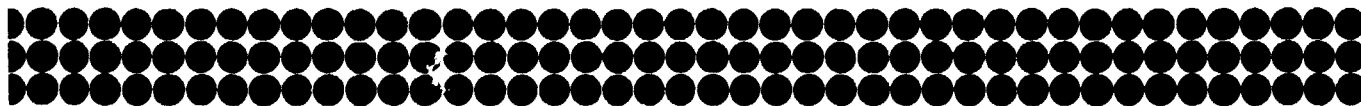


Comitato Nazionale Energia Nucleare

IT 7700315

**PROBLEMI DI CORROSIONE
NELLE CENTRALI NUCLEARI
REFRIGERATE AD ACQUA**

A. CONTE



Comitato Nazionale Energia Nucleare

**PROBLEMI DI CORROSIONE
NELLE CENTRALI NUCLEARI
REFRIGERATE AD ACQUA**

A. CONTE

RT/ING(76)13

Testo pervenuto nel maggio 1975

I N D I C E

1.	GENERALITA'	pag.	1
2.	CORROSIONE GENERALIZZATA: PROBLEMI DERIVANTI DAL DEPOSITO E RILASCIO DEI PRODOTTI DI CORROSIONE	"	3
3.	METODI DI PREVENZIONE DELLA CORROSIONE GENERALIZZATA	"	9
	3.1 - Scelta dei materiali	"	9
	3.2 - Trattamenti chimici del refrigerante	"	10
4.	CORROSIONE LOCALIZZATA		

SOMMARIO

Nel presente rapporto, il cui contenuto è stato oggetto di lezioni tenute ad un corso di aggiornamento della Direzione Centrale di Sicurezza e Protezione, vengono descritti i principali problemi derivanti dalla corrosione dei materiali strutturali impiegati in reattori BWR e PWR ed i metodi impiegati per prevenire e minimizzare i danni causati dall'attacco corrosivo.

1. GENERALITA'

I maggiori costi di impianto delle centrali nucleari del tipo BWR e FWR, rispetto a quelle termiche convenzionali, rendono necessario il conseguimento, nelle prime, di un elevato fattore di utilizzazione. Il raggiungimento di tale obiettivo è seriamente condizionato dal comportamento alla corrosione dei materiali strutturali impiegati nella fabbricazione dei vari componenti.

La disponibilità di dati di esercizio relativi ormai a oltre 15-20 anni di operazione di centrali nucleari B.W.R. e P.W.R. permette oggi di effettuare una analisi sufficientemente accurata degli inconvenienti che possono verificarsi a carico dei diversi componenti, sia nucleari che convenzionali, delle centrali suddette e di organizzare quindi programmi di ricerca e di sorveglianza aventi lo scopo di stabilire le migliori condizioni di operazione, di rendere possibile l'impiego di materiali e di metodi di costruzione e di manutenzione meno costosi, di conseguire un più elevato grado di affidabilità dei componenti.

Un significativo esempio dell'influenza esercitata dai fenomeni di corrosione e dal contenuto di impurezze dell'acqua sull'operazione delle centrali è stato fornito da una indagine dell'AECL sui dati di esercizio relativi al comportamento dei sistemi di scambio termico di 34 reattori di potenza, dall'entrata in funzione a tutto il 1971: in 19 centrali (56%) è stato necessario procedere ad una serie di arresti di esercizio non programmati a causa di rotture a carico dei tubi dei generatori di vapore. (1)

2. CORROSIONE GENERALIZZATA: PROBLEMI DERIVANTI DAL DEPOSITO E RILASCIO DEI PRODOTTI DI CORROSIONE

I materiali strutturali per i reattori nucleari debbono soddisfare a specifiche molto più restrittive di quelle richieste per i materiali di centrali termiche convenzionali: occorre infatti tener conto sia dei danneggiamenti e delle alterazioni delle proprietà meccaniche causate dall'esposizione ad elevati campi di radiazioni, che delle particolari conseguenze che derivano dalla corrosione a cui sono soggette le superfici metalliche.

Per quanto la corrosione generalizzata possa essere contenuta a valori modesti con opportuna scelta dei materiali e delle specifiche del fluido refrigerante, la grande massa di acqua e vapore delle moderne centrali di potenza viene a contatto con migliaia di metri quadrati di superfici metalliche e pertanto ad ogni passaggio si arricchisce di una quantità non trascurabile di prodotti di corrosione che passano attraverso il nocciolo del reattore, dove vengono attivati dal flusso neutronico ed a seconda delle circostanze si depositano e vengono nuovamente rilasciati al fluido refrigerante in aree diverse. In un reattore ad acqua bollente a ciclo diretto, da 500 MWe, l'acqua di alimentazione porta nel circuito di refrigerazione circa $\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$ tonnellata di prodotti di corrosione ogni anno (2).

I depositi dei prodotti di corrosione influiscono in vari modi sulla manutenzione e sull'esercizio delle centrali: possono provocare cadute di pressione, diminuire l'effi-

cienza di scambio termico, dar luogo a surriscaldamenti locali ed alla rottura delle guaine di combustibile con rilascio del combustibile stesso e dei prodotti di fissione al refrigerante, possono dar luogo a processi di corrosione localizzata, che comportano la perforazione e la rottura di superfici metalliche in tempi anche molto brevi.

Tutto ciò comporta la necessità di sostituzioni di parti dei componenti, di rimozione dei depositi e quindi di arresti di esercizio non programmati.

L'aspetto più grave dal punto di vista della sicurezza e del costo di operazione delle centrali consiste nel trasporto e deposizione dei prodotti di corrosione radioattivi all'esterno del nocciolo del reattore. In tabella I sono riportati i principali prodotti di corrosione radioattivi con i relativi tempi di decadimento ed i valori di energia γ : è facile comprendere come depositi di questo genere rendono complicate le operazioni di manutenzione e riparazione ed incidono in modo sensibilissimo sui tempi di arresto limitando od impedendo del tutto la permanenza del personale addetto nelle aree contaminate. Pertanto una velocità di corrosione dell'ordine di 0.1 mil/anno (1 mil = $1/1000$ inch) rappresenta un valore significativo, pur essendo notevolmente minore delle velocità di corrosione tollerate in applicazioni convenzionali.

