



# Degradering av rostfritt gjutgods

## En litteraturstudie

Kjell Norring

Oktober 1995

ISSN 1104-1374  
ISRN SKI-R--95/66--SE

VOL 25 Nr 05

**SKi**

STATENS KÄRNKRAFTINSPEKTION  
Swedish Nuclear Power Inspectorate

# **Degradering av rostfritt gjutgods**

## **En litteraturstudie**

Kjell Norring

Studsvik Material AB  
611 82, NYKÖPING

Oktober 1995

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



# Innehållsförteckning

<b>Sammanfattning .....</b>	<b>2</b>
<b>Summary .....</b>	<b>4</b>
<b>1 Inledning .....</b>	<b>6</b>
<b>2 Rostfritt gjutgods.....</b>	<b>7</b>
<b>3 Tillverkning och stelning .....</b>	<b>8</b>
<b>4 Mikrostruktur.....</b>	<b>10</b>
<b>5 Åldring .....</b>	<b>14</b>
5.1 Slagseghet .....	14
5.2 Kinetik för sänkning av slagseghet .....	16
5.3 Brottseghet.....	20
<b>6 Miljöbetingad sprickning .....</b>	<b>22</b>
6.1 Interkristallin spänningskorrosion.....	22
6.2 Korrosionsutmattning .....	23
<b>7 Behov av insatser .....</b>	<b>25</b>
<b>Erkännande .....</b>	<b>26</b>
<b>Referenser .....</b>	<b>27</b>

## Sammanfattning

Rostfritt gjutgods, med en duplex struktur med huvuddelen austenit och en mindre del ferrit, används på ett flertal ställen i lättvattenreaktorer. Dessa legeringar har god hållfasthet, god svetsbarhet och mycket bra motståndskraft mot interkristallin spänningskorrosion (IGSCC). Gjutgods, och inte smitt material, används i komponenter med en komplex geometri. Det kan hända att en komponent tillverkas som flera delar som sedan svetsas ihop. Exempel på komponenter där duplex rostfritt gjutgods utnyttjas är pump-hus, ventiler och rörböjar. Ett exempel är rörböjar från Ringhals 2 som hade följande ungefärliga analys (viktsandelar, %):

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Cu	Co	N
0.04	1.1	0.8	0.02	0.01	20	11	2.1	0.004	0.003	0.1	0.04	0.04

Ett annat i svenska reaktorer vanligt förekommande material är Werkstoff Nr 1.4552 som till skillnad från ovan nämnda material är niobstabiliserat.

Ferrithalten i Ringhals 2 materialet var ungefär 20%, men stora variationer inom en och samma komponent förekommer ofta.

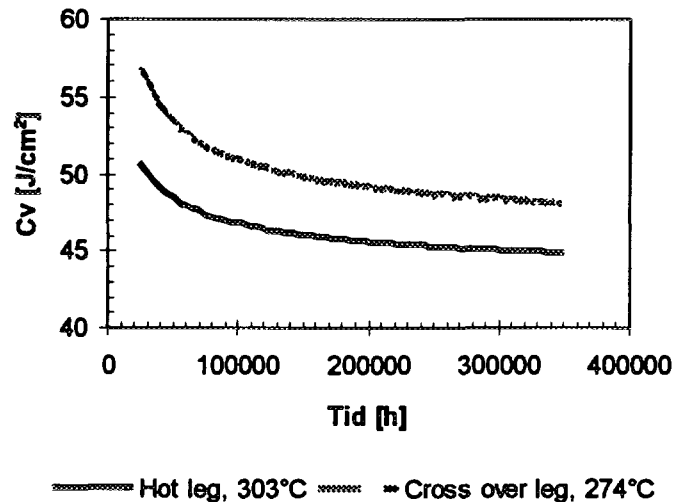
Stelningsförloppet har stor inverkan på mängden och fördelningen av ferriten, som i sin tur har ett påtagligt inflytande på egenskaperna hos dessa legeringar. Stelnandet är komplext och oftast eutektiskt,  $\gamma+\delta+L$ , och små variationer, såväl mellan olika komponenter som inom en och samma komponent, kan kraftigt påverka förloppet. Det behövs till exempel inte stora förändringar för att skifta från ett primärt austenitiskt till ett primärt ferritiskt stelnande.

Ferritandelen bestäms till stor del av förhållandet mellan ferritstabiliserande (t ex Cr, Mo och Si) och austenitstabiliserande ämnen (t ex Ni, Mn, N och C). Ferrithalten kan med hjälp av ett empiriskt samband uppskattas om materialets analys är känd.

Ferriten i duplexa rostfria gjutgods ger en ökad motståndskraft mot sensibilisering, det vill säga utskiljning av karbider,  $M_{23}C_6$ , med åtföljande kromutarmning vid korngränserna. I den här typen av stål sker utskiljningen av  $M_{23}C_6$  huvudsakligen i fasgränsen ferrit-austenit. Utjämnningen av kromprofil blir mycket snabbare än i austenitiska material eftersom krom diffunderar snabbare i ferrit. Ferriten gör också att materialet åldras vid användning under lång tid i lättvattenreaktorer. Åldringen sker främst genom utskiljning i ferriten av Cr-rik  $\alpha'$ -fas. Utskiljning av Ni- och Si-rik G-fas bidrar också. Denna försprödning kan jämföras med den kända "475° försprödningen" hos ferritiska rostfria stål.

När det gäller åldring, det vill säga försprödning, när dessa material används i lättvattenreaktorer så finns en bra modell utvecklad. Den bygger på regression av en stor experimentmatris. I första hand är det slagsegheten (Charpy V) som beaktas. Såväl det lägsta värde på slagseghet som nås efter lång tids drift som hur slagseghetsnivån avtar fram till detta lägsta värde kan predikteras. När det gäller det lägsta värdet för slagsegheten så är de väsentliga parametrarna ferritandelen samt halterna av krom, nickel, kisel, mangan, kol och kväve. Modellen kräver bara kännedom om materialets kemiska analys men säkerheten ökar om kompletterande data, till exempel slagsegheten initialt och uppmätt

ferritandel, finns tillgängliga. Förändringen i slagseghet med tiden visas i nedanstående figur där ovannämnda rörböj från Ringhals 2 använts som exempel.



Med modellens hjälp kan även brottsegheten predikteras.

Känsligheten för IGSCC i miljöer liknande kokareaktorer bestäms i första hand av mängden ferrit och kolhalten i materialet. Vid ferrithalter över 12% har IGSCC inte noterats oavsett kolhalt och om kolhalten understiger 0.035 % i svetsensibiliserat material så noterades ingen IGSCC oavsett ferrithalt.

Data för korrosionsutmattning finns för såväl primär PWR miljö som BWR miljö. För BWR förhållanden så tycks sprickpropageringshastigheten minska med minskande korrosionspotential och följaktligen också med minskande syrehalt.

Mot denna bakgrund så kan man identifiera några områden där, ur svensk synvinkel, kompletterande insatser behövs. I samtliga fall gäller det att karaktärisera relevanta delar av rostfritt gjutgods som tagits ut från svenska lättvattenreaktorer. Karakteriseringen bör omfatta:

- mikrostruktur och kemisk analys
- känslighet för IGSCC
- en jämförelse med de modeller som finns för försprödning/åldring.

## Summary

Duplex cast stainless steels, containing mainly austenite and some ferrite, is used for different components in light water reactors. These alloys have good mechanical properties, good weldability, and they are resistant to intergranular stress corrosion cracking (IGSCC). Cast, and not wrought, material is used in components with a complex geometry. In some cases components are made in several parts which later are welded together. Examples of components where cast duplex stainless steel is used are pump housings, valves, and pipe elbows. One example is an elbow from Ringhals 2 which has approximately the following chemical composition (content by weight, %):

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Cu	Co	N
0.04	1.1	0.8	0.02	0.01	20	11	2.1	0.004	0.003	0.1	0.04	0.04

Another material that is frequently used in Swedish reactors is Werkstoff Nr 1.4552, which, contrary to the above mentioned steel, is niobium stabilized.

The ferrite content of the Ringhals 2 material is about 20%, but large variations within the same component are often found.

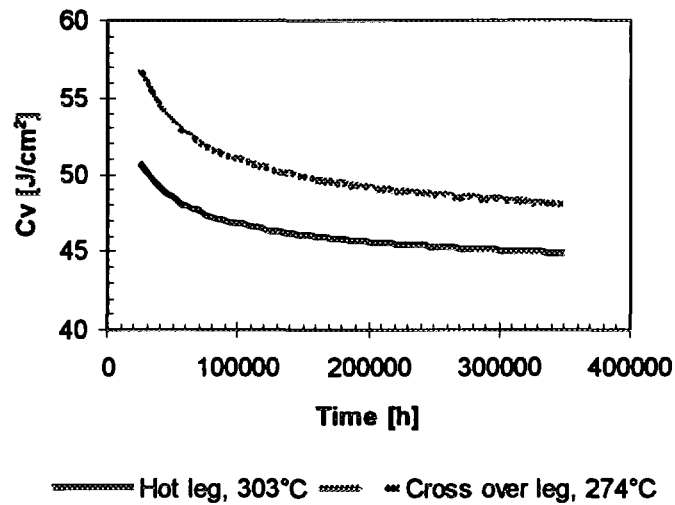
The solidification sequence has a large influence on the amount and distribution of ferrite, which then has a pronounced influence on the properties of these alloys. The solidification is complex and often eutectic,  $\gamma+\delta+L$ , and small differences, both between different components and within one and the same component, can have a large influence on the solidification sequence. For instance small changes may cause a shift from primarily austenitic to primarily ferritic solidification.

