

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
Teknillinen tiedekunta  
LUT Energia  
Energiatekniikan koulutusohjelma

*Petri Koivunen*

**YDINVOIMALAITOSTEN VESIKEMIA JA  
KORROOSIONESTO**

**WATER CHEMISTRY AND CORROSION PROTECTION  
OF NUCLEAR POWER PLANTS**

Tarkastaja ja ohjaaja: DI Ville Rintala

# TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Teknillinen tiedekunta  
LUT Energia  
Energiatekniikan koulutusohjelma

Petri Koivunen

## **Ydinvoimalaitosten vesikemia ja korroosionesto**

Kandidaatintyö

2014

67 sivua, 6 taulukkoa, 1 kuva ja 3 liitettä

Tarkastaja ja ohjaaja: DI Ville Rintala

Hakusanat: Vesikemia, korrosio, korroosionesto, radiolyysi, reaktoriveden puhdistus

Ydinvoimalaitosten vesikemian optimointi ja korroosionesto on välttämätöntä laitosten taloudellisen ja turvallisen käytön kannalta. Eri laitoksiin liittyvää vesikemiaa ja järjestelmissä havaittavia korroosion muotoja on tutkittu laajasti ja tutkitaan yhä edelleen. Monien prosessien ymmärtäminen vaatii usean eri tieteenalan osaamista, kuten kemiantekniikan, energiatekniikan sekä materiaalitekniikan.

Tässä työssä kerrotaan yksinkertaistaen vesikemiaan ja korroosioon liittyviä prosesseja ja reaktioita. Työssä käsitellään kevytvettä jäähdytteenä sekä moderaattorina käytävien ydinvoimalaitosten eri korroosionmuotoja sekä säteilyn vaikutusta näihin suoraan tai vesikemian kautta. Työssä kerrotaan korrosio- ja aktivoitumistuotteiden muodostumisesta ja kulkeutumisesta sekä näiden tuotteiden vaikutuksista laitosten toimintaan.

Korroosion ja materiaalien aktivoitumisen pohjalta tarkastellaan kattavasti ydinvoimalaitosten tyypillisimpiä vesikemian muokkauskeinoja sekä korroosionhallintaa. Tärkeimpiin asioihin syvennytään hieman lähemmin. Tarkastelun kohteena ovat eniten käytetyt ydinvoimalaitokset, eli länsimaiset paine- ja kiehutusvesilaitokset sekä venäläisvalmisteiset VVER-laitokset. Tarkoituksena on ollut luoda tiivis tietopaketti opiskelijoiden käyttöön muun opintomateriaalin tueksi.

# SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO .....	5
LYHENNELUETTELO .....	5
1 JOHDANTO .....	7
2 VESIKEMIAN PERUSKÄSITTEITÄ.....	8
2.1 Veden ja elektrolyyttien dissosiaatio .....	8
2.2 Elektrolyyttiliuokset.....	9
2.3 Vesiliuoksen pH-arvo.....	10
3 KORROOSION ERI MUODOT .....	10
3.1 Tasainen syöpyminen.....	13
3.2 Paikallinen syöpyminen .....	14
3.2.1 Pistekorrosio .....	14
3.2.2 Raerajakorrosio (IGSCC) .....	14
3.2.3 Jännityskorrosio (SCC).....	14
3.2.4 Eroosiokorrosio.....	15
3.2.5 Hankauskorrosio .....	15
3.2.6 Korroosioväsyminen .....	16
3.3 Säteilyhaurastuminen .....	16
3.4 Radiolyysi ja sen vaikutukset korroosioon .....	17
3.5 Metallien passivoituminen ja terästen stabilointi.....	17
4 OPTIMOINNIN LÄHTÖKOHDAT .....	18
5 PAINEVESILAITOSTEN VESIKEMIA JA KORROOSIONESTO .....	19
5.1 Materiaalien valinta.....	20
5.1.1 Pääkiertopiirin ja apujärjestelmien materiaalit .....	21
5.1.2 Höyrystimien materiaalit .....	22

5.1.3	Käytössä olevien materiaalien ominaisuuksia .....	22
5.2	Höyrystimien korroosio ja korroosionesto .....	25
5.3	Vesikemian muokkaus .....	26
5.3.1	Primääripiirin puhdistus- ja tilavuudensäätöjärjestelmä (CVCS).....	26
5.3.2	Boorin säätö ja alkalointi .....	27
5.3.3	Vedyn ja muiden kemikaalien säätö .....	27
5.3.4	Primääriveden koostumus .....	28
5.3.5	Sinkki-injektio .....	29
5.4	Polttoaineen toiminta .....	30
5.4.1	Polttoaineen suojakuori.....	30
5.4.2	Axial Offset Anomaly (AOA) .....	31
5.5	Säteilykenttien minimointi ja pH:n säätö.....	32
5.6	Kiertopiireissä havaittavat isotoopit.....	33
5.6.1	Koboltti-60.....	33
5.6.2	Koboltti-58.....	33
5.6.3	Muut tärkeät aktivoitumistuotteet.....	34
5.7	Korroosionhallintaa parantavia tekijöitä.....	35
6	VVER-LAITOSTEN VESIKEMIA JA EROAVUUDET LÄNSIMAIISIIN PWR-LAITOKSIIN.....	36
6.1	Käytössä olevat materiaalit .....	36
6.2	Polttoaineen korroosionkesto ja ominaisuudet.....	37
6.3	Vesikemian säätö .....	38
6.3.1	VVER-laitosten primääriveden puhdistusjärjestelmä.....	38
6.3.2	Ammoniakin syöttö ja ongelmat.....	39
6.4	Säteilykenttiin vaikuttavat isotoopit ja niiden hallinnointi .....	40
7	KIEHUTUSVESILAITOSTEN VESIKEMIA JA KORROOSIONESTO .....	41

7.1	Materiaalien valinta.....	42
7.1.1	Syöttövesijärjestelmän ja höyrylinjojen materiaalit .....	42
7.1.2	Paineastian materiaalit .....	44
7.1.3	Lauhduttimen materiaalit.....	44
7.1.4	Suojaavan pinnoitteen muodostuminen .....	45
7.2	Vesikemian muokkaus ja veden puhdistus .....	46
7.2.1	Lauhteenpuhdistusjärjestelmä.....	46
7.2.2	Reaktoriveden puhdistusjärjestelmä (RWCU).....	47
7.2.3	Veden laatu .....	48
7.2.4	Sulfaattien ja kloridien vaikutukset .....	49
7.2.5	Vedynsyöttö ja sinkki-injektio.....	50
7.2.6	Radiolyysin vaikutukset BWR-vesikemiaan .....	50
7.3	IGSCC kiehutusvesilaitoksissa .....	51
7.4	Polttoaineen toiminta .....	52
7.5	Aktiiviset korroosiotuotteet ja muut haitalliset aineet BWR:n kiertopiirissä .....	52
7.5.1	Kaasunpoistojärjestelmä .....	53
7.5.2	Stelliitin vaikutus eräässä laitoksessa .....	53
8	SUOMESSA KÄYTÖSSÄ OLEVIEN LAITOSTEN TARKASTELU .....	54
8.1	Loviisan VVER-440.....	54
8.1.1	Alasajo- ja ylösajotoiminnot.....	55
8.1.2	Primääriveden puhdistus.....	56
8.2	Olkiluodon BWR75 .....	57
8.2.1	Kiertopiirin materiaalit .....	57
8.2.2	Veden- ja höyrynlaadun tarkkailu sekä muokkaus.....	58
9	TEORIAN KOONTI JA TARKASTELU .....	59
10	YHTEENVETO.....	63

LÄHTEET .....	64
---------------	----

## LIITTEET

Liite I. Korroosionmuotoja havainnollistavia kuvia

Liite II. Ranskalaisen 1300 MW:n painevesilaitoksen CVCS-järjestelmän prosessikaavio.

Liite III. Cascaded syöttövesijärjestelmällä varustettu BWR-laitoksen kiertopiirin prosessikaavio, jossa on esitetty myös reaktoriveden- ja lauhteenpuhdistusjärjestelmät

## SYMBOLILUETTELO

$E$	Energia	[MeV]
$K$	Tasapainovakio	[-]
$K_w$	Veden ionitulo	[-]
$\gamma_L$	Syöpmisnopeus	[mm/a]

ylä- ja alaindeksit

aq	liuenneena veteen
g	kaasu
l	neste
n	neutroni
s	kiinteä
+	ionin positiivinen sähkövaraus
-	ionin negatiivinen sähkövaraus

## LYHENNELUETTELO

AOA	Axial Offset Anomaly
BTRS	Boron thermal regeneration system
BWR	Boiling water reactor
CILC	Crud-induced localized corrosion
CIPS	Crud-induced power shift
CVCS	Chemical and volume control system
EdF	Électricité de France
EPRI	Electric power research institute
FSAR	Final safety analysis report
GE	General electric
HWC	Hydrogen water chemistry
IASCC	Irradiation assisted stress corrosion cracking
IGSCC	Intergranular stress corrosion cracking

J-PWR	Japanese pressurized water reactor
L	L-grade
NG	Nuclear grade
NL	Neuvostoliitto
NWC	Normal water chemistry
PCI-SCC	Pellet cladding interaction stress corrosion cracking
PWR	Pressurized water reactor
PWSCC	Pressurized water stress corrosion cracking
RCS	Reactor cooling system
RHR	Residual heat removal system
RWCU	Reactor water clean-up system
SCC	Stress corrosion cracking
SICC	Strain-induced corrosion cracking
SNB	Sub-cooled nucleate boiling
SS	Stainless steel
TGSCC	Transgranular stress corrosion cracking
TT	Thermal treated
TTKE	Turvallisuustekniset käyttöehdot
VCT	Volume control tank
VVER	voda voda energo reactor/water-cooled water-moderated energy reactor



# 1 JOHDANTO

Vettä käytetään lähes kaikkialla energiantuotannossa. Voimalaitoksissa vedellä on suurin merkitys silloin, kun se toimii varsinaisessa energianmuuntoprosessissa. Konventionaalisessa höyryvoimalaitoksessa tällä tarkoitetaan polttoaineen kemiallisen sidosenergian siirtoa veteen ja siitä edelleen höyrynä mekaaniseksi liike-energiaksi.

Pääpiirteittäin konventionaalisen höyryvoimalaitoksen ja vettä jäähdytteenä käyttävän ydinvoimalaitoksen ainut ero on se, että ydinvoimalaitoksissa kemiallisen sidosenergian sijaan hyödynnetään atomiydinten sidosenergia. Tämän vuoksi veden ominaisuuksien tunteminen on tärkeä osa myös ydinvoimalaitostoimintaa. Hyvällä vesikemialla optimoidaan prosessia ja minimoidaan korroosion vaikutuksia. Vaikka korrosio on vain yksi kulumisen muoto, on se voimalaitoksilla eniten vuosittaisia kuluja lisäävä kulumismuoto. Varsinkin ydinvoima-alalla korrosio vaikuttaa suoraan myös laitosten käyttöturvallisuuteen.

Ydinvoimalaitosten sekundääri- ja merivesipiirien vedenkäsittely ja korroosionesto muistuttaa suuresti konventionaalisia voimalaitoksia. Tämän vuoksi sekundääri- ja merivesipiiri rajataan tämän työn ulkopuolelle ja tarkastelu kohdistetaan pelkästään primääripiiriin. Käsiteltävät laitostyyppit paine- ja kiehutusvesilaitoksia, jotka ovat maailmalla käytössä olevista ydinvoimalaitoksista kaksi yleisintä. Lisäksi työtä rajataan vielä sen verran, että tarkastelu kohdistetaan yleisesti länsimaisiin paine- ja kiehutusvesireaktoreihin sekä Suomessa käytössä oleviin VVER-laitoksiin. Näissä kaikissa laitosmalleissa kevyt vesi toimii sekä jäähdytteenä että moderaattorina.

