

SE9000050

IGSCC I KALLBEARBETAT AUSTENITISKT
ROSTFRITT STÅL I BWR-MILJÖ

Björn Persson
Bo Lindblad

SA-FoU -- 89-04.

SA/FoU-RAPPORT 89/04



AB STATENS ANLÄGGNINGSPROVNING

The Swedish Plant Inspectorate
Box 49306 · S-100 28 Stockholm · Sweden
Tel. Nat. 08-54 10 20
Int. +46 8 54 10 20

IGSCC I KALLBEARBETAT AUSTENITISKT
ROSTFRITT STÅL I BWR-MILJÖ

Björn Persson
Bo Lindblad

SA - FOU -- 89 - 04.

SA/FOU-RAPPORT 89/04

Stockholm, september 1989

SAMMANFATTNING

Föreliggande litteraturstudie visar att austenitiskt rostfria stål som kallbearbetats kan uppvisa IGSCC i BWR-miljö. Studien visar dessutom att korrosionen ofta initieras transkristallint för att därefter propagera interkristallint. Lokala spänningar vid t ex ytdefekter utgör ofta startpunkter för korrosionen. Detta förutsätter en kallbearbetningsgrad på minst 5%. Vid kalldeformationen uppstår i vissa fall en mekanisk martensitbildning i vilken den transkristallina korrosionen sker till följd av sensibilisering. Sprickan propagerar därefter interkristallint t ex genom anodisk upplösning av α' -martensit.

Den snabbare sensibiliseringen i martensithaltiga material anses bero på att krom och kol diffunderar snabbare i BCC-material (martensit) än i FCC-material (austenit) vilket ger upphov till utskiljning av kromkarbider. Även andra utskiljningar har betydelse. Mängden martensit beror av deformationsgraden, temperaturen vid vilken deformationen sker och stålets analys. I försök räckte 0,008% kol för att erhålla 68 % martensit samt för att få sensibilisering.

Väteinducerad sprickbildning betraktas också som en mekanism som kan påskynda IGSCC. Sådan sprickbildning förutsätter en hydrostatisk dragspänning nära sprickspetsen. Eftersom oxidfilmen i sprickspetsen är relativt ogenomtränglig för väte krävs sprickor i oxidskiktet för denna typ av sprickbildning skall ske. Väteförspredning av martensiten vid sprickspetsen kan orsaka tillväxt.

Släckglödgade ostabiliserade austenitiskt rostfria stål anses ha god beständighet mot spänningskorrosion i BWR-miljö, medan kallbearbetat material av denna typ anses känsligt. I allmänhet anses dock Mo-legerade austenitiska rostfria stål ha en bättre hårdighet mot IGSCC i BWR-miljö.

Beträffande orsaker till IGSCC framgår av litteraturstudien att det finns en hel del underlag. Vad gäller tillgänglighet till data för tillväxthastighet kan det dessvärre konstateras att underlaget är mycket litet. Fram till årsskiftet 1988-89 har SA inte fått kännedom om några spricktillväxtdata avseende kallbearbetat austenitiskt rostfritt stål i BWR-miljö.

För att skaffa en säkrare grund för uppskattning av tillväxthastigheter rekommenderar SA/FoU därför SKI att anslå medel till projekt vars syfte bör vara att experimentellt bestämma tillväxthastighetsdata i lämpligt material.

SUMMARY

The survey shows that austenitic stainless steels in a cold worked condition can exhibit IGSCC in BWR environment. It is also found that IGSCC often is initiated as a transgranular crack. Local stresses and surface defects very often acts as starting points for IGSCC.

IGSCC due to cold working requires a cold working magnitude of at least 5%. During cold working a formation of mechanical martensite can take place. The transgranular corrosion occurs in the martensitic phase due to sensitization. The crack propagates integranularly due to anodic solvation of α' -martensite.

Sensitization of the martensitic phase is faster in BCC-structures than in a FCC-structures mainly due to faster diffusion of chromium and carbon which causes precipitation of chromium carbides. Even other precipitations are essential. The amount of martensite is a function of the cold working magnitude, the temperature at which the deformation is performed and the steel analysis. Experiments show that a carbon content as low as 0,008% is enough for the formation of 68% martensite and for sensitization.

Hydrogen induced cracking is regarded as a mechanism which can accelerate IGSCC. Such cracking requires a hydrostatic stress near the crack tip. Since the oxide in the crack tip is relatively impermeable to hydrogen, cracks in the oxide layer are required for such embrittlement. Hydrogen induced embrittlement of the martensitic phase, at the crack tip, can cause crack propagation.

Solution heat treated unstabilized stainless steels are regarded to have a good resistance to IGSCC if they have not undergone cold working. In general, though, Mo-alloyed steels have a better resistance to IGSCC in BWR environment.

Regarding the causes for IGSCC, the present literature survey shows that many mechanisms are suggested. Concerning crack propagation data there is not much reported. Until 1988/1989 SA has not received any information of crack propagation data for IGSCC in cold worked austenitic stainless steels in BWR environment.

To provide a safer ground for the estimation of crack propagation rates, SA recommends SKI to finance a project with the aim to determine the crack propagation rate on proper material.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Kapitel	Sida
1 Inledning	1
2 Provningsbetingelser	2
3 Sensibilisering	6
4 Initiering	15
5 Tillväxt	22
6 Spricktillväxthastighet	28
7 Pågående och planerade projekt	30
8 Rekommendationer	31
Referenser	32

1 INLEDNING

På uppdrag av Statens Kärnkraftinspektion (uppdrag 13.2-0095/87; 87061) har AB Statens Anläggningsprovning (SA) sammanställt följande litteraturstudie över IGSCC i kallbearbetat rostfritt stål i BWR-miljö. Studien har syftat till att klarlägga orsaker till IGSCC i nämnda ståltyper och om möjligt ge information om tillgängliga spricktillväxthastighetsdata.

2 PROVNINGSBETINGELSER

2.1 Allmänt

Samtliga undersökningar, vilka redovisas i föreliggande litteraturstudie har inte genomförts i BWR-miljö. Även resultat från försök genomförda i andra miljöer kommer att redovisas. Anledningen är att dessa resultat har bedömts vara intressanta och att de därför inte bör förbigås. Nedan redovisas därför också under vilka betingelser som resultaten erhållits.

2.2 BWR-miljö

En undersökning har gjorts rörande sprickor i expansionsbälgar av austenitiskt rostfritt stål i bl.a BWR-anläggningar. Spänningskorrosion i kraftigt kalldeformerat material anses vara en av orsakerna enligt ref. 1.

Sprickor i omkretsled har enligt ref. 5 påträffats i austenitiskt rostfria stålrör av 304-typ i BWR-reaktor (Dresden I). Sprickorna var dels belägna nära svets skarvar men också i mellanliggande rör på ställen som utsatts för högre syrehalt (0,3 till 3,0 ppm mot normalt 0,2 ppm) p.g.a stillastående vatten. En redogörelse för olika metoder för att undvika IGSCC i svetsade austenitiskt rostfria rör i BWR-miljö redogörs för i ref. 11.

Konstant belastade notchade provstavar i Mode I (dragprovning) och Mode III (vridning) har i ref. 12 använts vid försök i 289 °C syresatt vatten med föroreningar. Materialet var austenitiskt rostfritt stål av 304-typ som var lätt sensibiliserat ($EPR=2 \text{ C/cm}^2$).

I ref. 17 ges en redogörelse för olika mekanismer för spänningskorrosion i bl.a syrehaltigt högtemperaturvatten. Martensitens roll för spänningskorrosion i syrehaltigt högtemperaturvatten belyses genom ett korrosionsförsök på α' -martensithaltiga material vid 300 °C i 10 veckor.

En skaderapport presenteras i ref. 18 gällande korrosionssprickbildning i austenitiskt rostfritt stål av 304-typ i BWR-miljö (Oskarshamn I).

Studier i ref. 21 av slipade ytor hos austenitiskt rostfritt stål av 304-typ i BWR-miljö bekräftar den betydande effekten av slipning på initiering av spänningskorrosionssprickor.

Austenitiskt rostfria stål i rent vatten kan enligt ref. 29 ge upphov till spänningskorrosion. Ref. 29 innehåller bl a brottmekaniska data och spricktillväxthastigheter som funktion av spänningsintensitetsfaktor, stålsammansättning, sträckgränser, värmebehandling, temperatur och vattenkemi.

Spricktillväxthastigheten som funktion av spänningsintensitetsfaktorn K_I för icke sensibiliserat stål av 304- och 316-typ i rent vatten ($O_2 \leq 0,2$ ppm, $288^\circ C$) visas i ref. 29, bild 10.

EPRI har för närvarande inga spricktillväxtdata i BWR-miljö för kalldeformerat austenitiskt rostfritt stål tillgängliga enligt ref. 32. För närvarande pågår försök med hur olika ytfinhet hos svetsändar före svetsning bidrar till initiering av IGSCC.

Kallbearbetningens inverkan på känsligheten för IGSCC hos typ 304 rostfritt stål i BWR-miljö diskuteras redan i slutet av 1960-talet av Gene Pickett på General Electric.

I ref. 35 diskuteras inverkan av deformationsmartensit på IGSCC hos austenitiskt rostfria stål. Hos typ 316 NG som normalt ej sensibiliseras, kan transkristallin sprickbildning uppstå i BWR-miljö om föroreningar tillförs omgivande medium enligt ref. 36 och 37.

Effekten av ytbehandling på känsligheten för IGSCC hos sensibiliserat (typ 304) austenitiskt rostfritt stål i rent vatten vid $293^\circ C$ undersöktes avseende mekanisk bearbetning, slipning och kulblästring [41].

Inverkan av kallbearbetning på känsligheten för spänningskorrosion hos austenitiskt rostfritt stål av 304-typ samt 316 NG-typ ($C \leq 0,020\%$) undersöktes i ref. 42. Släckglödgat austenitiskt rostfritt stål av 304-typ anses ha god beständighet mot spänningskorrosion i BWR-miljö i allmänhet medan kallbearbetat material av denna typ anses känsligt.

Interkristallin korrosion har i ref. 47 rapporterats från lättvattenreaktorer i slipade ytpartier nära svetsändar.

I svenska BWR-anläggningar har efter 10-14 års drift uppstått korrosionssprickor i kallbockade SS 2333-rör. Inuti rören finns dragrepor efter bockningsdornen enligt ref. 62.

2.3 Creviced bent beam test

Effekten av kalldeformation hos släckglödgat austenitiskt rostfritt stål (typ 304) på spänningskorrosion i rent syrehaltigt vatten vid $288^\circ C$ undersöktes. Böjda provstavar innehållande spalt användes. [6]

Inflytandet av metallurgiska variabler på spänningskorrosion i BWR- och PWR-miljö undersöktes för såväl ostabiliserade som stabiliserade austenitiskt rostfria stål i ref. 19. I PWR-miljö noterades inga sprickor.