The amount of ferrite is to a large extent determined by the ratio between ferrite stabilizing (e. g. Cr, Mo, and Si) and austenite stabilizing (e.g. Ni, Mn, N, and C) elements. The ferrite content can be calculated using an empiric relation when the chemical analysis of the material is known.

The ferrite in cast duplex austenitic steels renders an increased resistance to sensitization, that is precipitation of carbides,  $M_{23}C_6$ , accompanied by chromium depletion at the grain boundaries. In this type of steels the precipitation of  $M_{23}C_6$  mainly occurs at the ferrite austenite interface. The equalization of the chromium profile is much more rapid than for austenitic materials due to the faster diffusion of chromium in ferrite. The ferrite also causes aging/embrittlement of the material when used for long times in light water reactors. The embrittlement is caused by precipitation within the ferrite of a chromium-rich  $\alpha'$ -phase. Precipitation of nickel- and silicon-rich G-fas is also contributing. This embrittlement can be compared to the well-known "475° embrittlement" of ferritic stainless steels.

A model for the aging/embrittlement of these materials when used in light water reactors has been developed. The model is based on regression of a large data matrix. It is mainly the impact energy (Charpy V) that has been regarded. The saturation impact value that is reached after long time of exposure and the decrease in impact energy with time can be predicted. When regarding the saturation impact energy the main parameters are the

contents of Cr, Ni, Si, Mn, C, and N. The model only requires knowledge of the chemical composition of the material but the predictions can be improved if additional data like initial impact properties and measured ferrite content are available. The decrease in Charpy V impact energy with time for the above mentioned elbow from Ringhals 2 is shown in the diagram below.



The model is also capable of predicting fracture toughness.

The susceptibility to IGSCC in environments similar to BWR is primarily determined by the amount of ferrite and the carbon content of the material. When the amount of ferrite exceeds 12% IGSCC has not been observed regardless of the carbon content. At carbon levels lower than 0.035% in weld-sensitized material IGSCC was not observed regardless of the ferrite content.

Data for corrosion fatigue in primary PWR as well as BWR environment are available. Under BWR conditions the crack propagation rate is decreased with decreasing corrosion potential, consequently also with decreasing oxygen content of the water.

Some areas have been identified where, from a Swedish perspective, additional work is needed. In all cases the efforts should focus on characterizing cast duplex stainless steel components removed from Swedish light water reactors. The characterization should include:

- microstructure and chemical analysis,
- susceptibility to IGSCC,
- a comparison with existing models for embrittlement.



# 1 Inledning

Defekter i rostfritt gjutgods har kommit att uppmärksammas vid svenska lättvattenreaktorer, till exempel i ventiler i huvudcirkulationskretsar i BWR-reaktorer av externpumpstyp. Hittills genomförda analyser tyder på defekter från tillverkningen men tillväxt under drift kan inte uteslutas. Denna litteraturgenomgång syftar till att sammanställa dagens kunskapsläge och skall i första hand beakta:

- mikrostruktur
- försprödning
- miljöbetingad sprickning

En första litteratursökning gjordes i INIS för åren 1976 - 1994 på sökordet "cast stainless steel". Denna sökning gav nästan 300 referenser (inkl abstracts) fördelade på följande områden:

<i>INIS 1976 - 1994</i> <i>Cast stainless steel</i>	Totalt antal referenser
Åldring/försprödning/brottseghet	102
Oförstörande provning	79
Miljöbetingad sprickning	12
Korrosion övrigt	4
Övrigt	96
<i>Totalt</i>	<i>293</i>

Efter genomläsning av abstracts valdes ett trettiotal artiklar ut. Via dessa kunde sedan ytterligare ett tiotal värdefulla artiklar tas fram.

## 2 Rostfritt gjutgods

Rostfritt gjutgods, med en duplex struktur med huvuddelen austenit och en mindre del ferrit, används på ett flertal ställen i lättvattenreaktorer. Dessa legeringar har god hållfasthet, god svetsbarhet och mycket bra motståndskraft mot interkristallin spänningskorrosion (IGSCC). Gjutgods, och inte smitt material, används i komponenter med en komplex geometri där statisk (konventionell) gjutning utnyttjas. Om gjutgods används i cylindriska komponenter kan centrifugal gjutning utnyttjas. Exempel på komponenter där duplex rostfritt gjutgods utnyttjas är (1,2):

- pumphus
- ventiler
- rörböjar
- rörledningar i kylsystemet

Vanligt förekommande stålsorter är ASTM A-351 Grade CF-3, CF-8, och CF-8M samt Werkstoff Nr 1.4552. Analyserna ges i tabell 1 (1).

Tabell 1: *Typiska analyser för rostfria gjutgods i LWR i viktsandelar (%).*

Element	CF-3	CF-8	CF-8M	W Nr 1.45521.
C max	0.03	0.08	0.08	0.06
Mn max	1.50	1.50	1.50	1.50
Si max	2.00	2.00	1.50	1.50
S max	0.040	0.040	0.040	0.030
P max	0.040	0.040	0.040	0.045
Cr	17.0 - 21.0	18.0 - 21.0	18.0 - 21.0	18.0 - 20.0
Ni	8.0 - 12.0	8.0 - 12.0	8.0 - 11.0	9.00 - 11.0
Mo	0.50	0.50	2.0 - 3.0	
Nb				≥(8°C)

Hållfastheten för alla dessa tre stål är (1):

Rm	min 485 MPa
Re	min 205 MPa
E	min 35 %

Dessa duplexa rostfria gjutgods innehåller en mindre mängd ferrit i en huvudsakligen austenitisk struktur. Ferriten motverkar varmsprickor under stelningen. Dessutom ökar den påtagligt motståndskraften mot IGSCC i renvattenmiljöer.

### 3 Tillverkning och stelning

Tidigare tillverkades rostfritt gjutgods med hjälp enbart av raffinering i elektroslu. Sedan några decennier används ofta mer avancerad teknik som till exempel AOD (Argon Oxygen Decarburisation) för att få bättre metallurgisk kontroll på processen (3). För de allra flesta komponenter används sedan konventionell gjutning i sandformar. Hela eller delar av komponenten bearbetas också mekaniskt. Värmebehandlingar, som upplösningsbehandling och avspänningsglödning, förekommer normalt. Ibland tillverkas, till exempel stora pumphus, genom att ett antal gjutna delar svetsas samman till den slutliga komponenten.

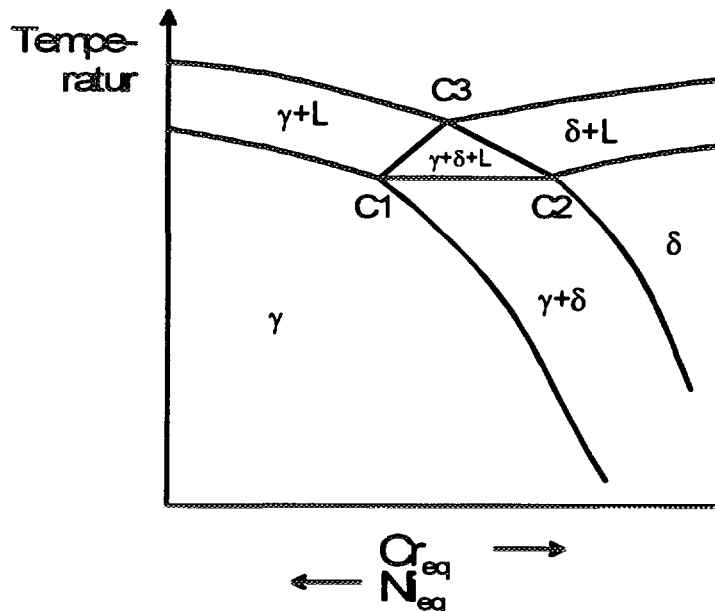
Gjutgodset underkastas under tillverkningens gång mekanisk provning, kemisk analys och oförstörande provning i den omfattning som anges i den standard som komponenten tillverkas mot.

