

AVTOKLAV ZA PREISKAVE KOROZIJSKIH LASTNOSTI KOVIN V HLADILNI VODI LAHKOVODNEGA JEDRSKEGA REAKTORJA

Bojan Zajec, Mirjam Bajt Leban, Andraž Legat

STROKOVNI ČLANEK

Zavod za Gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

POVZETEK

Avtoklav je tlačna posoda, v kateri so obdelovanci izpostavljeni vodi ali pari pri visokem tlaku in temperaturi. Lonec na zvišan pritisk (»ekonomlonec«) je v vsakdanjem življenju najbolj poznana oblika avtoklava. V prispevku predstavljamo delovanje in lastnosti večjih avtoklavov, ki delujejo pri višjih temperaturah in tlakih. Namenjeni so simuliranju razmer v primarnemu krogu hladilne tekočine lahkovodnega jedrskega reaktorja. Le tako okolje omogoča raziskave korozije na različnih kovinah, ki sestavljajo kritične komponente primarnega hladilnega kroga. Poznanje korozijskih lastnosti in procesov v primarnem hladilnem krogu je bistveno za zagotavljanje integritete in s tem varnosti delovanja jedrskega reaktorja. V prispevku so prikazani vsi pomembni eksperimentalni vidiki preiskave korozijskih lastnosti kovin v takem okolju, predvsem pa sestava in delovanje avtoklava. Od vrst korozije je poudarek na napetostno korozijskem pokanju, ki je zelo nevarna oblika korozije. Sledi pregled merilnih tehnik, ki se dandanes največ uporabljajo za spremljanje dogajanja med samo izpostavo in za analizo vzorcev po izpostavi.

Ključne besede: avtoklav, korozija, vroča voda, napetostno korozijsko pokanje, lahkovodni jedrski reaktor, primarni hladilni krog

Autoclave for the steel corrosion research in the light water nuclear reactor cooling water

ABSTRACT

Autoclave is a pressure vessel which enables exposure of specimen to the water or steam at high temperature and pressure. The most common variant of the autoclave encountered in everyday life is a pressure cooker. This paper presents the operation and characteristics of larger autoclaves running at substantially higher pressure and temperature. They are used for the simulation of the environment in the primary cooling loop of light water nuclear reactors. It is only this environment that enables the study of corrosion processes on various types of steels and metals that comprise critical parts of the primary loop. Corrosion is the major degradation process in the primary loop hence corrosion knowledge and control is essential for nuclear reactor safety and long-term operation. Current paper deals with all experimental aspects of corrosion studies in simulated primary loop environment and gives detailed overview of autoclave characteristics and operation. Out of several types of localized corrosion the main focus is on the stress corrosion cracking since it is very difficult to detect at early stages. Modern monitoring and analytical techniques that are used for the detection of corrosion and/or cracking processes during the exposure and after it are presented together with several measurement examples.

Keywords: autoclave, corrosion, superheated water, stress corrosion cracking, light water nuclear reactor, primary cooling loop

1 UVOD

Podrobnejši pregled literature in ponudbe avtoklavov pokažejo, da se beseda avtoklav uporablja za vse vrste posod, kjer se določen proces izvaja pri povišanem tlaku in temperaturi. Ogrevalni medij je lahko (nasičena) vodna para, tekoča voda, dušik, ogljikov dioksid ipd.

V industrijskem in raziskovalnem okolju se avtoklavi najpogosteje uporabljajo za sterilizacijo in delujejo pri temperaturi od 120 °C do 135 °C, kot medij pa uporabljajo predvsem nasičeno vodno paro in redkeje vodo. Po namembnosti sledijo avtoklavi za vulkanizacijo kavčuka ter za toplotno obdelavo kompozitov, kjer sta pomembna predvsem izostatski tlak in povišana temperatura. V zadnjem času se pojavljajo tudi avtoklavi, namenjeni za predelavo odpadkov, poudarek je predvsem na sterilizaciji (navadno je temperatura 160 °C) in razgradnji vlaknastih materialov [1].

V nadaljevanju se omejimo na avtoklave s tekočo vodo, v katerih simuliramo razmere v vroči hladilni vodi jedrskega reaktorja. Preiskave kovin v takih razmerah so bistvene za varno in dolgotrajno delovanje jedrskih elektrarn, saj lahko po daljšem času nastane lokalna korozija sicer korozijsko odpornih kovin (nerjavna jekla, superzlitine na osnovi niklja in cirkonijeve zlitine). V primarnem krogu so najbolj pogoste oblike korozije napetostno korozijsko pokanje (NKP), špranjska korozija in erozijska korozija. NKP je daleč najbolj nevarna oblika korozije in posledično tudi najbolj preiskovana, je eden glavnih povzročiteljev okvar, ki so privedli do izpada delovanja reaktorja [2].

Sedanje jedrske reaktorje, ki temeljijo na navadni vodi (H₂O), delimo na tlačnovodne (angl. *pressurized water reactor*) in vrelovodne (angl. *boiling water reactor*) jedrske reaktorje. Navadna prečiščena voda (H₂O) v tekočem stanju nastopa v njih kot moderator in kot hladilno sredstvo. V primarnem krogu tlačnovodnega reaktorja (TVR) je voda pod tlakom okoli 155 bar, vstopna in izstopna temperatura vode v reaktor pa je približno 290 °C oz. 325 °C. V teh razmerah voda ne vre (vrelišče je pri 345 °C) in je v tekoči fazi. V vrelovodnem reaktorju (VVR) je tlak vode približno 72 bar in temperatura okoli 288 °C, kar je tudi vrelišče pri tem tlaku, zato voda vre in se tvori para, ki direktno poganja turbino [3, str. 181].

2 FIZIKALNE IN KEMIJSKE LASTNOSTI TEKOČE VODE PRI TEMPERATURI NAD 100 °C

Nasičeni tlak vodne pare p_s je odvisen od temperature. Vrenje kapljevine se začne, ko je nasičeni tlak vodne pare višji od zunanega tlaka. Temperatura vrelišča se povečuje z naraščajočim zunanjim tlakom. Fizikalno ozadje te zveze opisuje Clausius-Clapeyro-

nova enačba, v vsakdanjem življenju pa uporabljamo njeno izpeljanko, Antoinovo enačbo:

$$p_s = p_0 \exp\left(-\frac{B}{C + T}\right) \quad (1)$$

V območju od 100 °C do 374 °C (kritična temperatura) so vrednosti konstant $p_0 = 1,841 \cdot 10^5$ bar, $B = 4170$ °C in $C = 244,5$ °C [4]. Za območje pod 100 °C se uporabljajo malenkost drugačne vrednosti navedenih konstant. Vrednosti nasičenega tlaka vodne pare in še nekaj drugih termodinamskih količin vode pri nekaj izbranih temperaturah so podane v **tabeli 1**.