Il trasporto e la deposizione dei prodotti di corrosione radioattivi ha reso necessario lo studio e lo sviluppo sia di metodi di purificazione del refrigerante (scambio ioni-

co, filtrazione) che di metodi di decontaminazione e di sincrostazione con i connessi ulteriori problemi di corrosione e di trattamento ed immagazzinamento dei rifiuti radioattivi. Nella tabella II sono riportate le principali problematiche connesse con la corrosione e la tecnologia del fluido refrigerante per reattori tipo FWR e BWR.

Come già detto la formazione di depositi di prodotti di corrosione sulle superfici di scambio termico può comportare sia un aumento di resistenza al trasferimento di calore e quindi l'aumento di temperature delle superfici delle guaine del combustibile, che una minore velocità di flusso del refrigerante.

La deposizione ed il rilascio dei prodotti di corrosione è schematicamente indicata in fig. 1: la superficie delle guaine è in contatto col refrigerante in presenza di flusso termico e neutronico; su tale superficie si forma uno strato di ossido per reazione del materiale della guaina con l'acqua e sull'ossido si depositano i prodotti di corrosione in sospensione o disciolti nel refrigerante, provenienti dalle superfici metalliche esterne al nocciolo; simultaneamente si ha il rilascio di prodotti di corrosione radioattivi per erosione, dissoluzione e "spalling".

La natura e la quantità di deposito che si forma, come pure il rilascio, variano col tipo di reattore, a seconda del combustibile, dei materiali dei circuiti, della temperatura e dei trattamenti chimici; questo impedisce una generalizzazione quantitativa del problema.

Secondo un modello proposto da Charleworth (2) i prodotti di corrosione nel fluido refrigerante si depositano sulle pareti di scambio termico ad una velocità proporzionale alla loro concentrazione in soluzione e vengono nuovamente rilasciati al fluido refrigerante ad una velocità proporzionale al peso di deposito per unità di area. Se non ci sono variazioni delle condizioni del fluido refrigerante si raggiunge uno stato stazionario con uguali valori di velocità di deposizione e rilascio. E' stato osservato che la massima quantità di deposito si trova in corrispondenza del flusso termico massimo ed è maggiore quando si raggiungono le condizioni di ebollizione. Ciò può indicare un meccanismo di deposizione basato su una sovrasaturazione locale e precipitazione dei prodotti di corrosione presenti nel liquido (4).

Il meccanismo di deposizione è stato interpretato da alcuni autori sulla base della teoria elettrocinetica (3). Le particelle in sospensione posseggono una carica elettrica superficiale che dipende sia dalla natura delle particelle che dalle caratteristiche del fluido; anche le superfici metalliche (ossidate) dei diversi circuiti possiedono una carica elettrica superficiale.

In accordo con la teoria del doppio strato elettrico tra la massa del fluido e le superfici cariche si crea una differenza di potenziale che si chiama potenziale zeta. Sotto l'azione del campo elettrico che si estende nella massa del fluido le particelle vengono attratte dalle superfici a carica opposta e vi aderiscono stabilmente.

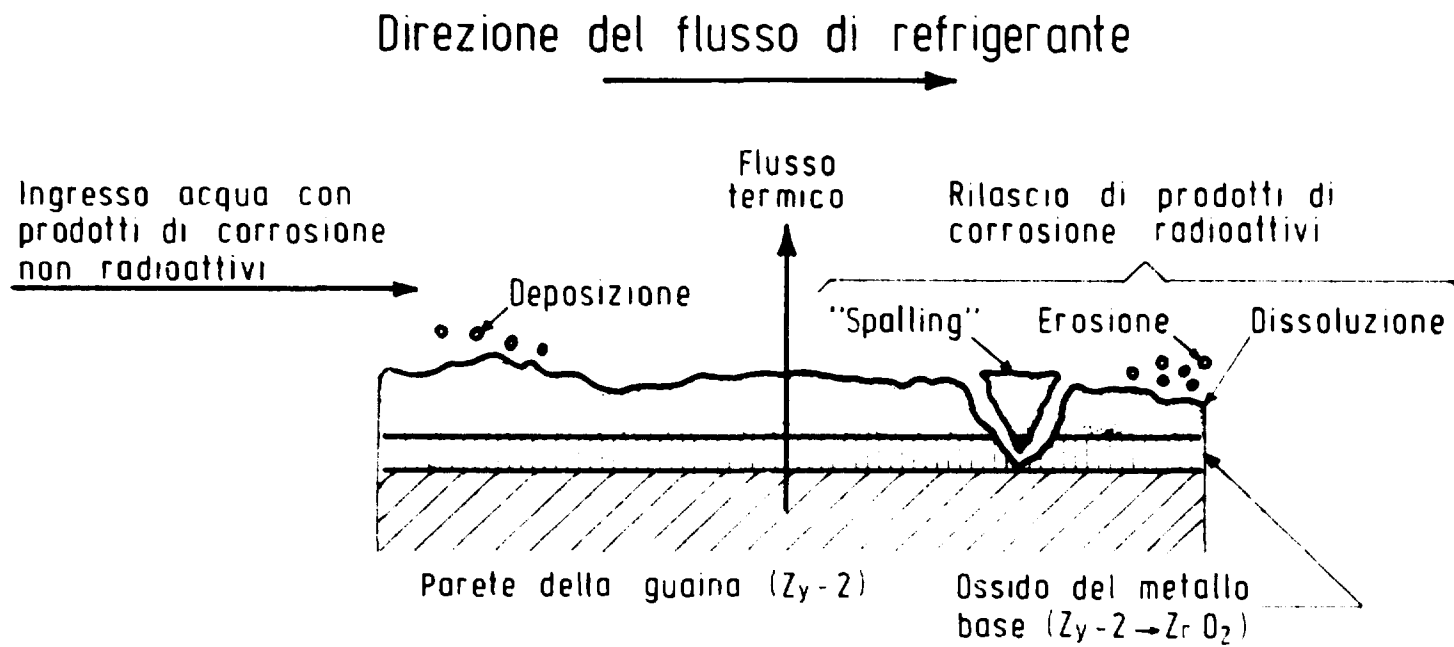
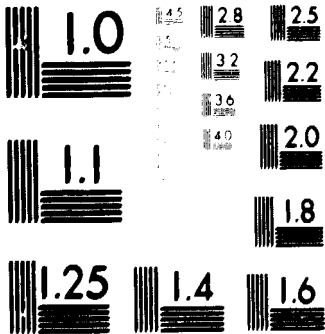


Fig.1



MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART

NATIONAL BUREAU OF STANDARDS-1963-A

La distanza delle superfici a cui è sensibile l'azione del campo elettrico nel fluido è tanto maggiore quanto minore è la conducibilità del refrigerante e quanto maggiori sono la temperatura e la velocità di flusso.