Ett exempel på tillverkningssekvens ges i Ref 3:

- a) smältning och raffinering
- b) gjutning
- c) avlägsnande av stigarrör och blåstring
- d) upplösningsvärmebehandling med vattenkyllning
- e) grov mekanisk bearbetning och/eller slipning
- f) penetrant och/eller ultraljudprovning
- g) svetsreparationer
- h) penetrantprovning av reparerade områden
- i) röntgenprovning
- j) svetsreparationer
- k) penetrant och röntgenprovning av reparerade områden
- l) avspänningsglödning, till exempel 400°C/24h
- m) hydrostatisk provning
- n) slutlig maskinbearbetning
- o) penetrantprovning
- p) mindre reparationer
- q) penetrantprovning av reparationerna

Fördelningen och mängden av ferrit i austeniten och även morfologin kan variera kraftigt beroende på förhållandena under stelningsprocessen (1). Detta påverkar givetvis egenskaperna i påtaglig grad. En ökad ferritandel ökar till exempel hållfastheten (1). Mätningar på ett stort antal ställen på rörböjar från Ringhals 2 visade en variation i ferrithalt från 1.5% till 22.5% (4). Stelnandet kan ske med pelarkristaller eller likaxliga kristaller. Segringsbilden blir olika i de båda fallen (6). Detta påverkar också egenskaperna. Det har till exempel visats att pelarkristaller ger en sämre brottseghet (5). Genom att stora variationer i stelningförhållande kan finnas inom ett och samma stycke så kan också variationerna i egenskaper bli avsevärda. Denna typ av stål kan ha ett stelmande där primärt  $\delta$  (ferrit) eller  $\gamma$  (austenit) bildas (6). En avgörande faktor är förhållandet mellan krom- och nickelekvivalenterna, eller med andra ord förhållandet mellan ferritstabiliserande och austenitstabiliserande legeringsämnen (se nedan under avsnitt 4). Dessutom har sval-

ningshastigheten ett påtagligt inflytande (6). Ett pseudo-binärt snitt (konstant Fe-halt) genom det ternära Fe-Cr-Ni diagrammet visas i figur 1 (7). De två tvåfasområdena,  $\gamma+L$  och  $\delta+L$ , skiljs åt av ett eutektiskt trefasområde,  $\gamma+\delta+L$ .



Figur 1: Konstant Fe pseudobinärt fasdiagram (7).

I området kring den eutektiska triangeln är stelningsprocessen mer komplicerade än längre ut mot kanterna (7). För nominella sammansättningar  $C1 < C_{r_{eq}} < C3$  sker primärt ett  $\gamma$ -stelning, men innan stelnandet är avslutat kommer även en del  $\delta$  att utskiljas. Om sammansättningen är  $C3 < C_{r_{eq}} < C2$  sker på samma sätt ett primärt  $\delta$ -stelning och genom den eutektiska triangeln kommer sedan också en mindre mängd  $\gamma$  att bildas. Den primärt bildade  $\delta$ -ferriten kan givetvis omvandlas till austenit vid lägre temperatur. En detaljerad beskrivning av denna fasomvandling finns i Ref 7.

Ett stelning nära det eutektiska området är giltigt för de flesta kommersiella legeringar som behandlas i denna rapport.

Det är inte självklart att  $\gamma$  som bildas direkt vid stelnandet och  $\gamma$  som har sitt ursprung i primär  $\delta$  som sedan omvandlats har samma sammansättning och egenskaper.

Mot bakgrund av det komplexa stelningsförloppet för de aktuella legeringarna är det uppenbart att till synes små variationer, både i sammansättning och temperatur, såväl mellan olika gjutna komponenter som inom en och samma komponent kan ha ett påtagligt inflytande på gjutgodsets slutliga struktur och egenskaper. Ett exempel är ju att svalningshastigheten lokalt kan variera beroende på dimensioner och geometri. Denna variation kan sedan medföra att ferrithalten i gjutgodset kan skilja från en punkt till en annan.

## 4 Mikrostruktur

Som framgått av tidigare avsnitt är ferritandelen en viktig parameter för denna typ av stål. Ett empiriskt samband mellan stålets sammansättning och ferritandelen har tagits fram (1,2).

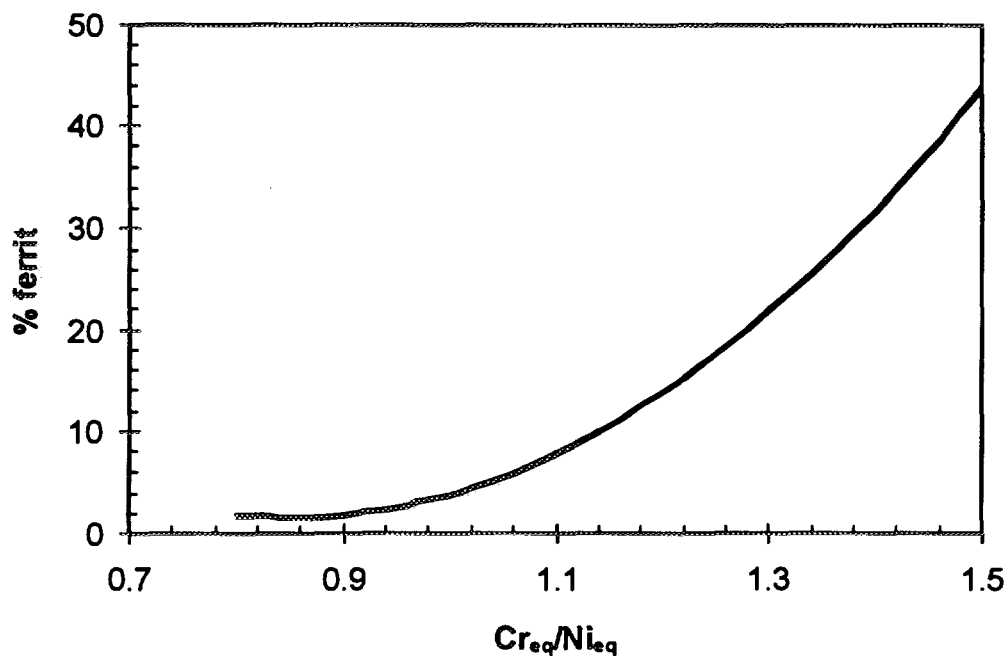
$$\%Ferrit = 100.30 * \left( Cr_{eq} / Ni_{eq} \right)^2 - 170.72 * \left( Cr_{eq} / Ni_{eq} \right) + 74.22 \dots\dots(1)$$

där

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1.21 * \%Mo + 0.48 * \%Si - 4.99 \dots\dots\dots(2)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0.11 * \%Mn - 0.0086 * \%Mn^2 + 18.4 * \%N + \dots\dots\dots(3) \\ + 24.5 * \%C + 2.77$$

Detta samband illustreras i figur 2.



Figur 2: Ferrithaltens variation med sammansättningen (1).

Ovanstående samband tar inte hänsyn till niobhalten i materialet. Niob är dock ferritstabiliserande och ökar alltså  $Cr_{eq}$  och därmed ferrithalten.

Om den slutliga värmebehandlingstemperaturen är känd kan ferrithalten beräknas med större säkerhet med hjälp av följande empiriska samband (1):

$$\%Ferrit = \left[ 218 * (Cr_{eq} / Ni_{eq})^2 - 5.96(Cr_{eq} / Ni_{eq}) + 3.39 \right] * \dots\dots\dots(4)$$

$$* [400 / (1500 - T)]$$

där

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0.65 * \%Si - 17.6 \dots\dots\dots(5)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0.08 * \%Mn + 8.3 * \%N + 20 * \%C - 5.18 \dots\dots\dots(6)$$

$T$ =temperaturen i °C

Som redan nämnts i avsnitt 3 har också svalningshastigheten en betydelse. Detta medför till exempel att tjockare gods får högre ferrithalt (1,6). Detta tycks gälla för gods under omkring 45 mm. För gods över 45 mm i tjocklek tycks inte detta inflytande vara så uttalat (1). För tjockare gods är ju kylningen långsammare.

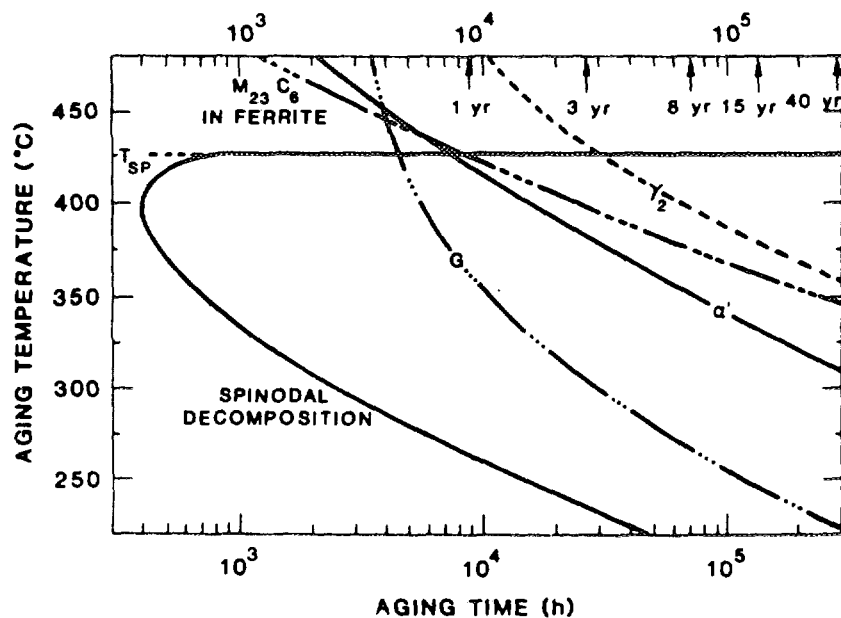
Ferriten i duplexa rostfria stål ger ökad motståndskraft mot sensibilisering, det vill säga utskiljning av  $M_{23}C_6$  med åtföljande kromutarmning vid korngränserna. Ferriten ökar följaktligen motståndskraften mot IGSCC. Mängden ferrit som krävs för att undvika IGSCC är dock beroende av materialets kolhalt (1). I dessa rostfria gjutgods utskiljs kromkarbider i första hand vid ferrit-austenit gränssytor, och alltså inte vid austenitkorngränser (1). Eftersom diffusionen av krom är snabbare i ferrit än i austenit så sker utskiljningen på "ferritsidan" av gränssytan och den kromutarmning i ferrit som blir följden kommer snart att utjämnas genom diffusion i ferriten.