Työn tavoitteena on tarkastella rajauksen mukaisesti eri ydinvoimalaitosten primääripiirin vesikemiaa ja korroosionestoa yleisellä tasolla. Käsitellään asioita, joita otetaan huomioon vesikemian suunnittelussa sekä seikkoja, joilla estetään järjestelmien vioittuminen tai hajoaminen korroosion vaikutuksesta. Ysinvoimalaitoksilla korrosio ongelmiin sisältyy myös korroosiotuotteiden aktivoituminen. Lisäksi työssä tarkastellaan Suomessa käytössä olevien laitosten vesikemiaa ja korroosionestoa sekä verrataan näitä vastaavanlaisiin laitoksiin maailmalla.

Työ koostuu pääpiirteittäin kahdesta eri osasta. Alkuosassa käydään läpi vesikemian ja korroosion peruskäsitteitä. Jälkimmäisessä osassa perehdytään peruskäsitteiden pohjalta tarkemmin voimalaitosten varsinaiseen vesikemiaan ja korroosionestoon sekä tarkastellaan näiden hallintaa ja hallintaan liittyviä järjestelmiä.

## 2 VESIKEMIAN PERUSKÄSITTEITÄ

Vesikemia ja korroosion erinäiset muodot ovat tutkimusaloina erittäin laajoja. Tästä syystä myös erilaisten peruskäsitteiden kirjo on valtava. Ennen kuin siirrytään varsinaisesti ydinvoimalaitoksiin liittyvään vesikemiaan ja korroosio-ongelmiin, selvennetään muutamia voimalaitostoiminnan kannalta tärkeitä peruskäsitteitä.

### 2.1 Veden ja elektrolyyttien dissosiaatio

Vesi toimii luonnostaan tehokkaana liuottimena. Esimerkiksi ilmakehän hiilidioksidi liukenee erittäin helposti veteen. Tämän vuoksi vesi ei koskaan esiinny luonnossa täysin puhtaana, ja puhtaan veden tuottaminen teknisestikin on hyvin hankalaa. (Brezonik & Arnold, 2011, s. 268.) Puhtaan veden dissosiaatio voidaan kuitenkin esittää reaktioyhtälön 1 mukaisesti (Brezonik & Arnold, 2011, s. 268).



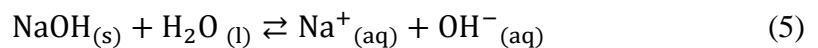
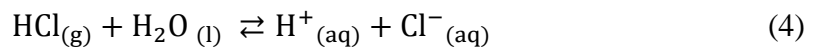
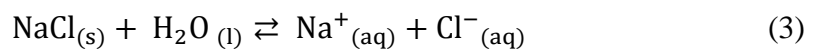
Veden dissosiaatio hakeutuu elektrolyyttien tapaan aina tasapainoon. Puhtaan veden saavuttaessa tasapainon vetyionikonsentraatio  $\{\text{H}^+\}$  on aina luokkaa  $10^{-7}$  ja hydroksidi-ionikonsentraatio  $\{\text{OH}^-\}$  samoin luokkaa  $10^{-7}$ . Tämän tiedon perusteella lasketaan tasapainovakio  $K_w$  yhtälön 2 mukaisesti. (Brezonik & Arnold, 2011, s. 268.)

$$K_w = \{\text{H}^+\}\{\text{OH}^-\} = 10^{-14} \quad (2)$$

Yhtälössä 2 esitettyä tasapainovakiota kutsutaan veden ionituloksi. Ionitulo merkitsee sitä, että liuoksen vety- ja hydroksidi-ionien konsentraatioiden tulo on aina vakio  $K_w$ . Toisin sanoen molempien ionien konsentraatio on tiedossa aina, kun toinen konsentraatioista tiedetään. (Brezonik & Arnold 2011, s. 31–33.)

## 2.2 Elektrolyyttiliuokset

Ydinvoimalaitostoiminnan kannalta huomioitavaa on elektrolyyttien, kuten suolojen, happojen ja emäksien, liukeneminen sekä dissosioituminen vedessä. Materian dissosioitumista nimenomaan vedessä kutsutaan hydrolyysiksi ja näin muodostuneita liuoksia elektrolyyttiliuoksiksi. (Brezonik & Arnold, 2011, s. 33.) ; (Partanen, Yleisen kemian opetusmoniste, 2010, s. 83.) Esimerkit suolojen, happojen ja emästen dissosiaatiosta on esitetty reaktioyhtälöissä 3, 4 ja 5 (Brezonik & Arnold, 2011, s. 32, 269 ja 365.) ; (Vedenkäsittelyn opetusmoniste, 2010, s. 2.)



Reaktioyhtälössä 3 on ruokasuolan, reaktioyhtälössä 4 suolahapon ja yhtälössä 5 natriumhydroksidin dissosiaatio vedessä. Alaindeksi *s* tarkoittaa kiinteää olomuotoa, *g* tarkoittaa kaasua ja *l* nestettä. Alaindeksi *aq* tarkoittaa, että partikkeli on liuenneena veteen. Elektrolyyttiliuokset johtavat sähköä, koska niissä on varauksen kuljettajina positiivisesti varautuneita kationeja sekä negatiivisesti varautuneita anioneja (Partanen, Yleisen kemian opetusmoniste, 2010, s. 83) ; (Vedenkäsittelyn opetusmoniste, 2010, s. 1).

Arrheniuksen happo-emäs määritelmän mukaan liuoksen happamuus tai emäksisyys määräytyy sen  $\text{H}^+$ - ja  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraatioista (Brezonik & Arnold, 2011, s. 268–269). Kappaleessa 2.1 esitelty puhdas vesi sisältää sekä vety- että hydroksidi-ioneja ja on tämän myötä amfoteerinen liuos. Tällainen liuos voi toimia reaktioissa sekä happona että emäksenä, kuten reaktioyhtälöistä 4 ja 5 nähtäisiin, jos tässä yhteydessä olisi tarpeellista tarkastella niiden koko reagenttiketjua. (Brezonik & Arnold, 2011, s. 32–33.)

Reaktioyhtälöistä 4 ja 5 nähdään kuitenkin aivan suoraan, että hapon tai emäksen lisäys veteen lisää vety- tai hydroksidi-ionikonsentraatiota liuoksessa. Mitä enemmän liuos sisältää vetyioneja sitä happamampi liuos on kyseessä ja päinvastoin liuoksen alkalointi, lisäämällä siihen hydroksidi-ioneja, tekee liuoksesta emäksisemmän. Tätä happamuuden ja alkalisuuden suuruutta kuvataan pH-arvolla. (Brezonik & Arnold, 2011, s. 268–269.)

### 2.3 Vesiliuoksen pH-arvo

Puhtaan veden vetyionikonsentraatio on  $10^{-7}$  ja pH-arvo tämän myötä 7. Puhdas vesi on näin ollen neutraali liuos. Liuoksen pH määräytyy vetyionikonsentraation perusteella, yhtälön 6 mukaisesti. (Brezonik & Arnold, 2011, s. 32–33.)

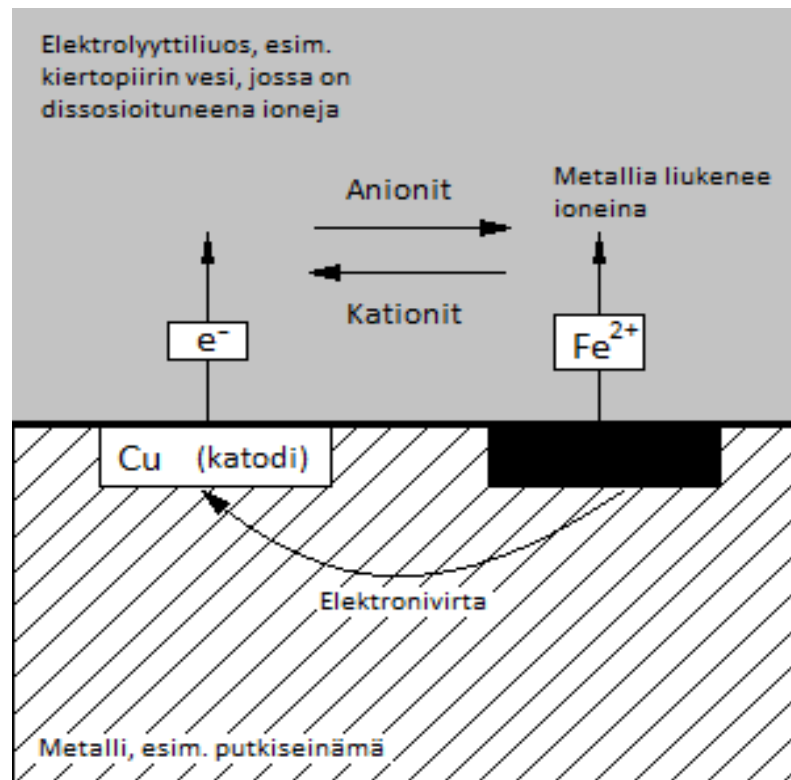
$$\text{pH} = -\log\{\text{H}^+\} = -\log(10^{-7}) = 7 \quad (6)$$

Yhtälöstä 6 huomataan, että pH-arvo nähdään suoraan kymmenpotenssista. pH-asteikko on välillä 0–14, ja pH-arvo 7 tarkoittaa neutraalia liuosta. pH:n ollessa alle 7 liuos on hapan ja pH:n ollessa yli 7 liuos on emäksinen. (Brezonik & Arnold, 2011, s. 268–269.) Lukuarvoista huomataan heti, että pH-arvolla voidaan kuvata vain laimeita liuoksia. Vety- tai hydroksidi-ionikonsentraatioiden kasvaessa riittävän suuriksi puhutaan väkevästä liuoksista ja niiden happamuus tai alkalisuus ilmoitetaan yksikössä ( $\text{g/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ ). (Vedenkäsittelyn opetusmoniste, 2010, s. 2.)

## 3 KORROOSION ERI MUODOT

Sanalla ”korroosio” tarkoitetaan aineen syöpymistä kemiallisten tai sähkökemiallisten reaktioiden vaikutuksesta. Kemiallisen korroosion tapauksessa metalli ja syövyttävä yhdiste reagoivat hetkellisesti vain yksittäisissä kohdissa metallin pinnalla muodostaen suoraan varsinaisen syöpymistuotteen. Sähköä johtavien liuosten tapauksessa kemiallinen korroosio on häviävän pientä verrattuna sähkökemialliseen korroosioon. (Sneck, 1960, s. 11–12.)

Sähkökemiallinen korroosio pohjautuu erilaatuisten metallien kykyyn muodostaa galvaanisia pareja. Kahden metallin ollessa samassa elektrolyyttiliuoksessa niiden välille muodostuu potentiaaliero eli jännitteellinen varaus. Toisesta metallista tulee systeemin katodi ja toisesta anodi. Yhdistämällä metallit toisiinsa johtimella voidaan virtamittarilla huomata galvaanisen parin synnyttämä sähkövirta. (Sneck, 1960, s. 12.) Kuvassa 1 on esitetty galvaanisen parin muodostuminen putkiseinämässä.



**Kuva 1.** Galvaanisen parin muodostuminen ja sähkökemiallinen korroosio metalliseinäessä (Sneck, 1960, s.13).

Kuvassa 1 nähdään kuinka galvaaninen pari muodostuu raudan ja kuparin välille. Kiertopiirin vesi toimii rauta-anodia ja kupari-katodia yhdistävänä elektrolyytinä ja putkiseinämän muu metalli niitä yhdistävänä johtimena. Katodille virtaavat elektronit kulkeutuvat aivan putkiseinämän tuntumaan, jolloin liuoksessa virtaavat positiivisesti varautuneet kationit, kuten  $H^+$ -ionit, kulkeutuvat niitä kohti. Kationit vastaanottavat katodille kulkeutuneet elektronit, jolloin vetyionien tapauksessa muodostuu vetykaasua. Joidenkin ionien tapauksessa kuparin pintaan kerrostuu jonkinlainen filmi. Anodilla  $Fe^{2+}$ -ionit liukenevat putkiseinämästä elektrolyyttiin yhdistyen siellä virtaaviin anioneihin, kuten  $OH^-$ -ioneihin. (Sneck, 1960, s. 12–14.) Tällöin muodostuu erilaisia ferrohidroksyyliä, kuten  $Fe(OH)_2$  ja  $Fe(OH)_3$  (Kritsky, 1999, s. 249).