Ett EPRI-projekt [33] bekräftade att vid närvaro av kallbearbetningseffekt krävs ej sensibilisering för att IGSCC skall uppstå i BWR-miljön, även för s k nuclear grades med låg kolhalt.

En stor variation i känslighet för IGSCC observerades hos olika charger (formvaror) av austenitiskt rostfritt stål av 304-typ (rör) [46].

2.4 Strauss test, EPR-test

Sensibiliseringsgradens påverkan hos kalldeformerat austenitiskt rostfritt stål av 304-typ mätt med hjälp av en modifierad form av Strauss test beskrivs i ref.7.

EPR-teknik (electrochemical potentiokinetic reactivation) kan användas som ett mått på sensibiliseringsgraden endast under vissa förutsättningar.

Genom sensibilisering av prov som innehåller en stor mängd α' -martensit minskar känsligheten vid Strauss test [8].

I ref. 22 anges att en kraftig kallbearbetning före sensibilisering reducerar känsligheten för korrosion i Strausslösning (austenitiskt rostfritt stål av 304-typ). Däremot kallbearbetning och efterföljande sensibilisering vid låg temperatur 400 °C - 500 °C gjorde materialet mycket känsligt vid Strausstest. Det kallbearbetade 304-stålet (80% kallbearbetning) som sedan sensibiliserats vid 400 °C i 1 månad blev "puder" efter 67 timmar i Strauss lösning.

I ref. 30 belyses bl a inflytande av deformationsmartensit på känsligheten för sensibilisering och korrosion hos austenitiskt rostfria stål av 304-typ. I modifierad Strausslösning får man kraftig korrosion i sensibiliserat tillstånd. Tid-temperaturdiagram avseende värmebehandling visar känsligheten för angrepp (spänningskorrosion) med modifierad Strauss test (ASTM A 262 prE) för kalldeformerat material av 304-resp 316-typ.

I ref. 46 redovisas en stor variation i känslighet för sensibilisering mätt bl a enl ASTM A 262 prB och E hos olika charger (formvaror) av austenitiskt rostfritt stål av 304-typ (rör).

I ref. 43 redovisas att resultat från försök med material av 304-typ har utförts i kallbearbetat tillstånd efter sensibilisering ner till 350 °C. Sensibiliseringen mättes med ett modifierat Strauss test (ASTM A 262 prE). Graden sensibilisering mättes med modifierat Strauss-test (ASTM A 262 Pr.E). Detta test ger utslag för kromutarmning (mindre än 13 viktsprocent krom).

Ett material av 304 L-typ var helt opåverkat av mod. Strauss-test om det var i släckgödgat tillstånd (vare sig det innehöll martensit eller ej). Om materialet var i kallbearbetat tillstånd, gick sensibiliseringen mycket snabbare enligt ref. 47. Ett austenitiskt rostfritt stål av 304-typ utsattes för olika typer av plastisk deformation och sensibiliserades vid 550 °C i fyra timmar. Slutligen utfördes ett modifierat Strauss-test (ASTM A 262 pr.E) [48].

I svenska BWR-anläggningar har korrosionssprickor uppstått i kallbuckade SS 2333-rör [62]. Undersökning har utförts med hjälp av Strauss-test, EPR-test, korrosionstest enligt Honkasalo samt metallografiska undersökningsmetoder. Strauss-test och EPR-test visar att materialet inte är sensibiliserat i konventionell mening. Briant kunde dock påvisa att det fanns avsevärda mängder kromkarbid i α' -martensit i sina undersökningar i ref. 2.

2.5 Varm $MgCl_2$ -lösning

Kalldeformationsgrader på mellan 2,3-56% hos rostfritt stål av 304- och 316-typ var föremål för spänningskorrosionsprovning ($MgCl_2$, 154 °C) i ref. 10. En metod med konstant belastning användes.

Effekten av kallbearbetning (och värmebehandling) på känslighet för spänningskorrosion ($MgCl_2$, 125 °C) hos rostfritt stål av 304-typ studerades i ref. 8. I ref. 9 undersöktes känsligheten för spänningskorrosion ($MgCl_2$, 143 °C) med avseende på deformationsmartensit.

3 SENSIBILISERING

3.1 Inverkan av kalldeformation

Ref. 7 beskriver hur sensibiliseringsgraden påverkas av deformationsgraden hos kalldeformerat austenitiskt rostfritt stål av 304-typ mätt med hjälp av en modifierad form av Strauss test. Material som genomgått upp till 55% kalldeformation har undersökts. Resultaten visar att från 0-20% kalldeformation ökar sensibiliseringsgraden. Över 35% kallbearbetning avtar sensibiliseringen. EPR-teknik (electrochemical potentiokinetic reactivation) kan användas som ett mått på sensibiliseringsgraden dock endast under vissa förutsättningar. Enligt ref. 22 reducerar kraftig kallbearbetning före sensibilisering, känsligheten för korrosion i Strausslösning (austenitiskt rostfritt stål av 304-typ). En iakttagelse som stämmer överens med resultaten i ref. 7. Man hade här undersökt austenitiskt rostfritt stål med en rekristalliserad och finkornig struktur med karbidutskiljningar i korngränserna. Kallbearbetning och efterföljande sensibilisering vid låg temperatur 400-500 °C gjorde materialet mycket känsligt vid Strausstest. Det kallbearbetade (80% bearbetning) austenitiskt rostfria stålet av 304-typ sensibiliserats vid 400 °C i 1 månad och blev "puder" efter 67 timmar i Strauss lösning.

Kalldeformation genom slipning ökar sensibiliseringshastigheten enligt ref. 23, 24. Enligt ref. 28 känner man inte till något haveri med IGSCC i icke-sensibiliserat austenitiskt rostfritt stål rör av 304-typ i BWR-miljö. Däremot tror man att det är möjligt med en lågtemperatursensibilisering i kraftigt kallbearbetat material efter flera års drift vid BWR-temperatur.

I ref. 30 behandlas bl a deformationsmartensitens inverkan på känsligheten för sensibilisering och korrosion hos austenitiskt rostfria stål av 304-typ. Det visas att deformationen påskyndar sensibiliseringen (diffusion av krom och kol påskyndas av dislokationer liksom kärnbildning) som sker vid 600-800 °C. Ett arbete på EPRI 1982 som redovisas i ref. 33 bekräftar att det inte fördras någon sensibilisering vid närvaro av kallbearbetningseffekt för att IGSCC skall uppstå i BWR-miljön. Detta gäller även för s k nuclear grades vilka har en låg kolhalt.

Effekten av kalldeformation på interkristallin och transkristallin spänningskorrosion hos austenitiskt rostfria stål i högtemperaturvatten har inte blivit tillräckligt studerat enligt ref. 39. Av laboratoriedata och driftserfarenheter framgår dock klart att slipning, kulblästring och andra former av kalldeformation är signifikanta för denna korrosionstyp. Forskare som J. Kuniya, Smialowska och G. Gordon har presenterat studier inom området.

Kallbearbetningseffekten anses kunna ge ett snabbare korrosionsförlopp. Kallbearbetning av austenitiskt rostfritt stål ökar känsligheten för sensibilisering vilket framgår av ref. 22, 44, 45. En stor variation i känslighet för sensibilisering mätt enl ASTM A 262 prB och E) resp. IGSCC (creviced bent beam tests) observerades hos olika charger av austenitiskt rostfritt stål av 304-typ (rör) tillverkat i Japan [46].

Sensibilisering före korrosionsprovning utfördes vid 500 °C, 24 h resp 680 °C, 5 min. Hög korrosionskänslighet har observerats i vissa charger, vilken anses orsakad av korngränskarbidder eller kvarvarande töjning på olika nivåer under ytan. Dessa förhållanden höjer sensibiliseringshastigheten oväntat mycket. På grund av kvarvarande töjning höjs sensibiliseringshastigheten, troligen pga ändringar av mikrostrukturen såsom martensitbildning. En grov uppskattning av aktiveringsenergi för kromutarmning för utgångstillståndet (med resttöjning) resp. ett väl släckglödgat tillstånd ger vid handen, att man får kromutarmning efter några sekunder vid kvarvarande töjning medan flera timmar krävs för det väl släckglödgade tillståndet. Interkristallin korrosion har rapporterats från lättvattenreaktorer i slipade ytpartier nära svetsändar. I försöken fick man transkristallin sprickbildning. Kromutarmade zoner runt karbidberor på att kol diffunderar snabbare än krom [47].

Glidlinjer och dislokationer, som erhållits genom kallbearbetning, underlättar utskiljning av kromkarbid vilket framgår av ref. 22 och 54.

I ref. 48 har i ett austenitiskt rostfritt stål av 304-typ med en kolhalt på 0,078% utsatts för olika typer av plastisk deformation. Utgångstillståndet var släckglödgat (1100 °C, 1 hr). Efter plastisk deformation genom slipning, kallvalsning, kulblästring, dragning och kompression, sensibiliserades materialet vid 550 °C i fyra timmar. Slutligen utfördes ett modifierat Strauss-test (ASTM A 262 pr.E). Resultatet visade att samtliga typer av plastisk deformation medförde sensibilisering. Även vid mycket stora deformationer fick man snabb sensibilisering.

3.2 Inverkan av Kärnbildning

I ref. 30 belyses hur deformation påskyndar sensibiliseringen (diffusion av krom och kol påskyndas av dislokationer liksom kärnbildning) som sker vid 600-800 °C (material av 304-typ).

En stor variation i känslighet för sensibilisering, mätt enl ASTM A 262 prB och E) resp. IGSCC (creviced bent beam tests) hos olika charger (formvaror) av austenitiskt rostfritt stål av 304-typ (rör) tillverkat i Japan, har påvisats i ref. 46. Sensibilisering före korrosionsprovning utfördes vid 500 °C, 24 h resp 680 °C, 5 min. Hög korrosionskänslighet som observerats i vissa charger (formvaror), orsakades bl a av korngränskarbidler (kvarvarande). (Jmfr. teorierna för lågtemperatursensibilisering vid närvaro av karbidutskiljningar).

Den snabba sensibiliseringen i martensithaltiga material tillskrevs den snabbare diffusionen av krom och kol i BCC-material. Den höga dislokationstäthet som finns i martensiten gynnar kärnbildning av karbidler enligt ref. 47. En hög dislokationstäthet är emellertid ej tillräckligt villkor för snabb sensibilisering vid låga temperaturer [31].

3.3 Martensitbildning

3.3.1 Olika typer av martensit

Kalldeformerat rostfritt stål av 304-typ studerades i ref. 8 med avseende på spänningskorrosion ($MgCl_2$, 125 °C). En metod med konstant belastning användes. Känsligheten för spänningskorrosion befanns bero på mängden α' -martensit, hos kallbearbetade material.