Vid för lättvattenreaktorer normala drifttemperaturer, det vill säga under 350°C, kan strukturellt flera olika fenomen inträffa:

- utskiljning av  $M_{23}C_6$  vid ferrit-austenit fasgränser
- utskiljning av Cr-rik  $\alpha'$  genom spinodalt sönderfall av ferriten ("475° försprödning")
- utskiljning av Ni- och Si-rik G-fas i ferrit
- eventuellt också spinodalt sönderfall av austenit

Utskiljning av  $M_{23}C_6$  vid fasgränsen austenit-ferrit har visat sig ske under drift(12). Samtidigt med detta sker en viss migration av själva fasgränsen så att ferritandelen minskar något. Kolhalten i materialet påverkar givetvis omfattningen av denna utskiljning. Om denna utskiljning har betydelse för känsligheten för IGSCC eller inte är oklart (12).

Utskiljning av  $\alpha'$  i ferrit anses vara avgörande för försprödning av dessa legeringar i lättvattenreaktorer (1, 5, och 8 - 15). Detta liknar den välkända "475°-försprödningen" i ferritiska rostfria stål. I figur 3 visas ett tid-temperatur diagram för utskiljning av dessa faser (12).



Figur 3: Tid-temperaturdiagram för utskiljning av G-fas,  $\gamma_2$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $\alpha'$  och spinodalt sönderfall i ferritfasen (12).

Ferritfasen i duplexa rostfria stål är inte stabil vid lättvattenreaktorers drifttemperatur. En mycket långsam separation av järnrik  $\alpha$  och kromrik  $\alpha'$  sker. Detta sker genom ett spinodalt sönderfall av ferriten. Spinodalt sönderfall är en separationsprocess där två faser med samma kristallstruktur men olika sammansättning och egenskaper bildas genom att det finns en blandningslucka i legeringssystemet. I järn-krom systemet är de två faserna järnrik  $\alpha$  och kromrik  $\alpha'$ . Andra legeringsämnen separeras också men i mindre grad: molybden till  $\alpha'$  och nickel till  $\alpha$ . Den  $\alpha'$  som bildas har mycket små dimensioner, några tiotal Å, och är svår att dokumentera. Avståndet mellan två närliggande områden med högre kromhalt har uppmätts till 500 - 1000 Å (11). Hastigheten hos den spinodala sönderdelning påverkas av materialets sammansättning. Det anses att vid en och samma kromhalt så påskyndas separationen av såväl nickel som molybden (8).

Det finns också antydningar om att efter lång tid vid förhållanden som motsvarar de i en lättvattenreaktor så kan  $\alpha'$  bildas genom kärnbildning och tillväxt (1).

Utskiljningen av  $\alpha'$ -partiklar medför en påtaglig ökning av hårdheten i ferritöarna. Vid belastning kan klyvbrott uppstå i de försprödade ferritöarna. Hålrum bildas när den duktilare austeniten senare av någon anledning deformeras. Brottet sker sedan genom tillväxt av dessa kaviteter på det normala sättet för sega brott (10). Försprödade material med hög ferritandel har uppvisat mycket stor andel sprödbrott (15).

Det spinodala sönderfallet ger möjlighet till utskiljning, genom kärnbildning och tillväxt, av små intragranulära partiklar av G-fas (typ  $Ni_{16}Ti_6Si_7$  med fcc-struktur där Cr, Fe, Mo och Mn kan ersätta Ti och Ni) (1, 8, 9, 11, 12). Mängden G-faspartiklar ökar med kol- och molybdenhalten (1,8). Dessa partiklar bildas och tillväxer vid "gränssytan" mellan  $\alpha'$  och  $\alpha$ . Hur stor inverkan utskiljningen av G-fas har på försprödningen är inte klarlagt. G-faspartiklar har identifierats i material uttaget från LWR men förekommer i mycket större

omfattning i material som åldrats under accelererande betingelser, till exempel vid 400°C, i något laboratorium (12).

Tendenser till spinodalt sönderfall av austeniten har också rapporterats (16). Vid 320°C observerades sönderdelning bara nära korngränser.



## 5 Åldring

Mekanismen för försprödning av duplexa rostfria gjutgods har beskrivits i föregående avsnitt. Ett antal modeller för att uttrycka hur väsentliga egenskaper förändras under åldringsprocessen har tagits fram.

### 5.1 Slagseghet

Inom ett av NRC finansierat projekt vid ANL har en matematisk modell för försprödningen tagits fram (17,18). Bland de data som ligger till grund för modellen kan nämnas data från Ringhals 2 som redovisas i Ref 4. Modellen baseras på multipel regression av data från provning av ett stort antal material. Den har alltså inte en fenomenologisk bakgrund.

Den lägsta slagseghet som erhålls i ett material efter lång tids exponering benämns  $Cv_{sat}$  ( $J/cm^2$ ; slagseghet vid rumstemperatur). För stål med låg molybdenhalt, typ CF-3 och CF-8, väljs det lägsta värdet av ekvation 7 och 9.

$$10 \log Cv_{sat} = 115 + 136 * e^{-0.035 * \phi} \dots\dots\dots(7)$$

där materialparametern  $\phi$  ges av

$$\phi = \%F * (\%Cr + \%Si) * (\%C + 0.4 * \%N) \dots\dots\dots(8)$$

Andelen ferrit, %F, beräknas med ekvation 1 eller 4 (se avsnitt 4).

$$10 \log Cv_{sat} = 5.64 - 0.006 * \%F - 0.185 * \%Cr + 0.273 * \%Mo - \dots(9) \\ -0.204 * \%Si + 0.044 * \%Ni - 2.12 * (\%C + 0.4 * \%N)$$

Sambandet mellan materialparametern,  $\phi$ , och  $Cv_{sat}$  enligt ekvation 7 illustreras i figur 4. Ett högre värde på  $\phi$  till exempel genom en höjd ferrithalt ger ett påtagligt sänkt värde på  $Cv_{sat}$ .

För stål med 2 - 3% Mo ges istället  $Cv_{sat}$  av det lägsta värdet av ekvation 10 eller 11 och ekvation 13.

För stål med <10% Ni gäller

$$10 \log Cv_{sat} = 1.10 + 2.12 * e^{-0.041 * \phi} \dots\dots\dots(10)$$

och för stål med >10% Ni

$$10 \log Cv_{sat} = 1.10 + 2.64 * e^{-0.064 * \phi} \dots\dots\dots(11)$$

där materialparametern  $\phi$  ges av

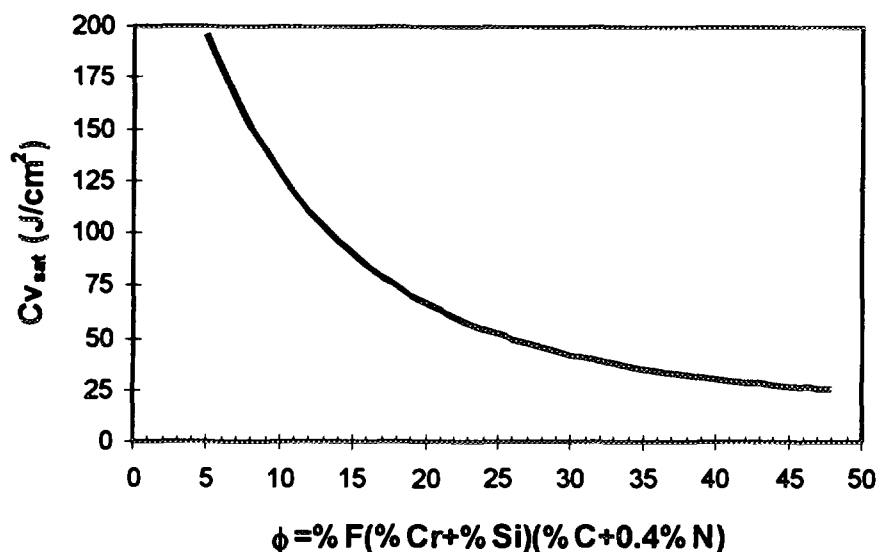
$$\phi = \%F * (\%Ni + \%Si + \%Mn)^2 * (\%C + 0.4 * \%N) / 5 \dots\dots\dots(12)$$

Andelen ferrit, %F, beräknas med ekvation 1 eller 4 (se avsnitt 4).