Elektrolyyttiliuoksessa olevien metallien anodisuus ja katodisuus määräytyy niiden hapettumiskyvyn mukaan (Sneck, 1960, s. 19). Tämä käy parhaiten selville sähkökemiallisesta jännitesarjasta, joka on esitetty taulukossa 1.

**Taulukko 1.** Sähkökemiallinen jännitesarja (Sneck, 1960, s. 20) ; (Uhlig, 1971, s. 29).

<b>Reaktiot</b>	<b>Potentiaalit</b>
Metalli ja sitä vastaava metalli-ioni	Normaalipotentiali, voltia 25 °C vetyelektrodiä vastaan
Li/Li <sup>+</sup>	- 3,05
K/K <sup>+</sup>	- 2,93
Na/Na <sup>+</sup>	- 2,71
U/U <sup>3+</sup>	- 1,80
Hf/Hf <sup>4+</sup>	- 1,70
Al/Al <sup>3+</sup>	- 1,67
Ti/Ti <sup>2+</sup>	- 1,63
Zr/Zr <sup>4+</sup>	- 1,53
Nb/Nb <sup>3+</sup>	n. - 1,1
Zn/Zn <sup>2+</sup>	- 0,76
Cr/Cr <sup>3+</sup>	- 0,71
Fe/Fe <sup>2+</sup>	- 0,44
Ti/Ti <sup>+</sup>	- 0,34
Co/Co <sup>2+</sup>	- 0,28
Ni/Ni <sup>2+</sup>	- 0,25
Sn/Sn <sup>2+</sup>	- 0,14
Pb/Pb <sup>2+</sup>	- 0,13
<b>H<sub>2</sub>/2H<sup>+</sup></b>	<b>0,00</b>
Cu/Cu <sup>2+</sup>	+ 0,34
Ag/Ag <sup>2+</sup>	+ 0,80
Pt/Pt <sup>2+</sup>	n. + 1,2
Au/Au <sup>2+</sup>	+ 1,68

Taulukossa 1 olevat metallit hapettuvat sitä helpommin mitä ylempänä ne taulukossa ovat. Vety edustaa nollakohtaa, jonka yläpuolella ovat epäjalot ja alapuolella jalot metallit. Metalliparin muodostaessa galvaanisen parin epäjalompi metalli toimii anodina ja jalompi on katodi. (Sneck, 1960, s. 19.)

Kuvan 1 mukaisia galvaanisia pareja voi muodostua putken materiaalista riippuen myös muiden metallien välille. Vaatimuksena on, että parin pitää olla aivan putken pintakerroksissa eli yhteydessä elektrolyyttiin. Galvaanisia pareja muodostuu yleensä moneen eri kohtaan metallia, ja tällöin niitä kutsutaan paikallispareiksi. Paikallisparien

vaatima potentiaaliero voi muodostua kuvan 1 tavoin täysin metalliseoksen sisäisesti, jolloin seoksen omat aineet muodostavat galvaanisen parin. Toinen vaihtoehto on jonkin elektrolyyttiliuoksessa virtaavan epäpuhtauden kiinnittyminen putken pinnalle ja tämän reagoiminen putken omien aineiden kanssa. Nimenomaan paikallisparien muodostuminen aiheuttaa sähkökemiallisen korroosion. (Sneck, 1960, s. 13–15.)

Kemiallisen ja sähkökemiallisen korroosion sijaan teollisuudessa tehdään yleensä hieman erilainen jako eri korroosimuotojen välille. Korroosionmuodot jaetaan tyypillisesti kahteen päätyyppiin: Tasainen syöpyminen ja paikallinen syöpyminen (Sneck, 1960, s. 17). Paikallinen syöpyminen jaetaan vielä muodostumismekanismiensa perusteella muutamaa eri tyyppiin. Mikään näistä korroosion ilmenemismuodoista ei ole aina ihmissilmin havaittavissa, mutta kaikki saattavat aiheuttaa metallissa murtumia tai johtaa metallin lujuuden heikentymiseen (Uhlig, 1971, s. 13.)

### 3.1 Tasainen syöpyminen

Tasaisella syöpymisellä tarkoitetaan koko metallipinnan kattavaa keskimääräistä vakiosyöpymistä. Tällaista vakiosyöpymistä kuvaa hyvin esimerkiksi raudan ruostuminen, jossa koko metallipinta altistuu korroosiolle. Tasaista syöpymistä tapahtuu aina, mutta metalliseoksista ja olosuhteista riippuen eri nopeuksilla. (Uhlig, 1971, s. 13.) Syöpymisnopeuksille  $y_L$  voidaan määrittää raja-arvoja metallipintojen kestävyysvaatimusten perusteella (Kunnossapidon opetusmoniste: Vioittumisen deterministinen arviointi, 2012, s. 21).

- $y_L < 0,01$  mm/a. Erittäin hyvä korroosionkestävyys. Vaaditaan usein ydinenergiateollisuudessa.
- $y_L < 0,10$  mm/a. Hyvä korroosionkestävyys. Pumpunakselit, jouset ja venttiilit
- $0,10 < y_L < 1,00$  mm/a. Kohtalainen korroosionkestävyys. Valetut pumpunpesät ja korroosiosuojatut nostolaitteet.
- $y_L > 1,00$  mm/a. Heikko korroosionkestävyys. Rakennemateriaalina kelvoton.

## **3.2 Paikallinen syöpyminen**

Paikallinen syöpyminen voidaan jakaa mm. piste-, jännitys-, eroosio-, hankaus- ja raerajakorroosioon sekä korroosioväsymiseen (Uhlig, 1971, s. 13–16). Näiden lisäksi on myös muita paikallisen syöpyminen muotoja, mutta niitä ei käsitellä tässä.

### **3.2.1 Pistekorroosio**

Pistekorroosiolla tarkoitetaan pinnan syöpymistä paikallisesti nopeammin verrattuna metallin tasaiseen syöpymiseen. Jokin kohta metallipinnassa alkaa toimia anodina johtuen esimerkiksi suojapinnoitteen rikkoutumisesta tai hitsauksen aiheuttamista metallin kiderakenteen epämuodostumista. Korroosio voi olla hyvinkin pistemäistä ja syvälle metalliin ulottuvaa tai sitten hieman laajemmalle alueelle levittäytyvää, mutta ei niin syvää. (Uhlig, 1971, s. 14.) Liitteen 1 kuvassa 2 on havainnollistettu pistekorroosiota.

### **3.2.2 Raerajakorroosio (IGSCC)**

Raerajakorroosio (Intergranular Stress Corrosion Cracking) tapahtuu metallin kiderakenteiden raerajoilla. Rajalle muodostuu paikallispari tai -pareja, kun pienikin osa raerajasta alkaa toimia anodina ja muu ympäröivä metalli katodina. Raerajakorroosio tapahtuu usein hyvin nopeasti ja havaitaan tyypillisesti hitsisaumoissa, jos saumaa ei ole käsitelty huolellisesti hitsauksen jälkeen. (Uhlig, 1971, s. 15.) Liitteen 1 kuvassa 3 on havainnollistettu raerajakorroosiota. Raerajakorroosio liittyy suuresti seuraavassa kappaleessa 3.2.3 esitettyyn korroosiomuotoon.

### **3.2.3 Jännityskorroosio (SCC)**

Jännityskorroosiosta puhutaan, kun metalli syöpyy toistuvan tai vaihtelevan vetojännityksen ja syövyttävän ympäristön yhteisvaikutuksesta. Yhteisvaikutus tarkoittaa sitä, että ilman syövyttävää ympäristöä metalli ei murtuisi samanlaisen vetojännityksen vaikutuksesta. Tällöin tulee olettaa, että vetojännitys ei ylitä rakenteen rajajännitystä. Samanlaista raja-arvoa ei tavallisesti voida esittää metallirakenteille syövyttävissä ympäristöissä. Jännitys voi johtua ulkoisista tekijöistä tai se voi olla metallin sisäinen ominaisuus. Ominaisuudet aiheutuvat tyypillisesti metallin työstön tai hitsauksen yhteydessä tapahtuneista sisäisistä muodonmuutoksista. (Uhlig, 1971, s. 16.) Jännityskorroosio lähtee tavallisesti liikkeelle erilaisista piste- tai raerajasyöpymistä, jotka



lopulta johtavat murtumaan (Sneck, 1960, s. 28). Tällaisesta murtumasta käytetään nimitystä SCC (stress corrosion cracking) (Uhlig, 1971, s. 16). Liitteen 1 kuvassa 4 on havainnollistettu jännityskorroosiota.

Jännityskorroosion klassisin muoto on raerajakorroosioon pohjautuva IGSCC (Intergranular Stress Corrosion Cracking). Siinä raerajat syöpyvät nimenomaan hitsauksen aiheuttaman jäännösjännityksen vaikutuksesta. Ongelma koskee tavallisimpia ruostumattomia teräksiä, joissa ei ole typpi-lisää. Parempia materiaaleja ei IGSCC:n takia edes tarvittaisi, jos rakenteita ei hitsattaisi. Typeä sisältävistä teräksistä kerrotaan kappaleessa 7.1.1. Toinen jännityskorroosion erityinen muoto on IASCC (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking), jossa säteily kiihdyttää normaalia jännityskorroosion muodostumismekanismeja (Kallio, 2014.)

#### **3.2.4 Eroosiokorroosio**

Eroosiokorroosiota havaitaan laitteissa ja järjestelmissä, joissa nesteellä on suuri nopeus, virtaus on turbulენტista ja nesteeseen on sekoittunut ilmaa tai kiinteitä hiukkasia. Ilmakuplat ja kiinteät hiukkaset aiheuttavat korroosion, jota pinnan eroosio kiihdyttää. Mekaaninen kulutus sekä kasvattaa syöpmiselle alttiin materiaalin pinta-alaa että estää kiinteän ja pitävän suojakerroksen muodostumisen. (Sneck, 1960, s. 30.) Eroosiokorroosiota voidaan nesteen lisäksi havaita myös nopeasti virtaavassa höyryssä. Tällöin höyryssä olevat vesipisarot toimivat ilmakuplien tavoin. (Hyyryläinen, 1960, s. 51.)

#### **3.2.5 Hankauskorroosio**

Hankauskorroosiossa kaksi toisiinsa koskettavaa metallia hankautuvat yhteen syövyttävissä olosuhteissa muodostaen tavallisesti hienojakoisia metalli-oksiedeja (Uhlig, 1971, s. 15). Kosketustilanteessa jo pienikin tärinä riittää rikkomaan metalleja suojaavan pintakerroksen, vaikka pinnat ovat aina rosoisia ja varsinkin kosketuspinta-ala saattaa olla kokonaispinta-alan nähden hyvin pieni. Hankauskorroosion tapauksessa vauriot yleensä peittyvät tehokkaasti, koska korroosiotuotteet täyttävät kulumakohdat. Näistä kulumakohdista voi kuitenkin alkaa väsymisen aiheuttamia murtumia. Ongelmia aiheuttavat kulumisen lisäksi metallin korroosio metalli-oksideiksi, mikä heikentää

kappaleen mittatarkkuutta, sekä korroosiotuotteet, jotka voivat aiheuttaa tukkeutumia ja pysähdyksiä. (Uhlig, 1971, s. 156–157.)