Il materiale depositato viene rilasciato al fluido per erosione e per "spalling". I fattori che influiscono sull'erosione sono la velocità e la turbolenza del fluido, la grandezza delle particelle, la rugosità e l'aderenza del deposito, mentre lo "spalling" può avvenire a seguito di stress termici e meccanici che indeboliscono l'aderenza del deposito alle pareti. L'irradiazione può influenzare le proprietà del deposito sia direttamente che producendo un aumento del potere ossidante dell'acqua entro il deposito stesso.

Se i depositi sono porosi il flusso termico non viene sensibilmente influenzato se il fluido è in condizioni di ebollizione; probabilmente si ha la nucleazione di bolle di vapore alla superficie della guaina e la porosità del deposito permette il deflusso di vapore e l'ingresso di acqua alla superficie della guaina stessa. Questo trasporto di massa fa sì che il trasferimento di calore continui ad avvenire alla superficie della guaina (4).

Le conoscenze sulla natura e sul meccanismo di formazione e rilascio dei depositi di prodotti di corrosione nelle diverse condizioni di esercizio di un reattore è essenziale per valutare i metodi più opportuni di lavaggio e decontaminazione. Si cita come esempio lo studio compiuto nella

centrale di Douglas Point (reattore CANDU-PHW, 200 MWe, AECL - Canada) per correlare il rilascio di radionuclidi al refrigerante alle varie fasi di operazione del reattore (5,6): per ottenere una efficiente decontaminazione occorre operare in modo che i prodotti di corrosione fossero rilasciati al refrigerante in fase di spegnimento del reattore. A seconda delle condizioni ossidanti o riducenti del refrigerante prima dello spegnimento si avevano in sospensione nel fluido da 0.05 a 50 mg/Kg di prodotti di corrosione. E' stata quindi messa a punto una decontaminazione consistente in una combinazione di cicli di temperatura, idraulici, redox. Prima dello spegnimento si producevano condizioni ossidanti interrompendo l'aggiunta di idrogeno (che ha lo scopo di controllare il contenuto di ossigeno), ed aggiungendo ossigeno.

Dopo lo spegnimento si continuavano a produrre alternativamente condizioni ossidanti e riducenti portando la temperatura da 260°C a 50°C e quindi a 150°C. Contemporaneamente si operavano cicli idraulici (svuotamento e riempimento dei circuiti). I cicli redox e termici avevano la funzione di cambiare la struttura dei depositi rendendoli più friabili e facilitandone il rilascio. Con questa tecnica la contaminazione è stata ridotta dell'85% rispetto ai primi anni di operazione in cui erano state riscontrate gravi difficoltà di manutenzione.

3. METODI DI PREVENZIONE DELLA CORROSIONE GENERALIZZATA

3.1 - Scelta dei materiali

Gli studi ed i criteri di scelta dei materiali metallici impiegati per i diversi componenti delle centrali BWR e PWR sono oggetto di una letteratura troppo vasta per poter essere qui approfondita (7,8). Ci si limita quindi ad indicare i materiali attualmente più usati. In tabella III è riportata la composizione di alcuni acciai e leghe al Ni-Cr-Fe di più largo impiego.

Guaine del combustibile

PWR: Zy-2, Zy-4, acciai inossidabili tipi AISI 304

BWR: Zy-2, Zy-4

Materiali strutturali del nocciolo (schermi termici, meccanismi di guida delle barre di controllo, piastre di supporto del nocciolo, anelli spargitori, pompe a getto, ecc.): generalmente sono costruiti in acciai inossidabili austenitici: alcune parti possono essere di Inconel -600 o Inconel 750-X; nei reattori con tubi in pressione, questi ultimi sono costruiti in Zy-2 (CANDU-PHW, SGHWR) o in Zr-2.5% Nb (CANDU-BLW).

"Vessels" e tubazioni

I "vessels" sono costruiti in acciai al carbonio con rivestimento di acciaio inossidabile; nei reattori PWR le tubazioni sono di acciaio inossidabile AISI 316, mentre le tubazioni del vapore nei reattori BWR sono di acciaio al carbonio o di acciaio al carbonio rivestito di acciaio inossidabile.

Le tubazioni dell'acqua di alimento sono di acciaio al carbonio o inossidabile.

- Sistemi di scambio termico

I fasci di tubi dei generatori di vapore PWR sono di acciaio inossidabile, Inconel 600, Incoloy-800; i preriscaldatori delle acque di alimento ed i condensatori sono costruiti con i materiali usati negli impianti convenzionali, in quanto fanno parte del circuito secondario, isolato dal primario. Nei reattori BWR i preriscaldatori dell'acqua di alimento sono attualmente costruiti in acciaio inossidabile per limitare la quantità di prodotti di corrosione trasportati e depositati nel nocciolo (9), mentre per i condensatori si usano materiali del tipo convenzionale in quanto tutto il flusso di condensato è purificato su filtri e resine a scambio ionico.

- Componenti meccanici

Per tali componenti vengono impiegati materiali che oltre a caratteristiche proprietà meccaniche e di resistenza ad usura debbono presentare resistenza alla corrosione interstiziale e galvanica, come acciai martensitici della serie AISI 400, acciai del tipo 17-4 PH, leghe al cobalto, ecc.