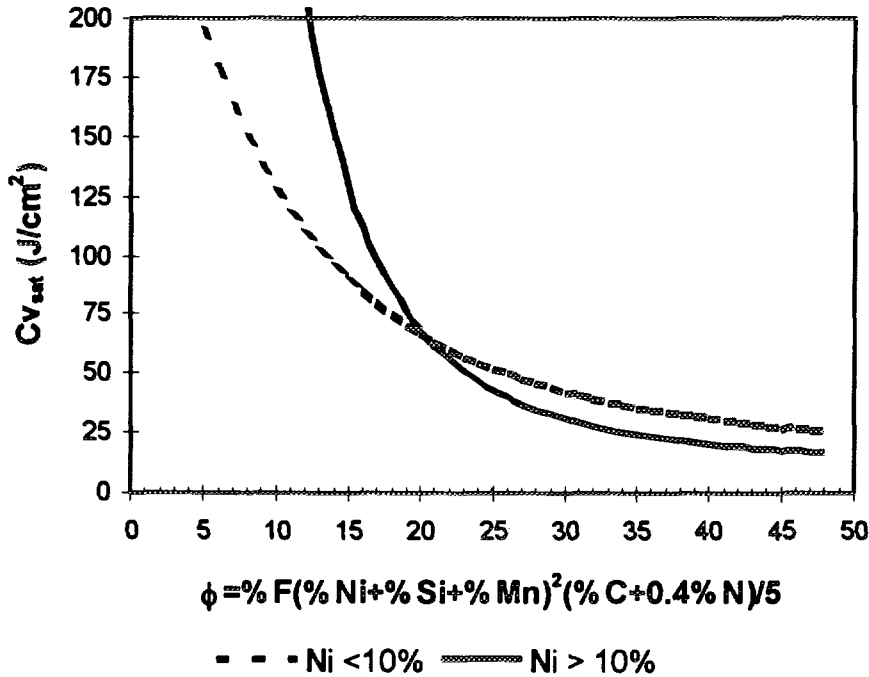
$$^{10}\log C_{v_{sat}} = 7.28 - 0.011 * \%F - 0.185 * \%Cr - 0.369 * \%Mo - \dots\dots(13) \\ - 0.415 * \%Si - 0.007 * \%Ni - 4.71 * (\%C + 0.4 * \%N)$$

Sambandet mellan materialparametern,  $\phi$ , och  $C_{v_{sat}}$  enligt ekvation 10 illustreras i figur 5. För de rörböjar från Ringhals 2 som diskuteras i Ref 4 är  $\phi$ -värdet ungefär 33, vilket ger ett  $C_{v_{sat}}$  på omkring 43 J/cm<sup>2</sup>.

Om en noggrann metallografisk undersökning gjorts av det material som är av intresse så finns en kompletterande metod för beräkningen av  $C_{v_{sat}}$  redovisad i Ref 17. Denna förutsätter att såväl ferrithalt som medelavståndet mellan ferritöarna bestäms metallografiskt.



Figur 4:  $C_{v_{sat}}$  för rostfria gjutgods med låg molybdenhalt t ex typ CF-3 och CF-8.



Figur 5:  $Cv_{sat}$  för rostfria gjutgods med 2-3% Mo, t ex typ CF-8 M.

## 5.2 Kinetik för sänkning av slagseghet

Ovan har en metod för att bestämma den lägsta slagseghet som nås efter lång tids drift för duplexa rostfria gjutgods beskrivits. Hur slagsegheten förändras med tiden finns också beskrivet i samma arbete (17). I nedanstående ekvation<sup>1</sup> uttrycks såväl aktuell slagseghet,  $Cv$ , som ovan beskrivna  $Cv_{sat}$  i  $daJ/cm^2$ .

$${}^{10}\log Cv = {}^{10}\log Cv_{sat} + \beta * \left\{ 1 - \tanh\left[\frac{P - \theta}{\alpha}\right] \right\} \dots\dots\dots(14)$$

$Cv_{sat}$  är slagsegheten efter lång tids åldring, se avsnitt 5.1.

$\beta$  är hälften av det maximala förändringen av slagseghet  $d v s$

$$\beta = \left( {}^{10}\log Cv_{initial} - {}^{10}\log Cv_{sat} \right) / 2 \dots\dots\dots(15)$$

<sup>1</sup>Ekvation 14 bör jämföras med den kurvanpassning som brukar användas för slagprov-kurvor (1)

$$Cv = K_0 + B * \left\{ 1 + \tanh\left[\frac{T - C}{D}\right] \right\}$$

där:

$K_0$  = "lower shelf" energin

$B$  = halva avståndet mellan "upper -" och "lower shelf" energierna

$T$  = provningstemperaturen

$C$  = temperaturen i °C mitt i omslagsområdet

$D$  = halva bredda av omslagsområdet

Om  $C_{v_{initial}}$  inte är känd kan ett typiskt värde på  $200 \text{ J/cm}^2$  användas (18).

$\theta$  är  $^{10}\log$  för tiden att nå  $\beta$  försämring av slagsegheten vid  $400^\circ\text{C}$ . Följande värden kan användas (18):

Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Värde på $\theta$
<280	3.3
280 - 330	2.9
330 - 360	2.5

$\alpha$  är en formfaktor och beräknas ur

$$\alpha = 0.126 + 0.947 \cdot 10^{\log C_{v_{sat}}} \dots \dots \dots (16)$$

Pi ekvation 14 är en åldringsparameter, egentligen en normalisering av åldringsprocessen till  $400^\circ\text{C}$ , som bestäms ur

$$P = 10^{\log(t) - \frac{Q}{19.143} \left\{ \frac{1}{T_s + 273} - \frac{1}{673} \right\}} \dots \dots \dots (17)$$

$Q$  är aktiveringsenergin i kJ/mol

$t$  är tiden i timmar

$T_s$  är temperaturen i  $^\circ\text{C}$

Det finns flera uttryck för aktiveringsenergin,  $Q$ , (kJ/mol) (17), till exempel:

$$Q = 90.54 + 9.62 * \%Cr - 8.12 * \%Ni - 7.53 * \%Mo + \dots \dots \dots (18)$$

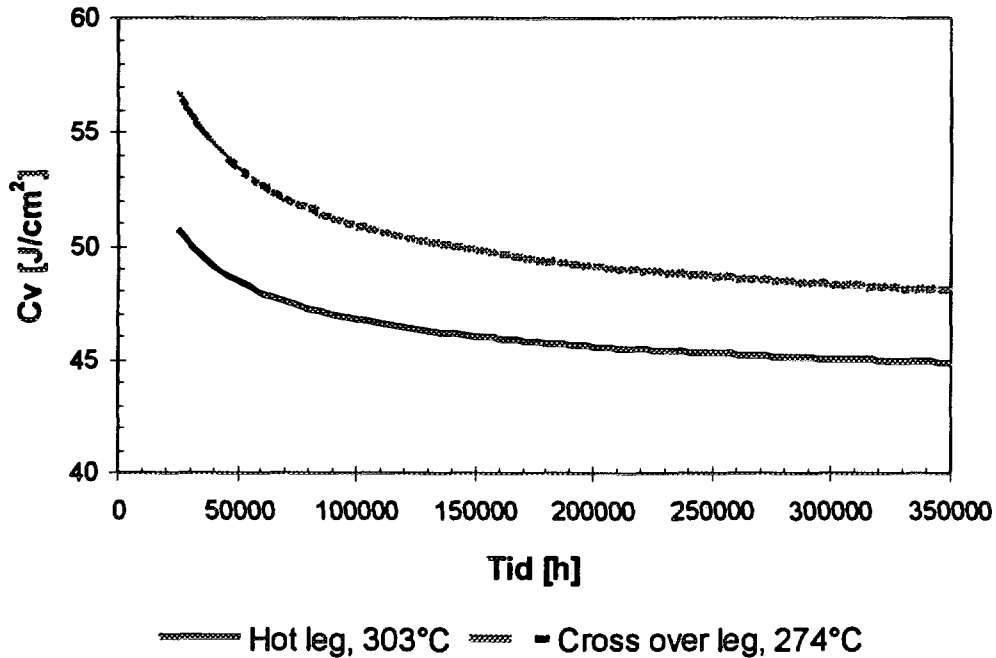
$$+ 20.59 * \%Si - 123.0 * \%Mn + 317.7 * \%N$$

eller

$$Q = -66.65 + 6.90 * \%Cr - 5.44 * \%Ni + 8.08 * \%Mo + \dots \dots \dots (19)$$

$$+ 17.15 * \%Si + 44.1 * \%Mn + 297.1 * \%N$$

Förändringen av slagsegheten med tiden illustreras i figur 6. Som material har tagits de komponenter från Ringhals 2 som redovisats i Ref 4.



Figur 6: Slagseghetens ( $C_v$ ) utveckling i gjutgods CF-8M från Ringhals 2. Data hämtade från Ref 4. Uppmätta värden efter 92000 timmar var för Hot leg:  $33 \text{ J/cm}^2$  tangentiellt och  $31 \text{ J/cm}^2$  axiellt och för Cross over leg  $68 \text{ J/cm}^2$  tangentiellt och  $71 \text{ J/cm}^2$  axiellt.

