förhållanden ligger värdena i det ungefärliga intervallet 100 – 250 mV SHE. Hänsyn bör i sammanhanget tas till att ECP-mätningar vid reaktortemperatur ofta visar en viss spridning.
- Den ECP som erhålles hos en materialyta beror av många variabler, t.ex. ytans grad av passivering, dess katalytiska egenskaper, temperatur, koncentration av oxidationsmedel i vätskefasen, flödesförhållanden mm. Således behövs en detaljerad kunskap om de aktuella förhållandena för att kunna prediktera ECP i en anläggning eller vid provning.
- I en BWR där normalvattenkemi (NWC) appliceras styrs ECP hos konstruktionsmaterialen av den samtida oxidationen och reduktionen av H_2O_2 genom katalys. Direkt reduktion av O_2 för oxidation av metall är alltså av sekundär betydelse.
- En majoritet av de många försök som utförts med avseende på utvärdering av spricktillväxthastighet har dock O_2 doserats som oxidationsmedel för att uppnå önskade förhållanden. Det har också visats att det på detta sätt går att uppnå spricktillväxthastigheter som motsvarar de som kan observeras i anläggningarna.
- Inom de områden rörande ECP och halt av oxidationsmedel som kan anses representativt för BWR-NWC ökar propageringshastigheten endast måttligt med ökande värden på nämnda parametrar. Speciellt om jämförelsen görs med vatten helt fritt från oxidationsmedel.
- Hur olika föroreningar såsom klorid, sulfat och på ett övergripande plan konduktivitet påverkar propagering av IGSCC anses väl dokumenterat. Därvid finns det klara riktlinjer att följa vid provning i autoklavmiljö.
- I föreliggande rapport finns rekommendationer och kommentarer rörande hur BWR-NWC-förhållanden bör simuleras avseende typ av oxidationsmedel och dess koncentration. Valet styrs till exempel av faktorer som i vilket sammanhang producerade data skall användas och hur autoklavsystemet där provningen genomförs är uppbyggt. En uppmätt ECP i intervallet 100 – 250 mV SHE hos de provstavar som exponeras bör emellertid eftersträvas.

10. Erkännanden

- Ett speciellt tack riktas till Elena Calota som varit SSMS kontaktperson under sammanställningen av denna rapport. Hon har bidragit med värdefull bakgrundskunskap i ämnet och kontakter inom branschen.
- Anders Jensen har genom sin långa erfarenhet rörande provning med avseende på spänningskorrosion i reaktormiljö bidragit med avgörande information till rapporten. Han har även granskat rapportens sakinhåll.

11. Referenser

1. Öijerholm, J. Jenssen, A. (2015) *Interkristallin spänningskorrosion i rostfritt stål i BWR-miljö - En sammanställning av kunskapsläget med fokus på erfarenheter av studier genomförda i Sverige*. Strålsäkerhetsmyndigheten, Stockholm, Sweden, SSM 2015:12.
2. Öijerholm, J. Jenssen, A. (2016) *Interkristallin spänningskorrosion i nickelbaslegeringar i BWR- och PWR- miljö - En sammanställning av kunskapsläget med fokus på erfarenheter av studier genomförda i Sverige*. Studsvik Nuclear AB, Studsvik, STUDEVIK/N-16/200.
3. Öijerholm, J., Wang, M., Jenssen, A. (2020) *Bestrålningsinducerad spänningskorrosion (IASCC) i BWR- och PWR-miljö - En sammanställning av kunskapsläget med fokus på erfarenheter av studier genomförda i Sverige*. Strålsäkerhetsmyndigheten, Stockholm, Sweden, SSM 2020:06.
4. Ceder, P.-G., Smed, T., Gustafsson, B., Edberg, J. (2001) *Allmänna bestämmelser för mekaniska anordningar*. PAKT, Utgåva 4.
5. Morin, U., Jansson, C., Bengtsson, B. (1993) *Crack Growth Rates for Ni-base Alloys With the Application to an Operating BWR*. In: 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Warrendale, WA, USA.
6. Andresen, P.L. (1998) *IGSCC Crack Propagation Rate Measurement in BWR Environments - Executive Summary of Round Robin Study*. Statens Kärnkraftinspektion, Stockholm, Sweden, SKI Report 98:27.
7. Jansson, C. Morin, U. (1997) *Assessment of Crack Growth Rates in Austenitic Stainless Steels in Operating BWRs*. In: 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Amelina Island, FL, USA.
8. Andresen, P.L., Gott, K., Nelson, J.L. (1999) *Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in 288 °C Water: A Five Laboratory Round Robin*. In: 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Newport Beach, CA. USA.
9. Efsing, P. Jansson, C. (2003) *Screening of Crack Growth Data and the Relevance from an End-Users Perspective*. In: 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Stevenson, WA, USA.