3.2 - Trattamenti chimici del refrigerante

Fer limitare quanto più possibile gli inconvenienti precedentemente descritti occorre rispettare rigorose specifiche per il fluido refrigerante. In tab. IV sono riportate le specifiche dell'acqua dei sistemi primari BWR e PWR.

I parametri principali da controllare per minimizzare l'aggressività dell'acqua sono il pH ed il contenuto di ossigeno disciolto. Nei reattori PWR l'ossigeno di sciolto nel refrigerante è mantenuto a concentrazioni molto basse, usando acqua deareata, mentre quello derivante dalla decomposizione radiolitica dell'acqua viene controllato mantenendo disciolta nell'acqua stessa una certa quantità di idrogeno.

Per mantenere il pH ai valori meno aggressivi richiesti si aggiunge idrossido di litio come agente alcalinizzante. Inoltre in questo tipo di impianti si impiega l'acido borico come veleno solubile. La concentrazione di acido borico e di idrossido di litio, e quindi il pH e la conducibilità dell'acqua del sistema primario variano periodicamente durante la vita del reattore nelle diverse fasi di avviamento, operazione, spegnimento.

Queste fluttuazioni incidono in modo molto marcato sul comportamento alla corrosione dei vari materiali: ad esempio lo choc termico e la variazione di pH conseguenti ad un arresto improvviso di operazione possono provocare la rottura di depositi di ossidi ed il passaggio in soluzione di prodotti di corrosione: il fluido refrigerante mostrerà quindi un marcato aumento sia dei prodotti in sospensione che del livello di radioattività. Nei reattori PWR anche l'acqua del circuito secondario del generatore di vapore richiede un rigido controllo chimico per ridurre i problemi di corrosione: col trattamento a "zero soli

di" il pH è mantenuto ad un valore medio di 9.5 mediante aggiunta di ammoniaca, l'ossigeno disciolto è controllato per addizione di idrazina e le impurezze in soluzione ed in sospensione sono eliminate da opportuni sistemi di demineralizzazione e filtrazione; un altro trattamento largamente impiegato consiste nell'aggiunta di fosfati di sodio a diversi rapporti sodio/fosfato. Quest'ultimo trattamento tende oggi ad essere abbandonato a causa dei grossi inconvenienti cui dava luogo. A seconda del rapporto sodio/fosfato impiegato si aveva infatti formazione di depositi e di elevate condizioni localizzate di alcalinità o di acidità che portavano a corrosione intergranulare (10).

Negli impianti BWR l'impiego di additivi chimici per il controllo del pH, come l'idrossido di litio, non è possibile a causa dell'ebollizione del refrigerante che provocherebbe la concentrazione del soluto e quindi il raggiungimento di valori di alcalinità tali da rendere l'acqua estremamente aggressiva e provocare fenomeni di corrosione da infragilimento caustico. Anche il controllo dell'ossigeno disciolto mediante aggiunta di idrogeno è un metodo scarsamente efficace in quanto all'ebollizione i gas disciolti passano rapidamente in fase vapore. Pertanto in un reattore BWR, a causa della decomposizione radiolitica dell'acqua, è sempre presente ossigeno a concentrazioni dell'ordine di 0.1-0.3 ppm nell'acqua di ricircolo del reattore, 10-30 ppm nel vapore e 0.01-0.03 ppm nell'acqua di alimento alreattore dopo deareazione,

mentre il pH oscilla sui valori di neutralità o leggera alcalinità che l'acqua assume dopo il passaggio nei sistemi di purificazione. E' da notare che l'ossigeno generato per decomposizione radiolitica dell'acqua ha, nei limiti di concentrazione in fase acquosa suddetti, un effetto inibitore nei riguardi della corrosione e del rilascio dei prodotti di corrosione degli acciai inossidabili e degli acciai al carbonio, come indicato dai dati riportati in tabella V.

4. CORROSIONE LOCALIZZATA

Finora sono stati esaminati i principali problemi derivanti dalla corrosione generalizzata delle strutture metalliche di una centrale nucleare. Per quanto riguarda la corrosione localizzata le più diverse forme di attacco si riscontrano normalmente nei vari componenti delle centrali.

Ad esempio in reattori BWR l'ossigeno radiolitico passa attraverso la turbina e porta sia a corrosione generalizzata che ad erosione, pitting, corrosione interstiziale; nei diversi tipi di reattori le macchine di carico e scarico del combustibile, i meccanismi di guida delle barre di controllo, ecc. sono soggetti a gravi forme di usura e di corrosione interstiziale; le vibrazioni dei fasci tubieri degli scambiatori di calore danno luogo a fenomeni di "fretting" e di fatica; la zona di giunzione fra piastra tubiera ed i fasci di scambiatori di calore è soggetta a corrosione interstiziale; le leghe di zirconio e diversi

tipi di acciai al carbonio e martensitici hanno subito danni di infragilimento da idrogeno, prodotto dalla reazione di corrosione del materiale con l'acqua o da accoppiamento galvanico con un'altra lega.

Uno dei più grossi problemi che si presenta nei reattori BWR e PWR è rappresentato dalla corrosione intergranulare sotto tensione. Quasi tutte le leghe si sono mostrate suscettibili a questa forma di corrosione, nelle diverse condizioni di esercizio, come è indicato dai dati riportati nella tabella VI.

I due componenti più suscettibili a SCC sono i tubi del generatore di vapore dei reattori PWR e le tubazioni di acciai inossidabili austenitici dei reattori BWR. A queste due classi di componenti compete il 50% ed oltre dei casi di SCC osservati.

L'analisi della frequenza dei casi di SCC, limitato agli USA, ha indicato (13) che per i reattori BWR la frequenza maggiore si ha da 6 a 9 anni di esercizio (fig. 2). Questa incidenza maggiore sarebbe dovuta a rotture di tubazioni nelle zone sensibilizzate da processi di saldatura ed esposte in ambienti con un contenuto in ossigeno relativamente elevato.

In tab. VII sono riportati i risultati di una analisi dell'incidenza di diversi parametri sulla SCC (13).