### 3.2.6 Korroosioväsyminen

Korroosioväsyminen muistuttaa jännityskorroosiota siinä mielessä, että se tapahtuu vaihtelevan jännityksen ja syövyttävän ympäristön yhteisvaikutuksesta. Lisäksi varsinainen murtuminen lähtee liikkeelle yhdestä tai useammasta raerajamurtumasta. (Uhlig, 1971, s. 147–148.) Tapahtuma mekanismi on kuitenkin erilainen verrattuna jännityskorroosioon. Korroosioväsyminen lähtee liikkeelle paikallisesta liikehdinnästä tai tärinästä, mikä rikkoo myös metallin kiderakennetta. Liike tapahtuu ensin yhteen suuntaan, milloin paljastuu pieni määrä suojaamatonta puhdasta metallia. Tähän paljaaseen metalliin ja rikkoutuneeseen kiderakenteeseen absorboituu korrodoivia hiukkasia, jotka liikkeen tapahtuessa toiseen suuntaan estävät metallin palautumisen takaisin aivan samaan muotoon. Toistuvan edestakaisen liikkeen seurauksena metalli lopulta murtuu. Tässäkin tapauksessa syövyttävä ympäristö poistaa rakenteelle ominaisen väsymislujuuden raja-arvon tai ainakin lyhentää aikaa, jolloin tämän raja-arvon ylittävä mekaaninen liike murtaa metallirakenteen. (Uhlig, 1971, s. 152–154.) Liitteen 1 kuvassa 4 on havainnollistettu korroosioväsymistä.

### 3.3 Säteilyhaurastuminen

Säteilyhaurastuminen muistuttaa hyvin paljon kylmätyöstöstä aiheutuvia muutoksia metalleissa. Kylmätyöstössä plastiset muodonmuutokset rikkovat tarkasti järjestyneen kiderakenteen ja erottavat yksittäisiä atomeja raerajoilla. Kiderakenteiden rikkoutuminen ja atomien erottuminen tapahtuu säteilyn vaikutuksesta ilman plastisia muodonmuutoksia. Molemmissa tapauksissa vaurioituneeseen kohtaan muodostuu katodisia alueita, jotka mahdollistavat galvaanisten parien muodostumisen. Tämän lisäksi kiderakenteen rikkoutuminen mahdollistaa epäpuhtauksien pääsyn rakenteisiin. (Uhlig, 1971, s. 127, 145–146.) Liitteen 1 kuvassa 5 on havainnollistettu säteilyhaurastumisen syntymekanismia.

Säteilyhaurastumista havaitaan metallien altistuessa neutronisäteilylle tai muille suurenergisille hiukkasille (Uhlig, 1971, s. 145–146). Neutronisäteilyssäkin hiukkasten ja metalliatomien ydinten välisiä vuorovaikutuksia tapahtuu vain nopeiden neutronien vuossa, missä neutronien energia on luokkaa  $E_n > 1 \text{ MeV}$ . Tästä seuraa, että neutronien

aiheuttamaa säteilyhaurastumista havaitaan vain ydinreaktoreiden sydämissä ja paineastiassa. Oikeanlaisella suunnittelulla voidaan kuitenkin vaikuttaa sydämen ja paineastian säteilyhaurastumiseen. (Kunnossapidon opetusmoniste: Vioittumisen deterministinen arviointi, 2012, s. 16.) Loviisa 1-laitosyksiköllä reaktoripaineastian säteilyhaurastuminen vaikuttaa suoraan laitoksen mahdolliseen käyttöikänsä. Tämä johtuu reaktorisydämen kohdalla olevan hitsin fosfori- ja kuparipitoisuuksista. (Kallio, 2014.) ; (Sandberg, 2004, s. 120.)

### **3.4 Radiolyysi ja sen vaikutukset korroosioon**

Ionisoiva säteily hajottaa kiertopiirin vettä muodostaen hapettavia yhdisteitä, jotka lisäävät passivoituneiden metallien paikallista korroosiota. Hapettava ympäristö lisää erityisesti primääriveden jännityskorroosion riskiä kaikkialla kiertopiirissä ja korroosiotuotteiden kertymistä polttoainepinnoille. Korroosiotuotteiden kertyminen puolestaan lisää riskiä polttoainevaurioille ja aiheuttaa säteilykenttien muodostumista primääripiirissä. Säteilykentillä tarkoitetaan gammasäteilyä lähettävien radionuklidien paikallista kertymistä kiertopiirien pinnoille. Tällöin näissä kohteissa on muuta ympäristöä enemmän suoraa säteilyä, jota voidaan mitata esimerkiksi suurella Sv/h.

Sekä BWR- että PWR-laitoksissa voidaan käyttää vedyn lisäystä radiolyysituotteiden poistamiseksi. (Lyon, 2012, s. 16.) ; (Odar, 2011, s. 5-1.) PWR-laitosten reaktorisydämissä radiolyysituotteita yhdistyy myös koko ajan takaisin vedeksi. BWR-laitoksissa tämä ei ole mahdollista, koska veden höyrystyminen estää tuotteiden yhdistymisen. (Rühle, 2011, s. 2-3.) Vedyn säädöstä PWR:ssa kerrotaan tarkemmin kappaleessa 5.3.3 ja BWR:ssa 7.2.5. Radiolyysiin vaikuttavat myös veden seassa kulkeutuvat yhdisteet ja molekyylit. Tämä on ongelma varsinkin PWR-laitoksissa, joissa käytetään paljon erilaisia yhdisteitä vesikemian säädössä. (Kysela, 2011, s. 7-4.) ; (Féron, 2012, s. 33.)

### **3.5 Metallien passivoituminen ja terästen stabilointi**

Passivoitumisella tarkoitetaan metallien pinnan hapettumista suojaavalla kerroksella. Suotuisissa olosuhteissa suojakerros on kiinteä, eikä liukene pohjametallista. Eri metalleille suojaava kerros muodostuu hieman erilaisissa olosuhteissa ja reagoi

olosuhteiden muutoksiin eri tavoin. Suojakerros muodostuu pääosin hapettavassa ympäristössä, jossa metallin pinnalle muodostuu oksidikalvo. (Lyon, 2012, s. 8–9)

Ruostumattomilla teräksillä suojaava oksidikalvo on kromin oksidia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Kalvon muodostumista heikentää liian suuri hiilen määrä teräksessä. Hiili reagoi raerajoille sijoittuneiden kromi-ionien kanssa muodostaen kromikarbideja. Tämä tapahtuu teräksen lämpökäsittelyssä lyhytkestoisestikin noin  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötiloissa. Kromikarbidien muodostuminen vähentää vapaan kromin määrää teräksessä ja estää näin riittävän tiiviin oksidifilmin muodostumisen teräksen pinnalle. Lisäksi kromikarbidi vähentää vapaan kromin määrää raerajoilla, jolloin  $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötiloissa raerajat eivät pysy kasassa vaan kromikarbidit erkanevat toisistaan altistaen teräksen näin IGSCC:lle, ks. kappale 3.2.2. Tästä syystä hiilen määrää tulee minimoida teräksissä. (Rühle, 2011, s. 1-9 & 1-12–1-13.) Suojakalvon muodostumisesta kerrotaan tarkemmin kappaleessa 5.2 ja ruostumattomista teräksistä kappaleessa 5.1.3.

Hiilen minimoimisen lisäksi kromikarbidien muodostumiseen voidaan vaikuttaa myös teräksen stabiloinnilla eli lisäämällä siihen titaania tai niobiumia. Tällöin titaani tai niobium reagoi hiilen kanssa, ja kromikarbidiä ei pääse muodostumaan. Tämäkään ei poista IGSCC:n riskiä kokonaan, mutta pienentää sitä huomattavasti. (Rühle, 2011, s. 1-13.)

## 4 OPTIMOINNIN LÄHTÖKOHDAT

Ydinvoimalaitosten turvallinen ja taloudellinen käyttö vaatii aina minimoimaan korroosion, ihmisten altistumisen ionisoivalle säteilylle ja polttoaineen toimintahäiriöt. Oikeanlaisilla materiaaleilla mahdollistetaan sopivien korroosiotuotteiden ja metalleja suojaavien kerrosten muodostuminen kiertopiirissä. Optimoinnin ongelmana on, että suojaavia kerroksia muodostavat korroosiotuotteet aiheuttavat myös kolme minimoitavaa ongelmaa. (Riess, 2011, s. 4-1.) Suojakerrosten muodostumisesta kerrotaan tarkemmin PWR-laitoksilla kappaleessa 5.2 ja BWR-laitoksilla kappaleessa 7.1.4.

Vesikemian suunnittelu on aina laitoskohtaista, mutta suunnitelmissa otetaan aina huomioon samat kolme vaatimusta, jotka turvallinen ja taloudellinen käyttö asettavat.

Materiaalien syöpmisen, säteilykenttien minimoinnin sekä polttoaineen toimintaan vaikuttavien tekijöiden asettamat vaatimukset ovat usein ristiriidassa keskenään, minkä vuoksi vesikemian optimointi tarkoittaa aina kompromissien tekemistä. (Nordmann et al, 2010, s. 3.) Optimaaliseen vesikemiaan voidaan vaikuttaa monella tapaa, mutta kolme pääparametria ovat sinkki-injektio, pH:n säätö sekä vetykonsentraatio (Riess, 2011, s. 1-1). Kolmen perustekijän aiheuttamien vaatimusten lisäksi optimoinnissa huomioidaan vielä korroosiotuotteiden tilavuudesta ja massasta aiheutuvat ongelmat sekä tuotteiden kemiallinen muodostumisprosessi (Riess, 2011, s. 2-2).

## **5 PAINEVESILAITOSTEN VESIKEMIA JA KORROOSIONESTO**

Painevesilaitosten optimoinnin vaatimukset eivät ole vuosien saatossa paljoakaan muuttuneet, niiden painotus suunnittelussa vain on vaihdellut. Ensin on minimoitu aktiivisuuden kertymistä, sitten on korjattu polttoaineen toimintaa ja nykyisin keskitytään erityisesti materiaalien syöpmisen estoon. (Nordmann et al, 2010, s. 3.) Varsinkin SCC on lisääntynyt PWR-laitosten primääripiireissä (Riess, 2011, s. 1-1). Aktiivisuudella tarkoitetaan yleisesti aineiden radioaktiivisuutta. Aktiivisuuskertymällä puolestaan tarkoitetaan radionuklidien paikallista kertymistä kiertopiirissä ja siitä kerrotaan enemmän kappaleessa 5.5. Polttoaineen toimintaa käsitellään kappaleessa 5.4 ja materiaalien syöpmistä kappaleessa 5.1.

Painevesilaitosten tärkeimmät korroosimuodot ovat jännityskorroosio, korroosioväsyminen, raerajakorroosio, eroosiokorroosio, hankauskorroosio ja pistekorroosio. Näiden korroosimuotojen lisäksi on vielä huomioitava selektiivinen korroosio ja vetyhaurastuminen. (Kritsky, 1999, s. 21.)

Selektiivisessä korroosiossa tietty ainesosa poistuu metalliseoksesta jättäen jäljelle huokoisen ja alkuperäistä heikomman metallin (Sneck, 1960, s.31–32). Vetyhaurastuminen aiheutuu vedyn absorboituessa metalliin ioneina ja muodostaen siellä vetykaasua. Tästä aiheutuu metalliin sisäistä painetta, joka sopivissa olosuhteissa purkautuu metallin murtumana. (Uhlig, 1971, s. 143–144.)

Vesikemian optimointia muokataan jatkuvasti ja vaatimuksien painottuminen muuttuu aina uusien ongelmien ilmaannuttua. Mikään kolmesta päätekijästä ei häviä, jokin niistä vain on aina muita enemmän esillä. (Riess, 2011, s. 2-1). Pidempään polttoaineen käyttöjakssoon ja suurempaan palamaan liittyvät ongelmat sekä SNB:n lisääntyminen tulevat uudelleen esille, kun laitosten toiminta-arvoja muutetaan. (Riess, 2011, s. 2-2.) SNB:n vaikutuksista kerrotaan tarkemmin kappaleessa 5.4.2.