10. Efsing, P., Jansson, C., Jenssen, A., Sundberg, J., Forssgren, B., Bengtsson, B., Jonsson, A. (2007) *IGSCC Disposition Curves for Alloy 82 in BWR Normal Water Chemistry*. In: 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, BC, Canada.
11. Brickstad, B., Ekström, P., Forsberg, F., Kjellin, D. (2018) *Metodik för analys av skador i mekaniska anordningar i kärntekniska anläggningar*. Strålsäkerhetsmyndigheten, Stockholm, Sweden, SSM 2018:20.
12. Molander, A., Takagi, J., Karlberg, G., Gott, K. (1998) *Comparison of the Corrosion Potential for Stainless Steel Measured In-Plant and in Laboratory During BWR Normal Water Chemistry Conditions*. In: 1998 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Kashiwazaki, Japan.
13. Christensen, H. (1994) *Calculations of radiolysis in PWR*. In: Proceedings of Chemistry in Water Reactors, 24-27 April 1994, Paris, France.
14. Christensen, H. (2006) *Fundamental Aspects of Water Coolant Radiolysis*. Statens Kärnkraftinspektion, Stockholm, Sweden, SKI Report 2006:16.
15. Le Caër, S. (2011) *Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation*. *Water*, 3 (1) p. 235-253. DOI: <https://doi.org/10.3390/w3010235>
16. Ullberg, M. (2004) *Elektrokemiska reaktioner i rörledningar i BWR*. Studsvik Nuclear AB, Studsvik, STUDSVIK/N-04/130.
17. Molander, A., Pein, K., Forsgren, A.L., Karlberg, G. (1999) *Corrosion Potential Monitoring in Swedish BWRs on Hydrogen Water Chemistry*. In: 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Newport Beach, CA, USA.
18. Molander, A., Eriksson, S., Pein, K. (2000) *Översikt av referenselektroder i högtemperaturvatten*. Statens Kärnkraftinspektion, Stockholm, Sweden, SKI rapport 00:52.
19. Lundgren, K., Wikmark, G. (2000) *Möjligheter med OHWC - Utveckling och tillämpning av ECP-simulering i svenska BWR*. Statens kärnkraftinspektion, Stockholm, Sweden, SKI Rapport 00:2.
20. Wikmark, G., Lundgren, K., Wijkström, H., Pein, K., Ullberg, M. (2004) *Utveckling av verktyg för optimering av HWC*. Statens Kärnkraftinspektion, Stockholm, Sweden, SKI Rapport 2004:27.

21. Lundgren, K., Wijkström, H., Wikmark, G. (2004) *Recent Developments in the "LwrChem Radiolysis Code"*, *International Water Chemistry Conference*. In: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, San Francisco, CA, USA.
22. Lin, C.C., Cowan, R.L., Kiss, E. (1994) *Optimum Coolant Chemistry in BWRs*. In: 4th International Topical Meeting on Nuclear Thermal Hydraulics, Operations and Safety, Taipei, Taiwan (China).
23. Takagi, J., Ichikawa, N., Hemmi, Y. (1988) *Evaluation of Corrosion Environment in BWR Primary Circuit by Water Radiolysis Model*. In: 1988 JAIF international conference on water chemistry in nuclear power plants, Tokyo, Japan.
24. Ishigure, K. (1989) *Hydrogen Peroxide Decomposition and Radiolysis in BWRs*. In: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Bournemouth, UK.
25. Ichikawa, N., Hemmi, Y., Takagi, J. (1992) *Estimation of Corrosion Potential of Stainless Steel in BWR Primary Circuit*. In: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Bournemouth, UK.
26. Gott, K. (2002) *Skador i svenska kärnkraftanläggningars mekaniska anordningar 1972-2000*. Statens Kärnkraftsinspektion, SKI rapport 02:50.
27. Rosborg, B. Molander, A. (1985) *The Corrosion Potential of Type 304 Stainless Steel in Swedish LWRs During Steady State Operation*. In: 2nd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, CA USA.
28. Molander, A. Jansson, C. (1991) *In Situ Corrosion Potential Monitoring in Swedish BWR's*. In: 5th International symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, CA, USA.
29. Jansen, A., König, M., Jansson, H. (2001) *Comparative Study Regarding Crack Growth Rate and Corrosion Potential Measurements in BWR Normal Water Chemistry in Oskarshamn 3 and in the Laboratory – Final Report*. Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/N(K)-01/013.
30. Molander, A. Ullberg, M. (2003) *The Corrosion Potential of Stainless Steel in BWR Environment – Comparison of Data and Modeling Results*. In: Symp on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia 2003, Fukuoka, Japan.