Tabela 1: Nasičeni parni tlak, gostota tekoče in plinske faze ter specifična entalpija tekoče vode za nekaj izbranih temperatur

$T/^\circ\text{C}$	p_s/bar	gostota vode (kg/m^3)	gostota pare (kg/m^3)	specifična entalpija vode (kJ/kg)
20	0,0234	998,16	0,017	83,92
90	0,7018	965,30	0,423	376,97
100	1,0142	958,35	0,598	419,10
110	1,4338	950,95	0,826	461,36
150	4,761	917,01	2,547	632,25
200	15,547	864,67	7,860	852,39
250	39,759	798,89	19,96	1085,7
300	85,877	712,14	46,16	1344,8
350	165,29	574,69	113,6	1670,9

Pri tekoči vodi se z zviševanjem temperature niža tudi njena gostota, medtem ko se pri nasičeni pari njena gostota zvišuje. Pri kritični temperaturi (374 °C) sta obe gostoti enaki $0,326 \text{ g}/\text{cm}^3$ in ni več mogoče razlikovati med tekočo in plinsko fazo. Kot zanimivost velja omeniti, da je količina energije, shranjena v vroči vodi, razmeroma majhna v primerjavi z njeno izparilno toploto pri normalnem tlaku (2260 kJ/kg). Pri nenadni dekompresiji avtoklava, ki vsebuje vodo pri 300 °C, bo voda nemudoma začela vreti in se s tem ohlajati. Vrela bo, dokler njena temperatura ne bo padla pod 100 °C, vendar bo pri tem povrelo le 41 % vode.

Vroča tekoča voda ima pri temperaturah krepko nad 100 °C fizikalne in kemijske lastnosti, ki so precej drugačne, kot smo jih navajeni pri vodi pod 100 °C. Glavni razlog za te spremembe je vodikova vez, ki se razcepi pri višjih temperaturah. Voda se tako ne vede več kot dobro polarno topilo, ampak pridobi značaj organskih topil, kot npr. etanol ali metanol. Posledično se zelo poveča topnost organskih spojin in plinov, pa tudi soli. Topnost kisika, ki v območju od 0 °C do približno 100 °C sicer pada, je pri 300 °C kar $277 \text{ } (\mu\text{g}/\text{g})/\text{bar}$, medtem ko je pri 20 °C le $45 \text{ } (\mu\text{g}/\text{g})/\text{bar}$. Prav ta lastnost se uporablja pri procesu mokre oksidacije, navadno za razgradnjo onesnažil v vodnih raztopinah. Tudi ionski produkt vode, ki je pri 22 °C

enak $K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, se pri 250 °C približa $K_w \approx 10^{-11} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ [5, 6], kar pomeni približno 30-krat povečano koncentracijo oksonijevih (H_3O^+) ionov in hidroksidnih (OH^-) ionov.

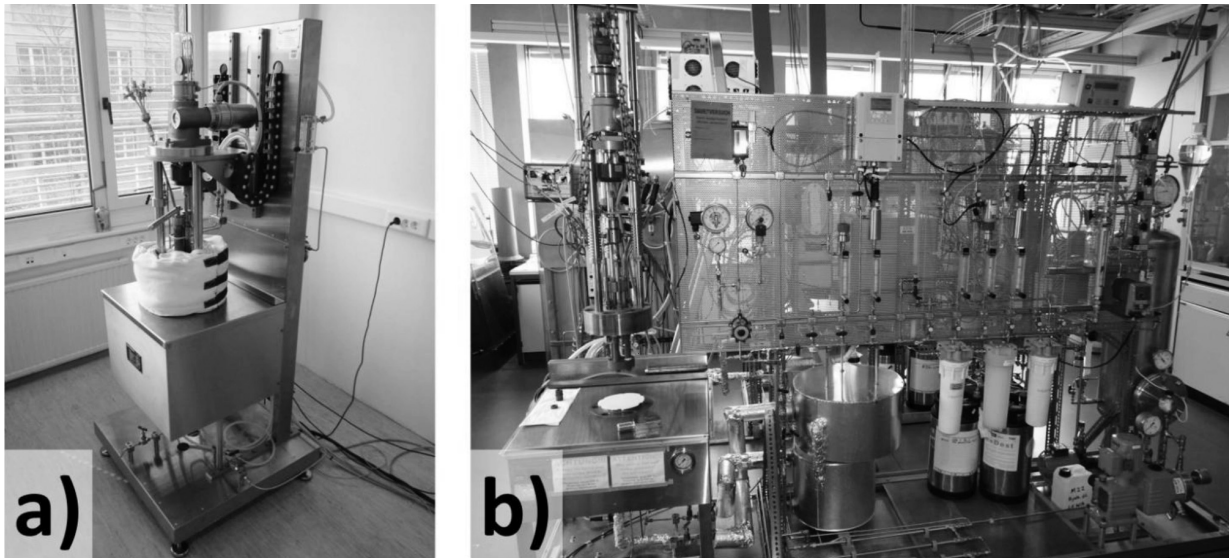
Omeniti je treba še specifično električno prevodnost k , ki je recipročna specifični električni upornosti. Povsem prečiščena tekoča voda pri 25 °C ima $k = 0,055 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ (pripadajoča specifična električna upornost $1,82 \text{ M}\Omega \text{ m}$), medtem ko ima taka voda pri 250 °C in nasičenem parnem tlaku prevodnost približno $k = 3,5 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$. Za primerjavo, vodovodna voda ima $k = 50\text{--}500 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$, morska pa okoli $50 \text{ mS}/\text{cm}$. Zgolj povečanje tlaka do nekaj 100 bar ima znatno šibkejši vpliv na spremembe lastnosti vode kot pa povečanje temperature. Voda ima namreč zelo nizko stisljivost in posledično je njena entalpija zelo malo odvisna od tlaka, **tabela 1**.

3 AVTOKLAV

Neposreden dostop do primarnega hladilnega kroga jedrskega reaktorja je za raziskovalne namene mogoč le izjemoma, zato se razmere simulirajo v avtoklavu. Slednji tudi omogoča vso potrebno fleksibilnost za večino raziskav.

Avtoklav je tlačna posoda z debelimi stenami iz korozijsko visokoodpornega jekla, navadno je to nerjavno jeklo, titan ali kakšna od superzlitin na osnovi niklja (npr. Hastelloy®), prav tako so iz teh materialov tudi notranji sklopi, ki so izpostavljeni velikim napetostim. Izkaže se, da obstaja relativno malo nekovinskih materialov, ki so obstojni v tekoči vodi pri temperaturah nad 200 °C in bi jih lahko uporabili v avtoklavih. Mnogo materialov, ki so v agresivnih raztopinah pri sobnih razmerah izjemno obstojni, je povsem neuporabnih. Tako je od organskih materialov uporaben le politetrafluoretilen (PTFE), bolj poznan pod komercialnim imenom Teflon®, pa še ta le do približno 300 °C. Njegova trdnost se pri temperaturah nad 150 °C hitro znižuje. V avtoklavih se uporablja predvsem za električno izolacijo. Večina stekel in keramik prav tako ni uporabnih, saj se npr. najpogosteje uporabljano silikatno steklo korodira in tvori silikate, podobno tudi glinica tvori aluminat [7]. Edina obstojna in uporabna keramika je cirkonijev oksid, stabiliziran z itrijem (angl. *yttria stabilized zirconia* – YSZ), odlikuje ga visoka trdnost in žilavost. Za izdelavo okna sta uporabna še diamant ali safir [8], vendar je cena takega okna zelo visoka.