Eri PWR-laitosvalmistajien käyttämät rakennemateriaalit eroavat jonkin verran toisistaan ja lisäksi VVER-laitosten järjestelmien toiminta-arvot poikkeavat länsimaisista painevesilaitoksista. Näistäkin syistä eri laitosvalmistajat joutuvat jo lähtökohtaisesti käyttämään optimoinnissa hieman toisistaan eroavia painotuksia niin käytön aikaisissa toiminnoissa kuin käynnistys- ja alasajotilanteissa. (Riess, 2011, s. 2-1.)

## **5.1 Materiaalien valinta**

Reaktorijäähdytysjärjestelmien (RCS) erilainen rakenne ei juuri vaikuta materiaalien syöpymiseen, mutta materiaalivalinnoilla on huomattava merkitys (Riess, 2011, s. 2-3). Tyypillisesti materiaalivalinnoilla pyritään minimoimaan Co-60 ja nikkeli-lähtötermit (Riess, 2011, s. 3-1). Koboltin ja nikkelin aktivoitumistuotteista lisää kappaleessa 5.6

Materiaalivalinnoissa otetaan huomioon myös säteilyhaurastuminen (kappale 3.3), joka muokkaa metallin rakennetta ja johtaa siten tiettyjen metallien valintaan. Säteilyhaurastumiseen ei voida vaikuttaa vesikemian muokkauksella, mutta siitä johtuvien metallin muutosten aiheuttamaan korroosioon voidaan vaikuttaa sekä valituilla materiaaleilla että veden laadulla. (Féron, 2012, s. 31–33.)

Nykyisissä PWR-laitoksissa primääriveden kanssa kosketuksissa olevat materiaalit ovat pääosin austeniittisia 18-8–tyypin ruostumattomia teräksiä tai nikkeli-pohjaisia lejeerinkejä eli metalliseoksia. Tämä johtuu näiden materiaalien hyvästä tasaisen korroosion sietokyvystä, ks. kappale 3.1. (Riess, 2011, s. 3-10.) Vanhemmissa laitoksissa alkuperäisiä materiaaleja on jouduttu vaihtamaan uusiin, koska silloin valituissa materiaaleissa on havaittu liian suurta tasaista syöpymistä, eroosikorroosiota (kappale 3.2.4), jännityskorroosiota (kappale 3.2.3) sekä IASCC:tä (Riess, 2011, s. 3-1).

Pääkiertopiirin pinnat koostuvat reaktoripaineastiasta, kiertopiirin putkistoista, paineistimesta ja pumpuista sekä lämmönsiirtopinnoista, joita ovat polttoainesauvat ja höyrystinputket. Polttoainesauvat muodostavat noin 25 prosenttia ja höyrystinputket noin 65 prosenttia koko kiertopiirin pinnoista. (Riess, 2011, s. 3-2.) Höyrystinputkien suuresta osuudesta johtuen, niiden materiaalivalinnoilla on huomattava vaikutus primääripiirin korroosiotuotteisiin ja aktiivisuuteen (Riess, 2011, s.3-12).

### **5.1.1 Pääkiertopiirin ja apujärjestelmien materiaalit**

Yhdysvaltalais- ja ranskalaisvalmisteisten laitosten reaktoripaineastia ja paineistin on valmistettu niukkahiilisestä A508-tyypin ferriittisestä teräksestä. Paineastian kansi on tyypin A533 ferriittistä terästä. Höyrystimien kylmä- ja kuumakollektorit on valmistettu joko tyypin A508 niukkahiilisestä tai tyypin A216 hiiliteräksestä. Kaikki nämä on pinnoitettu noin viiden millimetrin paksuisella kerroksella kahta eri ruostumatonta terästä, joista sisempi on 309L SS ja ulompi 308L SS. Pääkiertopiirin putkistot, reaktorin sisäosat, pääkiertopumppujen pesät ja sisäosat, primääriveden puhdistus- ja tilavuudensäätöjärjestelmä (CVCS-järjestelmä (Chemical and Volume Control System)) sekä jälkilämmön poisto -järjestelmän putkistot (RHR-järjestelmä (Residual Heat Removal)) ovat kaikki valmistettu erityyppisistä 304 SS tai 316 SS ”ei stabiloiduista” ruostumattomista teräksistä. (Riess, 2011, s. 2-3 & 3-3.)

Saksalaisvalmisteisissa laitoksissa reaktoripaineastia, paineistin, pääkiertopumput, pääkiertopiirin putkistot sekä höyrystimien kylmä- ja kuumakollektorit on valmistettu niukkahiilisistä teräksistä, kuten 22NiMoCr37, 20MnMoNi55 tai 18NiMoCr37. Kaikki pinnat on päällystetty niobium-stabiloidulla ruostumattomalla teräksellä X10CrNiNb18-9, joka vastaa tyypin 347 SS ruostumatonta terästä. (Riess, 2011, s. 3-3.)

Reaktorin sisäosissa, kuten tukikorissa tai suojaputkiyksikössä, on käytetty 304 ja 316 terästen lisäksi myös erilaisia määriä Inconel 182, 82, 152, 52 ja X750 nikkeli-pohjaisia lejeerinkejä. Näistä Inconel 182 ja 82 materiaalit on jätetty uudemmissa laitoksissa pois, koska niissä on havaittu Inconel 600-lejeeringin kaltaisia ongelmia. (Féron, 2012, s. 47.) Näistä kerrotaan enemmän seuraavassa kappaleessa 5.1.2.

Kovaa kulutusta ja kestävyyttä vaativissa paikoissa käytetään kobolttipohjaisia metalleja, kuten *stelliittejä*. Tällaisia paikkoja löytyy paineastiasta, pääkiertopumpuista sekä venttiilipesistä. *Stelliittejä* käytetään aina hyvin pieniä määriä, mutta niiden suhteellisen suuri koboltti-määrä aiheuttaa säteilyllisiä ongelmia. (Féron, 2012, s. 49.) ; (Riess, 2011, s. 3-12.) Koboltin aktivoitumisesta kerrotaan kappaleessa 5.6.1.

### 5.1.2 Höyrystimien materiaalit

Höyrystintuubien materiaalina on vanhemmissa yhdysvaltalais- ja ranskalaisvalmisteisissa laitoksissa käytetty nikkeli-pohjaisia *Inconel 600*- ja uudemmissa *Inconel 690*-lejeerinkiä. Saksalaisvalmisteisissa laitoksissa on höyrystintuubeissa käytetty rauta-pohjaista *Incoloy 800 NG*-lejeerinkiä (Nuclear Grade). *Inconel 600*-seoksen on havaittu olevan hyvin altis primääriveden jännityskorroosiolle (PWSCC), mutta uudemmat materiaalit *Inconel 690* ja *Incoloy 800 NG* kestävät sitä täydellisesti. (Riess, 2011, s. 2-3.) Kahteen muuhun verrattuna *Incoloy 800 NG*-lejeeringin etuna on sen parempi tasaisen syöpmisen kestävyys, mutta *Inconel 690* kestää kahta muuta paremmin sekundääripuolen olosuhteita (Riess, 2011, s. 3-6). *X750* on *Inconel 600*-lejeeringin tavoin hyvin altis jännityskorroosiolle (Féron, 2012, s. 47).

*Inconel 600*-lejeeringin huono PWSCC kestävyys aiheutuu kylmätyöstöstä. Kestävyyttä pystytään hiukan parantamaan lejeeringin lämpökäsittelyllä, jolloin metalliseosta kutsutaan nimellä *Inconel 600TT* (Thermal Treated). Käsittely ei poista ongelmaa kuitenkaan kokonaan, minkä vuoksi tuubimateriaali on vaihdettu parempaan. Myös uudempi käytössä oleva materiaali on lämpökäsiteltyä ja merkitään numerosarjalla *690TT*. (Riess, 2011, s. 3-6.) Mittausinstrumenttien ja säätösauvakoneistojen läpiviennit ovat yleensä samaa materiaalia kuin höyrystintuubit (Riess, 2011, s. 3-12).

### 5.1.3 Käytössä olevien materiaalien ominaisuuksia

Taulukoissa 2 on esitetty PWR-laitoksissa tyypillisesti käytettyjen materiaalien ainekoostumuksia.



**Taulukko 2.** Painevesilaitoksissa käytettyjen materiaalien ainekoostumuksia (painoprosenttia) (Féron, 2012, s. 41, 48 & 49) ; (Riess, 2011, s. 3-11) ; (Rühle, 2011, s. 1-4, 1-11 & 1-26).

	Cr	Ni	C	Mn	Mo	Cu	Co	Si	P	S	Muut
<b>Ferriittisiä</b>											
A216											
A508 (C12) / 22NiMoCr37	0,42	0,86	0,22	0,91	0,6				0,008	0,007	V 0,007
A533			0,25	1,15–1,5	0,45–0,6						V 0,05
22NiMoCr37		0,7	0,22		0,7						
20MnMoNi55 / A508 (C13)	0,18	0,62	0,2	1,25	0,52				0,014	0,015	V 0,024
<b>Austeniittisiä</b>											
304	18–20	8–11	0,08	2				1	0,04	0,03	
304L	18–20	8–11	0,03	2				1	0,04	0,03	
308L	19–21	10–12	0,03	2				1	0,04	0,03	
309L	22–24	12–15	0,03	2				1	0,045	0,03	
316L	16–18	11–14	0,03	2	2–3			1	0,03	0,03	N 0,1
321	17–19	9–12	0,08	2				1	0,045	0,03	Ti (5×C – 0,07)
347 / (X10CrNiNb 18-9)	17–20	9–13	0,08	2				1	0,03	0,03	Nb (10×C – 1)
<b>Inconel</b>											
600	14–17	>72	<0,15	<1		<0,5		<0,5		<0,015	Fe 6–10
690	27–31	>58	<0,05	<0,5	8-10	<0,05	<1	<0,5	<0,015	<0,015	Fe 7–11
800	19–23	30–35	<0,1	<1,5		<0,75		<1		<0,015	Fe >39,5 Ti 0,15–0,6
X750	14–17	<70	<0,08	<1	2,8–3,3	<0,5	<1	<1		<0,01	Fe 5-9 Nb 0,7–1,2 Ti 2,25–2,75
Stellite 6	27–32	≤3	0,9–1,4	≤0,6	≤1		pohja	≤1,5			Fe ≤3 W 4–6

Taulukossa 2 ferriittisten ja austeniittisten terästen kohdalla ei ole merkitty raudan määrää, koska se on pohja-aineena näille kaikille seoksille. Lisäksi *Inconel 182*, *82*, *152* ja *52* ainepitoisuuksia ei ole esitetty, koska ne sisältävät vaihtelevissa määrin samoja aineita kuin *Inconel 600* ja *690*.

Ferriittisten hiiliterästen ja niukkahiilisten terästen mekaaniset ominaisuudet ja sietokyky eivät juuri muutu lämpötilan vaikutuksesta. Tämän vuoksi niitä on käytetty paljon suurien komponenttien materiaaleina. Ferriittisten terästen rikkoutumisherkkyys jopa heikkenee lämpötilan kasvaessa, koska plastisia muodonmuutoksia ei tapahdu enää yhtä herkästi kuin

alhaisemmissa lämpötiloissa. Plastisen muodonmuutoksen sijaan teräksessä tapahtuu helpommin kestäviä muodonmuutoksia. Tämä muutos taipuisasta hauraaksi halutaan tapahtuvan vasta mahdollisimman alhaisissa lämpötiloissa. Neutronisäteily kuitenkin kasvattaa tätä lämpötilaa, minkä vuoksi ferriittisten terästen säteilylle altistumista sekä säteilyhaurastumista tulee minimoida. Käytettyihin ferriittisiin teräksiin sisältyvät myös bainiittiset tai martensiittiset teräkset. (Féron, 2012, s. 40–42.)