31. Indig, M.E., Wozadlo, G.P., Nelson, J.L. (1991) *Investigation of the Protection Potential Against IASCC*. In: 5th international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems - water reactors, Monterey, CA, USA.
32. Nelson, J.L. Andresen, P.L. (1992) *Review of the Current Research and Understanding of Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking*. In: 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, CA, USA.
33. Hettiarachchi, S., Hale, D.A., Burrill, R., Gorrochategui, I., Coello, R., Suzuki, S., Sambongi, M. (1999) *First Lower Plenum ECP Measurement in an Operating BWR*. In: 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors -, Newport Beach, CA, USA.
34. Robertson, J. (1991) *The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Stainless Steels*. Corrosion Science, 32 (4) p. 443-465. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90125-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90125-9)
35. Chen, J., Jädernäs, D., Lindberg, F., Bjurman, M., Kese, K., Jenssen, A., Cocco, M., Johansson, H. (2016) *TEM Examination of Oxide Films Formed in the Crack Opening of Alloy 182 Weld Metal under BWR Normal Water Chemistry Conditions*. In: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Brighton, UK.
36. Jenssen, A. (2020) *Exponerat LAS i BWR*. Personal communication
37. Bjurman, M. (2019) *Spricktillväxtmätning i tryckkärlsstål med mellan hög svavelhalt och kloridtransienter*. Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/N-19/075.
38. Seifert, H.P. Ritter, S. (2005) *Review and Assessment of SCC Experiments with RPV Steels in Oskarshamn 2 and 3*. Statens kärnkraftinspektion, Stockholm, SKI Report 2005:61.
39. Seifert, H.P. Ritter, S. (2005) *Research and Service Experience with Environmentally-Assisted Cracking in Carbon and Low-Alloy Steels in High-Temperature Water*. Statens kärnkraftinspektion, Stockholm, SKI Report 2005:60.
40. Seifert, H.-P. Ritter, S. (2005) *The Role of Water Chemistry for Environmentally Assisted Cracking in Low-Alloy Reactor Pressure Vessel and Piping Steels under Boiling Water Reactor Conditions*. CHIMIA International Journal for Chemistry, 59 (12) p. 944-949. DOI: <https://doi.org/10.2533/000942905777675309>

41. Seifert, H.P. Ritter, S. (2008) *Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy Reactor Pressure Vessel Steels Under Boiling Water Reactor Conditions*. Journal of Nuclear Materials, 372 (1) p. 114-131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.048>
42. Seifert, H.-P., Hickling, J., Lister, D. (2020) *Corrosion and Environmentally-Assisted Cracking of Carbon and Low-Alloy Steels*, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, R.J.M. Konings and R.E. Stoller, Editors., Elsevier: New York.
43. Molander, A. (2008) *Electrochemical Measurements in Nuclear Power Environments*. In: 15th International Conference on the Properties of Water and Steam, IAPWS, Berlin, Germany.
44. Molander, A. (2004) *Corrosion Potential Monitoring in Nuclear Power Environments*. In: Eurocorr 2004 Nice, France.
45. Seifert, H.P. Ritter, S. (2007) *Effect of Corrosion Potential on Corrosion Fatigue Crack Growth of Low-Alloy Steels In High-Temperature Water*. In: 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler B.C. Canada.
46. Gabris, C. (2017) *Corrosion Fatigue Testing of Low Alloy Steel in Water Environment with Low Levels of Oxygen and Varied Load Dwell Times*. In: 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Portland, OR, USA.
47. Ljungberg, L.G., Korhonen, S., Renström, K., Hofling, C.G., Rebensdorff, B. (1990) *BWR Water Chemistry Impurity Studies - Volume 2: CERT Studies*. ABB Atom / EPRI, NP-6773-SDV2.
48. Ullberg, M., Gott, K., Lejon, J., Granath, G. (2007) *Advanced ECP Model for BWRs*. In: 13th International Conference on Environmental Degradation Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Whistler, B.C. Canada
49. Ullberg, M. (2003) *Virtuellt ECP-laboratorium*. Studsvik Nuclear AB, Studsvik/N-03/029.
50. MacDonald, D.D. Engelhardt, G.R. (2010) *Predictive Modeling of Corrosion*, in *Shreir's Corrosion*, J.A. Richardson, Editor. p. 1630-1679.
51. Ullberg, M. (2004) *Utökad utvärdering av mätresultat erhållna inom M-83 projektet i Barsebäck, Oskarshamn och Studsvik*. Studsvik Nuclear AB, Studsvik, STUDSVIK/N-04/130.
52. Ullberg, M. (2007) *ECP-mätning med omväxlande syre- respektive väteperoxid dosering*. Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/N-07/011.

