

## INSTITUTET FÖR METALLFORSKNING

Slutrapport över SKIs projekt B 24/80

## BESTÄMNING AV KVÄVE I TRYCKKÄRLSSTÅL

L. Danielsson, G. Östberg (Tekniska Högskolan i Lund)

## SAMMANFATTNING

I syfte att påvisa huruvida stål, som används till tryckkärn i svenska reaktorer innehåller tillräckligt med fritt kväve för att kunna försprödas genom dynamisk deformationsåldring, har prover från 19 delar i sju reaktorer analyserats. I så gott som samtliga fall fanns erforderlig mängd kväve.

## BAKGRUND OCH MÅLSÄTTNING

För tio år sedan rapporterades (1), att man vid en undersökning på dåvarande AB Atomenergi i Studsvik hade funnit tecken på att tryckkärnsstål för reaktorer kunde försprödas genom dynamisk deformationsåldring vid vanliga driftstemperaturer. Detta bekräftades senare i en mer ingående studie (2).

Redan vid tolkningen av den första undersökningen föreslogs, att kväve kunde vara det ämne som orsakade deformationsåldringen. Denna hypotes grundade sig på vad som kunde bedömas vara rimligt, utan någon mer ingående studie av fenomenet. Senare har stöd för hypotesen om kvävetts roll erhållits genom en särskild argumentation (3).

I och med att det sålunda kommit fram starka och säkra indicier på att kväve skulle kunna orsaka försprödning genom dynamisk deformationsåldring i tryckkärnsstål vid vanliga driftstemperaturer, fanns det skäl att se efter, i vilka svenska reaktorer detta fenomen skulle kunna

uppträda. För att försöka få klarhet om förutsättningarna för sådan åldringsförsprödning vad kvävehalterna beträffar, föreslogs att SKI skulle låta utföra bestämningar av kväve i svenska tryckkärlestål. Ett uppdrag med detta syfte gavs till Institutet för Metallforskning 1980-04-23.

Syftet var att om möjligt analysera alla charger av tryckkärlestål som ingår i svenska reaktorer. Det visade sig emellertid snart, att det var svårt att få fram provmaterial från mer än ett mindre antal charger. Som framgår av diskussionen av analysresultaten torde dock antalet charger ha varit tillräckligt för att man skall kunna besvara projektets fråga.

#### PROVMATERIAL

<u>Reaktor</u>	<u>Del</u>	<u>Värmebe-</u> <u>handling</u>	<u>Ursprung</u>	<u>Beteckning</u>
		Q=härdning T=anlöpning RH=avspännings- glödning		
Oskarshamn 1		-	TRC	01 01
Oskarshamn 2		-	TRC	02 01
Oskarshamn 3	Sarg 1,3,4 Petalsplåt Lockkalott	Q, T, RH	Uddcomb	1159
Ringhals 1		-	TRC	R1 01
Ringhals 2		-	TRC	R1 01 02 03 04
Forsmark 1		-	TRC	F1 01 02
Forsmark 3	Sarg 1,3,4 Petalsplåt Lockkalott	Q, T, RH	Uddcomb	11581
AB Atomenergi, ursprungliga studier			Studsvik	569 S

Material erhöles som framgår från Tekniska Röntgencentralen och Uddcomb Sweden AB.

Från Ringhals 4 ställde Statens Vattenfallsverk ett antal prover till förfogande, som dock ej analyserades.

Förutom de ovan angivna värmebehandlingarna, som materialet undergått före leveransen till Institutet för Metallforskning, utfördes särskilda glödningarna av vissa material enligt nedan. Avsikten var att simulera den vanliga behandlingen vid tillverkning (A,B) respektive drift (C).

<u>Serie</u>	<u>Material</u>	<u>Temperatur, °C</u>	<u>Tidh, h</u>	<u>Svalning</u>
<u>A</u>	569 S	620		a) Hastig b) 100°/h till 400°C, sedan i ugn
	11581 R =92	620		D:o
<u>B</u>	569 S	800	5	Luft
		750	5	"
		700	5	"
		650	5	"
<u>C</u>		288	18 mån	

#### ANALYSMETODIK

Kväve kan förekomma i stål av den här aktuella sorten dels i lösning, fritt eller obundet, dels bundet vid andra legeringsämnen. Det är endast det fria kvävet som är av intresse från synpunkten av åldring.

För bestämning av fritt, obundet kväve används vanligen en analysmetod som går under namnet Beeghly's metod (4). I korthet innebär denna att man isolerar de stabila nitridfaserna och bestämmer nitridkvävet samtidigt som totalkvävet bestäms separat. Vid bestämning av nitridkvävet löses stålprovet i kokande bromhaltigt metylacetat, var-

efter det olösta filtreras ifrån. I det olösta finns nitriderna och kvävehalten i dessa bestäms efter upplösning av nitriderna i kokande svavelsyra.

$$N_{\text{fritt}} = N_{\text{totalt}} - N_{\text{nitrid(Beeghly)}}$$

Jämsides med Beeghly metoden har en annan metod använts, där fritt kväve i de aktuella stålsorterna kan bestämmas mer direkt genom varmextraktion i vätgas vid 450-500°C (5). Kombinationen av dessa båda väsensskilda metoder leder till en säkrare bedömning av kvävet's bindningsformer i kolstål och låglegerade stål. Vid låga halter av fritt kväve, dvs under 10 ppm, är reproducerbarheten avsevärt bättre vid användning av väteextraktionsmetoden.