Ferriittiset teräkset eivät kestä kovinkaan hyvin tasaista syöpymistä vedessä, minkä vuoksi ne usein pinnoitetaan austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä. Ruostumattomilla teräksillä on hyvät mekaaniset ominaisuudet ja ne kestävät hyvin tasaista syöpymistä ydinvoimalaitosten käyttölämpötiloissa, ks. kappaleet 5.5, 6.4 ja 7.1. (Féron, 2012, s. 40 & 43.) Riittävän suuri kromin määrä (yli 13 %) mahdollistaa riittävän tiiviin ja suojaavan kromin oksidifilmin muodostumisen ja tekee teräksestä ruostumattoman (Rühle, 2011, s. 1-9). Kromin oksidifilmin muodostumisesta kerrotaan seuraavassa kappaleessa 5.2.

Neutronisäteily aiheuttaa muutoksia myös pinnoitemateriaaleissa, jolloin metallin kiderakenne muuttuu tai rakenteeseen muodostuu aukkoja. Tämä aiheuttaa PWR-laitoksilla käytetyissä metalliseoksissa huomattavaa karkenemistä, ja altistaa ne näin IASCC:lle. Neutronisäteily aiheuttaa IASCC:tä myös BWR-laitosten materiaaleissa, mutta siitä kerrotaan kappaleessa 7.1.2. IASCC:tä aiheutuu molemmissa laitostyypeissä myös toisesta syystä. Neutronisäteily aiheuttaa metalliseoksessa  $(n,\alpha)$ - ja  $(n,p)$ -reaktioita, jolloin metallin kiderakenteisiin muodostuu helium- ja vetykuplia. (Féron, 2012, s. 43 & 45.) Reaktio  $(n,\alpha)$  tarkoittaa, että ydin absorboi neutronin ja säteilee alfahiukkasen, eli heliumatomin ytimen. Reaktio  $(n,p)$  tarkoittaa, että ydin absorboi neutronin ja säteilee protonin. Laboratoriotestit ovat osoittaneet, että rikkoutumat pysähtyvät pinnoitemateriaalissa ennen alla olevaa ferriittistä terästä ja siksi käytetyt pinnoitemateriaalit toimivat hyvänä suojana (Riess, 2011, s. 3-10).

*Stelliiteillä* on hyvän mekaanisen kestävyuden lisäksi myös hyvä tasaisen syöpymisen kestävyys. Tämä johtuu niiden suuresta kromipitoisuudesta. Kromin hyödyistä huolimatta niiden suuri kobolttipitoisuus aiheuttaa suuremman ongelman, josta kerrotaan kappaleessa 5.6.1. Tämän takia *stelliittien* käyttöä tulee minimoida primääripiirissä. Korvaavien

rautapohjaisten materiaalien (*NOREM*) soveltuvuutta on tutkittu ja niiden käyttöä suunnitellaan kolmannen ja neljännen sukupolven reaktoreissa. (Féron, 2012, s. 49–50.)

## 5.2 Höyrystimien korroosio ja korroosionesto

Korroosioneston kannalta höyrystintuubien materiaalilla ja sillä, mitä ioneja materiaalista vapautuu jäähdytteeseen, on koko primääripiirin kannalta huomattava merkitys. *Inconel 600*-, *690*- ja *800NG*-lejeerinkien tapauksessa, höyrystinputkien pinnalle muodostuu kaksikerroksinen oksidifilmi, joista sisempi on suojaava kerros. Tämä passivoiva kerros muodostuu kromin oksidista  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ja on erittäin ohut, noin 1 nm, ks. kappale 3.5. Ulompi kerros sisältää erilaisia kromin, nikkelin ja raudan oksideja. Kaksikerroksisen oksidifilmin päälle muodostuu vielä paikoitellen helposti liukenevaa nikkeliferriittiä, jonka muodostumiseen vaikuttaa vedyn konsentraatio primäärivedessä. (Riess, 2011, s. 4-2–4-3.)

Sisempi suojaava oksidifilmi muodostuu hyvin pian hapettumisen mahdollistuessa riippumatta valitusta materiaalista, mutta filmin paksuuteen ja koostumukseen valittu materiaali vaikuttaa. Enemmän kromia sisältävän metallin pinnalle muodostuu tiheämpi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -kerros. (Riess, 2011, s. 4-3.) Metallin pinnanlaadun ja liukenevien korroosiotuotteiden väliseen yhteyteen oletetaan vaikuttavan neljä tekijää: Pinnan rosoisuus, kemiallinen koostumus aivan pinnan läheisyydessä, kylmätyöstö ja elektrokiillotus. Näin ollen metallin pinnan esikäsitteilyllä on selvä vaikutus oksidifilmin laatuun ja muodostumiseen. (Riess, 2011, s.4-6.)

Passivoiva kerros ei muodostu tehokkaasti, epäedullisesti kylmätyöstetyille pinnalle, jossa kiderakenteet ovat rikkoutuneet, ks. kappale 3.3. Passivoivan kerroksen muodostuessa sen paksuuteen voidaan vaikuttaa pinnan elektrokiillottamisella. Tällöin pinnalle muodostuva oksidifilmi on yhtä tiivis, mutta ohuempi kuin mekaanisesti kiillotetulla pinnalla. Passivoivasta kerroksesta huolimatta metallin ja oksidifilmin rajalla tapahtuu vaurioita. Pohjametallin raerajoille pääsee pienissä määrin happea ja erilaisia oksideja. Lisäksi aivan metallin pintaan muodostuu kerros, jossa kromi-pitoisuus laskee verrattuna muuhun metalliin. Kromi-pitoisuuden lasku johtuu oksidifilmiin sitoutuneesta kromista. (Riess, 2011, s. 4-3, 4-4 & 4-6.)

### 5.3 Vesikemian muokkaus

Vesikemian muokkauksella on kaksi pääasiallista tavoitetta: Minimoida korroosio kaikkialla kiertopiirissä sekä minimoida aktiivisuuskertymiä ja säteilykenttien muodostumisia. (Kritsky, 1999, s. 34.) Näiden tavoitteiden saavuttamiseksi jäähdytteesen syötetään vetyä pienentämään radiolyysin vaikutuksesta muodostuneen hapen määrää, ja litium-hydroksidia (LiOH) alkalin vesikemian saavuttamiseksi (Odar, 2011, s. 5-1).

Reaktoripaineastian ongelmat liittyvät tavallisesti säteilyn aiheuttamiin muutoksiin pinnoitemateriaalien ominaisuuksissa. Vesikemialla on vaikutusta vain, jos pinnoitteeseen tulee murtumia tai rikkoutumia, jolloin vesi pääsee kosketuksiin ferriittisten hiiliterästen kanssa. (Riess, 2011, s. 3-10.)

#### 5.3.1 Primääripiirin puhdistus- ja tilavuudensäätöjärjestelmä (CVCS)

CVCS-järjestelmällä voidaan vaikuttaa sekä primääriveden tilavuuteen tai määrään kiertopiirissä että veden kemialliseen koostumukseen. Kiertopiirin lisäveden syöttö tapahtuu CVCS-järjestelmään. (Riess, 2011, s. 3-7.) Käytössä olevat järjestelmät vaihtelevat laitoksittain, mutta pääpiirteittäin CVCS-järjestelmä voidaan esittää liitteessä 1 esitetyn kuvan mukaisesti. (Riess, 2011, s.3-7–3-8).

Liitteen 1 kuvassa on ranskalaisen 1300 MW:n painevesilaitoksen primääripiirin puhdistus- ja tilavuudensäätöjärjestelmä. Järjestelmässä puhdistettava vesi otetaan kiertopiirin kylmähaarasta tai vaihtoehtoisesti välihaarasta. Puhdistettavaksi otettava vesi johdetaan ensimmäiseksi regeneratiivisen lämmönvaihtimen läpi ja sitten ei-regeneratiivisen lämmönvaihtimen läpi. Tällöin veden lämpötila tippuu noin 45 °C:een ja paine 0,2–0,4 MPa:n. Tämän jälkeen vesi johdetaan yhden tai useamman ioninvaihtohartsin ja hiukkassuodattimen läpi ennen kuin se suihkutetaan VCT-tankin (Volume Control Tank) kaasutilaan. VCT-tankista vesi pumpataan regeneroivan lämmönvaihtimen kautta takaisin kiertopiirin yhteen kylmähaaraan. Osa tankista pumpatusta vedestä ohjataan pääkiertopumppujen ensimmäiselle tiivisteelle ja sieltä suodattimen ja lämmönvaihtimen kautta takaisin VCT-tankin syöttöpumpun imulinjaan. (Riess, 2011, s. 3-7 & 3-9.)

Suurimmat erot eri laitosten CVCS-järjestelmissä ovat ioninvaihtohartsien tyypissä ja määrässä. Tyypillisin on kaksi rinnakkaista sekaioninvaihdinta, joista saadaan  $\text{Li}^+$ - ja  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -ioneja, ja yksi kationinvaihdin, joka suodattaa litiumionit ja luovuttaa vetyioneja. Osassa laitoksia on boorin poistoa varten vielä erikseen oma anioninvaihdin tai booria poistetaan BTRS-järjestelmässä (Boron Thermal Regeneration System). Ioninvaihtimien jälkeen on aina suodatin pienhiukkasia ja hartsijäämiä varten. Joissain laitoksissa on suodatin myös ennen ioninvaihtimia, kuten liitteessä 1 esitettyssä laitoksessa. (Riess, 2011, s. 3-9.)

Ioninvaihtohartseilla puhdistetaan vedestä aktivoitumistuotteita sekä muita epäpuhtauksia, mutta jalokaasuihin ne eivät toimi. Jalokaasut poistetaan huuhtelemalla VCT:n kaasutila aktiivisten kaasujen hallinta -järjestelmään. (Riess, 2011, s. 3-9)

### **5.3.2 Boorin säätö ja alkalointi**

Primääriveden boorin säätö tapahtuu yleensä syöttämällä boorihappoa tai vettä joko VCT-tankin sisääntuloon tai VCT-tankin syöttöpumpun imulinjaan. Myös BTRS-järjestelmää tai erillistä anioninvaihdinta voidaan käyttää boorin säätöön. BTRS-järjestelmä on nimenomaan tarkoitettu tarkkaan boori-konsentraation säätöön käyttöjakson edetessä. (Riess, 2011, s. 3-9). Vaikka boorihappo onkin heikko happo, se alentaa silti jäähdytteen pH:ta. Tämän vuoksi primääriwettä täytyy alkaloida. (Odar, 2011, s. 5-1.) ; (Kritsky, 1999, s. 32.)

Primäärijäähdytteen alkalointi tapahtuu syöttämällä litiumhydroksidia ( $\text{LiOH}$ ) VCT-tankin syöttöpumpun imulinjaan. Vedessä  $\text{LiOH}$ :n alkaloiva vaikutus tulee hydroksidi-ioneista, ja jäljelle jäävien litiumionien poisto tapahtuu CVCS-järjestelmän kationinvaihtimessa. (Riess, 2011, s. 3-9.) Veteen syötettävä litium on Li-7:ä, josta on köyhdytetty pois Li-6:a (Odar, 2011, s. 5-1). Tämä johtuu Li-6:n aktivoitumisesta, josta kerrotaan enemmän kappaleessa 5.6.

### **5.3.3 Vedyn ja muiden kemikaalien säätö**

Radiolyysin vaikutuksesta primääripiiriin muodostuneen hapen määrää pienennetään vedyn säädöllä. VCT-tankin kaasutila on täytetty vedyllä. Kaasutilan painetta nostetaan

lisäämällä sinne vetyä, jolloin vetykaasun määrä lisääntyy myös vedessä. Kiertopiirissä lisääntynyt vety vaikuttaa radiolyysin tasapainoon, jolloin hapen määrä vähenee. (Riess, 2011, s. 2-2 & 3-9.)