53. Ullberg, M. (2006) *Kompletteringar av virtuella ECP-laboratoriet*. Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/N-06/029.
54. Ullberg, M., Andersson, P.O., Fruzzetti, K., Takiguchi, H. (2007) *Modeling the Oxygen-Hydrazine Reaction Using Electrochemical Kinetics*. In: 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, BC, Canada.
55. Andresen, P.L. (2020) *Stress Corrosion Cracking Testing Guidelines*. EPRI, Palo Alto, CA, USA, 3002018265.
56. Andresen, P.L. Ford, F.P. (1994) *Fundamental Modeling of Environmental Cracking for Improved Design and Lifetime Evaluation in BWRs*. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 59 (1–3) p. 61-70. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0308-0161\(94\)90142-2](http://dx.doi.org/10.1016/0308-0161(94)90142-2)
57. Ford, F.P. (1996) *Quantitative Prediction of Environmentally Assisted Cracking*. Corrosion, 52 (5) p. 375-95. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00421-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00421-8)
58. Ford, F.P., Scott, P.M., Combrade, P. (2010) *Environmentally-Assisted Degradation of Stainless Steels in LWRs*. A.N.T International, Skultuna, Sweden, LCC 5.
59. Andresen, P.L., Emigh, P.W., Morra, M., Horn, R.M. (2003) *Effects of Yield Strength, Corrosion Potential, Stress Intensity Factor, Silicon and Grain Boundary Character on the SCC of Stainless Steels*. In: 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, WA, USA.
60. Andresen, P.L. (1987) *Modeling of Water and Material Chemistry Effects on Crack Tip Chemistry and Resulting Crack Growth Kinetics*. In: 3rd International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Traverse City, MI. USA.
61. Shoji, T. (2003) *Progress in the Mechanistic Understanding of BWR SCC and Its Implication to the Prediction of SCC Growth Behavior in Plants*. In: 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors, Stevenson, WA, USA.
62. Andresen, P.L., Diaz, T.P., Hettiarachchi, S. (2003) *Effect on Stress Corrosion Cracking of Electrocatalysis and Its Distribution Within Cracks*. In: 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Stevenson, WA, USA.