I ref. 17 beskrivs olika mekanismer för spänningskorrosion i bl.a syrehaltigt högtemperaturvatten. Martensitens roll för spänningskorrosion hos ostabiliserat rostfritt stål har undersökts. Snabb korrosion av töjningsinducerad α' -martensit kan bli resultatet av ett angrepp på kromutarmade zoner nära karbidutskiljningar. Martensitens roll för spänningskorrosion i syrehaltigt högtemperaturvatten belyses genom ett korrosionsförsök på α' -martensithaltiga material vid 300 °C i 10 veckor. Stål av 304-typ innehöll 30% α' -martensit.

En skaderapport presenteras i ref. 18. Skadan gäller bildning av korrosionssprickor i kallbearbetad ej sensibiliserad rörböj i austenitiskt rostfritt stål av 304-typ. På insidan av kröken var halten α' -martensit hög (14-19%) på grund av kraftig kallbearbetning. Vid mitten av godstjockleken hade halten martensit minskat till 1,5%. Cr-halten i α' -martensit var högre och Ni-halten lägre än i austeniten.

Inflytandet av metallurgiska variabler på spänningskorrosion i BWR- och PWR-miljö undersöktes i ref. 19 för såväl ostabiliserade som stabiliserade austenitiskt rostfria stål. Sprickbildning i BWR-miljö beror särskilt på α' -martensithalten i kallbearbetade material.

I α' -martensithaltiga material var sprickbildningen både transkristallin och interkristallin och kunde inte relateras till sensibilisering. Känsligheten för spänningskorrosion påverkas, enligt ref. 23 och 24, genom bildning av deformationsmartensit på grund av kallbearbetning enligt formeln Austenit (FCC) $\rightarrow \epsilon$ (HCP) + α' (BCC).

Av ref. 62 framgår att svenska BWR-anläggningar uppvisar korrosionssprickor i kallbockade SS 2333-rör. Inuti rören finns dragrepor efter bockningsdornen. Materialet i dragreporerna visade sig vara nästan helt martensitiskt. 30% av martensiten är α' -martensit. (Resten är ϵ -martensit). Djupare in i materialet samt vid sidan av reporerna är halten α' -martensit 2-8%. Honkasalo-test visar att α' -martensit och ϵ -martensit kan korrodera selektivt (längs martensitskivor). α' -martensit har lägst resistens. Briant kunde påvisa att det fanns avsevärda mängder kromkarbid i α' -martensit i sina undersökningar som redovisas i ref. 2.

3.3.2 Inverkan av martensitbildning

Inverkan av kallbearbetning på graden av sensibilisering hos ostabiliserat austenitiskt rostfritt stål har undersökts. Kalldeformation före sensibilisering inverkar kraftigt om martensit bildas. Närvaro av martensit medför mycket högre diffusionskoefficient för krom och kol i den rymdcentrerade tetragonala martensiten än i austeniten. Som följd därav kan sensibilisering ske mycket snabbt i martensiten. Detta fenomen är särskilt utpräglat vid temperaturer under noskurvan i ett TTS-diagram. Även slipning av ytor ger martensitbildning. Deformationsmartensit blir sensibiliserad vid 288 °C efter 2-10 år enligt ref. 2.

Ostabiliserat austenitiskt rostfritt stål med olika produktanalyser har studerats. Närvaron av martensit ökar kraftigt hastigheten med vilken kromutarmning sker och ger sålunda en snabbare sensibilisering enligt ref. 3.

Effekten av kallbearbetning (och värmebehandling) på känslighet för spänningskorrosion ($MgCl_2$, 125 °C) hos rostfritt stål av 304-typ studerades i ref. 8. En metod med konstant belastning användes. Känsligheten för spänningskorrosion befanns bero på mängden α' -martensit, hos kallbearbetade material. När stora mängder α' -martensit bildas vid låg temperatur ökar känsligheten märkbart. I detta fall är sprickbildningen nära relaterad till närvaron av töjningsinducerad martensit (ϵ, α') som avsevärt bidrar till att styra den väg sprickan växer. Genom sensibilisering av prov som innehåller en stor mängd α' -martensit minskar känsligheten för Strauss test.

Kalldeformation genom slipning ökar sensibiliserings-hastigheten enligt ref. 23 och 24. Det anses att den kromutarmade zonen nära en sensibiliserad korngräns är mer känslig än grundmaterialet för bildning av deformationsmartensit genom t.ex slipning och böjning. I ref. 30 diskuteras inflytande av deformationsmartensit på känsligheten för sensibilisering och korrosion hos austenitiskt rostfria stål av 304-typ. Hos stål av 316-typ får man ej deformationsmartensit. Deformationsmartensit orsakar snabb sensibilisering (kraftig karbidutskiljning) vid temperaturer under 600 °C. I modifierad Strausslösning får man kraftig korrosion i sensibiliserat tillstånd. Sprickbildningen är här transkristallin i martensiten. Utan närvaro av deformationsmartensit är sprickbildningen alltid företrädesvis interkristallin. I detta fall påskyndar deformation sensibiliseringen (diffusion av krom och kol påskyndas av dislokationer liksom kärnbildning) som sker vid 600-800 °C.

Av ref. 31 framgår att karbidutskiljning i deformationsmartensit sker interkristallint eller i fasgränserna. Den snabbare sensibiliseringen (återhämtningen) i deformationsmartensit förklaras med att krom och kol diffunderar snabbare i den rymdcentrerade tetragonala martensiten än i den ytcentrerade austeniten. Tid-temperaturdiagram avseende värmebehandling visar i ref. 30 känsligheten för angrepp (spänningskorrosion) med modifierad Strauss test (ASTM A 262 E) för kalldeformerat material av 304-resp 316-typ. För austenitiskt rostfria stål av 304-typ får man angrepp även vid låga temperaturer (under 400 °C) vid tider överstigande 1 timme till skillnad från 316-typen. Under ca 550 °C ökar för 304-typen sensibiliseringshastigheten jämfört med odeformerat material. Mätpunkter vid låga temperaturer (under ca 400 °C) finns ej.

I ref. 35 diskuteras inverkan av deformationsmartensit på IGSCC hos austenitiskt rostfria stål. Ett släckglöd-gat material av denna typ (1100 °C, 1 hr) har i allmänhet stort motstånd mot korrosion enligt ref. 43. Om kylningen ej sker snabbt eller med avbrott, blir det känsligt för korngränsfrätning. Korngränskarbidar växer till och man får en kromutarmad zon närmast karbiden. Om stålet innehåller martensit, bildas karbiderna inne i martensiten och korrosionen blir transkristallin.

Försök med material av 304-typ har utförts i kallbearbetat tillstånd efter sensibilisering ner till 350 °C. Sensibiliseringen mättes med ett modifierat Strauss test (ASTM A 262-E). Av speciellt intresse är tiden för sensibilisering vid 288 °C (BWR-temperatur). Vid 350 °C fick man sensibilisering vid mindre än 1000 timmar. Erhållna sensibiliseringsdata visar ett Arrheniusmönster och därför kan man göra en extrapolation till lägre temperaturer.

Om materialet innehåller martensit, bör det bli sensibiliserat vid 288 °C inom 10 år. Kalkylerat värde (ur data) på aktiveringsenergi är 53 kcal/mol. Detta värde motsvarar aktiveringsenergin för kromdiffusion i BCC-material. Martensitbildning påskyndar spänningskorrosion och underlättar passivering enligt ref. 55-59. Lösligheten av kol i martensiten är lägre än i austeniten så den drivande kraften för karbidbildning är större enligt ref. 60 och 47.

I ref. 48 har ett austenitiskt rostfritt stål av 304-typ med en kolhalt på 0,078% utsatts för olika typer av plastisk deformation. Materialet var först släckglödgat (1100 °C, 1 hr). Efter plastisk deformation såsom slipning, kallvalsning, kulblästring, dragning och kompression, sensibiliserades materialet vid 550 °C i fyra timmar. Slutligen utfördes ett modifierat Strauss-test (ASTM A 262-pr.E). Alla typer av plastisk deformation medförde sensibilisering. Det anmärkningsvärda var att tryckspänningar gav upphov till martensit, vilket medförde sensibilisering och korrosionsangrepp. Dessutom medförde slipning martensitbildning i ytan av materialet, vilken blev sensibiliserad. Sprickbildningen var transkristallin. Man hade här stor koncentration av martensit. Mängden martensit i försöken varierade mellan 5-70 volymprocent.

3.4 Inverkan av legeringsämnen

Tillsats av kväve och molybden minskar sensibiliseringsgraden. Vid sensibilisering av kalldeformerat austenitiskt rostfritt stål enligt ref. 2. Ostabiliserat austenitiskt rostfritt stål med olika produktanalyser har studerats. Kväve fördröjer kärnbildning av Cr₂₃C₆ och minskar således sensibiliseringshastigheten. Fosfor uppger i vissa fall öka korrosionshastigheten hos ett sensibiliserat prov enligt ref. 3.

Ett arbete på EPRI 1982, ref. 33, visar att hos austenitiskt rostfritt stål av typ 316 LN och 316 NG vid en kallbearbetningsgrad av över 8% ökar graden av sprickinitiering med kvävehalten. (Enbart kallbearbetat material). Inget samband kan noteras vid dessa försök mellan det maximala genomsnittssdjupet (D_{max}) per provkropp och procent kalldeformation eller kemisk analys. En negativ inverkan av förhöjd Ni-halt kan ev spåras.

Inverkan av kallbearbetning på känsligheten för spänningskorrosion hos austenitiskt rostfritt stål av 304-typ samt 316 NG-typ ($C \leq 0,020\%$) undersöktes i ref. 42. Släckglödgat austenitiskt rostfritt stål av 304-typ anses ha god beständighet mot spänningskorrosion i BWR-miljö i allmänhet medan kallbearbetat material av denna typ anses känsligt. Austenitiskt rostfritt stål av typ 316 NG hade överlägsen hårdighet mot spänningskorrosion i BWR-miljö, om det var kraftigt kallbearbetat (63%).

3.5 Inverkan av temperaturen

Enligt ref. 28 anser man det vara möjligt med en låg-temperatursensibilisering i kraftigt kallbearbetat material efter flera års drift vid BWR-temperatur. Sålunda skulle stålet bli känsligt för interkristallin sprickbildning. När austenitiskt rostfritt stål av 304-typ deformeras plastiskt över en viss grad vid rumstemperatur, omvandlas det delvis till martensit enligt ref. 43. Mängden martensit kan ökas genom att öka deformationsgraden, att sänka den temperatur vid vilken deformation sker eller att sänka mängden legeringselement i stålet enligt ref. 49.