En förenklad modell finns i Ref 2. Denna anger dock bara en nedre gräns för de slagseghetsvärden som kan förväntas.

$$10 \log(C_v / 10) = b_1 + b_2 * 10 \log \left\{ t / e \left[ (Q / R) * (1 / T - 1 / 673) \right] \right\} \dots\dots\dots (20)$$

där

Q är aktiveringsenergin (se ekvation 18 och 19)

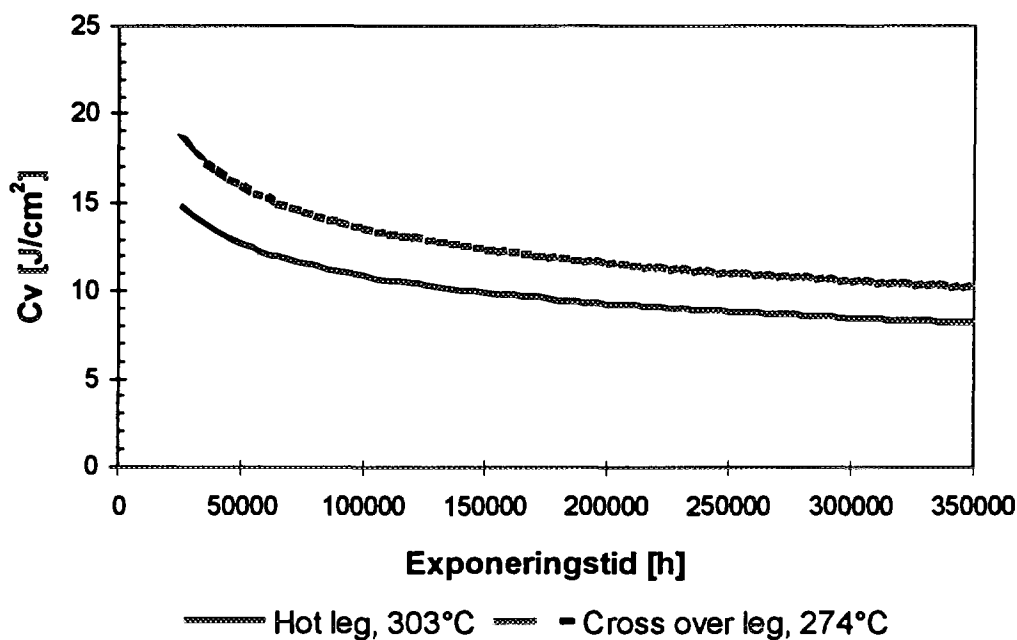
t är tiden i h

T temperaturen i K

Konstanterna  $b_1$  och  $b_2$  sätts till

Legering	$b_1$	$b_2$
CF-8 M	3.597	-0.228
CF-8	3.388	-0.122
CF-3	3.469	-0.103

I figur 7 finns försprödningens gång redovisad med denna modell för samma material som i figur 6.



Figur 7: Försprödningens utveckling enligt den förenklade modell för Ringhals 2 material.

Denna förenklade modell ger i Ringhals 2 fallet en alltför pessimistisk uppskattning av slagseghetsvärdena.

Sammanställs uppmätta och beräknade slagseghetsdata för rörböjarna för Ringhals 2, tabell 2, så ser man att den mer omfattande modellen, ekvation 14, ger ett påtagligt bättre beskrivning av verkligheten än den förenklade, ekvation 20.

Tabell 2: Sammanställning av data för rörböjare av CF-8M från Ringhals 2 (4) samt beräkning enligt de båda modellerna. Dessutom redovisas förväntad slagseghet efter lång exponering,  $Cv_{sat}$  [Provning vid rumstemperatur;  $J/cm^2$ ]

	Uppmätt Icke åldrat	Uppmätt Åldrat 92000 h		Beräknat Åldrat 92000 h		Beräknat Max åldrat Ekv 11
		Tang	Axiell	Ekv 14	Ekv 20	
Cross over leg	137	68	71	51	11	45
Hot leg	141	33	31	47	14	43

### 5.3 Brottseghet

Inom samma av NRC finansierade projekt vid ANL som refererades ovan (17,18) har även en modell för uppskattning av J-R kurvor tagits fram.

Modellen anger data för materialet efter lång tids exponering.

$$J_d = a * (Cv_{sat})^b * (\Delta a)^n \dots\dots\dots(21)$$

där exponenten n ges av

$$n = c + d * (10 \log Cv_{sat}) \dots\dots\dots(22)$$

$J_d$  är brottsegheten ("deformation J") enligt ASTM E813 och E1152 i kJ/m<sup>2</sup>

$Cv_{sat}$  är slagsegheten i J/cm<sup>2</sup>

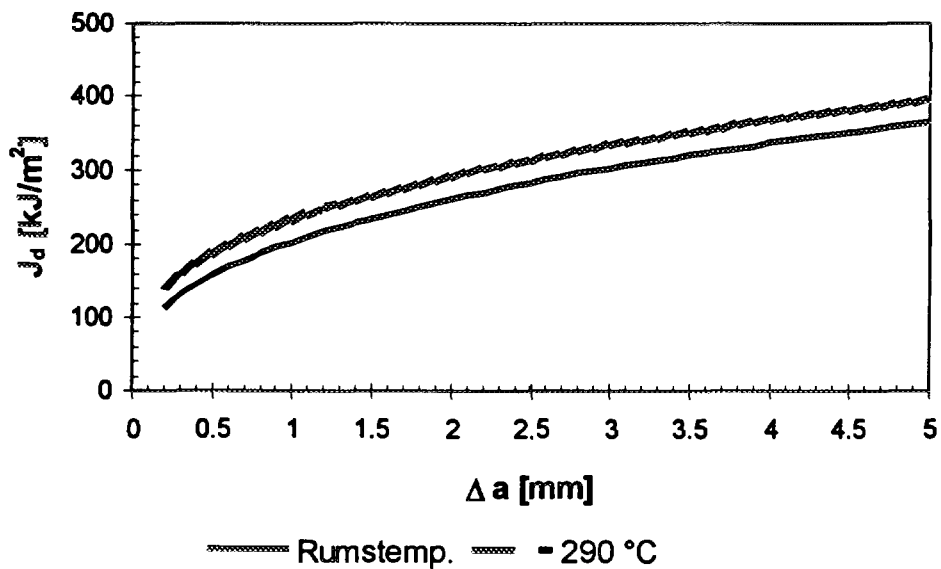
$\Delta a$  är sprickutbredningen i mm

Konstanterna a, b c och d anges i tabell 3.

I figur 8 visas J-R kurvor för "cross over leg" exponerat vid 274°C för Ringhals 2 materialet i Ref 4. "Hot leg", exponerat vid 303°C faller mycket nära då  $Cv_{sat}$  värdena är mycket nära varandra, 44.6 J/cm<sup>2</sup> respektive 42.8 J/cm<sup>2</sup>.

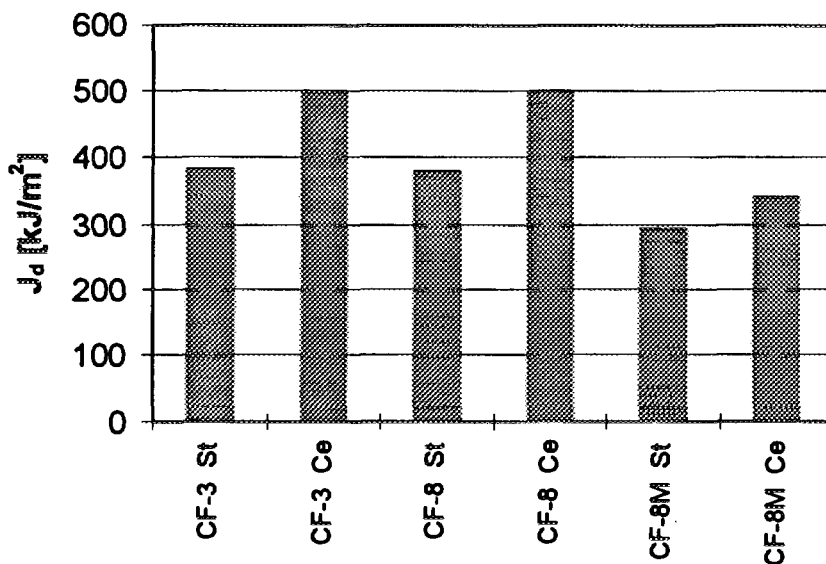
Tabell 3: *Värden för konstanterna a, b, c och d i ekvationerna 21 och 22 (18).*

	Gjutmetod	Temp	CF-3	CF-8	CF-8 M
a	Statisk	rums	49	49	16
		290 °C	102	102	49
	Centrifugal	rums	57	57	20
		290 °C	134	134	57
b	Statisk & centrifugal	rums	0.52	0.52	0.67
		290 °C	0.28	0.28	0.41
c	Statisk & centrifugal	rums	0.15	0.20	0.23
		290 °C	0.17	0.21	0.23
d	Statisk & centrifugal	rums	0.16	0.12	0.08
		290 °C	0.12	0.09	0.06



Figur 8: *J-R* kurva för "cross over leg" (material CF-8M) från Ringhals 2. Data från Ref 4

I figur 9 exemplifieras hur material och gjutmetod påverkar brottsegheten..