63. MacDonald, D.D. Urquidi-Macdonald, M. (1991) *A Coupled Environment Model for Stress Corrosion Cracking in Sensitized Type 304 Stainless Steel in LWR Environments*. Corrosion Science, 32 (1) p. 51-81. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90063-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90063-U)
64. MacDonald, D.D. (1996) *On the Modeling of Stress Corrosion Cracking in Iron and Nickel Base Alloys in High Temperature Aqueous systems*. Corrosion Science, 38 p. 1011-1016. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00048-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00048-0)
65. Manahan, M.P., MacDonald, D.D., Peterson, A.J. (1995) *Determination of the Fate of the Current in the Stress Corrosion Cracking of Sensitized type 304SS in High Temperature Aqueous Systems*. Corrosion Science, 37 (1) p. 189-208. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)00129-T](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)00129-T)
66. Turnbull, A. (1997) *Modelling of Crack Chemistry in Sensitized Stainless Steels in Boiling Water Reactors*. Corrosion Science, 39 p. 789-803. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)89342-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)89342-0)
67. Zhou, S., Lukaszewicz, M., Turnbull, A. (2015) *Small and Short Crack Growth and the Solution-Conductivity Dependent Electrochemical Crack Size Effect*. Corrosion Science, 97 p. 25-37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.008>
68. Turnbull, A. Wright, L. (2017) *Modelling the electrochemical crack size effect on stress corrosion crack growth rate*. Corrosion Science, 126 p. 69-77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.016>
69. Hoffmeister, H. Klein, O. (2011) *Modeling of SCC Initiation and Propagation Mechanisms in BWR Environments*. Nuclear Engineering and Design, 241 (12) p. 4893-4902. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.08.020>
70. Andresen, P.L. Morra, M.M. (2008) *Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels and Nickel Alloys in High Temperature Waters*. Corrosion, 64 (1) p. 15-29. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3278457>
71. Blind, D., Huttner, F., Wunsche, A., Kuster, K., Seifert, H.P., Heldt, J., Roth, A., Karjalainen-Roikonen, P., Ehrnsten, U. (1999) *European Round Robin on Constant Load EAC Tests of Low Alloy Steel Under BWR Conditions*. In: 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors -, Newport Beach, CA, USA.

72. Sundberg, J. Jenssen, A. (2007) *Round Robin-provning av nickelbaslegeringarna Alloy 600 och 182 för jämförelse och optimering av spricktillväxtdata - Fas III: Spricktillväxtmätning av Alloy 182 i BWR-miljö*. Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/N-07/081.
73. Molander, A., Pein, K., Tarkpea, P. (1998) *Comparative Study Regarding Characterization and Laboratory Simulation of Water Chemistry Conditions in BWRs*. Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/M-98/6.
74. Molander, A. Pein, K. (1998) *Comparative Study Regarding Characterization and Laboratory Simulation of Water Chemistry Simulation of Water Chemistry Conditions in BWRs - Influence of Hydrogen* Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/M-98/17.
75. Jenssen, A., König, M., Ekenborg, F., Jansson, H. (2003) *Effect of Flow Rate on the Crack Propagation Rate of Alloy 182 - Final report*. Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/N(K)-03/05.
76. Zhu, B. Jenssen, A. (2006) *Spricktillväxt i Alloy 182 i normal vattenkemi - Långtidsprovning i Oskarshamn 3*. Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/N-06/031
77. Halldén, E., Rebensdorff, B., Persson, I. (1989) *Effect of Hydrogen Peroxide on IGSCC of Stainless Steel*. In: 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors Jekyll Island, GA. USA.
78. König, M., Jansson, C., Bengtsson, B., Gott, K. (2004) *Effect of Sulphate and Chloride on Environmentally Assisted Cracking of Alloy 182 and Type 304 Stainless Steel in Simulated BWR Environments*. In: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, San Francisco, CA, USA.
79. Öijerholm, J., Forsgren, S., Hermansson, H.-P., Ullberg, M. (2009) *Relation Between the SHE and the Internal Ag/AgCl Reference Electrode at High Temperatures*. Journal of the Electrochemical Society, 156 (3) p. 56-61. DOI: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3056125>
80. Sawochka, S.G. (1990) *Corrosion Potential (ECP) Measurement Sourcebook*. EPRI, Palo Alto, CA, USA, NP-7142.
81. Itow, M., Kikuchi, M., Suzuki, S. (2000) *SCC Crack Growth Rates of Type 304 Stainless Steel at High K Region in Simulated BWR Environment*. In: CORROSION 2000, Orlando, FL, USA.