3.6 Inverkan av värmebehandling

3.6.1 Martensit

Ett kallbearbetat material som därefter värmebehandlats ger upphov till minskad känslighet för spänningskorrosion genom att α' -martensit återgår till austenit. Man får enligt ref. 8 ofta en viss mängd återstående α' -martensit. Genom sensibilisering av prov som innehåller en stor mängd α' -martensit minskar känsligheten för Strauss test.

I ref. 30 belyses bl a inflytande av deformationsmartensit på känsligheten för korrosion hos austenitiskt rostfria stål av 304-typ. Deformationsmartensit orsakar snabb sensibilisering (kraftig karbid utskiljning) vid temperaturer under 600 °C men kan också orsaka snabb återhämtning. Enligt ref. 31 visas att karbidutskiljning i deformationsmartensit sker interkristallint eller i fasgränserna. Snabb återhämtning i deformationsmartensit förklaras med att krom och kol diffunderar snabbare i den rymdcentrerade tetragonala martensiten än i den ytcentrerade austeniten. Martensitbildning påskyndar spänningskorrosion och underlättar passivering vilket framgår av ref. 55-59.

3.6.2 Kalldeformation

Korrosion har i ref. 47 rapporterats från lättvattenreaktorer i slipade ytpartier nära svetsändar. Vid försöken fick man transkristallin sprickbildning. Kromutarmade zoner runt karbider beror på att kol diffunderar snabbare än krom. En längre värmebehandling vid 600-750 °C (vid högre kolhalter än 0,03%) läker materialet på grund av att krom diffunderar från omgivningen till de kromutarmade zonerna. Kallbearbetning reducerar tiden för läkning kraftigt [54]. Glidlinjer och dislokationer, som erhållits genom kallbearbetning, underlättar, enligt ref. 22 och 54, utskiljning av kromkarbider. Kromutarmningen blir därigenom mindre allvarlig vid korngränserna och läkningen underlättas.

3.6.3 Inverkan av släckglödning

Kallbearbetningens inverkan på känsligheten för IGSCC hos typ 304 rostfritt stål i BWR-miljö diskuteras redan i slutet av 1960-talet av Gene Pickett på General Electric i ref. 32. Han fann att kallbearbetade (och sensibiliserade) prov havererade i aktuell miljö vid en konstant påkänning betydligt under sträckgränsen vid 288 °C, medan ett släckglödgat och sensibiliserat prov från samma charge krävde en påkänning av minst sträckgränsens storlek för sprickbildning. Av bilaga till ref. 32 framgår att det inte är tillrådligt att utföra slipning och liknande bearbetningar när austenitiskt rostfritt stål används i BWR-miljö. Om sådan bearbetning inte kan undvikas skall inducering av tryckspänningar eller en släckglödning utföras. Se även ref. 6.

Kallbearbetningens betydelse för spänningskorrosion hos austenitiskt rostfritt stål av 304-typ samt 316 NG-typ ($C \leq 0,020\%$) undersöktes i ref. 42. Släckglödgat austenitiskt rostfritt stål av 304-typ anses ha god beständighet mot spänningskorrosion i BWR-miljö i allmänhet medan kallbearbetat material av denna typ anses känsligt. Man fann i ref. 46 stor variation i känslighet för sensibilisering mätt enl ASTM A 262 prB och E) resp. IGSCC (creviced bent beam tests) hos olika charger (formvaror) av austenitiskt rostfritt stål av 304-typ (rör) tillverkat i Japan.

Släckglödning på laboratorium (1075 °C, 30 min) ökade korrosionsresistensen märkbart (särskilt map IGSCC). Ett släckglödgat material av 304-typ (1100 °C, 1 hr) har enligt ref. 43 i allmänhet stort motstånd mot korrosion. Om kylningen ej sker snabbt eller om den sker med avbrott, blir det känsligt för korngränsfrätning. Ett material av 304 L-typ var helt opåverkat av Strauss-test om det var i släckglödgat tillstånd, vare sig det innehöll martensit eller ej, enligt ref. 47. Om materialet var i kallbearbetat tillstånd, gick sensibiliseringen mycket snabbare. 0,25-1 timme räckte vid 450 °C och ännu kortare tider vid högre temperatur.

4 INITIERING

4.1 Inverkan av kallbearbetning

Kallbearbetning av olika slag, slipning, kallvalsning, kulblästring, dragning, bockning etc. har beskrivits ge upphov till känslighet för IGSCC i austenitiskt rostfria stål. När austenitiskt rostfritt stål av 304-typ deformeras plastiskt över en viss grad vid rumstemperatur, omvandlas det delvis till martensit vilket framgår av ref. 43. Mängden martensit kan ökas genom att öka deformationsgraden enligt ref. 49. I svenska BWR-anläggningar har, efter 10-14 års drift, korrosionssprickor uppstått i kallbockade SS 2333-rör. Inuti rören har dragreporna efter bockningsdornen påträffats [62]. Materialet i dragreporna visade sig vara nästan helt martensitiskt. I den martensitiska strukturen har sprickor initierats och därefter tillvuxit transkristallint. Längre in i materialet propagerar sprickorna interkristallint.

Även av ref. 23 och 24 framgår att kalldeformation genom slipning ökar sensibiliseringshastigheten. Känsligheten för spänningskorrosion påverkas genom bildning av deformationsmartensit på grund av kallbearbetning. Martensitbildningen beror bl a på kalldeformationsgraden och av analysen hos austenitiskt rostfritt stål.

Effekten av kalldeformation hos släckglödgat austenitiskt rostfritt stål (typ 304) på spänningskorrosion i rent syrehaltigt vatten vid 288 °C har undersökts i ref. 6. Böjda provstavar innehållande spalt, sk creviced bent beam test, användes. Med ökande kalldeformationsgrad, speciellt över 40%, erhöles ökad känslighet för spänningskorrosion.

Kalldeformationsgrader på mellan 2,3-56% hos rostfritt stål av 304- och 316-typ var föremål för spänningskorrosionsprovning ($MgCl_2$, 154 °C) i ref. 10. Här användes en metod med konstant belastning. Initieringen skedde alltid transkristallint men tillväxten övergick i flera fall till interkristallin. Ökad tendens till interkristallin sprickbildning vid stora pålagda spänningar eller kalldeformation tycks vara fallet. Ett arbete på EPRI 1982 [33] bekräftar att vid närvaro av kallbearbetningseffekt krävs ej sensibilisering för att IGSCC skall uppstå i BWR-miljön, även för sk nuclear grades med låg kolhalt. Sk creviced bent-beam-provning har använts. Sprickbildningen är i de flesta fall interkristallin. Material 304 LN visade transkristallin eller blandad sprickbildning. Vid en kalldeformationsgrad som understiger 5% erhålls normalt ingen sprickbildning. Se även [6]. Detta gäller även i många fall för svetsat och lågtemperatursensibiliserat material.

För enbart kallbearbetat material får man största sprickinitieringen vid ca 12% kalldeformation (typ 316). Hos material av typ 316 LN och 316 NG var en kallbearbetningsgrad av över 8% ökar graden av sprickinitiering med kvävehalten.

Inverkan av kallbearbetning på känsligheten för spänningskorrosion hos austenitiskt rostfritt stål av 304-typ samt 316 NG-typ ($C \leq 0,020\%$) undersöktes i ref. 42. Släckglödgat austenitiskt rostfritt stål av 304-typ anses ha god beständighet mot spänningskorrosion i BWR-miljö i allmänhet, medan kallbearbetat material av denna typ anses känsligt. Typ 316 NG-material hade överlägsen motståndskraft mot spänningskorrosion i BWR-miljö, även vid stor grad av kallbearbetning (63%).

4.2 Inverkan av legeringsämnen

I ref. 30 belyses bl a inflytande av deformationsmartensit på känsligheten för sensibilisering och korrosion hos austenitiskt rostfria stål av 304-typ. Hos stål av 316-typ får man ej deformationsmartensit. Ett arbete på EPRI 1982 [33] bekräftade att vid närvaro av kallbearbetningseffekt krävs ej sensibilisering för att IGSCC skall uppstå i BWR-miljön, även för s k nuclear grades med låg kolhalt.

Inverkan av kallbearbetning på känsligheten för spänningskorrosion hos austenitiskt rostfritt stål av 304-typ samt 316 NG-typ ($C \leq 0,020\%$) undersöktes i ref. 42. Kallbearbetat material av denna typ anses känsligt. Typ 316 NG-material hade överlägsen motståndskraft mot spänningskorrosion i BWR-miljö, om det var kraftigt kallbearbetat (63%). Mängden martensit kan ökas genom att sänka mängden legeringselement i stålet enligt ref. 49.

Interkristallin korrosion har i ref. 47 rapporterats från lättvattenreaktorer i slipade ytpartier nära svetsändar. I försöken fick man transkristallin sprickbildning. Kromutarmade zoner runt karbider beror på att kol diffunderar snabbare än krom. Austenitiskt rostfria stål med en kolhalt lägre än 0,03% utan martensit är resistenta mot sensibilisering. När martensit är närvarande i austeniten krävs mycket lägre kolhalt för att sensibilisering skall kunna undvikas.

I försöken räckte 0,008% kol. (68% martensit) för att erhålla sensibilisering. (0,25-1 timme vid 500 °C). Utan martensit skulle det krävas upp till 100 timmar vid motsv. temperaturer för sensibilisering, vid denna kolhalt enligt ref. 61. Man fann i ref. 47 även att en lägre kolhalt ger mer martensit vid en given deformationsgrad. Slutsatsen blir att martensit kraftigt ökar benägenheten för sensibilisering hos lågkolhaltiga austenitiskt rostfria stål av 304-typ.

Genom att sänka kolhalten hos typ 304-material från 0,05-0,08% kol till 0,02% (L-grade) höjer man samtidigt chansen att få martensit genom normal fabrikation eller någon deformationsprocess.

4.3 Inverkan av temperaturen

I ref. 8 behandlas kallbearbetningens inverkan på känslighet för spänningskorrosion ($MgCl_2$, 125 °C) hos rostfritt stål av 304-typ. Känsligheten för spänningskorrosion befanns bero på mängden α' -martensit, hos kallbearbetade material. När stora mängder α' -martensit bildas vid låg temperatur ökar känsligheten märkbart. I detta fall är sprickbildningen nära relaterad till närvaron av töjningsinducerad martensit (ϵ, α') som avsevärt bidrar till den väg sprickan tar.

I austenitiskt rostfritt stål av 304-typ uppstår töjningsinducerad martensit genom kalldeformation vid lägre temperatur än $M_{deformation}$ (M_d). Känsligheten för spänningskorrosion ($MgCl_2$, 143 °C) undersöktes med avseende på deformationsmartensit i ref. 9.