Notranja oprema avtoklavov se razlikuje glede na namembnost: lahko imajo le statične nosilce za vzorce, naprednejše izvedbe pa imajo integriran natezni stroj, ki omogoča, da je vzorec (preizkušane) izpostavljen različnim vrstam natezne obremenitve (konstantna obremenitev, naraščajoča, ciklična ipd.). Po-



Slika 1: a) Avtoklav na Zavodu za gradbeništvo (ZAG). Najvišji dopustni tlak je 170 bar, najvišja temperatura pa 300 °C. Ima integriran natezni stroj (maks. 30 kN) in praskalo. Posoda avtoklava je iz titana, volumen 3 L, b) avtoklav – odprt (levo) s pripadajočim obtočnim sistemom na Paul Scherrer Inst. (Švica).

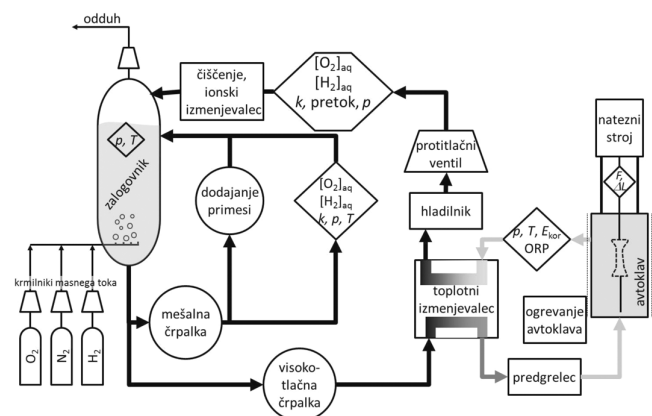
gonski del stroja (vreteno s koračnim motorjem ali hidravlika) in merilna celica za silo se nahajata zunaj tlačne posode in sta z drogom povezana z vpenjalnim sistemom v notranjosti. Tesnjenje droga je tehnološko izjemno zahtevno, saj mora zagotoviti izjemno majhno puščanje pri tlačni razliki nekaj 100 bar in temperaturi okoli 300 °C ali celo več. Hkrati pa ne sme izvajati prevelikega trenja na drog, saj bi to pri premikanju povzročalo dodatno, od napetosti preizkušanca neodvisno silo. Navadno gre za tesnilo na osnovi grafita (Grafoil®).

Na Zavodu za gradbeništvo Slovenije (ZAG) imamo avtoklav, ki ima poleg integriranega nateznega stroja tudi dodatni vrtljiv manipulator s praskalom za razenje preizkušanca, s čimer se v danih okoljskih razmerah odstrani pasivna tanka plast ali kompaktnější visokotemperaturni oksid s površine, **slika 1a**. Za spremljanje elektrokemijskih količin so avtoklavi navadno opremljeni z nekaj električnimi prevodnicami, ki morajo podobno kot vakuumske izvedbe zadoščati zahtevam po tesnosti in električni izolativnosti (teflonska in keramična izolacija). Po obliki so avtoklavi cilindrične geometrije, glavni pokrov je na vrhu in omogoča menjave vzorcev in druge posege v notranjost tlačne posode. Na pokrov je pritrjen natezni stroj, prav tako gre večina električnih prevodnic skozi pokrov.

Voda v avtoklavu po določenem času izpostave ni več enaka kot na začetku, saj so v njej korozijski in drugi neželeni produkti (kovinski kationi, raztopljeni plini ipd). Da poteka eksperiment pri nadzorovani in znani kemijski sestavi vode (kemija vode), imajo avtoklavi dovršen obtočni sistem (**slika 1b**), v katerem se meri in vzdržuje zelena kemijska sestava vode. Navad-

no se kontrolirajo naslednji parametri: koncentracija raztopljenega kisika, vodika in dušika (ali kakšnega drugega inertnega plina), sledijo prevodnost in pH. V skladu z zeleno kemijsko sestavo se vodi dodajajo tudi druge ustrezne primesi. Te se lahko dodaja vseskozi med eksperimentom, ker jih ionski izmenjevalec sproti odvzema iz obtoka, lahko pa se ionski izmenjevalec vnaprej namenoma prednasiti in jih ne odvzema iz obtoka, tako da jih dodamo v celotno vodo zgolj enkrat, tj. pred začetkom eksperimenta (to velja npr. za bor in litij).

Obtočni sistem sestavlja nizekotlačni del, ki ima temperaturo blizu sobni, in pa visokotlačni del, kjer je temperatura enaka ali blizu delovni temperaturi vode, **slika 2**. Opis obtočnega sistema začnimo pri zalogovniku, v katerem je nekaj 10 litrov vode pri sobni temperaturi. Skozi to vodo se vodi zmes vodika, kisika in dušika v ustreznem razmerju, ki na podlagi izračunov



Slika 2: Shema obtočnega sistema s prikazom merjenih količin

topnosti zagotavlja želeno koncentracijo vodika in kisika v vodi. Na vrhu zalogovnika je nekaj prostora za zadrževanje dovajane plinske zmesi, njen tlak pa se z nastavljivim ventilom zadržuje pri pribl. 0,5 bar nad atmosferskim tlakom. Parcialni tlaki te atmosfere (razmerje parcialnih tlakov je enako razmerju pretokov, ki jih določajo krmilniki masnega toka na jeklenkah) določajo koncentracije raztopljenih plinov.

Mešalna črpalka poganja vodo iz zalogovnika skozi senzorje za koncentracijo vodika in kisika, prav tako se meri prevodnost in seveda tlak ter temperatura. Vzporedno z meritvami poteka nadzorovano (na podlagi meritev prevodnosti) dodajanje morebitnih primesi. Voda se vrača v zalogovnik. Pripravljen vodo iz zalogovnika pa odvzema tudi batna visokotlačna črpalka, ki potiska vodo v visokotlačni del sistema. Pretok je majhen, navadno je nekaj izmenjav prostornine avtoklava na uro, vsekakor pa dovolj majhen, da ne povzroča erozijske korozije. Sunke tlaka zaradi gibanja bata črpalke (okoli 100/min) je treba zadostno ublažiti s tlačnim kompenzatorjem, sicer povzročajo dodatne sunke sile na natezni preizkušanelec. Vzrok leži v nekaj kvadratnih centimetrom velikem prerezu droga, ki ga tlak vode skuša izriniti iz avtoklava. Periodična obremenitev bi namreč lahko privedla do utrujanja preizkušanca.