A seguito di questa analisi, per prevenire e minimizzare i casi di SCC è stata apportata una serie di variazioni nella scelta dei materiali, nella progettazione, nelle procedure di fabbricazione e montaggio, nelle specifiche dell'ambiente corrosivo (13).

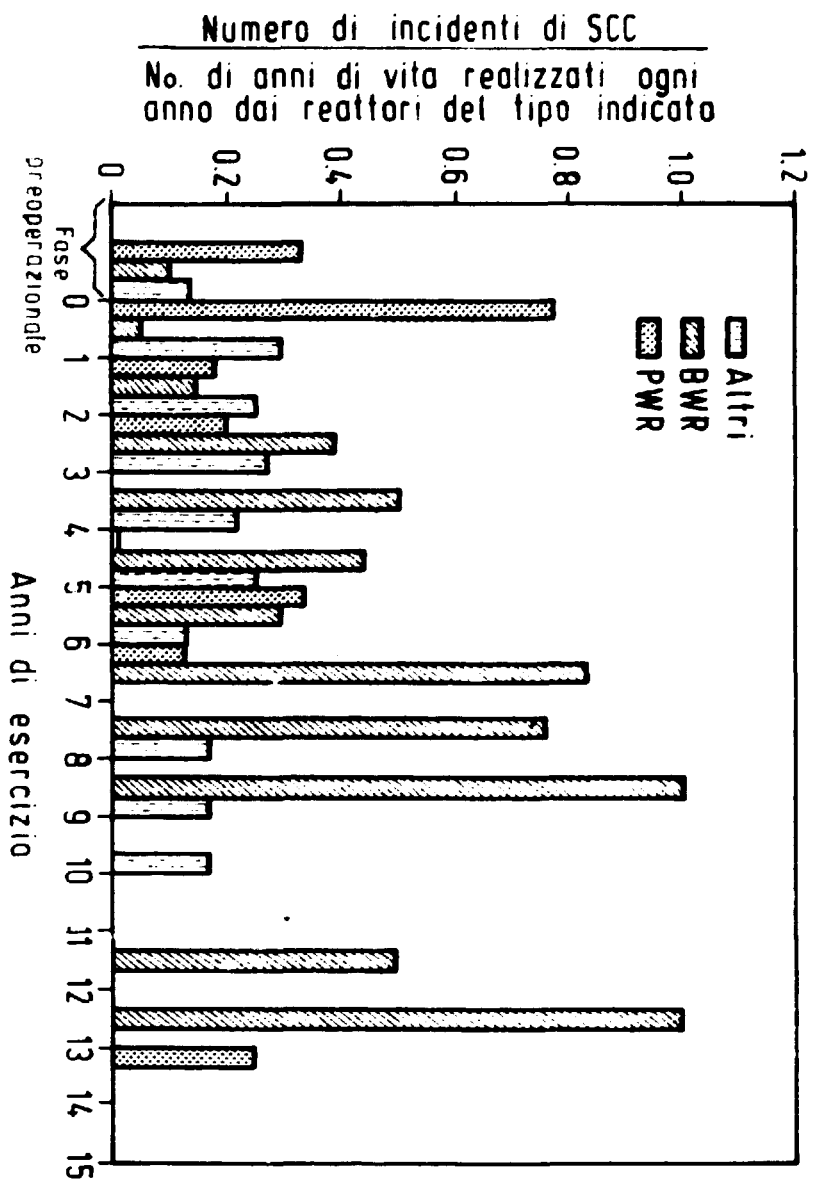


Fig. 2

- Materiali: per i componenti delle turbine e per la bulloneria in generale vengono oggi impiegate leghe ferritiche a minore durezza e resistenza meccanica: gli steli delle valvole ed i componenti delle barre di controllo sono costruiti con Inconel X-750 al posto degli acciai martensitici (AISI-410-420-440) a grado di durezza troppo elevato ed il trattamento termico di indurimento dell'acciaio 17-4 PH è stato portato da 900° a 1100°C. Per i tronchetti e le tubazioni in generale (comprese quelle dei generatori di vapore) si impiegano le leghe AISI 304L, Inconel 600, Incoloy 800 al posto di AISI 304.

E' bene comunque tener presente che anche la lega Inconel X-750 presenta il rischio di SCC a causa del tenore molto elevato in nichel (77%); una alternativa più promettente sembra l'impiego di Inconel 718 (58%Ni); per quanto riguarda i tubi dei generatori di vapore si vede dalle tabelle riportate che anche l'Inconel 600 è notevolmente soggetto a SCC; solo l'Incoloy 800 (35%Ni) non ha dato finora inconvenienti in esercizio. Per quanto riguarda l'impiego di acciaio AISI 304L occorre ricordare che la diminuzione del tenore in carbonio va a detrimento delle proprietà meccaniche; infine l'uso di acciai inossidabili stabilizzati al titanio può porre problemi di qualità delle saldature di pareti a spessore elevato (14).

- Fabbricazione: si impiegano procedure più accurate per prevenire la sensibilizzazione del materiale.
- Frogettazione: viene eseguito un controllo più stretto delle sollecitazioni statiche e dinamiche tenendo conto dei vari tipi di carico, sollecitazioni, espansioni termiche, localizza-

zione dei supporti dei componenti soggetti a vibrazione, ampiezza di vibrazione; si cerca di eliminare quanto più possibile le geometrie suscettibili di provocare elevate concentrazioni locali di alcali e cloruri (per es. nelle turbine e nelle piastre tubiere).

- Controllo del refrigerante: si tende a sviluppare metodi sempre più sensibili per il controllo delle impurezze (15) e ad abbandonare i trattamenti delle acque con fosfati (16).