Enligt ref. 22 reducerar kraftig kallbearbetning före sensibilisering, känsligheten för korrosion i Strausslösning (austenitiskt rostfritt stål av 304-typ). Där emot gjorde kallbearbetning och efterföljande sensibilisering vid låg temperatur 400-500 °C materialet mycket känsligt för Straussstest. När austenitiskt rostfritt stål av 304-typ deformeras plastiskt över en viss grad vid rumstemperatur, omvandlas det delvis till martensit enligt ref. 43. Mängden martensit kan enligt ref. 49 ökas genom att sänka den temperatur vid vilken deformation sker.

4.4 Inverkan av oxidskikt, ytfinhet och rekristallisation

Sprickor i omkretsled hittades i austenitiskt rostfria stålrör av 304-typ (BWR-reaktor Dresden I) [5]. Initiering av sprickor på insidan av röret iaktogs endast på de ställen som kallbearbetats och som hade en relativt grov yta. Mekanismen för sprickbildningen är interkristallin spänningspåverkad korrosion som uppträder i två stadier. Initieringen orsakas därvid av lokala spänningar, över sträckgränsen, koncentrerade vid ytdefekter vilket ger ställen där sprickbildningen kan fortsätta.

I ref. 11 ges en redogörelse för olika metoder för att undvika IGSCC i svetsade austenitiskt rostfria rör i BWR-miljö. Korta transkristallina sprickor uppträdde antingen som resultat av kallbearbetning, sprickor i roten av slipränder, eller som funktion av kraftig töjning av materialet.

Vermilyea och Indig ref. 25 fann i högtemperaturvatten att en tjock beläggning av korrosionsprodukter bildades på martensitfasen i kallbearbetade austenitiskt rostfria stål. Orsaken till att en tjockare korrosionsprodukt bildats har man ansett bero på töjningen eller karbidutskiljningar. Denna tjockare korrosionsprodukt har varit spröd och angivits spela stor roll vid initiering av spänningskorrosion därigenom att den lätt brister sprött beroende på skillnad i termisk utvidgning mellan korrosionsprodukten och underlaget.

En skaderapport, som gäller Oskarshamn I, presenteras i ref. 18. Skadan gäller korrosionssprickbildning i kallbearbetad ej sensibiliserad rörböj i austenitiskt rostfritt stål av 304-typ i BWR-miljö. Undersökningen har utförts som ett EPRI-projekt. Rapporten redovisar att sprickan initierats vid innerytan av rörböjen och till en början följt slippränderna vilka kallbearbetats vid slipningen. Sprickans tillväxt var till en början transkristallin men längre in i materialet propagerade den interkristallint. Studier av slipade ytor, hos austenitiskt rostfritt stål av 304-typ som använts i BWR-miljö, bekräftar att slipning inverkar kraftigt på initiering av spänningskorrosionssprickor på ytan av rör, [21]. Kraftig slipning ger stora restspänningar och ger en spröd "film" som kan spricka under en relativt ordinär påkänning. Dessutom påverkas ytstrukturen vilken inkluderar rekristallisation och martensitbildning. Upphettning i samband med slipning kan ge rekristallisation och oxidation, [27].

EPRI har för närvarande inga spricktillväxtdata för kalldeformerat austenitiskt rostfritt stål tillgängliga [32]. Något forskningsprojekt inom detta område planeras ej. Ett närliggande ämne är inverkan av kalldeformation här rörande från bearbetning av svetsändar hos rör i material enligt ovan. Man har påvisat att den värme som tillförs vid svetsning ger upphov till rekristallisation av kallbearbetade skikt nära den inre diametern hos rören. Efter elektrolytpolering till ett djup av 0,25 mm försvinner det kallbearbetade skiktet och man får ingen rekristallisation efter svetsning. Man anser att den rekristalliserade zonen bidrar till initiering av IGSCC-sprickor i HAZ. För närvarande pågår försök med att klarlägga hur skilda ytfinheter hos svetsändar före svetsning bidrar till initiering av IGSCC.

Interkristallin korrosion har rapporterats från lättvattenreaktorer i slipade ytpartier nära svetsändar. Vid försöken fick man transkristallin sprickbildning. Kromutarmade zoner runt karbider beror på att kol diffunderar snabbare än krom [47].

Ett austenitiskt rostfritt stål av 304-typ med en kolhalt på 0,078% utsattes för olika typer av plastisk deformation [48]. Det var dessförinnan släckglödgat (1100 °C, 1 hr). Sensibilisering utfördes vid 550 °C i fyra timmar. Slutligen utfördes ett modifierat Strauss-test (ASTM A 262 pr.E). Slipning medförde martensitbildning i ytan av materialet, vilken blev sensibiliserad. Slipning som ger grov yta anses vara mycket skadlig i detta sammanhang. Sprickbildningen var transkristallin.

4.5 Inverkan av spänningar

Olika medel för att undvika IGSCC i svetsade austenitiskt rostfria rör i BWR-miljö redogörs för i ref. 11. Den absoluta spänningsnivån hos materialet påverkar kraftigt tiden för initiering av en spänningskorrosionsspricka. Inverkan av kallbearbetning på känsligheten för IGSCC hos typ 304 rostfritt stål i BWR-miljö diskuterades redan i slutet av 1960-talet av Gene Pickett på General Electric. Han fann därvid att kallbearbetade och sensibiliserade prov havererade, i aktuell miljö vid en konstant påkänning, vid spänningar betydligt lägre än sträckgränsen, medan ett släckglödgat och sensibiliserat prov från samma charge krävde spänningar i nivå med sträckgränsen för sprickbildning.

Av ref. 34 redovisas hur ett slipmärke, som uppstått oavsiktligt, givit upphov till IGSCC på insidan av ett rör av 304-typ. Dessutom redogörs för hur man genom slipning kan omvandla tryckspänningar orsakade av svetsning till dragspänningar. På så sätt blir materialet känsligt för IGSCC. Effekten av ytbehandling på känsligheten för IGSCC hos sensibiliserat (304-typ) austenitiskt rostfritt stål i rent vatten vid 293 °C har undersökts med avseende på mekanisk bearbetning, slipning och kulblästring [41]. Den kallbearbetade zonen som orsakats av mekanisk bearbetning och slipning var ca 50 µm tjock. Dragspänningar på 300-400 MPa samt töjningsinducerad martensit med en volymandel på 4-6% har därvid observerats. När dragspänningar högre än 300 MPa introducerats i det kallbearbetade ytskiktet, har känsligheten för IGSCC ökat hos sensibiliserat austenitiskt rostfritt stål av 304-typ. Kulblästring minskade initieringen av IGSCC vid en ytfinhet under 20 µm och inducerade tryckspänningar på över 500 MPa, upp till en pålagd spänning på två gånger sträckgränsen. Om kraven på ytfinhet och pålagd spänning ej var uppfyllda, ökade benägenheten för IGSCC.

I ref. 48 anges att ett austenitiskt rostfritt stål av 304-typ med en kolhalt på 0,078% har utsatts för olika typer av plastisk deformation. Före kallbearbetningen var det släckglödgat, 1100 °C, 1 timme.

Efter plastisk deformation genom slipning, kallvalsning, kulblästring, dragning och kompression, sensibiliserades materialet vid 550 °C i fyra timmar. Slutligen utfördes ett modifierat Strauss-test (ASTM A 262 pr.E). Resultatet visade att alla typer av plastisk deformation medförde sensibilisering. Det anmärkningsvärda var att tryckspänningar gav upphov till martensit, vilket medförde sensibilisering och korrosionsangrepp.

4.6 Inverkan av karbidutskiljningar

Inverkan av kallbearbetning på graden av sensibilisering hos ostabiliserat austenitiskt rostfritt stål har undersökts i ref. 2. Kalldeformation, som föregår sensibiliseringen och som ger upphov till att martensit bildas, inverkar kraftigt. Eftersom diffusionskoefficienten för krom och kol i den rymdcentrerade tetragonala martensiten är större än i austeniten kan sensibilisering ske snabbare i martensiten. Detta fenomen är särskilt utpräglat vid temperaturer under noskurvan i ett TTS-diagram. Deformationsmartensiten blir sensibiliserad vid 288 °C efter 2-10 år.

Ref. 17 redogör för olika mekanismer för spänningskorrosion i bl.a syrehaltigt högtemperaturvatten. Martensitens roll för spänningskorrosion hos ostabiliserat rostfritt stål har därvid undersökts.

Martensit kan anlöpas vid (300-400 °C) med utskiljning av Cr₂₃C₆. Detta resulterar i lokala kromutarmade zoner. Snabb korrosion av töjningsinducerad α' -martensit kan bli resultatet av ett angrepp på kromutarmade zoner nära karbidutskiljningar. Eftersom karbidutskiljningen tycks gå mycket sakta, tillika med det förhållandet att det inte är troligt att karbiderna är rena kromkarbidutskiljningar vid denna temperatur, bör denna teori om kromutarmning tas med viss reservation.

Kalldeformation genom slipning ökar sensibiliseringshastigheten i austenitiskt rostfritt stål vilket visas i ref. 23 och 24. Den kromutarmade zonen nära en sensibiliserad korngräns har ansetts vara mer känslig än grundmaterialet för bildning av deformationsmartensit genom t.ex slipning och böjning. Martensitbildningen beror bl a på deformationsgrad och kemisk analys.

I ref. 31 visas att karbidutskiljning i deformationsmartensit sker interkristallint eller i fasgränserna. Den snabbare sensibiliseringen i deformationsmartensit förklaras med att krom och kol diffunderar snabbare i den rymdcentrerade tetragonala martensiten än i den ytcen-
trerade austeniten.

När austenitiskt rostfritt stål av 304-typ deformeras plastiskt över en viss grad vid rumstemperatur, omvandlas det delvis till martensit. Detta framgår av ref. 43. Ett material av denna typ som genomgått släckglödning (1100 °C, 1 timme) har i allmänhet stort motstånd mot korrosion. Om kylningen ej sker snabbt eller med avbrott blir det känsligt för korngränsfrätning. Korngränskarbiderna växer till och man får en kromutarmad zon närmast karbiden. Om stålet innehåller martensit, bildas karbiderna inne i martensiten och korrosionen blir transkristallin.

Ref. 47 visar att när martensit är närvarande i austeniten krävs mycket lägre kolhalt för att undvika sensibilisering än vad som annars erfordras. Av genomförda försök framgår att 0,008% kol var tillräckligt (68% martensit) för att erhålla sensibilisering efter 0,25-1 timme, vid 500 °C. Utan martensit skulle det krävas upp till 100 timmar vid motsv. temperaturer för sensibilisering, vid denna kolhalt [61].

I material utan kallbearbetning fann man efter sensibilisering kromkarbider endast i korngränserna, men i material med kallbearbetning utskiljdes karbiderna $M_{23}C_6$ i den transgranulära martensiten, och längs dess fasytor.