V visokotlačnem delu je višina tlaka določena z nastavitvijo protitlačnega ventila, ki samodejno regulira iztok v nizkotlačni del in zagotavlja konstanten tlak. Iz visokotlačne črpalke voda nadaljuje pot v toplotni izmenjevalnik, kjer prejme nekaj toplote od izhodne vode, vseeno pa jo je treba še dodatno predogreti. Primerno ogreta voda vstopa v avtoklav, seveda je treba zaradi toplotnih izgub nadzorovano ogrevati tudi tega.

V samem avtoklavu je vzorec (ali več njih), zato se tam merijo vse bistvene količine. Te so navadno korozijski potencial E_{kor} kovinskega vzorca, oksidacijsko-redukcijski potencial (ORP) vode, tlak in temperatura. Vzorec je popolnoma zalit z vodo, morebitni ujeti zrak v zračnih žepih se sčasoma raztopi v vodi. Če na vzorcu (preizkušancu) izvajamo mehanske obremenitve, se seveda nadzirajo in spremljajo tudi vsi pripadajoči parametri, kot so sila (F), raztezek (l) in hitrost raztezanja (v). Voda iz avtoklava teče skozi toplotni izmenjevalnik in skozi hladilnik do protitlačnega ventila, ki razmejuje visokotlačni in nizkotlačni del sistema. Pri sobni temperaturi se potem izmerijo izhodne karakteristike vode (koncentracija kisika in vodika, prevodnost itd.), saj jih ni mogoče meriti v avtoklavu. Sledi filtriranje vode z ionskimi izmenjevalci in filtri, nato se voda vrne v zalogovnik.

4 DEJANSKA KEMIJSKA SESTAVA VODE V VVR IN TVR

Kot je bilo v prejšnjem razdelku pojasnjeno, skušamo v avtoklavu držati nespremenjeno kemijsko sestavo vode med celotno izpostavo. Ta zelena sestava pa navadno ni enaka čisti vodi, temveč ima nekatere primese, ki so karakteristične za vsak tip lahkovodnega reaktorja in bodo predstavljene v nadaljevanju.

Hladilna voda v lahkovodnih jedrskih reaktorjih je tudi moderator, kar pomeni, da je izpostavljena močnemu ionizirajočemu obsevanju z nevtroni, alfa delci in gama delci. Posledično molekule vode disociirajo in nastane množica različnih radikalov in molekul, proces imenujemo radioliza. Nastanejo oksidirajoči (HO_2 , O_2 , $OH\cdot$, $O_2\cdot^-$) in reduktivni (H_2 , $H\cdot$, e^-_{aq}) produkti, ki imajo različno rekombinacijsko dobo [9, str. 33]. Skupni učinek je prevladujoč oksidativni značaj vode (predvsem zaradi stabilnega H_2O_2 in O_2 [10, str. 2–9]), ki pospešuje korozijo. Prav ta značilnost hladilne vode je botrovala ogromno primerom napetostnokorozijskega pokanja v nerjavnem jeklu in drugim vrstam korozije (npr. korozija cirkonijevih srajčk) v prvih desetletjih vrelovodnih reaktorjev (VVR).

Primarni namen dodatkov hladilni vodi je preprečevanje korozije, kar pa je vedno neka kompromisna odločitev. Kovine v primarnem krogu imajo namreč različne korozijske lastnosti, prav tako se razlikuje tudi okolje (kemija vode, sevanje, temperatura, hitrost pretoka), zato ne obstaja optimalna koncentracija dodatkov, ki bi vsepovsod popolnoma preprečevala korozijo. K temu je treba dodati še omejitve glede sevanja (transmutacije dodanih snovi, povečana radioaktivnost hladilne tekočine) in tudi upoštevanje izkoristka in izrabljanja jedrskega goriva. V nadaljevanju sledi kratek opis primesi in koncentracij (angl. *water chemistry*), ki se sedaj dodajajo vrelovodnim in tlačno-vodnim reaktorjem.

V hladilni vodi v vrelovodnem reaktorju še dodatno prevladujejo oksidativni produkti radiolize, ker H_2 delno prehaja v plinasto fazo. Tako imenovana normalna vodna kemija (angl. *normal water chemistry* – NWC) v VVR ima koncentracijo raztopljenega kisika $[O_2]_{aq}$ okoli 200 ng/g in vodika $[H_2]_{aq}$ le približno 25 ng/g [11]. Z dodajanjem raztopljenega vodika (angl. *hydrogen water chemistry* – HWC) v hladilno vodo se pospeši rekombinacija kisika in vodika v molekule vode in s tem zmanjša oksidativni značaj vode. Tako nastane bolj reduktivno okolje. Že pri koncentracijah H_2 nad 500 ng/g (5,6 cm³/kg) [9, str. 159] je nastajanje oksidativnih snovi zaradi radiolize tako rekoč preprečeno. V VVR se dosejajo koncentracije v rangu 1,0–1,5 μg/g, dejanska vrednost pa je odvisna od posamezne elektrarne. Te koncentracije so zaradi izha-

janja vodika v parno fazo nižje kot v tlačnovodnem reaktorju.

S stališča NKP je glavni namen dodajanja vodika za zniževanje korozijskega potenciala E_{kor} , saj se le-ta zniža zaradi spremenjene koncentracije katodnih reaktantov. Meritve so pokazale [9, str. 570], da NKP ni zaznati, če je $E_{kor} < -230$ mV vs. SHE (standardna vodikova elektroda, angl. *Standard Hydrogen Electrode*) za nerjavno jeklo AISI 304. V zadnjem času se preizkuša dodajanje fino dispergiranih plemenitih kovin (npr. Pt, Rh, Os, Ir, Pd) [12, 13], ki delujejo kot katalizatorji za rekombinacijo O_2 in H_2O_2 s H_2 v H_2O in tako znižujejo potrebno koncentracijo H_2 .

Pri TVR je značilno, da je v hladilno vodo dodana še borova kislina (≈ 2 mg/g), ki dobro absorbira nevtrone in tako omogoča dodatni nadzor moči reaktorja. Za optimalno preprečevanje korozije v različnih delih (različni materiali) primarnega kroga je navadno zelena vrednost $pH_{300\text{ }^\circ\text{C}}$ okoli 7,2 [9, str. 59], [14]. V hladilno vodo se zato dodaja še LiOH (nad 2,2 ng/g). Iz enakih razlogov kot pri VVR se dodaja vodik, ki pa tu ne more prehajati v plinsko fazo, saj hladilna tekočina ne vre. Posledično se dodaja vodik v višjih koncentracijah, 2,2–4,5 $\mu\text{g/g}$. Cink (5–40 ng/g) [9, str. 515] se dodaja predvsem zaradi zaščite pred korozijo, hkrati pa se vgrajuje v oksidno plast namesto aktiviranih atomov niklja, železa in kobalta (tudi pri VVR). Tako se zmanjša radioaktivno sevanje delov primarnega kroga hladilne vode in posledično doza, ki jo prejmejo vzdrževalci.