## RESULTAT

I en bilaga redovisas samtliga erhållna analysvärden. Här nedan ges en sammanfattning av resultaten. Om inte annat sägs, avses endast halter av fritt, obundet kväve.

Det material där dynamisk deformationsåldring upptäckts i Studsvik (569 S), hade avsevärt mer kväve än övriga prover. Det skall dock observeras, att man i senare undersökning påvisat dynamisk deformationsåldring även i material med låga kvävehalter inom det område, som omfattas av huvuddelen av proverna från reaktormaterial.

Sådant material som undergått den vanliga värmebehandlingen vid tillverkning av reaktortankar, har kvävehalter från 0 till ca 10 ppm. För icke värmebehandlat material är kvävehalterna högre.

Genom den särskilda värmebehandlingen vid 620°C minskade kvävehalten till låga värden inom ungefär samma område som

efter värmebehandling under tillverkning. Glödning vid 650, 700, 750 och 800°C gav en sänkning endast vid de tre lägre temperaturerna.

#### DISKUSSION OCH SLUTSATSER

De relativt låga kvävehalter, som sålunda bestämts i stål för vissa svenska reaktortankar, är enligt allmänna uppfattningar (3) tillräckliga för att kunna framkalla dynamisk deformationsåldring.

Umfattningen av de utförda analyserna torde vara nog för att man skall kunna förmoda, att de erhållna resultaten är typiska för alla svenska reaktortankar.

#### TACK

Tekniska Röntgencentralen AB och Statens Vattenfallsverk tackas för att kostnadsfritt ha ställt provmaterial till förfogande.

## HÄNVISNINGAR

1. RAO, S.,  
Fracture toughness assessment of A 533B type pressure vessel steel; Addendum: Temperature dependence of COD in A 533B type steel.  
AB Atomenergi, rapport MF-282, 1972.
2. ÖSTENSSON, B.,  
The fracture toughness of pressure vessel steel at elevated temperatures.  
Symposium IAEA on Reliability Problems of Reactor Pressure Components, Vienna, 10-13 Oct 1977, Vol.I, pp 303-315 (IAEA-SM-218/7).
3. ROY, R.B.,  
Dynamic strain ageing, a possible explanation of the observed temperature and strain rate dependence of  $K_{Jc}$  in A 533B pressure vessel steel; an examination.  
Appendix till B.Östensson, R.Westin  
The fracture toughness of A 533B pressure vessel steel at low strain rate  
AB Atomenergi, S-573, 1977.
4. BEEGHLY, H.F.,  
Determination of Aluminium Nitride Nitrogen in Steel.  
Analytical Chemistry, 21 (1949) 1513-1517.
5. HEADRIDGE, J.B. and LONG, G.D.,  
The Determination of Mobile Nitrogen in Steel Using an Ammonium Ion-selective Electrode.  
Analyst 101 (1976) 103-110.

Bilaga 1

BESTÄMNING AV FRITT KVÄVE I REAKTORMATERIAL

Prov nr	N <sub>tot</sub> ppm	Fritt N ppm enl Beeghly			Fritt N ppm med väteextraktion		
01 01	97	37	24	24	2	4	
02 01	114	55	53	30	6	6	
11591							
R=28	79	17	6		1	5	
R=51	79	6			1	3	
R=61	70	11			2	4	
R=92	88	8			1		
R=31/193	78	-4			1		
R1 01	98	11	15	19	2	5	
R2 01	80	20	12	5	1	1	
02	92	8	37	3	0	1	
03	79	-5	-11		0	2	
04	91	-16	7	-1	0		
F1 01	100	13	9	10	2	3	
02	111	19	17	20	1	2	
11581							
R=28	80	12	-4		4	3	
R=51	72	6			1		
R=61	67	0	-9		1	1	
R=92	92	19			5	9	
R=31/193	83	-2			3	2	
569 S	115	39	67		15	20	17

## Bilaga 2

## BESTÄMNING AV FRITT KVÄVE I VÄRMEBHANDLADE PROV

Serie	Material	Temp °C	Tid h	Svalning	ppm fritt N		
A	569S	obehandlat			14		
	569S	620		hastig	4	6	
	569S	620		100°/h till 400°, sedan i ugn	5	7	
	11581 R=92	obehandlat			5	9	
	11581 R=92	620		hastig	12	7	
	11581 R=92	620		100°/h till 400°, sedan i ugn	1	4	
B	569S	obehandlat			27	34	30
	569S	800	5	luft	11	15	8
	569S	750	5	"	7	4	
	569S	700	5	"	2	4	2
	569S	650	5	"	3	2	
C	P 312	oåldrat			3	3	
	P 312	288	18 mån		1	2	1