Hydrolyysituotteiden kompensoimiseksi vedyn pitoisuus säädetään 2,2–4,4:n mg/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (Kritsky, 1999, s. 34). Samalla varmistetaan, että ruostumattoman teräksen normaalipotentiali reaktoripaineastiassa saa arvon -0,23 V. Tällöin myös sähkökemiallisen korroosion riski pienenee. (Lyon, 2012, s. 16.) ; (Ford, 2012, s. 550 & 553.) Normaalipotentialiaaleja on esitetty taulukossa 1 ja sähkökemiallisesta korroosiosta kerrotaan kappaleessa 3.

Muiden kemikaalien, kuten hydratsiinin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ja vetyperoksidin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), lisääminen tapahtuu LiOH:n tapaan syöttöpumpun imulinjaan (Riess, 2011, 3-9). Hydratsiinia käytetään jäännöshapen poistossa (Kajanne, 1960, s.198). Vetyperoksidia syötetään laitoksen alasajon yhteydessä hapettavien olosuhteiden luomiseksi. Hapettava ympäristö irrottaa kiertopiirin pinnoilta nikkeli ja koboltti kerrostumia, mikä vähentää paikallisia aktiivisuuskertymiä huomattavasti. (Betova et al, 2012,s. 9 & 13.)

#### **5.3.4 Primääriveden koostumus**

CVCS-järjestelmällä pidetään yllä jäähdytteen optimaalista vesikemiaa. Tietyille aineille on määritelty pitoisuusrajat. Näitä rajoja kontrolloidaan kappaleissa 5.3.2 ja 5.3.3 esitellyillä aineilla sekä koko CVCS-järjestelmällä. Raja-arvot vaihtelevat käytettyjen rakennemateriaalien, laitosten tehojen, primääriveden aktiivisuuden sekä laitosten omien kokemusten mukaan. (Kysela, 2011, s. 7-1.) Taulukossa 3 on esitelty muutamien laitosten raja-arvoja eri aineille primäärijäähdytteessä.

**Taulukko 3.** Kiertopiirissä esiintyvien aineiden pitoisuusrajoja (Kritsky, 1999, s. 34).

Parametrit	EPRI	Westing-house	J-PWR	EdF	VVER 440/1000	VVER 440	Yksikkö
	USA	USA	Japani	Ranska	NL	Loviisa	
Li	0,2–2,2*	0,7–2,2*	0,2–2,2*	0,6–2,2	*	0,45–2,2	mg/kg
KOH					2–26,5**	2–22**	mg/kg
NH <sub>3</sub>					>5	>5	mg/kg
H <sub>2</sub>	2,2–4,5	2,2–4,4	2,2–3,15	2,2–4,4	2,7–4,5	2,2–4,5	mg/kg
O <sub>2</sub>	<0,01	<0,005	<0,005	<0,1	<0,01	<0,01	mg/kg
Cl	<0,15	<0,15	<0,05	<0,15	<0,1	<0,1	mg/kg
F	<0,15	<0,15	<0,1	<0,15	<0,05	<0,1	mg/kg
Sähkönjohtavuus 25 °C	*	*			4–80*		μS/cm
pH 25 °C	*	4,2–10,5*	4,2–10,5	5,4–10,5	>6	>6	
Fe					<0,2		mg/kg
SO <sub>4</sub>	0,1						mg/kg
SiO <sub>2</sub>		<0,2		<0,2			mg/kg
Kiinteät partikkelit	0,35	<1	<0,5	<1			mg/kg
Al		<0,05		<0,1			mg/kg
Ca		<0,05		<0,1			mg/kg
Mg		<0,05		<0,1			mg/kg

Taulukossa 3 on merkitty muutamia raja-arvoja tähdellä (\*). Näissä pitoisuuksissa huomioidaan sekä litium- että booripitoisuus. Tupla-tähdellä (\*\*) merkityt arvot tarkoittavat, että arvot lasketaan kaliumin, natriumin ja litiumin ekvivalenttina kokonaismääränä. (Kritsky, 2011, s. 34.)

### 5.3.5 Sinkki-injektio

Pääkiertopiiriin syötetään sinkkiä vähentämään aktiivisuuskertymiä ja suojaamaan *Inconel 600*-lejeerinkejä PWSCC:ltä, jos tätä on käytetty primääripiirin rakenteissa. Jännityskorroosiolta suojaaminen vaatii sinkin syötöksi noin 15–40 γg/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. (Odar, 2011, s. 5-1 & 5-28.) Pienempi sinkin määrä riittää, jos halutaan parantaa yleisesti koko kiertopiirin tasaista syöpymistä. Tällöin noin 5–10 γg/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> riittää korvaamaan sinkillä metallien oksidifilmeistä nikkelin ja koboltin. Tällöin filmistä tulee ohuempi ja paremmin

suojaava. (Calvar & Curières, 2012, s. 515.) Sinkin korvaavan vaikutuksen seurauksena primääripiiriin aktiivisuus kasvaa aluksi huomattavasti, koska suuria määriä nikkeliä ja kobolttia vapautuu kiertooppiiriin, mutta vaikuttaa lopulta pienentävästi aktiivisuuteen. (Odar, 2011, s. 5-33).

## 5.4 Polttoaineen toiminta

Eniten polttoainesauvojen rikkoutumisia aiheuttavat tekijät ovat: Polttoainesauvojen korroosio ja korroosiotuotteiden kertyminen, muut kiertooppiiriin päätyneet kappaleet, valmistus viat, PCI-SCC sekä polttoaineen tukirakenteiden tärinästä aiheutuva hankauskorroosio, ks. kappale 3.2.5. (Riess, 2011, s. 2-3.) Lisäksi vesikemian suunnittelussa täytyy huomioida, että jäähdytteen liiallinen alkalisointi lisää zirkoniuimpinnoitteen rikkoutumisriskiä (Kysela, 2011, s. 7-2).

PCI-SCC (Pellet Cladding Interaction-SCC) on polttoainesauvan sisälle fissiotuotteena syntyneen syövyttävän ionin ja polttoainepelletin laajenemisen aikaansaama yhteisvaikutus. Tämä aiheuttaa polttoainesauvan suojakuoressa jännityskorroosiota ja saattaa siten rikkoa suojakuoren (Lemaignan, 2010, s. 625).

### 5.4.1 Polttoaineen suojakuori

Zirkonium-pohjaisia metalleja käytetään polttoaineen suojakuorimateriaalina sen alhaisen termisten neutronien kaappausvaikutusalan ansiosta sekä hyvien ominaisuuksien vuoksi korkealämpötilaisessa vedessä ja höyryssä. Zirkonium kestää alle 425 °C:n lämpötiloja jopa vuosia syöpymättä laisinkaan. Zirkonium kestää hyvin korroosiota kaikissa emäspitoisuuksissa ja lämpötiloissa aina kiehumispisteeseen asti. Lisäksi se kestää suola- ja typpihappoa kaikissa pitoisuuksissa, alle 70 prosentista rikkihappoa sekä alle 55 prosentista fosforihappoa aina kiehumispisteeseen asti. (Féron, 2012, s. 36.) ; (Uhlig, 1971, s. 368–370.)

Tavallinen zirkonium sisältää aina noin 2,5 prosenttia hafniumia. Ydinvoimalaitoksissa käytetyistä zirkonium-metalleista hafniumia poistetaan, sen suuren kaappausvaikutusalan vuoksi. Zirkoniumiin seostetaan joko tinaa (1–2 prosenttia), rautaa ja kromia tai niobiumia (1–3 prosenttia). Tinalla parannetaan metalliseoksen virumiskestävyyttä ja raudalla sekä



kromilla parannetaan mekaanisia ominaisuuksia ja yleistä korroosionkestoa. Lisäksi happea lisätään oksidijauheena metallin myötölujuuden parantamiseksi. Zirkonium-pohjaisten metallien pinnalle muodostuu sekä veden että ilman kanssa kosketuksissa hyvin nopeasti erittäin tiivis oksidifilmi. (Féron, 2012, s. 36–37.) Zirkoniumin ja niobiumin seosmetallista sekä oksidifilmin muodostumisesta kerrotaan enemmän VVER-laitosten kohdassa kappaleessa 6.2.

Kun zirkoniumiin seostetaan muita metalleja, kuten rautaa, nikkeliä, tinaa tai kromia, kutsutaan seoksia nimellä *Zircaloy* (Uhlig, 1971, s. 369). Taulukossa 4 on lueteltu eri zirkonium-seosteisten metallien ainepitoisuuksia.

**Taulukko 4.** Zirkonium-pohjaisten metallien ainepitoisuuksia (painoprosenttia) (Féron, 2012, s. 36).

	Zircaloy 2	Zircaloy 4	Zr-Nb (1 %)	Zr-Nb (2,5 %)
Sn (%)	1,2–1,7	1,2–1,7		
Nb (%)			1	2,4–2,8
Fe (%)	0,07–0,2	0,18–0,24		
Cr (%)	0,05–0,15	0,07–0,13		
Ni (%)	0,03–0,08			
O (ppm)	1200–1400	1200–1400	1200–1400	1200–1400
Co (ppm)	20	20	20	20
Hf (ppm)	100	100	100	100
U (ppm)	3,5	3,5	3,5	3,5

#### 5.4.2 Axial Offset Anomaly (AOA)

AOA tai CIPS (Crud-Induced Power Shift) on täysin polttoaineen suorituskykyyn vaikuttava ilmiö. Sitä esiintyy, kun korroosiotuotteita kertyy polttoaine-elementtien pinnoille ja sitten booria kertyy näihin syöpyneisiin kohtiin alijäähtyneen kuplakiehunnan eli SNB:n vaikutuksesta. Paikallisesti konsentroituneena boori absorboi neutroneita tehokkaammin ja vaikuttaa näin neutronivuohon. (Riess, 2011, s.2-3.) AOA:ta havaitaan tyypillisesti vain yhdysvaltalaisvalmisteisissa laitoksissa, jotka käyttävät höyrystintuubien materiaalina nikkeli-pohjaisia metalleja (Riess, 2011, s.2-3).

Sama ilmiö joka aiheuttaa AOA:n voi aiheuttaa myös CILC:tä (Crud-Induced Localized Corrosion). Tällöin polttoaineen suojakuoren pinnalle kertyneet korroosiotuotteet lisäävät suojakuoressa tapahtuvaa syöymistä ja saattavat aiheuttaa sauvan rikkoutumisen. (Deshon et. al, 2011, s. 1.)

## 5.5 Säteilykenttien minimointi ja pH:n säätö

Säteilykenttien muodostumiseen reaktorisydämen ulkopuolella on mahdollista vaikuttaa minimoimalla materiaalien syöymistä. Nämä kaksi vesikemian suunnittelun perusvaatimusta ovat siis osittain kytköksissä toisiinsa (Riess, 2011, s. 3-12). Kappaleessa 5.1 mainittiin jo höyrystintuubien vaikutuksesta korroosiotuotteisiin ja näistä muodostuviin radionuklideihin, mutta Riessin (2011, s. 3-12) mukaan myös reaktoritankin ja pääkiertopumppujen *stelliitit* vaikuttavat suuresti kiertopiirin radionuklideihin. Nuklideista kerrotaan tarkemmin kappaleessa 5.6 ja *stelliittien* hyödyistä kappaleessa 5.1.3.