TABELLA I

Principali radioisotopi contenuti nei depositi dei prodotti di corrosione (11)

RADIOISOTOPO	TEMPO DI DIMEZZAMENTO	REAZIONE DI FORMAZIONE	ENERGIA γ (MeV)
Co - 60	5.3 anni	Co - 59 (n - γ) Co - 60	1.33, 1.17
Co - 58	72 giorni	Ni - 58 (n - p) Co - 58	0.81
Cr - 51	28 giorni	Cr - 50 (n - γ) Cr - 51	0.32
Fe - 59	45 giorni	Fe - 58 (n - γ) Fe - 59	1.31, 1.1
Mn - 54	310 giorni	Fe - 54 (n - p) Mn - 54	0.84

TABELLA II

Problemi di corrosione e di tecnologia del refrigerante per reattori BWR e PWR (8)

" CORE "	SISTEMA PRIMARIO	SISTEMI AUSILIARI
Integrità del rivestimento del "vessel"	Corrosione ed usura dei componenti meccanici	Preparazione, immagazzinamento, addizione e rimozione del veleno solubile (+)
Corrosione del rivestimento	Trasporto di radioattività	Addizione di gas (H_2, NH_3) ⁽⁺⁾
Rilascio di prodotti di fissione	Contaminazione del sistema	Rimozione di gas radioattivi
Formazione di depositi	Decontaminazione	Concentrazione di rifiuti radioattivi
Controllo chimico del refrigerante (+)	Purificazione del refrigerante	Sistemi analitici di controllo
Radiolisi del refrigerante	Controllo del veleno solubile (+)	Controllo della composizione isotopica e rigenerazione del moderatore (+++)
Corrosione ed usura del sistema di barre di controllo	Contaminazione della turbina (++)	
Trasporto di radioattività (++)		
(+) PWR (++) BWR (+++) Reattori ad acqua pesante		

TABELLA III

Composizione di alcuni materiali strutturali di più largo impiego
in reattori nucleari (11)

DESIGNAZIONE DELLA LEGA	COMPOSIZIONE NOMINALE				ALTRI ELEMENTI
	C	Cr	Ni	Fe	
A 212, Gr B	0.31	--	--	resto	0.85 - 1.20 Mn
A 515, Gr 70	0.35	--	--	resto	0.90 Mn
A 302, Gr B mod	0.25	--	0.4 - 1.0	resto	0.45-0.60Mo; 1.15-1.50Mn
A 533, Gr B	0.25	--	0.4 - 0.7	resto	0.45-0.60Mo; 1.15-1.50Mn
A 533, Gr C	0.25	--	0.7 - 1.0	resto	0.45-0.60Mo; 1.15-1.50Mn
A 542	0.15	2.0 - 2.5	--	resto	0.90 - 1.10 Mo
A 543	0.23	1.5 - 2.0	3.0 - 4.0	resto	0.45 - 0.60 Mo; 0.03 V
AISI 304	0.08	18.0 - 20.0	8.0 - 11.0	resto	-----
AISI 316	0.08 max	16.0 - 18.0	11.0 - 14.0	resto	2.0 - 3.0 Mo
AISI 321	0.08 max	17.0 - 20.0	9.0 - 13.0	resto	Ti(5XC min), 0.60 Ti max
AISI 347	0.08 max	17.0 - 20.0	9.0 - 13.0	resto	Cb+Ta(10XC min), 1.00Cb+Ta
INCONEL 600	0.15 max	14.0 - 17.0	72.0 min	6.0-10	-----
INCOLOY 800	0.15 max	19.0 - 23.0	30.0 - 35.0	resto	0.15-0.60Ti; 0.15-0.60 Al

TABELLA IV

Specifiche del refrigerante primario dei reattori ad acqua leggera (11)

	PWR	BWR
pH (temperatura ambiente)	4.5 - 10.2	5.6 - 8.6
pH (temperatura di esercizio)	5.3 - 9.5 (300 °C)	5.7 (288 °C)
Additivi per il controllo del pH	Li ² OH	---
Idrogeno disciolto / Kg H ₂ O	10 - 50 cc	---
Ossigeno disciolto	< 0.1 ppm	0.01 - 0.2 ppm
Cloruri	< 0.15 ppm	< 0.2 ppm
Acido bórico (300 °C) (25 °C)	9800 ppm max 2280 - 9800 ppm	---
Conducibilità (μmho)	----	< 1.0

NOTA: Nei reattori BWR i prodotti di corrosione nell'acqua di alimento sono mantenuti ad un totale massimo di 0.03 ppm (Rame < 0.002 ppm)

TABELLA V

Effetto dell'ossigeno disciolto sulla corrosione e sul rilascio dei prodotti di corrosione in impianti nucleari del tipo BWR (11)

MATERIALE	VELOCITA' DI CORROSIONE E DI RILASCIO (mg/dm ² - mese)			
	0.003 ppm O ₂ (a)		0.2 ppm O ₂ (b)	
	Corrosione	rilascio	Corrosione	rilascio
Acciaio al carbonio	-	149	3.8	1.8
AISI 304	7.5	7.3	1.5	0.1

(a) Con 0.1 - 0.2 ppm di idrogeno (b) Con 0.025 ppm di idrogeno

TABELLA VI (foglio 1 di 4)

"Cracking" di materiali strutturali causati da corrosione intergranulare sotto tensione in reattori nucleari refrigerati ad acqua (12)