Vid försök utsattes ett austenitiskt rostfritt stål av 304-typ med en kolhalt på 0,078% för olika typer av plastisk deformation [48]. Det var dessförinnan släckglödlat (1100 °C, 1 hr). Materialet sensibiliserades vid 550 °C i fyra timmar. Slutligen utfördes ett modifierat Strauss-test (ASTM A 262 pr.E). Dessa typer av plastisk deformation medförde sensibilisering. Martensitnålar sträckte sig över korngränserna. Även vid mycket stora deformationer fick man snabb sensibilisering. Man hade här stor koncentration av martensit.

En intern rapport, ref. 62, visar att svenska BWR-anläggningar efter 10-14 års drift uppvisar korrosionsprickor i kallbockade SS 2333-rör. Inuti rören finns dragrepor efter bockningsdornen. Strauss-test och EPR-test visar att materialet inte är sensibiliserat i konventionell mening. Briant kunde dock påvisa att det fanns avsevärda mängder kromkarbid i α' -martensiten i sina undersökningar [2].

5 TILLVÄXT

5.1 Anodisk upplösning

I ref. 5 redovisas att man funnit sprickor i austenitiskt rostfria stålrör av 304-typ (BWR-reaktor Dresden I). Mekanismen för sprickbildningen är interkristallin spänningspåverkad korrosion. Tillväxten sker längs korngränsen i alternerande steg dels pga anodisk upplösning vid sprickspetsen, understödd av en syreutarmad lösning till dess processen begränsas av masstransport, dels pga en mekanisk nötning (vid sprickspetsen) genom fastkilning av korrosionsprodukter.

Effekten av kallbearbetning (och värmebehandling) på känslighet för spänningskorrosion ($MgCl_2$, 125 °C) hos rostfritt stål av 304-typ har studerats i ref. 8. I detta fall har sprickbildningen ansetts vara nära relaterad till närvaron av töjningsinducerad martensit (ϵ , α').

Konstant belastade notchade provstavar i Mode I (dragprovning) och Mode III (vridning) har använts vid försök vid 289 °C i syresatt vatten med föroreningar [12]. Materialet var ett austenitiskt rostfritt stål av 304-typ som sensibiliserats lätt ($EPR=2 \text{ C/cm}^2$). Betydande känslighet för IGSCC kunde påvisas för Mode I. Resultaten för Mode III var dock svårare att tolka. Resultaten pekar på en hydrogendiffusionsmekanism vid spricktillväxt medan elektrokemiska mätningar indikerade en sprickbildnings-upplösningmekanism. Den senare mekanismen redovisas i ref. 13 och 14. Den kan beskrivas som upplösning av materialet i sprickspetsen på grund av förkastningssprickbildning av den skyddande oxidfilmen innan repassivering stoppar processen. Sålunda kräver spricktillväxten upprepade brott i oxidfilmen genom kontinuerlig plastisk deformation av materialet.

I ref. 17 ges en fyllig redogörelse för olika mekanismer för spänningskorrosion i bl.a syrehaltigt högtemperaturvatten. Töjningsinducerad (resp. vätepåverkad) martensit vid sprickspetsen anses av några författare ge upphov till spricktillväxt. Martensiten kan fungera som ett lokalt anodiskt område vid sprickspetsen och upplösas.

En skaderapport presenteras i ref. 18. Skadan gäller Oskarshamn I och beror på korrosionssprickbildning i en kallbearbetad ej sensibiliserad rörböj i austenitiskt rostfritt stål av 304-typ. Mekanismen för initieringen anses vara antingen selektiv upplösning av deformationsmartensit i syrehaltigt högtemperaturvatten eller hydrogendiffusionsinducerad sprickbildning.

Inflytandet av metallurgiska variabler på spänningskorrosion i BWR- och PWR-miljö undersöktes för såväl ostabiliserade som stabiliserade austenitiskt rostfria stål [19]. Sprickbildning i BWR-miljö beror särskilt på α' -martensithalten i kallbearbetade material.

I α' -martensithaltiga material var sprickbildningen både transkristallin och interkristallin och kunde inte relateras till sensibilisering. Mekanismerna för sprickbildningen klassades som selektiv upplösning i sprickan (sprickspetsen) och hydrogeninducerad sprickbildning.

Enligt ref. 20 beror IGSCC i kallbearbetat austenitiskt rostfritt stål (304-typ) på att den bildade deformationsmartensiten är känslig för snabb korrosion på grund av selektiv upplösning. När den transkristallina martensitupplösningen når en korngräns uppstår spaltkorrosion vilket medför att sprickbildningen sakta blir interkristallin. Restspänningar från kalldeformationen utgör en drivande kraft.

Austenitiskt rostfritt stål av 304-typ som bildar martensit vid kallbearbetning korroderar snabbare i detta område än stål som ej ger martensit, [26].

I ref. 64 frågar man sig om de skador som i svenska BWR-anläggningar hänförs till kalldeformerade austenitiskt rostfria rör inte härrör från sensibilisering i samband med tillverkning av rören (valsning). Anodisk upplösning nämns som en tänkbar mekanism.

I svenska BWR-anläggningar har korrosionssprickor uppstått efter 10-14 års drift i kallbockade SS 2333-rör vilket framgår av ref. 62. Man har därvid funnit dragrepor efter bockningsdorn på insidan av rören. Undersökning har utförts med hjälp av Strauss-test, EPR-test, korrosionstest enligt Honkasalo samt metallografiska undersökningsmetoder. Dragreporna visade sig vara nästan helt martensitiska. \uparrow martensiten har sprickorna initierats och vuxit transkristallint. Längre in i materialet propagerar sprickorna interkristallint. Honkasalo-test visar att α' -martensit och ϵ -martensit kan korrodera selektivt (längs martensitskivor), i förhållande till austeniten.

5.2 Väteinducerad sprickbildning

Effekten av kalldeformation hos släckglödgat austenitiskt rostfritt stål av 304-typ på spänningskorrosion i rent syrehaltigt vatten vid 288 °C har undersökts i ref. 6. Känsligheten för spänningskorrosion visade sig bero på spalter, spänningar, löst syre samt deformationsmartensit och kallbearbetning. Vätets inverkan vid korrosionssprickningen diskuteras.

Vätets roll vid korrosionssprickbildningen har också undersökts i ref. 12. Man har därvid använt konstant belastade notchade provstavar i Mode I (dragprovning) och Mode III (vridning) vid försök i 289 °C syresatt vatten med föroreningar.

Materialet var austenitiskt rostfritt stål av 304-typ som var lätt sensibiliserat ($EPR=2 \text{ C/cm}^2$). Betydande känslighet för IGSCC kunde påvisas. Resultaten pekar bl a på en hydrogenförsprödningsmekanism vid spricktillväxt. Oxidfilmen är relativt ogenomtränglig för väte och därför krävs upprepade brott i densamma för att hydrogenförsprödning skall ske [15].

Alla tillgängliga modeller för hydrogenförsprödning förutsätter en hydrostatisk dragspänning nära sprickspetsen [16]. Sålunda tyder korrosion i Mode I men ej i Mode III på mekanismen hydrogenförsprödning.

En redogörelse för olika mekanismer för spänningskorrosion i bl.a syrehaltigt högttemperaturvatten ges i ref. 17. Martensitens roll för spänningskorrosion hos ostabiliserat rostfritt stål har undersökts. Väte utvecklas vid sprickspetsen av spänningskorrosionssprickor. Väte-påverkad martensit vid sprickspetsen anses av några författare ge upphov till spricktillväxt. Väteförsprödning av martensiten vid sprickspetsen kan ge upphov till tillväxt. På grund av högre diffusionshastighet för väte i martensiten än i austeniten går väteförsprödningen snabbt. Martensitens och vätets roll för spänningskorrosion i syrehaltigt högttemperaturvatten belyses genom ett korrosionsförsök på α' -martensithaltiga material vid 300°C i 10 veckor. Stål av 304-typ innehöll 30% α' -martensit. Små utskiljningar upptäcktes speciellt på dislokationer. (*Eftersom karbidutskiljningen tycks gå mycket sakta, tillika med det förhållandet att det inte är troligt att karbiderna är rena kromkarbidutskiljningar vid denna temperatur, bör denna teori om kromutarmning tas med viss reservation*) Spänningskorrosionssprickbildningen är såväl transkristallin som interkristallin. Brottytan uppvisar även sega dimpelmönster. Martensitstrukturen är bl a på grund av detta troligen känslig för väteförsprödning.

Undersökning av sprickbildning, i en kallbearbetad ej sensibiliserad rörböj i austenitiskt rostfritt stål av 304-typ, beroende på korrosion presenteras i ref. 18. Miljön är BWR. Undersökningen visar att sprickan till en början tillvuxit transkristallint men senare övergick till interkristallin tillväxt. Orsaken anses bl a vara en hydrogeninducerad sprickbildning.

I ref. 19 undersöktes inflytandet av metallurgiska variabler på spänningskorrosion i BWR- och PWR-miljö på såväl ostabiliserade som stabiliserade austenitiskt rostfria stål. Sprickbildning i BWR-miljö beror särskilt på α' -martensithalten i kallbearbetade material. Mekanismen för sprickbildningen klassades bl a som hydrogeninducerad sprickbildning. IGSCC och hydrogenförsprödning hos en del rostfria stål diskuteras bl a i ref. 38.

När austenitiskt rostfritt stål av 304-typ deformeras plastiskt över en viss grad vid rumstemperatur, omvandlas det delvis till martensit [43]. Deformationsinducerad martensit spelar en viktig roll för vätesprickbildning hos dessa stål vilket framgår av ref. 50-53. I brev till SA nämns mekanismen hydrogendifsprödning vid korngränser. [64]

5.3 Spaltkorrosion i korngränser och korngränsföröreningar

I ref. 4 anges att termomekanisk behandling av kallbearbetat austenitiskt rostfritt stål tillsammans med karbidstabiliserande åldring samt rekristallisation minskade känsligheten för IGSCC (efter simulerad svetsning) för 316-typen. Typ 304 förbättrades endast i begränsad omfattning. Även sensibiliseringshastighetens beroende av föreningars segring till korngränserna studerades.

I ref. 17 ges en relativt fyllig redogörelse för olika mekanismer för spänningskorrosion i bl a syrehaltigt högtemperaturvatten. Genom försök belyses spänningskorrosion i syrehaltigt högtemperaturvatten varvid α' -martensithaltiga material användes vid 300 °C i 10 veckor. Austenitiskt rostfritt stål av 304-typ undersöktes. Små utskiljningar upptäcktes speciellt på dislokationer. (Se anm. i avsn. 5.2)

I den skaderapport som tidigare återopats i ref. 18 kunde inte någon utpräglad karbidutskiljning i materialet konstateras. Små oidentifierade partiklar som var jämt fördelade fanns dock. Materialet klarade de flesta korngränsfrättningsprov men ej Huey's test. Det senare kan bero på (mindre) korngränssegringar. Den interkristallina sprickbildningen tycks bero på en sorts spaltkorrosion genom upplösning av korngränssegringar.