82. Andresen, P.L. (2003) *K / Size Effects on SCC in Irradiated, Cold Worked and Unirradiated Stainless Steel* In: 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, WA, USA.
83. Richey, E., Morton, D., Moshier, W. (2006) *Influence of Speciment Size on the SCC Growth Rate of Ni-Alloys Exposed to High Temperature Water*. In: CORROSION/2006 NACE International, San Diego, CA, USA.
84. Jenssen, A., Chou, P., Topbasi, C. (2017) *Effect of Specimen Size on the Crack Growth Rate Behavior of Irradiated Type 304 Stainless Steel*. In: 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Portland, OR, USA.
85. Chatani, K., Takakura, K., Ando, M., Nakata, K., Tanaka, S., Ishiyama, Y., Hishida, M., Kaji, K. (2007) *IASCC Crack Growth Rates of Neutron Irradiated Low Carbon Austenitic Stainless Steels in Simulated BWR Condition*. In: 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Whistler, BC, Canada.
86. Kaji, Y., Kondo, K., Aoyagi, Y., Kato, Y., Taguchi, T., Takada, F., Nakano, J., Ugachi, H., Tsukada, T., Takakura, K., Sakamoto, H. (2011) *Stress Corrosion Cracking Behavior of Type 304 Stainless Steel Irradiated under Different Neutron Dose Rates at JMTR*. In: 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Colorado Springs, CO, USA.
87. Andresen, P.L. (2009) *SCC of Controlled Chemistry Alloy 182 and 82 Weld Metals in BWR Water*. In: 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Virginia Beach, VA, USA.
88. Jenssen, A., Sundberg, J., Efsing, P. (2006) *The Effect of Weld Residual Stress on the Crack Growth Rate of Alloy 182 in BWR Environment*. In: International Symposium on Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurized Water Reactors, Fontevraud 6, France.
89. Jenssen, A. König, M. (2003) *Influence of Environmental and Mechanical Factors on the Crack Growth Rate of Austenitic Materials under Simulated BWR Conditions*. In: Symposium on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia 2003, Fukuoka, Japan.

90. Seifert, H.P., Ritter, S. (2016) *The Influence of ppb Levels of Chloride Impurities on the Stress Corrosion Crack Growth Behavior of Low-Alloy Steels Under Simulated Boiling Water Reactor Conditions*. Corrosion Science, 108 p. 134-147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.001>
91. Roychowdhury, S., Seifert, H.P., Spätig, P., Que, Z. (2016) *Effect of High-Temperature Water and Hydrogen on the Fracture Behavior of a Low-Alloy Reactor Pressure Vessel Steel*. Journal of Nuclear Materials, 478 p. 343-364. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.05.033>
92. Lou, X. Pathania, R. (2017) *Effect of Chloride Transients on Crack Growth Rates in Low Alloy Steels in BWR Environments*. In: 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Portland, OR, USA.
93. Sipilä, K., Bojinov, M., Jäppinen, E., Mayinger, W., Saario, T., Selektor, M. (2017) *Localized Corrosion of Pressure Vessel Steel in a Boiling Water Reactor Cladding Flaw – Modeling of Electrochemical Conditions and Dedicated Experiments*. Electrochimica Acta, 241 p. 10-27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.123>
94. Kim, Y.-J. (2001) *Role of Hydrogen Peroxide and its Decomposition in BWRs*. In: 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Lake Tahoe, NV, USA.
95. Beverskog, B. Puigdomenech, I. (1997) *Revised Pourbaix Diagrams for Chromium at 25-300 °C*. Corrosion Science, 39 (1) p. 43-57. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)89244-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)89244-X)
96. Beverskog, B. Puigdomenech, I. (1999) *Pourbaix Diagrams for the Ternary System of Iron-Chromium-Nickel*. Corrosion, 55 (11) p. 1077-1087. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3283945>
97. Satoh, T., Uchida, S., Sugama, J.-i., Yamashiro, N., Hirose, T., Morishima, Y., Satoh, Y., Inuma, K. (2004) *Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel, (I)*. Journal of Nuclear Science and Technology, 41 (5) p. 610-618. DOI: <https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9715524>
98. Sugama, J., Uchida, S., Yamashiro, N., Morishima, Y., Hirose, T., Miyazawa, T., Satoh, T., Satoh, Y., Inuma, K., Wada, Y., Tachibana, M. (2004) *Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel, (II)*. Journal of Nuclear Science and Technology, 41 (9) p. 880-889. DOI: <https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9715560>