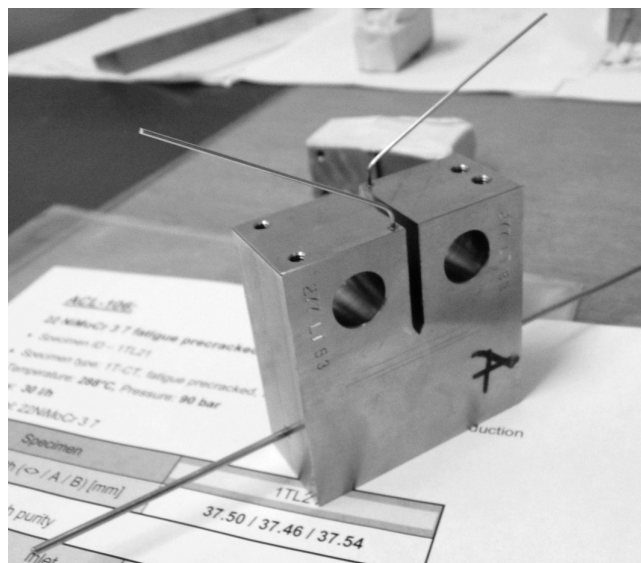
Pri obeh vrstah reaktorjev je potreben skrben nadzor nad prevodnostjo hladilne vode. Ta je dober pokazatelj prisotnosti ionskih primesi, tako zelenih kot neželenih. Posebno kloridni in sulfatni ioni že v zelo nizkih koncentracijah povzročajo NKP, zato se skuša njihova koncentracija čim bolj znižati. Prevodnost hladilne vode igra pomembno vlogo še posebno v VVR, kjer je razmeroma malo dodanih primesi in je vsako povečanje zelo pogosto posledica sulfatnih in kloridnih ionov. Prevodnost hladilne vode je bila tako pred desetletji spoznana kot ključna v boju proti napetostnokorozijskem pokanju, kar je izraženo tudi v regulativah. Povprečna prevodnost tako že od začetka 80. let pada, sedaj je okoli 0,1 $\mu\text{S/cm}$ pri 25 $^\circ\text{C}$ [9, str. 571].

5 MERILNE TEHNIKE ZA NAPETOSTNOKOROZIJSKO POKANJE

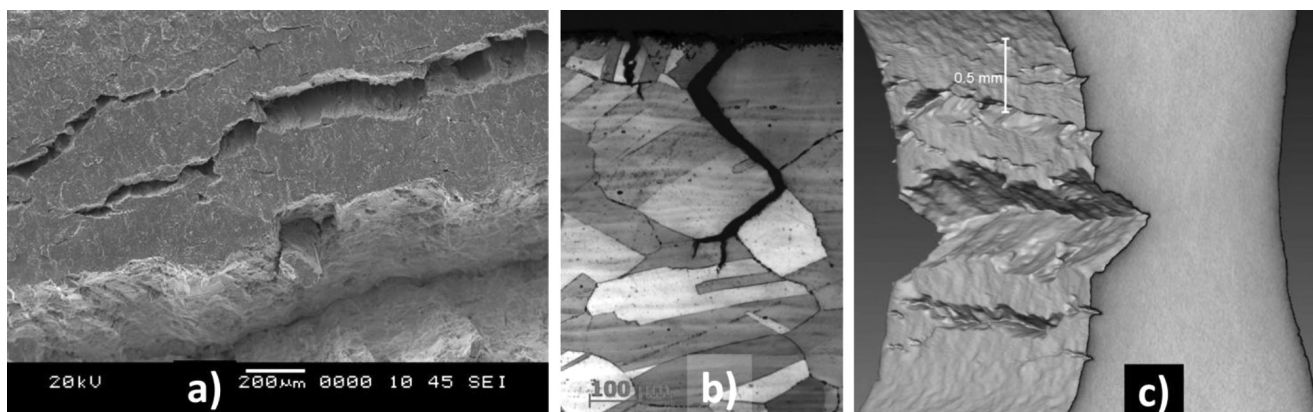
Napetostnokorozijsko pokanje (NKP) je kompleks pojavov, pri katerem sinergija elektrokemijskih in mehanskih procesov povzroči nastanek in rast razpoke v materialu. Za NKP je torej potrebna prava kombinacija mehanske obremenitve, kovinskega materiala in pa elektrolita [15, 16]. Degradacija kovinskih mate-

rialov zaradi NKP je še posebej aktualna v nuklearni tehniki in je primarni razlog za okvare obremenjenih kovinskih delov, ki so v stiku s hladilno vodo. Vročna voda (nad 250 $^\circ\text{C}$) z raztopljenim kisikom in/ali kloridnimi in sulfatnimi ioni lahko privede do nastanka NKP. To je zelo nevarna oblika korozije, saj je lokalne narave, rast razpok pa ima zelo dolgo inkubacijsko dobo, navadno se elementi prelomijo zaradi te oblike korozijskega delovanja brez predhodnih zunanjih vidnih znakov. V splošnem potekajo raziskave NKP v avtoklavih zelo dolgo, vsaj nekaj tednov pa vse do več mesecev in celo enega leta. Pogosto se skuša inkubacijska doba skrajšati ali preskočiti s predobremenitvami (npr. ciklično utrujanje pri sobnih razmerah), ki privedejo do inicialne razpoke, šele potem pa se preizkušanec izpostavi obremenitvi, ki je podobna siceršnji delovni obremenitvi.

Navadno se uporablja konstantna obremenitev ali počasi naraščajoča obremenitev. Slednja se lahko izvaja tako, da raztezek ΔL narašča linearno s časom ($dL/dt = \text{konst.}$) ali pa natezna sila narašča linearno s časom ($dF/dt = \text{konst.}$). Naraščanje mora biti zelo počasno [17], velikostnega reda $dL/L_0/dt \approx 10^{-7}/\text{s}$ ali manj, da se lahko razvije NKP. V nekaterih primerih se raziskuje tudi podvrženost in nastanek NKP pri prehodnih pojavih, ki nastopajo v jedrski elektrarni ob zagonu, ustavitvi ali spremembi obratovalnih parametrov – takrat navadno nastopijo spremembe v obremenitvi materialov. V te namene se izbere dinamična obremenitev z zelo nizko frekvenco. Glede na program izpostave (časovni potek obremenitve, celotni čas izpostave) so lahko natezni preizkušanci porušeni (pretrgani) ali pa ne.