IGSCC i kallbearbetat austenitiskt rostfritt stål (304-typ) beror enligt ref. 20 på att den bildade deformationsmartensiten är känslig för snabb korrosion på grund av selektiv upplösning. När den transkristallina martensitupplösningen når en korngräns uppstår spaltkorrosion vilket medför att sprickbildningen sakta blir interkristallin.

Enligt ref. 22 reducerar kraftig kallbearbetning före sensibilisering, känsligheten för korrosion i Strausslösning (austenitiskt rostfritt stål av 304-typ). Man hade här rekristalliserad finkornig struktur och karbidutskiljningar i korngränserna. Däremot kallbearbetning och efterföljande sensibilisering vid låg temperatur 400-500 °C gjorde materialet känsligt för Strausstest.

Författaren till ref. 64 tar upp frågan om de skador som i svenska BWR-anläggningar hänförs till kalldeformerade austenitiskt rostfria rör inte kan hänföras till en sensibilisering i samband med tillverkning av rören (valsningen). Dessutom undrar man om svavel- resp. fosforhaltena undersökts (jämför ref. 63). Segring av svavel till korngränserna kan ge samma typ av korngränsfrätning som kromutarmning men med lägre spricktillväxthastighet. Mekanismen för IGSCC i BWR-miljö hos kalldeformerade rostfria rör är vid denna tidpunkt ofullständigt känd. Spaltkorrosion nämns.

5.4 Mekanisk nötning

I ref. 5 anges att man har funnit sprickor i omkretsled i austenitiskt rostfria stålrör av 304-typ (BWR-reaktor Dresden I). Sprickbildningen anses bero på interkristallin spänningspåverkad korrosion. Man får tillväxten längs korngränserna i alternerande steg dels anodisk upplösning vid sprickspetsen understödd av en syreutarmad lösning till dess processen begränsas av masstransport och dels en mekanisk nötning (vid sprickspetsen) genom fastkilning av korrosionsprodukter. Mekanismen har beskrivits i ref. 13 och 14.

5.5 Inverkan av spänningar

I ref. 10 har man utfört spänningskorrosionsprovning ($MgCl_2$, 154 °C) på austenitiskt rostfritt stål av 304- och 316-typ som kalldeformerats mellan 2,3-56%. En metod med konstant belastning har därvid använts. Initieringen skedde alltid transkristallint men tillväxten övergick i flera fall till interkristallin. Förspänning eller ökning av den konstanta belastningen underlättade övergången till interkristallin sprickbildning. Ökad tendens till interkristallin sprickbildning vid stora pålagda spänningar eller kalldeformation tycks vara fallet.

I ref. 20 diskuteras IGSCC i kallbearbetat austenitiskt rostfritt stål (304-typ). När den transkristallina martensitupplösningen når en korngräns uppstår spaltkorrosion vilket medför att sprickbildningen sakta blir interkristallin. Restspänningar från kalldeformationen anges utgöra en drivande kraft.

5.6 Inverkan av dislokationer

I ref. 17 redogörs det för olika mekanismer för spänningskorrosion i bl.a syrehaltigt högttemperaturvatten. Snabb korrosion av töjningsinducerad α' -martensit kan bli resultatet av ett angrepp på kromutarmade zoner nära karbidutskiljningar. Kombinationen töjning och segring av föroreningar till dislokationer har en möjlig inverkan.

Martensitens roll för spänningskorrosion i syrehaltigt högtemperaturvatten belyses genom ett korrosionsförsök på material med α' -martensit vid 300 °C i 10 veckor. Små utskiljningar upptäcktes speciellt på dislokationer. Det har noterats att ställen med uppstockning av dislokationer vid korngränsen angripits selektivt i högtemperaturvatten.

I ref. 30 belyses bl a inflytande av deformationsmartensit på känsligheten för sensibilisering och korrosion hos austenitiskt rostfria stål av 304-typ. I detta fall påskyndar deformation sensibiliseringen som sker vid 600-800 °C.

Glidlinjer och dislokationer, erhållna genom kallbearbetning, underlättar utskiljning av kromkarbider [22], [54]. Den snabba sensibiliseringen i martensithaltiga material tillskrevs att krom och kol diffunderar snabbare i BCC-material. Den höga dislokationstäthet som finns i martensiten gynnar kärnbildning av karbider [47]. En hög dislokationstäthet är emellertid enligt ref. 31 ej tillräckligt villkor för snabb sensibilisering vid låga temperaturer.

6 SPRICKTILLVÄXTHASTIGHET

Ostabiliserat austenitiskt rostfritt stål har i ref. 2 undersökts. Deformationsmartensit blir sensibiliserad vid 288 °C efter 2 till 10 år. Konstant belastade notchade provstavar i Mode I (dragprovning) och Mode III (vridning) har i ref. 12 använts vid försök i 289 °C syresatt vatten med föroreningar. Materialet var austenitiskt rostfritt stål av 304-typ som var lätt sensibiliserat ($EPR=2 C/cm^2$). En del data som visar tiden till brott vid olika belastningar framgår av rapporten.

Känsligheten för spänningskorrosion ($MgCl_2$, 143 °C) undersöktes med avseende på deformationsmartensit i ref. 9. I det fall man inte hade någon kalldeformation var spricktillväxthastigheten da/dt ungefär proportionell mot $(K_I)^2$, K_I är spänningsintensitetsfaktorn. Sprickytan var transkristallin med ett "Solfjädersformat" mönster. Hos material fritt från töjningsinducerad martensit som kalldeformerats nära M_d -punkten ($M_{deformation} = (M_d)$) var relationen mellan da/dt och K nästan samma som i fallet utan kalldeformation, men omfattande interkristallin sprickbildning kunde konstateras. I det fall materialet hade kalldeformerats under M_d -punkten ökade motståndet mot spänningskorrosionstillväxt drastiskt men spridningen ökade också. Sambandet mellan da/dt och K_I var ej detsamma som för de två andra fallen. Detta senare kan bero på den speciella effekten av martensit vid spänningskorrosion. Ett speciellt "martensitnåls-mönster" kunde ses i sprickytan.

Enligt ref. 20 beror IGSCC i kallbearbetat austenitiskt rostfritt stål (304-typ) på att den bildade deformationsmartensiten är känslig för snabb korrosion. Det kan ta flera år för sprickan att propagera genom rörväggen i BWR-miljö. Författaren säger sig ha vissa data varifrån spricktillväxthastigheten kan uppskattas. Speciellt initieringsskedet i kallbearbetat material (rör) har studerats.

IGSCC i kallbearbetat austenitiskt rostfritt stål (304-typ) är vanligt i BWR-miljö. Austenitiskt rostfria stål i rent vatten kan ge upphov till spänningskorrosion. Ref. 29 innehåller bl a brottmekaniska data och spricktillväxthastigheter som funktion av spänningsintensitetsfaktor, stålsammansättning, sträckgränser, värmebehandling, temperatur och vattenkemi. Austenitiskt rostfria stål av 18-8-typ (typ 304 och 316) ibland med kvävetillsats förekommer endast i sensibiliserat resp icke sensibiliserat tillstånd i diagrammen, dvs inte i kallbearbetat tillstånd.

Spricktillväxthastigheten som funktion av spänningsintensitetsfaktorn K_I för icke sensibiliserat stål av 304- och 316-typ i rent vatten ($O_2 \leq 0,2$ ppm, 288 °C) visas i diagram (bild 10). Inverkan av kalldeformation påvisas ej. De diagram som visar spricktillväxthastigheten som funktion av olika parametrar enl ovan (rent vatten) för kalldeformerat material gäller manganaustener. Särskilt behandlas X6MnCrN1818K som innehåller 18% mangan, 18% krom och mycket lite nickel. Under ca 100 °C i rent vatten är detta material beständigt mot spänningsskorrosion. Kalldeformation ökar spricktillväxthastigheten ($\Delta a/\Delta t$, m/s) med mer än en tiopotens i rent vatten ($[O_2] \leq 0,2$ ppm, 288 °C) för denna austenit.

EPRI har f n inga spricktillväxtdata för kalldeformerat austenitiskt rostfritt stål tillgängliga [32]. Kallbearbetningseffekten anses kunna ge ett snabbare kinetiskt förlopp i samband med korrosion. Enligt [40] känner man till fenomenet IGSCC i kalldeformerat austenitiskt rostfritt stål. Några spricktillväxtdata har man inte för kalldeformerat material.

Försök med austenitiskt rostfritt material av 304-typ har utförts i kallbearbetat tillstånd efter sensibilisering ner till 350 °C [43]. Vid 350 °C fick man sensibilisering vid mindre än 1000 timmar. Sensibiliseringen mättes med ett modifierat Strauss test (ASTM A 262 prE). Av speciellt intresse vore emellertid sensibilisering tiden för sensibilisering vid 288 °C (BRW-temperatur). Erhållna sensibiliseringsdata visar ett Arrhenius-mönster och därför kan man göra en extrapolation till lägre temperaturer. Om materialet innehåller martensit, bör det bli sensibiliserat vid 288 °C inom 10 år. Vissa spricktillväxtdata kan enligt ref. 64 extrapoleras fram.

I svenska BWR-anläggningar har efter 14-10 års drift uppstått korrosionssprickor i kallbockade rör i SS-stål 2333. Inuti rören fanns dragrepor efter bockningsdornen [62]

7 PÅGÅENDE OCH PLANERADE PROJEKT

Uppgifter från Barry Gordon, General Electric Company, Nuclear Energy Division, San José, Californien tyder på att vissa resultat har erhållits. Han anger även att forskningsprojekt inom området pågår eller planeras. Brev från Batelle [64] anger att projekt pågår inom närliggande områden. Dessutom kan nämnas att J C Danko's brev [ref 20] visar att detta område är föremål för intresse.

8 REKOMMENDATIONER

Beträffande orsaker till IGSCC framgår av litteraturstudien att det finns en hel del underlag. Vad gäller tillgänglighet till data för tillväxthastighet kan det dessvärre konstateras att underlaget är mycket litet. Fram till årsskiftet 1988-89 har SA inte fått kännedom om några spricktillväxtdata avseende kallbearbetat austenitiskt rostfritt stål i BWR-miljö.

För att skaffa en säkrare grund för uppskattning av tillväxthastigheter rekommenderar SA/FoU därför SKI att anslå medel till projekt vars syfte bör vara att experimentellt bestämma tillväxthastighetsdata i lämpligt material.