CENTRALE	COMPONENTE DANNEGGIATO	MATERIALE	CAUSA DEL DANNO	AZIONI CORRETTIVE
A - "CRACKING" IN FASE PREOPERAZIONALE				
Hanford NPR (USA) GRM	Tubazione del generatore del vapore	AISI 304	Tensioni residue, O ₂ (3 ppm), alogenuri	Sostituzione con tubi di INCONEL 600 o saldatura con manicotto di INCOLOY 800
Oyster Creek-1 (USA) BWR	Tubazioni; terminali dei bocchelli del vessel; flange; rivestimento del vessel	AISI 304	Tensioni residue, O ₂ (3 ppm), alogenuri	Sostituzione delle parti fessurate (deposizione di una lega di transizione tipo INCO 82 e saldatura su questo del componente in acciaio)
Tarapur - 1 (INDIA) BWR	"	AISI 304	Tensioni residue, O ₂ (3 ppm), alogenuri	"
B - "CRACKING" IN ACQUA CONTENENTE IONI Cl⁻ F⁻, RILASCIATI DA GUARNIZIONI, LUBRIFICANTI, SUPERFICI DECAPPATE, DEMINERALIZZATORI DIFETTOSI				
Oyster Creek-1 (USA) BWR	Sedi delle valvole principali del vapore	AISI 304	Cloruri di fonte non identificata; in zone ricotte	Lavaggio delle valvole, sostituzione delle parti rotte, uso di lubrificanti privi di cloruri
Kahl Karl Wurgassen (Germania Ovest) BWR	Prolunga dell'albero delle barre di controllo	AISI 304	Cloruri residui di un trattamento chimico; in zone lavorate a freddo	Sostituzione dell'albero
Millstone - 1 (USA) BWR	Rivelatori di radiazioni a bassa potenza; guaine; staffe; rivestimento delle barre di controllo	AISI 304	Cloruri da perdite di acqua di mare dal condensatore; in zone ricotte	Sostituzione delle parti rotte, specifiche con tenori più bassi di Cl e conducibilità minore dell'acqua del reatt.
Savannah River (USA) HWR	Tubazioni dello scambiatore di calore, bocchelli di uscita	AISI 304	Cloruri lisciviati dai depositi di prodotti di corrosione, fluoruri residui di un decapaggio; in zone ricotte	Sostituzione delle parti rotte ed eliminazione della sorgente di cloruri
Agesta (SVEZIA) HWR	Tubazione di drenaggio	AISI 304	Cloruri rilasciati da guarnizioni metalliche; in zone ricotte	Sostituzioni delle parti rotte e uso di un altro tipo di guarnizioni
USS Nautilus (USA, Navy) PWR	Parete interna della piastra tubiera e parti adiacenti dei tubi del generatore di vapore	AISI 347	Perdita di cloruri dell'acqua del secondario; in zone ricotte	Sostituzione con scambiatore di calore in INCONEL 600

TABELLA VI (foglio 2 di 4)

CENTRALE	COMPONENTE DANNEGGIATO	MATERIALE	CAUSA DEL DANNO	AZIONI CORRETTIVE
C - "CRACKING" IN ACQUA SEMISTAGNANTE DEL CIRCUITO PRIMARIO				
Dresden - 1 (USA) BWR	10 cm della linea di scarico e di alimentazione del demineralizzatore; 15 cm della linea di by-pass; 7,5 cm della linea di sfianto; 10-15 cm del riduttore dello sfianto	AISI 304	Sollecitazioni residue da lavorazioni a freddo e vicino a giunti saldati	Sostituzione delle parti difettose ed eliminazione della lavorazione a freddo
Elk River (USA) BWR	Terminale dei bocchelli; bocchello del vapore	AISI 304	Sollecitazioni residue e sensibilizzazione in zone lavorate a freddo vicino a saldature; O ₂ (3ppm) in vapore	-
La Cross (USA) BWR	Terminale dei bocchelli di ingresso dell'acqua di alimentazione	AISI 304	Sollecitazioni maggiori dello snervamento, sensibilizzazione, depositi di rame in zone vicino alle saldature; O ₂ (> 0.3 ppm)	Sostituzione delle parti danneggiate e dei manicotti termici con INCONEL600; riduzione delle sollecitazioni
Nine Mile Point-1 (USA) BWR	Bocchelli del sistema di spruzzamento del nocciolo	AISI 304	Sensibilizzazione vicino alle saldature; O ₂ (> 0.3 ppm)	Sostituzione delle parti danneggiate con AISI316L ricotto; riduzione delle sollecitazioni
Dodewaard GKN (OLANDA) BWR	Bocchelli del sistema di spruzzamento del nocciolo	AISI 304	Sensibilizzazione vicino alle saldature; O ₂ (> 0.3 ppm)	-
Argonne FBWR (USA) BWR	Rivestimento saldato del "vessel"	AISI 304	Sollecitazioni residue e sensibilizzazione vicino alle zone di saldatura; O ₂ nel vapore (3 ppm)	-
Yankee (USA) PWR	Rivestimento saldato del "vessel"	AISI 304	Sollecitazioni residue e sensibilizzazione vicino alle zone di saldatura; O ₂ nel vapore (3 ppm)	-

TABELLA VI (Foglio 3 di 4)

CENTRALE	COMPONENTE DANNEGGIATO	MATERIALE	CAUSA DEL DANNO	AZIONI CORRETTIVE
D - "CRACKING" IN ACQUA SEMISTAGNANTE DEL CIRCUITO SECONDARIO				
Shippingport (USA) PWR	Tubazioni del generatore di vapore vicino alla piastra tubiera	AISI 304	Infragilimento caustico e sollecitazioni localizzate	Variazione del rapporto pH/PO ₄
Indian Point-1 (USA) PWR	Tubazioni del generatore di vapore vicino alla piastra tubiera	AISI 304	Infragilimento caustico e sollecitazioni localizzate	Esclusione dei tubi danneggiati con tappi saldati
Yankee (USA) PWR	Tubazioni del generatore di vapore vicino alla piastra tubiera	AISI 304	Infragilimento caustico e sollecitazioni localizzate	Esclusione dei tubi danneggiati con tappi saldati; trattamento dell'acqua a "zero solidi"
Connecticut-Yankee (USA) PWR	Tubazioni del generatore di vapore vicino alla piastra tubiera	INCONEL 600	Infragilimento caustico e sollecitazioni localizzate	Esclusione dei tubi danneggiati con tappi saldati; trattamento dell'acqua tipo "congruent phosphate" e scarico
San Onofre (USA) PWR	Tubazioni del generatore di vapore nelle zone di curvatura dei tubi	INCONEL 600	Infragilimento caustico e sollecitazioni localizzate	"
Beznám-1 NOK (SVIZZERA) PWR	Tubazioni del generatore di vapore negli interstizi della giunzione fascio-piastra tubiera	INCONEL 600	Infragilimento caustico e sollecitazioni localizzate	"
HB Robinson-2 (USA) PWR	Tubazioni del generatore di vapore poco al di sopra della piastra tubiera	INCONEL 600	Infragilimento caustico e sollecitazioni localizzate	"
Point Beach-1 (USA) PWR	"	INCONEL 600	"	"
Obrigheim KWU (GERMANIA-OVEST) PWR	Tubazioni del generatore di vapore poco al di sopra della piastra tubiera	INCONEL 600	-	-
Agesta (SVEZIA) HWR	Tubo di ispezione	INCONEL 600	Sollecitazioni residue, precipitazioni di carburi, infragilimento caustico, ossigeno	Sostituzione del tubo