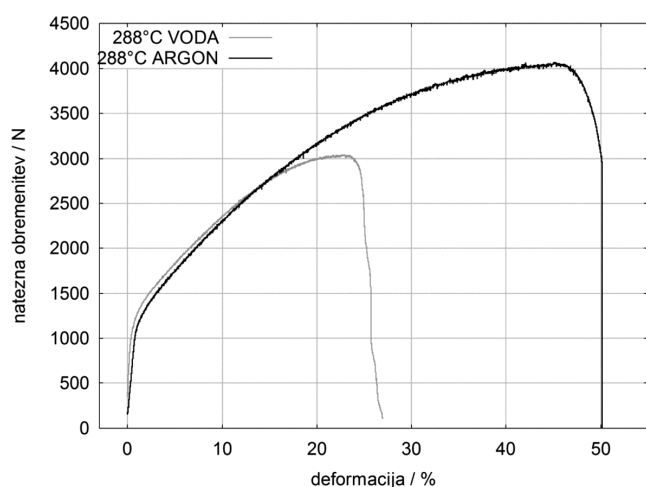
Slika 3: Standardiziran prizmatični natezni preizkušanec z lasersko privarjenimi žicami iz nerjavnega jekla za štiri-točkovno merjenje upornosti. Zgornji dve žici sta namenjeni meritvi napetosti, preostali (debelejši) dve pa sta tokovna vodnika.



Slika 4: Tipični rezultati naših preiskav po izpostavi v vodi pri 288 °C in počasi naraščajočo obremenitvijo. a) SEM-slika ploščatega preizkušanca z zarezo, ki je bil pregledan pred poružitvijo. Poleg glavne, zelo globoke razpoke so prisotne še ožje, sekundarne. b) Metalografija ploščatega preizkušanca brez zareze – tudi nekaj milimetrov stran od prelomne površine lahko najdemo razpoke. Prikazana razpoka je najprej napredovala interkristalno, potem transkristalno. c) Rentgenska mikrotomografska presečna slika preizkušanca pod a).

Preizkušanci so v osnovi enaki, kot se uporabljajo za standardni natezni preizkus pri sobnih razmerah. Lahko so ploščati, valjasti ali pa standardizirani (ASTM E647-00, ISO 7539-6) prizmatični natezni preizkušanci (angl. *compact tension (CT) specimen*), **slika 3**. Pri ploščatih in valjastih preizkušancih se nastanek razpoke pogosto lokalizira s plitvo zarezo (angl. *notched specimens*), ki omogoča zanesljivejšo detekcijo procesov NKP z metodami *in-situ*. Če avtoklav nima vgrajenega nateznega stroja, lahko vnaprej pripravimo upogibne preizkušance s konstantno deformacijo ali konstantno obremenitvijo (preizkušanci v obliki C-prstanov, O-prstanov idr.), ki jo zagotavlja majhno kovinsko ogrodje [18], [19, str. 343].

Namen preiskav NKP v avtoklavu je ugotoviti, v katerih razmerah je material izpostavljen NKP. S tem

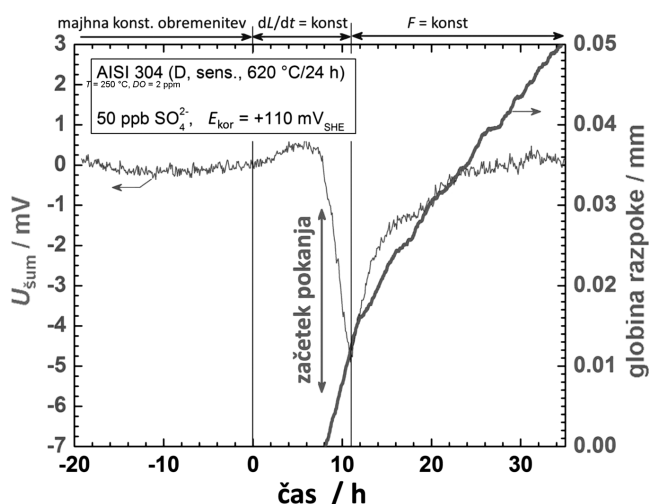


Slika 5: Napetostnodeformacijski krivulji enakega preizkušanca v avtoklavu v vodi in v suhem argonu pri 288 °C pri nateznem preizkusu s hitrostjo $dL/dt = 50$ nm/s. Preizkušane dolžine 25 mm je iz nerjavnega jekla AISI 304 in je namenoma toplotno obdelan, da se izločijo kromovi karbidi, kar poveča izpostavljenost za nastop NKP.

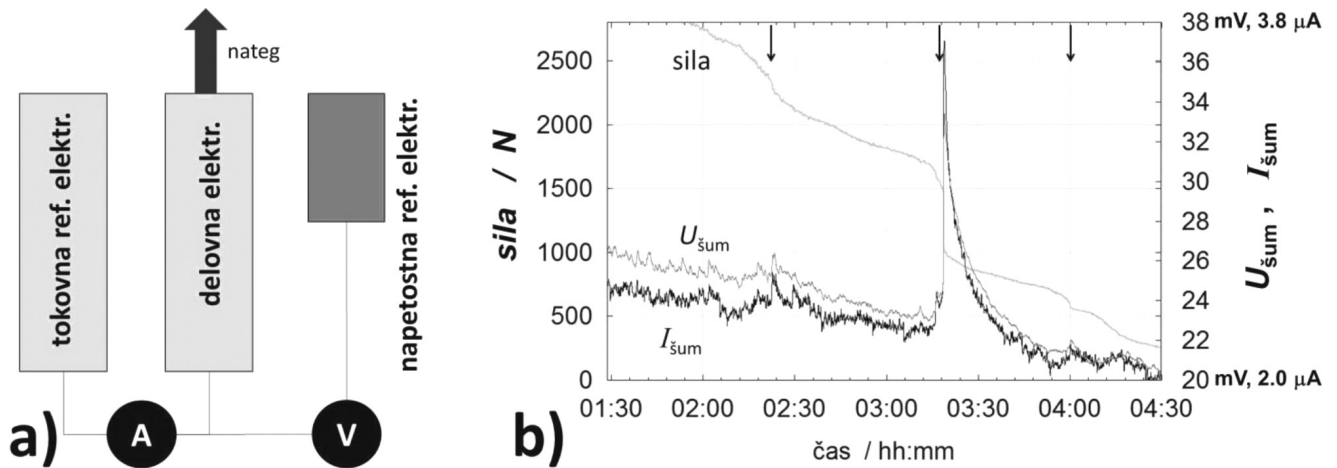
povezane merilne tehnike oz. preiskave lahko razdelimo v tri skupine:

(1) **Preiskave, narejene na preizkušancu po preteku izpostave v avtoklavu.** Sem uvrščamo vse vrste mikroskopij (optična, SEM itd.), metalografskih analiz, rentgensko mikrotomografijo ipd., **slika 4**. Če natezni preizkušane ni porušen, ga lahko porušimo z naglim raztezanjem pri sobnih razmerah. To omogoča vpogled v prelomno površino, hkrati pa se kasneje nastala površina jasno loči, saj ni oksidirana. S temi raziskavami, ki so tudi sicer klasičen nabor preiskav pri analizi prelomov, lahko z določenimi modeli in privzetki sklepamo na širjenje razpoke med izpostavo.