REFERENSER

1. J. Hickling, "Environmental effects in the failure of expansion bellows in large steam turbines". VTT-SYMP-43, corrosion and stress corrosion of steel pressure boundary components and steam turbines. (J. Forstén) Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, Espoo Finland 1984, p.367-378.
2. C.L. Briant, "Effects of nitrogen and cold work on the sensitization of austenitic stainless steels", EPRI-NP-2457, June 1982 (42p).
3. C.L. Briant, "Effects of grain boundary impurities and cold work on the corrosion of 304 stainless steel (BWR)". EPRI-WS-79-174-Vol. 2, May 1980(21p).
4. T. Kondo, K. Kiuchi, H. Tsuji, "Immunization of type 316 and 304 stainless steels to intergranular stress corrosion cracking by thermomechanical treatment. (BWR)". EPRI-WS-79-174-Vol. 3, May 1980 (17p).
5. C.F. Cheng, E.E. Potter, "Intergranular stress-assisted corrosion cracking of type 304 stainless steel piping in Dresden-I BWR Systems".CONF-730801.Symp on materials performance in operating nuclear systems Ames, Iowa, August 1973, p. 273-298 (Wechsler, Smith).
6. J. Kuniya, I. Masaoka, R. Sasaki, "Effect of Cold Work on the Stress Corrosion Cracking of Non-sensitized AISI 304 Stainless Steel in High-Temperature Oxygenated Water". Corrosion (Jan 1988) 44, (1), 21-22.
7. A. Bose, P.K. De, "An EPR Study on the Influence of Prior Cold Work on the Degree of Sensitization of AISI 304 Stainless Steel". Corrosion (October 1987) 43, (10), 624-631.
8. H. Uchida, K. Yamamoto, K. Koterazawa, I. Yamada, H. Kawade, "Effects of Cold Working and Heat Treatment on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of SUS 304 Stainless Steel". J. Soc. Mater.Sci., Jpn. (October 1981) 30, (337), 988-994.
9. M. Murata, Y. Mukai, "Effect of Cold Working on Stress Corrosion Crack Propagation Feature of SUS 304 Stainless Steel in 42% MgCl₂ Solution". J. Soc. Mater. Sci. Jpn. (June 1980) 29, (321), 611-616.

10. P. Muraleedharan, H.S. Khatak, J.B. Gnanamoorthy, P. Rodriguez, "Effects of Cold Work on Stress Corrosion Cracking Behavior of Types 304 and 316 Stainless Steels". Metall. Trans. A. (Feb. 1985) 16A, (2), 285-289.
11. N.R. Hughes, A.J. Giannuzzi, "Evaluation of nearterm BWR piping remedies". EPRI-NP-1222 (Vol. 1), November 1979, (23p).
12. W.E. Ruther, T.F. Kassner, F.A. Nichols, "The role of hydrogen embrittlement in intergranular stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel". Materials Science and Technology Division Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60431 (312) 972-5191 (7p).
13. F.P. Ford, "Stress Corrosion Cracking", in Corrosion Processes, R.N. Parkins, ed., Applied Science Publishers, New York pp. 271-309 (1982).
14. D.A. Vermilyea, in Proc. Intl. Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright and J.E. Slater, eds. NACE, Houston (1983), p. 208.
15. W.W. Gerberich, Y.T. Chen, Met. Trans. 6A, 271-278 (1971).
16. C.St. John, W.W. Gerberich, Met. Trans. 4, 589-594 (1973).
17. H.E. Hänninen, "Influence of metallurgical variables on environment-sensitive cracking of austenitic alloys". Int. Met. Rev. 1979, Vol. 24 No. 3.
18. H.E. Hänninen, P. Nenonen, "Pipe crack in a cold-worked AISI 304 elbow in the shutdown cooling and cleanup system of Oskarshamn I, power plant". Final Report, October 1983 prepared for Boiling Water Reactor Owners Group, EPRI (J.C. Danko, Manager Nuclear Power Division).
19. H. Hänninen, J. Aho-Mantila, "Effect of sensitization and cold work on stress corrosion susceptibility of austenitic stainless steels in BWR and PWR conditions". Technical Research Centre of Finland, Metals Laboratory, Report 88, Espoo, May 1981.
20. J.C. Danko, Brev till SA 1988-09-23.
21. A.J. Gianuzzi, "Studies on AISI Type-304 Stainless Steel Piping Weldments for Use in BWR Application. EPRI NP-944, Research Project 449-2 December 1978.

22. C.S. Tedmon Jr., D.A. Vermilyea, D.E. Broecker, "Technical Note-Effect of Cold Work on Intergranular Corrosion of Sensitized Stainless Steel". Corrosion, Vol. 27, 1971 March, NACE.
23. I.L. Dillamore, W.T. Roberts, D.V. Wilson, "The Mechanical Properties of Stainless Steel with Particular Reference to Crystallographic Anisotropy". Iron and Steel Institute, London, Iron and Steel Institute Publication 117, 1969, p.37-49.
24. A.J. Griffiths, J.C. Wright, "Mechanical Properties of Austenite and Metastable Stainless Steel Sheet and Their Relationships with Press-forming Behavior". Ibid.
25. M.E. Indig, D.A. Vermilyea, "Corrosion of Sensitized Austenitic Stainless Steel in Hot Aqueous Solution Under Natural and Electrochemical Control". Corrosion, Vol. 31, 1975 February, NACE.
26. A. Randak, F.W. Trautes, "Über den Einfluß der Austenitstabilität von 18/8 Chrom-Nickel-Stählen auf die Verformungseigenschaften und auf Korrosionsverhalten dieser Stähle". Werks und Korrosion, Vol. 21, 97 (1970).
27. M.T. Wang, private communication-1976.
28. A.K. Agrawal, Batelle Columbus Division - Columbus Ohio, Brev till SA av 1988-09-27.
29. M.O. Speidel, R.M. Magdowski, "Die Spannungsrißkorrosion von austenitischen Stählen und Duplexstählen in Wasser". Institut für Metallforschung und Metallurgie, ETH Zürich.
30. C.L. Briant, A.M. Ritter, "The Effects of Deformation Induced Martensite on the Sensitization of Austenitic Stainless Steels. Met. Trans. A, vol.11A, December 1980, p. 2009-2017.
31. C.L. Briant, A.M. Ritter, "Scripta Met., 1979, vol 13, p. 177-181.
32. Wylie J. Childs, Brev till SA 1988-10-07.
33. R.A. Carnahan, "Alternate alloy Creviced Bent-Beam Testing to compare effects of cold work, heat treatment and nitrogen content to SCC". EPRI NP-2671-LD App. J, (Project T111-1) October 1982.
34. P.C. Bertossa, N.R. Hughes, A.J. Giannuzzi "Evaluation of Near-Term BWR Piping Remedies".Task I - Screening Measurements, EPRI NP-1222 Volume 2 (Project 701-1) November 1979.

35. Z. Sklarska-Smialowska, G. Cragolino, Corrosion 36, p. 653, 1980.
36. P.L. Andresen "Paper Nr 85" presenterat vid NACE 87, San Francisco.
37. P.S. Maiya, W.J. Shack, Corrosion 41, 11, p.630.
38. R.L.Cowan, G.M. Gordon "IGSCC and grain boundary of Fe-Ni-Cr alloys in Stress Corrosion Cracking and Hydrogen embrittlement of Iron base alloys". FIRMINY 1973, NACE-5, publicerad av R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. Mc Cright och J.E. Slater, p. 1023.
39. P.L. Andresen, Brev till SA 1988-10-10.
40. K. Kashima, Brev till SA 1988-11-11.
41. H. Takaku "Mechanical Surface-treatment Effects on the Intergranular Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Sensitized 304 Stainless Steel in High Temperature Water". J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 10, 1981 (p. 1077-1086).
42. K. Yoshida, T. Umemoto "Effect of Cold Work on IGC Susceptibility of Stainless Steel". Opublicerad rapport.
43. C.L. Briant "Sensitization of partially martensitic stainless steels at very low temperatures". General Electric Company Schenectady N.Y. (Reprint 9471) Corrosion Vol. 38, Nr. 11. p. 596-597, Nov. 1982.
44. W.L. Clarke, G.M. Gordon, Ibid. 29, 1, 1973.
45. H.D. Salomon, Ibid. 36, 395, 1980.
46. Y.G. Nakagawa, "Heat Variability and Thermo-mechanical Effect of Sensitization". Intern rapport.
47. C.L. Briant, A.M. Ritter "The effect of martensite on the sensitization of low carbon 304 stainless steel". General Electric Company, Schenectady, N.Y. (Reprint 9111) Met. Trans. A. Vol. 12A, May 1981.
48. C.L. Briant "The effect of deformation made on the sensitization of partially matensitic stainless steels". Res. Mechanica Letters 0144-7831-81-0001-0471. Applied Science Publishers Ltd, England 1981.
49. T. Angel, J. Iron and Steel Institute, Vol. 177, p. 165, 1954.
50. D. Eliczar, D.G. Chakrapani, C.J, Altstetter, E.N. Pugh, Met. Trans. Vol. 10A, p. 955, 1979.

51. C.L. Briant, Met. Trans. Vol. 10A, p. 181, 1979.
52. M. Holzworth, Corrosion, Vol. 25, p. 107, 1969.
53. R.B. Benson, R.K. Dann, C.W. Roberts, Trans TMS-AIME, Vol. 242, p. 2199, 1968.
54. E.C. Bain, R.H. Aborn, J.J.B. Rutherford, Trans. Amer. Soc. Steel Treating 1933, Vol. 481, p.21.
55. P.K. De, G.C. Palit, K. Elayaperumal, Trans. Indian Inst. Met., 1973, Vol. 26, p. 56.
56. H. Yoshihara, N. Magaki, T. Sato, Rev. Electr. Commun. Lab., 1973, Vol. 21, p.112.
57. A. Randak, F.W. Trautes, Werkt. Korros., 1970, Vol. 21, p.97.
58. A. Honkasalo, Scand. J. Metall., 1973, Vol. 2, p.156.
59. C. Hahin, R.M. Stoss, B.H. Nelson, P.J. Revcroft, Corrosion, 1976, Vol. 32, p.229.
60. R. Bendure, L. Ilkenberry, J. Waxweiler, Trans. TMS-AIME, 1961, Vol. 221, p.1032.
61. M.F. Henry, Private Communication, General Electric Corporate Research and Development, Schenectady, N.Y. 1980.
62. ASEA-ATOM sluten rapport RM 87-394, Stefan Sandbacka, "Undersökning av kalldeformationens inverkan på IGSCC i rostfritt stål". 1987.
63. P.L. Andresen, C.L. Briant, "Role of S, P and N Segregations on Environmentally Assisted Cracking of 316 NG SS and Inconels in High Temperature Water". Third International Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors, Traverse City, Michigan, 1987.
64. S.M. Bruemmer, Batelle Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington, Brev till SA av 1988-10-10.
65. P. Ford, General Electric, Schenectady, N.Y., Brev till SA av 1988-10-28.