Figur 9: *Inverkan av material och gjutmetod på brottsegheten. Temperatur 290°C,  $\Delta a = 2$  mm och  $Cv_{sat} = 45$  J/cm<sup>2</sup>. St = statisk gjutning; Ce = centrifugal gjutning.*

Av figuren framgår att CF-3 och CF-8 ger likvärdig brottseghet medan brottsegheten för CF-8M är lägre. Statisk gjutning ger lägre brottseghet än centrifugal gjutning. Påpekas skall då att centrifugal gjutning endast är möjlig på komponenter med rotationssymmetrisk geometri.



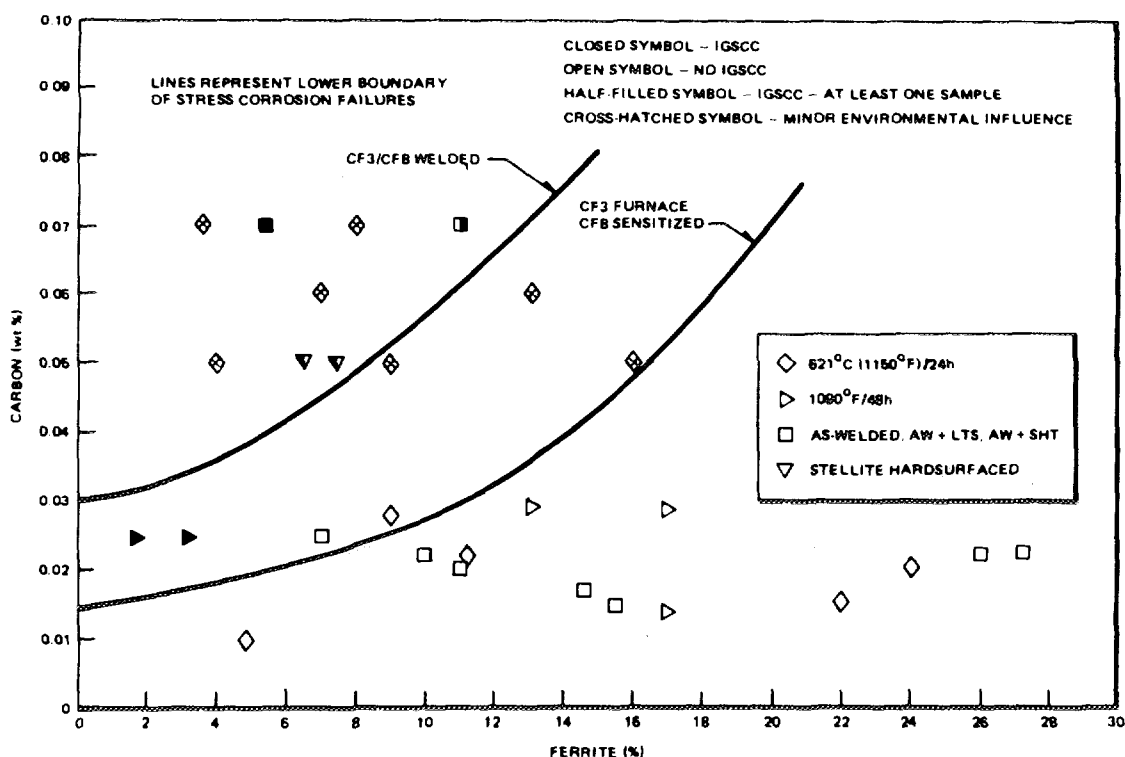
## 6 Miljöbetingad sprickning

### 6.1 Interkristallin spänningskorrosion

Antalet undersökningar av känsligheten för spänningskorrosion hos rostfritt gjutgods i lättvattenreaktormiljö är få.

Det finns rapporter om att IGSCC inträffat i kokarreaktorer i sensibiliserade värmepåverkade zoner (1).

I miljö av BWR-typ (rent vatten,  $<1 \mu\text{S/cm}$ , med  $6 \pm 2$  ppm syre vid  $288 \pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) har det dock visats att såväl kolhalt som mängd  $\delta$ -ferrit har ett påtagligt inflytande på känsligheten för IGSCC (19). Resultaten visas i figur 10.



Figur 10: Känsligheten för IGSCC som funktion av kolhalt och mängd  $\delta$ -ferrit (19).

En låg kolhalt och en viss mängd  $\delta$ -ferrit ger en förbättrad motståndskraft mot IGSCC. Vid en  $\delta$ -ferrithalt över 12% erhöles ingen IGSCC, oavsett kolhalten. Om kolhalten var mindre än 0.035% för svets sensibiliserat och 0.015% för ugnssensibiliserat material erhöles ingen IGSCC oavsett  $\delta$ -ferrithalt (19). Undersökningen visar också att det inte bara

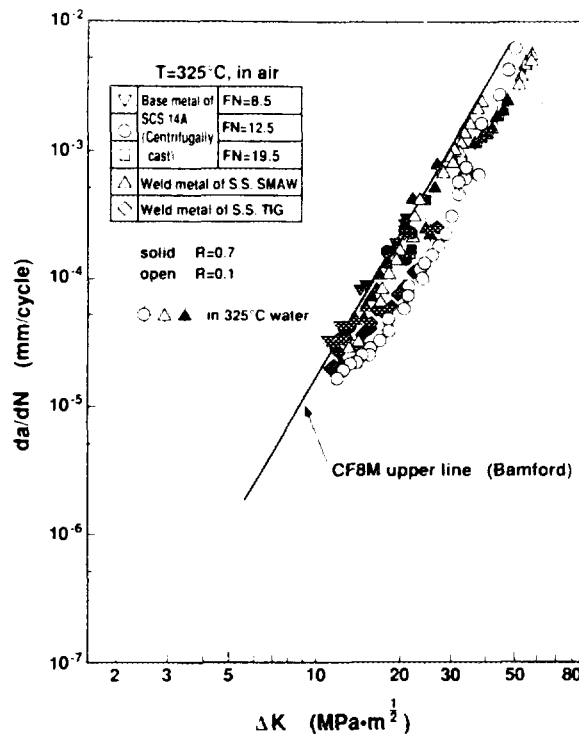
är ferrithalten som är avgörande utan också fördelningen av ferriten. En fin ferritfördelning är att föredra.

Hos rostfria gjutgods anses också ferritandelen innebära en ökning av motståndet mot interkristallin korrosion (20).

## 6.2 Korrosionsutmattning

För korrosionsutmattning finns främst data för PWR och då för primärmiljö tillgängliga (t ex 21 - 23). Dock pågår eller har just avslutats ett av NRC finansierat projekt vid ANL där BWR miljö studerats (t ex 24).

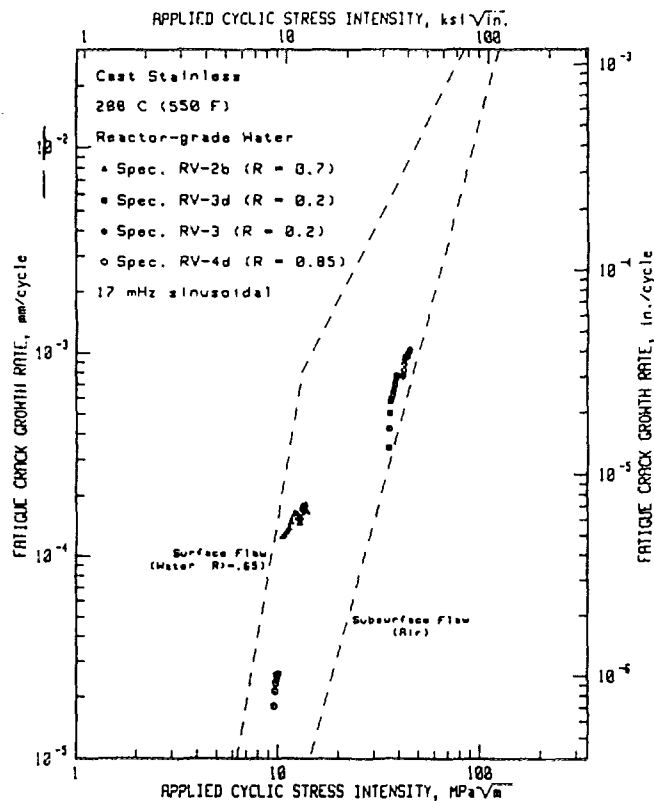
För PWR är resultaten i viss mån motsägelsefulla. Ref 23 anger (figur 11) att inflytandet av miljön (primär PWR; 2 ppm Li, 500 ppm B, 325 °C) är litet för gjutet rostfritt stål.



Figur 11: Korrosionsutmattningsdata,  $da/dN$  som funktion av  $\Delta K$ , för bland annat ett centrifugalgjutet rostfritt rör (22).

Ref 21 och 23 anger (se även figur 12):

- Det är en väsentlig och lätt mätbar ökning (en faktor 2 till 10) av sprickpropageringshastigheten om man jämför data från provning i luft och provning i PWR primärmiljö.
- Temperaturen har litet inflytande på sprickpropageringshastigheten (93 °C till 338 °C).



Figur 12: Korrosionsutmattningsdata,  $da/dn$  som funktion av  $\Delta K$ , för CF-8M rostfritt gjutgods vid 288 °C (23).