(2) **Meritve obremenitve (napetosti) in raztezka preizkušanca, ki ju odčitavamo iz nateznega stroja med samim natezanjem v avtoklavu.** Potrebna je primerjava z mehanskimi lastnostmi in napetostno – deformacijsko krivuljo pri enaki temperaturi (natezni



Slika 6: Primer sočasne detekcije nastanka in rasti razpoke z napetostnim signalom elektrokemijskega šuma in merjenjem upornosti (kalibriran DCPD) [20]



Slika 7: a) Shema vezave občutljivega voltmetra in ampermetra z ničelno upornostjo (angl. zero resistance ammeter) za meritve signalov elektrokemijskega šuma, b) primer detekcije rasti razpoke z napetostnim in tokovnim signalom elektrokemijskega šuma – dogodki se skladajo z nenadnim padcem sile, kar je označeno s puščicami. Tokovni in napetostni signal nista obdelana.

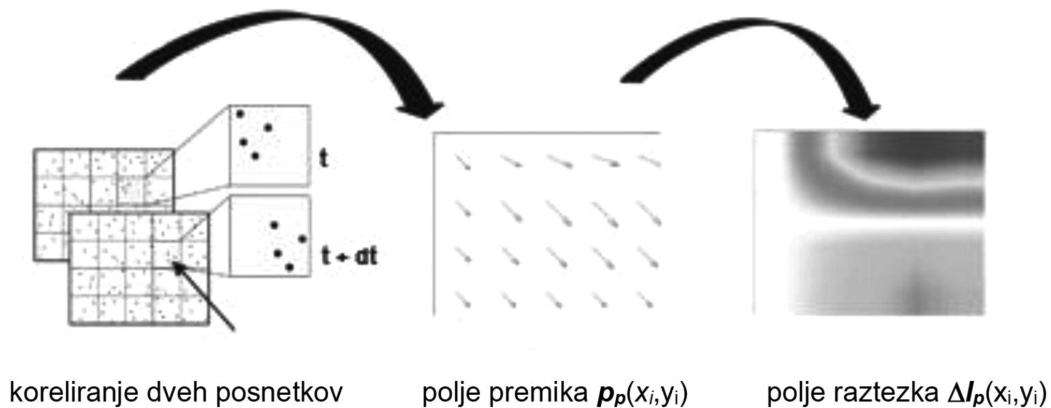
preizkus v inertni atmosferi), saj se te količine že znatno razlikujejo od sobnih, **slika 5**. Z dobrim opazovanjem raztezka pri konstantni obremenitvi lahko zaznamo, kdaj se začne intenzivnejša rast razpok, ki razmeroma hitro privede do porušitve.

(3) **Meritve in-situ.** Zaradi agresivnega okolja je na voljo le malo metod, ki omogočajo spremljanje dogajanja v preizkušancu med samo izpostavo, omogočajo pa dragocen vpogled v razvoj NKP.

Štiritočkovno merjenje električne upornosti: Skozi natezni preizkušanec, ki je vpet v električno izolirane čeljusti, vodimo konstanten električni tok I . Merimo električno napetost med točkama blizu zarezi, **slika 3**. Ta napetost U je neposredno povezana z upornostjo R , ta pa je odvisna od prereza na mestu zareze. Prerez A se zaradi rasti razpok s časom zmanjšuje. Odvisnost opisuje enačba $U = I R$. S to metodo lahko določimo povprečno globino razpok, potrebna pa je predhodna kalibracija. Za natančno spremljanje rasti razpok je treba zaznati zelo majhne spremembe napetosti (velikostnega reda μV), **slika 6** [20]. Obstajata dve varianti

te tehnike: z enosmernim tokom (angl. *Direct Current Potential Drop* – DCPD) ali z izmeničnim tokom (ACPD). Tokovi so navadno v območju od 5 A do 50 A, odvisno od geometrije preizkušanca. Pri meritvah z enosmernim tokom je treba opraviti meritvi pri obeh polaritetah, da se izniči vpliv preostalih kontaktov in morebitnih termočlenov v celotnem vezju. Meritev z izmeničnim tokom je občutljivejša, ker pri dovolj visokih frekvencah teče tok predvsem na površini kovine (kožni pojav), kjer se pojavljajo razpoke.

Merjenje elektrokemijskega šuma: Analiza elektrokemijskega šuma in detekcija lokalnih korozijskih procesov temelji na sočasni detekciji fluktuacij toka I in napetosti U , ki se pojavljajo med delovno elektrodo (natezni preizkušanec) in referenčnima elektrodama [21, 22]. Za namen meritve torej potrebujemo tri elektrode, ki so navadno iz enakega materiala, in dve od teh enakih dimenzij. Električno napetost U merimo med delovno elektrodo – preizkušancem in eno izmed referenčnih elektrod, med delovno elektrodo in drugo referenčno elektrodo pa merimo električni tok I , **slika 7a**. Tokovne in napetostne fluktuacije, povezane z



Slika 8: Potek izračuna raztezka pri korelaciji digitalnih posnetkov

rastjo razpok, so navadno velikostnega reda 100 nA oz. 1 mV, **slika 7b**. Ker je čista voda zelo slabo prevoden elektrolit, je treba referenčni elektrodi postaviti čim bližje preizkušancu, ki ne sme biti v neposrednem električnem stiku z čeljustmi. Pri vseh elektrokemijskih meritvah v avtoklavu je treba dobro izolirati vodnike (navadno nerjavno jeklo ali nikelj), da je izpostavljen zgolj preizkušanelec.

Meritve akustične emisije: Osnova analize akustične emisije je detekcija elastičnih valov, ki se od izvira širijo po snovi. V našem primeru je izvir občasno napredovanje razpok. Navadno se za detekcijo akustične emisije uporabljajo piezoelektrični senzori, ki pretvorijo elastično valovanje, ki doseže kontaktno površino sensorja, v izhodni električni signal [16]. Pretvorbo omogoči piezoelektrični material (npr. keramika svinec-cinkonat-titanat), katerega lastnost je, da ob mehanski obremenitvi generira električni naboj. Tega z nabojnim ojačevalnikom pretvorimo v napetost. Idealno bi bilo te senzore namestiti na sam natezni preizkušanelec, vendar agresivno okolje tega ne omogoča, zato je treba namestiti senzor na drog, ki vleče čeljusti. Zaradi večkratnih sklopitev je šibek signal še dodatno oslavljen in je potrebno veliko truda, da zaznamo NKP. Prav tako je treba z obdelavo signalov izločiti vse tiste signale, ki nastanejo zaradi motenj in morebitnih drugih procesov.