99. Uchida, S., Satoh, T., Sugama, J., Yamashiro, N., Morishima, Y., Hirose, T., Miyazawa, T., Satoh, Y., Inuma, K., Wada, Y., Tachibana, M. (2005) *Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel, (III)*. Journal of Nuclear Science and Technology, 42 (1) p. 66-74. DOI: <https://doi.org/10.1080/18811248.2005.9726365>
100. Miyazawa, T., Uchida, S., Satoh, T., Morishima, Y., Hirose, T., Satoh, Y., Inuma, K., Wada, Y., Hosokawa, H., Usui, N. (2005) *Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel, (IV)*. Journal of Nuclear Science and Technology, 42 (2) p. 233-241. DOI: <https://doi.org/10.1080/18811248.2007.9711864>
101. Miyazawa, T., Terachi, T., Uchida, S., Satoh, T., Tsukada, T., Satoh, Y., Wada, Y., Hosokawa, H. (2006) *Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel, (V)* Journal of Nuclear Science and Technology, 43 (8) p. 884-895. DOI: <https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711173>
102. Wikmark, G. (1991) *Study of the Reactions of Oxygen and Hydrogen Peroxide on Stainless Steel in High Temperature Water with Electrochemical Impedance Spectroscopy*. In: JAIF International Conference On Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Japan Atomic Industrial Forum, Tokyo, Japan.
103. Chen, J. (2011) *Microstructures of oxide films formed on stainless steel 316L after a long exposure in OKG unit 3 reactor water*. Studsvik Nuclear AB, STUDSVIK/N-11/169.
104. Sakai, M., Kuniya, J., Watanabe, R., Kazuhiko, A. (2001) *SCC Behavior Observed by SSRT under an ECP Controlled by Either Oxygen or Hydrogen Peroxide Controlled BWR Chemistry with High Flow Rate Conditions*. In: 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Lake Tahoe, NV, USA.
105. Wada, Y., Watanabe, A., Tachibana, M., Uetake, N., Uchida, S. (1999) *The Electrochemical Corrosion Potential and Stress Corrosion Cracking of 304 Stainless Steel under Low Hydrogen Peroxide Concentrations*. In: 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems — Water Reactors, Newport Beach, CA, USA.
106. Wada, Y., Watanabe, A., Tachibana, M., Uetake, N., Uchida, S., Ishigure, K. (2000) *Effects of Hydrogen Peroxide on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel in High Temperature Water, (III)*. Journal of Nuclear Science and Technology, 37 (10) p. 901-912. DOI: <https://doi.org/10.1080/18811248.2000.9714971>

107. Garcia, S.E., Giannelli, J.F., Tangen, J.A., Jarvis, J.A., Sundberg, J. (2016) *Water Chemistry Control Guidance and Technologies for New Design Boiling Water Reactors*. In: International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Brighton, UK.
108. Andresen, P.L. (1999) *SCC Testing and Data Quality Considerations*. In: 9th International Symposium On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, CA. USA.
109. Itow, M., Arai, T., Hirano, T. (2015) *Outline of the JSCE Standard of the Method for Measuring Stress Corrosion Crack Growth Rate in High Temperature Water*. In: 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Ottawa, Canada.
110. Jenssen, A. (2003) *Jämförande studier i BWR och laboratorium - Spricktillväxt studeras i simulerad miljö*. NUCLEUS , Utgiven av Statens Kärnkraftinspektion (SKI), (1) p. 18-22. DOI: <https://www.yumpu.com/sv/document/view/26795768/nucleus-nr-1-2003>
111. Stjärnsäter, J., Ekström, P., Bengtsson, B., Forssgren, B., Cocco, M. (2013) *The Effect of Deformation Temperature on the Susceptibility to IGSCC of Type 316L Stainless Steel in BWR NWC*. In: 16th International Conference on Environmental Degradation of Material in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Asheville, NC, USA.
112. Jenssen, A., Stjärnsäter, J., Pathania, R. (2011) *Crack Growth Rates of Irradiated Commercial Stainless Steels in BWR and PWR Environments*. In: 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Colorado Springs, CO, USA.
113. Angeliu, T.M., Andresen, P.L., Hall, E., Sutliff, J.A., Sitzman, S., Horn, R.M. (1999) *Intergranular Stress Corrosion Cracking of Unsensitized Stainless Steels in BWR Environments*. In: 9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach, CA. USA.

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 300 personer med kompetens inom teknik, naturvetenskap, beteendevetenskap, juridik, ekonomi och kommunikation. Myndigheten är certifierad inom kvalitet, miljö och arbetsmiljö.

Publikationer utgivna av Strålsäkerhetsmyndigheten kan laddas ned via stralsakerhetsmyndigheten.se eller beställas genom att skicka e-post till registrator@ssm.se om du vill ha broschyren i alternativt format, som punktskrift eller daisy.

Strålsäkerhetsmyndigheten
171 16 Stockholm
08-799 40 00
www.stralsakerhetsmyndigheten.se
registrator@ssm.se

©Strålsäkerhetsmyndigheten