TABELLA VI (foglio 4 di 4)

CENTRALE	COMPONENTE DANNEGGIATO	MATERIALE	CAUSA DEL DANNO	AZIONI CORRETTIVE
E - "CRACKING" IN ACQUA FLUENTE DEL CIRCUITO PRIMARIO				
Big Rock Point (USA) BWR	Bulloneria interna al nocciolo	AISI 304	Sollecitazioni resi- due, lavorazioni a freddo, irraggiamento O_2 (> 3 ppm)	Sostituzione con bullo- neria ricotta
Humboldt Bay (USA) BWR	3.8 cm della linea di stru- mentazione nelle zone di curvatura	AISI 304	Sollecitazioni resi- due, lavorazioni a freddo, sensibilizza- zione, O_2 (< 0.3 ppm)	Sostituzione con linea sottoposta a ricottura
Dresden-1 (USA) BWR	Viti della struttura di supporto superiore del fascio di elementi di combustibile	AISI 304	Shock termico, lavo- razione a freddo, sol- lecitazioni residue, O_2 (> 3 ppm), irraggia- mento	Sostituzione con viti ricotte
Garigliano (ITALIA) BWR	3.8 cm della tubazione di uscita del non-conden- sabile	INCONEL 600	"	Sostituzione con sezio- ni sottoposte a ricottura

TABELLA VII

Parametri che contribuiscono alla "Stress corrosion cracking" in centrali nucleari (13)

PARAMETRI	MATERIALI				
	Acciai ferritici basso-medio legati	Acciai martensitici tipo AISI 440, 420, 17-4PH	Acciai austenitici		INCONEL 600
			AISI 304 AISI 316	AISI 347	
COMPOSIZIONE DI MATERIALI					
% ferrite	-	-	S	-	-
Carbonio	-	-	-	-	I
PROCESSI DI FABBRICAZIONE					
Lavorazioni a freddo	-	-	S	-	I
Pulizia delle superfici	-	-	S	-	-
Trattamenti termici:					
Solubilizzazione	-	-	-	-	-
Sensibilizzazione	-	-	S	M	M
Indurimento per precipitazione	-	S	-	-	-
Saldature	-	-	S	-	-
Resistenza meccanica e durezza	S	S	-	-	-
Decappaggio	-	-	S	-	-
PROGETTAZIONE					
Sollecitazioni meccaniche (residue di saldatura, indotte termicamente, carichi esterni)	S	-	S	S	S
Interstizi (crevices)	S	-	S	S	S
Accoppiamenti galvanici	S	S	-	-	-
Fatica	-	-	S	-	-
CONDIZIONI DI ESERCIZIO					
Temperatura	-	-	M	-	S
Picchi di flusso termico	-	-	S	-	-
Irraggiamento neutronico	-	-	M	S	-
pH	-	-	M→S	-	-
Additivi chimici:					
Iossidi di Litio, Sodio, Potassio	S	-	S	S	S
Acido borico	-	-	-	-	-
Impurezze:					
Ossigeno	-	S	S	-	S
Cloruri	-	-	S	-	M
Fuoruri	-	-	I	-	-
Piombo	-	-	-	-	S
Nitrati	-	-	-	-	-

S = Effetto significativo M = Effetto minore I = Effetto incerto

BIBLIOGRAFIA

- (1) P.D. STEVENS - GUILLE: Steam generator tube failures: a world survey of water cooled nuclear power reactors to the end of 1971
AECL-4449-April 1973
- (2) D.H. CHARLESWORTH: The deposition of corrosion product in boiling water systems
Chem. Engineering Symposium Series, 66(1970)21 (AECL-3883)
- (3) R. GASPARINI- E. IOANNILLI- D. MERLUZZI: Nuove possibilità di controllo e prevenzione di depositi di prodotti di corrosione
La Termotecnica 24, (1970), 414
- (4) P. COHEN: The chemistry of water and solutions at high temperatures for applications to corrosion in power systems WARD-5788 (March 1971)
- (5) B. MONTFORD: Decontamination by cycling techniques at the Douglas Point Nuclear Generating Station
Presented to the American Power Conference, Chicago, Ill. May 1973
- (6) ibid. - AECL 4435
- (7) W.F. BERRY: Corrosion in Nuclear Applications
Corrosion Monograph Series
R.T. Foley, W. Hackermann, C.V. King, P.L. La Que, H.H. Uhlig, Z.A. Foroulis, editors
- (8) P. COHEN: Water coolant technology of power reactors
Gordon and Breach Science Publishers (1969)
- (9) R. GASPARINI - C. DELLA ROCCA - E. IOANNILLI: Final Report on work performed by ENEL concerning Garigliano fuel element fouling
ENEL, August 1969
- (10) M. HEISE: CEBELCOR - 15th CEPA Seminar - Nuclear Reactors
Bruxelles, 24-26 February 1975
- (11) M.A. CORDOVI: Corrosion considerations in light water-cooled nuclear power plants
International Nickel Power Conference, Kyoto, Japan 1972
Conf. 721104 - 4

- (12) C.F. CHENG: Intergranular stress assisted corrosion cracking of austenitic alloys in water cooled nuclear reactors
J. Nuclear Mat. 56 (1975) 11
- (13) S.H. BUSCH - R.L. DILLON: Stress corrosion in nuclear system BNWL - SA - 4668 (March, 1973)
- (14) L. GRALL: Les problèmes de corrosion dans les réacteurs à eau légère
Centre d'Etudes Nucléaire de Fontenay-aux-Roses
Publication B.I.S.T.
- (15) J.E. SKARPELOS - J.W. BAGG: Chloride control in BWR coolants
NEDO-10899, June 1973
- (16) M.G. HARE: Steam generator tube failures: world experience in water cooled nuclear power reactors in 1974
AECL - 5242, August 1975