Korelacija digitalnih posnetkov: Če ima avtoklav ustrezno okno, lahko napredovanje razpoke tudi dejansko opazujemo. Za uporabo korelacije digitalnih posnetkov (angl. *digital image correlation* – DIC) za detekcijo in karakterizacijo NKP je treba posneti vrsto digitalnih posnetkov pred natezanjem in med njim. Pri tem je prvi posnet pred vnosom sile ali takoj po vnosu le-te. Za detekcijo površinske interkristalne napetostno-korozijske razpoke lahko po opisanem postopku izračunamo dvodimenzionalno polje raztezka površine preizkušanca, **slika 8**. Razpoko in njeno rast lahko zaznamo na osnovi lokalno povečanega raztezka, ki je posledica nastajanja in odpiranja razpoke. Z opisanim postopkom lahko za analiziran posnetek glede na referenčni posnetek ocenimo dolžino razpoke na površini in maksimalni raztezek preko razpoke. Slednjega se lahko uporabi kot merilo za površinsko odprtost razpoke. Obe spremenljivki uporabimo za detekcijo razpoke in kvalitativen opis njene rasti [16, 8].

Elektrokemijska impedančna spektroskopija [23, 24]: Izvedba te, sicer klasične elektrokemijske metode [25], je zahteven izziv v nizkoprevodnem elektrolitu v kovinskem avtoklavu. Za visokotemperaturne in visokotlačne meritve so bile razvite posebne referenčne elektrode (Ag/AgCl, Ag/Ag₂SO₄, paladijev hidrid, Cu/Cu₂O/ZrO₂). Potrebno je zelo dobro poznanje delovanja uporabljene referenčne elektrode in njene stabilnosti pri uporabi.

Poleg navedenih tehnik, ki so namenjene izključno za detekcijo in opazovanje NKP, se v avtoklavu meri še oksidacijsko-redukcijski potencial vode. To je navadno kar korozijski potencial čiste platine, ki nam kaže tendenco vode, da v njej potekajo redukcijski ali oksidacijski procesi. Oksidacijsko-redukcijski potencial na podlagi modelov omogoča dodatno preverjanje, da je voda res v stanju (prevodnost, koncentracija kisika in vodika itd.), kot želimo. Splošno stanje kovinskega vzorca prav tako preverjamo z meritvijo njegovega korozijskega potenciala E_{kor} . Ta sicer ne more zaznati NKP, je pa zelo koristno merilo za približevanje stacionarnemu stanju (rast oksidne plasti) po začetku izpostave. Navadno je potreben vsaj en teden izpostave, da nerjavno jeklo približno doseže stalno debelino oksidne plasti, kar se pokaže v ustavitvi E_{kor} . Mehansko obremenjevanje preizkušanca praviloma sledi šele po tej pripravljalni fazi.

6 SKLEP

Kovinski materiali, ki so v stiku s hladilno vodo primarnega kroga v jedrski elektrarni so izpostavljeni visokim in dolgotrajnim obremenitvam, hkrati pa je prav od njih odvisna integriteta in s tem varnost delovanja reaktorja. Razumevanje degradacijskih procesov, predvsem lokalne korozije, je torej nujno, še zlasti pri odločitvah o podaljšanju trajnostne dobe večine sedanjih jedrskih elektrarn. Simuliranje razmer v naprednih avtoklavih omogoča raziskave teh procesov, kot tudi razvoj novih materialov in novih merilnih tehnik za tekoče spremljanje pomembnih parametrov.

Zahvala

Zahvaljujemo se Stefanu Ritterju z Instituta Paul Scherrer (Švica) za predstavitev njihovih avtoklavov in izkušenj z njimi.

7 LITERATURA

- [1] Waste autoclave, [en.wikipedia.org/wiki/ Waste autoclave](http://en.wikipedia.org/wiki/Waste_autoclave), zadnjič dostopano 2. 2. 2015
- [2] I. A. E. Agency, Stress Corrosion Cracking in Light Water Reactors: Good Practices and Lessons Learned, IAEA nuclear energy series, *International Atomic Energy Agency*, 2011
- [3] D. Bodansky, Nuclear Energy: Principles, Practices, and Prospects, *Springer*, 2007
- [4] NIST Chemistry WebBook, webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Mask=4&Type=ANTOINE, zadnjič dostopano 2. 2. 2015
- [5] A. V. Bandura, S. N. Lvov, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35 (2006) 1, 15–30
- [6] P. Kritzer, *The Journal of Supercritical Fluids*, 29 (2004) 1, 1–29
- [7] Electrochemistry in an Autoclave, www.gamry.com/application-notes/electrochemistry-in-an-autoclave/, zadnjič dostopano 2. 2. 2015
- [8] J. Duff, T. Marrow, *Corrosion Science*, 68 (2013), 34–43
- [9] D. Féron, Nuclear corrosion science and engineering, *Elsevier*, 2012

- [10] P. Millet, E. Rapport, PWR Primary Water Chemistry Guidelines, Vol. 1, Rev. 4, EPRI Technical report, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1999
- [11] D. H. Lister, v A. R. Chaplin, ur., Thermal power plants, vol. 2, 2009
- [12] R. L. Cowan, v Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 8: Proceedings of the Conference Organized by the British Nuclear Energy Society, Thomas Telford Pub., 2000, str. 97
- [13] A. Ramar, P. V. Grundler, V. Karastoyanov, I. Günther-Leopold, S. Abolhassani-Dadras, N. Kivel, S. Ritter, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 47 (2012) 7, 489–497
- [14] Nuclear Engineering International, www.neimagazine.com/features/featurepwr-and-bwr-chemistry-optimization, zadnjič dostopano 2. 2. 2015
- [15] R. Jones, Stress-corrosion cracking – materials performance and evaluation, ASM International, 1992
- [16] J. Kovač, doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, 2011
- [17] G. Ugiansky, J. Payer, Stress Corrosion Cracking: The Slow Strain-Rate Technique, American Society for Testing and Materials, 1979
- [18] R. Baboian, Corrosion Tests and Standards: application and interpretation, ASTM Manual Series, ASTM International, 2005
- [19] L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preskušanje, *samoza.*, 1991
- [20] S. Ritter, H.-P. Seifert, *Energy Materials*, 3 (2008) 2, 72–80
- [21] J. R. Kearns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D. L. Reichert, J. L. Dawson, Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, 1996
- [22] M. Leban, V. Doleček, A. Legat, *Corrosion*, 56 (2000) 9, 921–927
- [23] R. Bosch, D. Féron, J. Celis, Electrochemistry in Light Water Reactors: Reference Electrodes, Measurement, Corrosion and Tribocorrosion Issues, European Federation of Corrosion (EFC) Series, Woodhead publishing, 2007
- [24] J. Macák, P. Sajdl, P. Kučera, R. Novotný, J. Vošta, *Electrochim. acta*, 51 (2006) 17, 3566–3577
- [25] T. Kosec Mikić, I. Milošev, *Vakuumist*, 24 (2004) 1, 26–38