Trots motsägelsen när det gäller om miljön har en accelererande inverkan eller inte är de rapporterade sprickpropageringshastigheterna dock relativt lika; ungefär  $10^{-5}$  mm/cykel vid ett  $\Delta K$  på  $10 \text{ MPam}^{1/2}$  och  $10^{-2}$  mm/cykel vid drygt  $50 \text{ MPam}^{1/2}$ .

I Ref 24 anges att långtidsåldring inte påverkar sprickpropageringshastigheten för CF-8M i luft. Däremot visar termiskt åldrat material ( $C \approx 0.06\%$  och ferrithalt  $\approx 25\%$ ) en större ökning av propageringshastigheten än icke åldrat material vid provning under BWR förhållanden (rent syresatt, 0.06 - 2.1 ppm, vatten vid 289 °C). Utmattningsbrottet var transkristallint.

Sprickpropageringshastigheten avtar med minskande korrosionspotential och uppvisar ett omslag till lägre värden om syrehalten sänks under omkring 0.1 ppm (24). Huruvida minskningen med sjunkande potential är monoton eller har ett distinkt omslag kan inte avgöras från de data som redovisas (24). Om det vore ett distinkt omslag så ligger omslagspunkten kring -200 mV SHE.

## 7 Behov av insatser

När det gäller austenitiska rostfria gjutgods för användning i lättvattenreaktormiljö så är det främst åldringsprocessen som är väl dokumenterad. Kunskapen om hur stelningförloppet påverkar materialets struktur och egenskaper är också relativt god. När det gäller miljöbetingad sprickning är det svårare att hitta tillämpliga data. De data som finns berör då i första hand korrosionsutmattning, endast ett fåtal undersökningar om interkristallin spänningskorrosion finns publicerade.

Mot denna bakgrund så kan man identifiera några områden där, ur svensk synvinkel, insatser behöver göras.

- Karaktärisera mikrostrukturen och sammansättning hos relevanta delar i rostfritt gjutgods, som tagits ut från svenska reaktorer. Främst bör karaktäriseringen inriktas mot bestämning av ferrithalt och ferritfördelning samt en kemisk analys.
- Undersöka känsligheten för IGSCC för material uttagna från svenska reaktorer. Denna undersökning bör kopplas till ovannämnda karakterisering av mikrostrukturen.
- Undersöka hur väl de modeller som är framtagna för förspredning av rostfria gjutgods är applicerbara på materialen i svenska reaktorer. Detta görs lämpligen genom att slagprova material som tagits ut från svenska reaktorer. Dessutom bör några material åldras vidare så att den lägsta slagseghetsnivån kan dokumenteras. Om tillräckligt material finns bör också brottmekanisk provning göras.

## **Erkännande**

Denna litteratursammanställning har bekostats av Statens Kärnkraftinspektion.

## Referenser

1. Jaske, C.E, and Shah, V.N. *Life Assessment Procedures for Major LWR Components: Cast Stainless Steel Components*, NUREG/CR - 5314 - Vol.3, Nuclear Regulatory Commission, Washington, USA, 1990.
2. Jaske, C.E, and Shah, V.N. *Life Assessment Procedure for LWR Cast Stainless Steel Components*, Proc. Fourth Internat. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, NACE, 1990, ISBN 1-877914-04-5, pp 3-67 -- 3-83.
3. Scrimgeour, N, Allen, J, and Landerman, E. *Fabrication of cast austenitic stainless steel plant components for Westinghouse PWR NSSS*, Welding and fabrication in the nuclear industry. British Nuclear Energy Society, London, 1979, pp 157 - 163.
4. Jansson, C. *Degradation of Cast Stainless Steel Elbows after 15 Years in Service*, Internat. Symp. Contribution of Materials Investigation to the Resoluution of Problems Encountered in PWR Plants, Société Française d'Énergie Nucléaire, Fontevraud II, Frankrike, 1990.
5. Bogie, K.D, Alexander, D, and Kirk, R. *Ageing of Cast Stainless Steel Components*, Int. J. Pres. Ves. & Piping, 50 (1992), pp 161 - 177.
6. Fredriksson, H. *The Solidification Sequence in an 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Solidification*, Met Trans 3(1972):nov pp 2989 - 2997.
7. Brown, E.L, Whipple, T.A, and Krauss, G. *Metallography of Duplex Stainless Steel Castings*, NBSIR - 83-1690, National Bureau of Standards, Boulder, CO, USA, 1983.
8. Massoud, J.P, Van Duysen, J.C, and Zacharie, G. *Thermal Ageing of Duplex Stainless Steels*, EdF 93-NB-0024, Electricité de France, 1993.
9. Vrinat, M, Cozar, R, and Meyzaud, Y. *Precipitated Phases in the Ferrite of Aged Cast Duplex Stainless Steels*, Scripta Metallurgica 20(1986) pp 1101 - 1106.
10. Mager, T, Petrequin, P, and Slama, G. *Effect of Ageing on Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel Castings and Welds*, 3rd Internat Seminarium on Assuring Structural Integrity of Steel Reactor Pressure Boundary Components, Monterey, CA, USA. 29-30 Aug 1983. (FRA - 146-6).
11. Auger, P, Danoix, F, Menand, A, Bourgoïn, and Guttmann, M. *Atom Probe and Transmission Electron Microscopy Study of Aging of Cast Duplex Stainless Steels*, Materials Science and Technology 6(1990):March pp 301 - 313.
12. Chung, H.M, and Chopra, O.K. *TEM, APFIM, and SANS Examination of Aged Duplex Stainless Steel Components from some Decommissioned Reactors*, ANS Annual Meeting, San Diego, CA, USA, June 12-16 1988. (DE88 009984).

13. McConnell, P, Sheckherd, W, and Norris, D. *Properties of Thermally Embrittled Cast Duplex Stainless Steel*, J. Mater. Eng. 11(1989) pp 227 - 236.
14. Akhurst, K.N, and Pumphrey, P.H. *The Ageing of CF3 Cast Stainless Steel in the Temperature range 300°C to 400°C*, CEGB - RD/L-3354/R88, Central Electricity Generating Board, Leatherhead, UK, 1988.
15. Chopra, O.K. *Estimation of Mechanical Properties of Cast Stainless Steels during Thermal Aging in LWR Systems*, NUREG/CP - 0119-Vol1 pp 151 - 178, NRC Water Reactor Safety Information Meeting, Bethesda, MD, USA, 1991.
16. Chung, H.M. *Spinodal Decomposition of Austenite in Long-term-aged Duplex Stainless Steel*, DE89 009827, Metallurgical Society Annual Meeting, Las Vegas, NV, USA, 27 Feb - 3 Mar 1989.
17. Chopra, O.K. *Estimation of Fracture Toughness of Cast Stainless Steels in LWR Systems*, NUREG-CP-0144 Vol 3 pp 195-220, 18:th Water Reactor SAFETY Information Meeting, Rockville, MD, USA, 22 - 24 Oct 1990.
18. Chopra, O.K, and Shack, W.J. *Assessment of Thermal Embrittlement of Cast Stainless Steels*, NUREG/CR - 6177, Nuclear Regulatory Commision (NRC), 1994.
19. Hughes, N.R, Clarke, W.L, and Delwiche, D.E. *Intergranular Stress-Corrosion Cracking Resistance of Austenitic Stainless Steel Castings*, ASTM STP 756, pp 26 - 47, ASTM, 1980.
20. Linder, J. *Interkristallin korrosion i gjutna rostfria stål*, IM - 2555, Institutet för Metallforskning, 1989.
21. Cullen, W.H, Hänninen, H, Törrönen, K, and Kemppainen, M. *The Temperature Dependence and Environmental Enhancement Mechanism of Fatigue Crack Growth Rates of a A 351-CF8A Cast Stainless Steel in LWR Environment*, IAEA Specialist Meeting on Corrosion and Stress Corrosion of Pressure Boundary Components and Steam Turbines, Espoo, FIN, 1983. (VTT- Symp-43 pp 165 - 194)
22. Kansaki, H, Funada, T, Morinaka, I, and Koizumi, K. *Fracture Toughness and Fatigue Crack Growth of PWR Materials in Japan*, 1:st JSME/ASME Joint Internat Conf on Nuclear Engineering, Tokyo, Japan, 1991, pp 527 - 531.
23. Hänninen, H, Törrönen, K, Kemppainen, M, and Cullen, B. *Environment-Sensitive Cyclic Crack Growth of CF8M Cast Stainless Steel in PWR Primary Water*, Internat. Symp. Contribution of Materials Investigation to the Resolutuon of Problems Encountered in PWR Plants, Société Française d'Energie Nucléaire, Fontevraud II, Frankrike, 1990.
24. Chuang, H.M, et al *Environmentally Assisted Cracking in Light Water Reactors*, Semiannual Report Apr 93 - Sept 93, ANL, 1994. (NUREG/CR - 4667; ANL - 94/16)



STATENS KÄRNKRAFTINSPEKTION  
Swedish Nuclear Power Inspectorate

---

<b>Postadress/Postal address</b>	<b>Telefon/Telephone</b>	<b>Telefax</b>	<b>Telex</b>
SKI S-106 58 STOCKHOLM	Nat 08-698 84 00 Int +46 8 698 84 00	Nat 08-661 90 86 Int +46 8 661 90 86	11961 SWEATOM S