Säteilykenttien muodostumisprosessi alkaa tyypillisesti korroosiotuotteiden muodostumisella ja vapautumisella reaktorisydämen ulkopuolisilta putki- ja muilta pinnoilta. Korroosiotuotteet kulkeutuvat veden mukana reaktorisydämeen ja kerrostuvat paineastian sisäpuolisille pinnoille. Siellä ne aktivoituvat neutronisäteilyn vaikutuksesta ja liukenevat ajan kanssa takaisin jäädytteeseen. Liuetessaan korroosiotuotteet kulkeutuvat jälleen reaktorin ulkopuolelle ja kiinnittyvät eripuolille kiertopiiriä. Kertyessään tiettyihin paikkoihin aktivoituneet korroosiotuotteet muodostavat säteilykenttiä ja lisäävät jo muodostuneiden kenttien aktiivisuuskertymää. Aktiivisuuskertymiä voidaan lieventää lisäämällä jäädytteeseen vetyä ja litiumhydroksidia, ks. kappaleet 5.3.2 ja 5.3.3. (Riess, 2011, s. 2-2.)

Aktiivisuuskertymiin voidaan vaikuttaa muokkaamalla jäädytteen pH:ta. Tarkoituksena on minimoida reaktorisydämeen pääsevän raudan ja nikkelin määrä, koska höyrystimistä oletetaan yleensä vapautuvan paljon nikkeliferriittejä ( $\text{NiFe}_3\text{O}_4$ ), ks. kappale 5.2. Alun perin ajateltiin, että primääripiirin aktiivisuuden pienentämiseksi ferriittisen raudan, tässä tapauksessa magnetiitin ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), liukeneminen tulee minimoida, jolloin pH säädettiin arvoon  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 6,9$ . Myöhemmin huomattiin, että minimoitava molekyyli onkin ferriittinen nikkeli, jonka minimiliukoisuus saadaan pH-arvolla  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 7,4$ . (Odar, 2011,

s. 5-40.) Alaindeksit on merkitty pH:n lämpötilariippuvuuden takia (Uhlig, 1971, s.25–26). Käytön aikana primääriveden lämpötila on 290–325 °C, ja paineistimessa jopa 345 °C (Odar, 2011, s.5-9).

## 5.6 Kiertopiireissä havaittavat isotoopit

Käytön aikana suurimman osan kiertopiirin säteilystä aiheuttaa typpi-isotooppi N-16, jota muodostuu reaktorisydämessä hapen aktivoitumisen seurauksena O-16(n,p)N-16. Muut aktivoitumistuotteet ovat ongelmallisia varsinkin huoltoseisokeissa. (Riess, 2011, s. 4-25.) ; (Sandberg, 2004, s. 149.) Reaktiosta (n,p) kerrottiin kappaleessa 5.1.3.

### 5.6.1 Koboltti-60

Yksi huomiota vaativista aktivoitumistuotteista on koboltti-isotooppi Co-60, jota muodostuu neutronikaappauksen seurauksena kobolttin isotoopista Co-59. Kiertopiiriin päätyvälle koboltille on kaksi pääasiallista lähdettä: *Stelliitit*, joita käytetään vain pienillä alueilla, mutta sisältävät suuria määriä kobolttia (yli 60–70 prosenttia), sekä austeniittiset teräkset ja höyrystintuubimateriaalit, jotka sisältävät Co-59 epäpuhtautena. Jälkimmäisissä on kobolttia hyvin vähän, mutta niitä on kiertopiirissä suurilla alueilla. (Riess, 2011, s. 2-3.) ; (Rühle, 2011, s. 1-26.) Co-60:n muodostumista voidaan vähentää poistamalla *stelliitit* ja minimoimalla rakennemateriaaleista koboltti-epäpuhtaudet (Riess, 2011, s. 2-3).

Kobolttin osuudelle pinnoitemateriaaleissa on määritelty raja-arvoja, jotta Co-60:den määrä kiertopiirissä pysyisi kontrollissa. Raja-arvot vaihtelevat hyvin vähän laitosvalmistajien kesken ja myös vain hiukan materiaalista riippuen. Ruostumattomille teräksille kobolttisisällön raja on alle 0,2 tai alle 0,1 ja *Inconel*-lejeeringeille (82, 182, 600, 690, 800 ja X750) maksimiarvo vaihtelee 0,015:n ja 0,1:n välillä. (Riess, 2011, s. 3-12, 3-15 & 3-17.)

### 5.6.2 Koboltti-58

Toinen huomioitavista radionuklideista on koboltti-isotooppi Co-58, jota muodostuu neutronikaappauksella nikkeli-isotoopista Ni-58 (Riess, 2011, s. 3-12 & 4-26). Nikkeliä jäädytteeseen päätyy höyrystintuubeista, jotka on valmistettu nikkelipohjaisista metalleista, ks. kappale 5.1. Co-58:n määrää voitaisiin vähentää vaihtamalla

höyryntuubimateriaalia ja myös vaihtamalla nikkeli-pohjaiset tukikorimateriaalit zirkonium-pohjaisiin (Riess, 2011, s. 4-28).

Riessin (2011, s. 4-15–4-24) mukaan monet tutkimukset ovat osoittaneet, että nikkelin liukenemista jäähdytteeseen voidaan vähentää putkipintojen esikäsitteilyllä. Tällaisia toimenpiteitä ovat elektrokiillottaminen tai pintojen esihapettaminen korkea-asteisessa vedessä (300 °C) tai korkea-asteisessa, kosteassa vetykaasussa (1000 °C). Nikkelin liukenemista taas edistää boorihapon ja siten boorin lisääminen jäähdytteeseen. Nikkeliferriittien liukeneminen taas edistyy vedyn lisäämisen myötä, ks. kappale 5.2.

Nikkelin minimoinnin ongelmana ovat sen muodostamat molekyylit, nikkelioksidi, nikkelihydroksidi, nikkeliferriitti sekä puhdas metallinen nikkeli. Näillä kaikilla yhdisteillä on erilaiset liukenemisominaisuudet (Riess, 2011, s. 4-30).

### 5.6.3 Muut tärkeät aktivoitumistuotteet

Litiumhydroksidi sisältää aina jonkin verran litiumisotooppia Li-6, vaikka sitä olisi köyhdytetty. Li-6:sta muodostuu neutronikaappauksen ja alfahajoamisen seurauksena tritiumia,  $\text{Li-6}(n,\alpha)\text{H-3}$ . (Riess, 2011, s.4-25.) (Boorihappo puolestaan lisää litiumin määrää primääripiirissä, sillä booria aktivoituu reaktorissa neutronikaappauksen ja alfahajoamisen seurauksena Li-7:ksi,  $\text{B-10}(n,\alpha)\text{Li-7}$  (Riess, 2011, s. 4-25).

Antimonin isotooppeja Sb-121 ja Sb-123 esiintyy primääripiirissä käytettävissä tiivisteissä ja laakereissa. Aktivoitumistuotteina näistä muodostuu neutronikaappauksen seurauksena isotooppeja Sb-122 ja Sb-124. Jotkin primääripiirissä olevista tiivisteistä sisältävät myös hopean isotooppia Ag-109, joka reaktorisydämeen päädyttyään aktivoituu isotoopiksi Ag-110m (Riess, 2011, s. 4-26.) Hopean ja antimonin aktivoitumistuotteet aiheuttavat huomattavaa lisäystä aktiivisuuskertymään, ja siksi Riessin (2011, s.4-28) mukaan näiden minimointia pitäisi kehittää.

*Incoloy 800*-lejeerinki sisältää huomattavia määriä rautaisotooppia Fe-54, josta muodostuu neutronikaappauksen seurauksena mangaani-isotooppia Mn-54,  $\text{Fe-54}(n,p)\text{Mn-54}$ . Käytännössä kaikki primääripiirin metallit sisältävät rautaa, mutta rautaisotoopin Fe-58

päälähteet ovat ruostumattomat teräkset ja höyrystimen lejeeringit. Fe-58 aktivoituu seuraavasti,  $\text{Fe-58}(n,\gamma)\text{Fe-59}$ . (Riess, 2011, s. 4-26.) Reaktio  $(n,\gamma)$  tarkoittaa neutronin absorptiota, jonka jälkeen ydin purkaa virittyneen tilansa gammasäteilynä. Kaikista kromia sisältävistä teräksistä päätyy primäärikiertoon kromi-isotooppia Cr-50, joka aktivoituu Cr-51:i seuraavasti,  $\text{Cr-50}(n,\gamma)\text{Cr-51}$  (Riess, 2011, s. 4-26).

## 5.7 Korroosionhallintaa parantavia tekijöitä

Painevesilaitosten korroosionhallinnassa löytyy vielä paljon optimoitavia osa-alueita. *Stelliitit* tulisi vaihtaa koboltti-vapaisiin materiaaleihin, kuten *NOREM*. Myös 18-8 ruostumattomissa teräksissä on varaa minimoida kobolttisisältöä. Tämän lisäksi vaihtamalla ruostumattomat teräspinnoitteet stabiloituihin teräksiin poistettaisiin korroosio-ongelmia monesta paikasta primääripiiriä. (Riess, 2011, s. 3-18 & 4-14.)

Koboltin lisäksi myös nikkelin päätymistä prosessiveteen tulisi minimoida. Tämä onnistuu vaihtamalla nikkelpohjaiset materiaalit joko kestävämpiin tai vain vähemmän nikkeliä sisältäviin materiaaleihin. Reaktoripaineastiassa nikkelpohjaiset materiaalit tulisi vaihtaa kokonaan zirkoniumlejeerinkeihin. Höyrystimien kollektoreista voitaisiin minimoida sekä koboltin että nikkelin vapautumista pintojen elektrokiillotuksella. Elektrokiillotusta voitaisiin soveltaa lisäksi myös moniin muihin paikkoihin kiertopiirissä (Riess, 2011, s. 3-18, 4-14 & 4-24).

Jatkuvalla vesikemian optimoinnilla niin käytön aikana kuin varsinkin alasajo- ja käynnistystilanteissa voitaisiin vaikuttaa miltei kaikkien korroosiotuotteiden vapautumiseen. Tätä helpottamaan ja parantamaan tulisi kaikissa painevesilaitoksissa asentaa sinkki-injektio. (Riess, 2011, s.4-14.) Uusimpiin ajatuksiin vaikuttaa korroosiotuotteisiin, kuuluu rautainjektio. Siinä rautaa lisäämällä vaikutettaisiin koboltin (aktivoituneen koboltin) uudelleen kiinnittymiseen kiertopiirin pinnoille. (Hettiarachchi, 2011, s. 2-28.) ; (Riess, 2011, s.4-14.)

## 6 VVER-LAITOSTEN VESIKEMIA JA EROAVUUDET LÄNSIMAIISIIN PWR-LAITOKSIIN

Pääpiirteittäin VVER-laitosten ongelmat ovat samoja kuin läntisissä PWR-laitoksissa, mutta tietyt lähtökohdat ja ratkaisut eroavat hieman toisistaan. Esimerkiksi pääkiertopiirin rakennemateriaalina käytetään pelkästään ruostumattomia teräksiä ja polttoainesauvojen pinnoitteena zirkonium-niobium seosta Zr-Nb (1%). Lisäksi vesikemiakin on hieman erilainen, esimerkiksi litiumhydroksidin sijaan käytetään kaliumhydroksidia (KOH) ja vedyn lisäämiseen kiertopiirissä käytetään ammoniakkaa (NH<sub>3</sub>) tai joissain laitoksissa hydratsiinia (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (Riess, 2011, s.2-6.) ; (Kysela, 2011, s. 3-19.)

### 6.1 Käytössä olevat materiaalit

VVER-laitosten korroosiotuotteissa on huomattavasti vähemmän nikkelin ja koboltin aktivoitumistuotteita verrattuna muihin painevesilaitoksiin, ks. kappale 5.6. Tämä johtuu käytössä olevien materiaalien pienemmistä nikkeli- ja kobolttipitoisuuksista. Tästä johtuen myös aktiivisuuskertymä on pienempää VVER-laitosten primääripiirissä. (Kysela, 2011, s. 3-19 & 7-9.)

VVER-laitoksilla käytetyt materiaalit eroavat jonkin verran länsimaisista painevesilaitoksista. Primääripiirin pääasiallisena materiaalina on titaanilla stabiloitu *08Cr18Ni10Ti* austeniittinen ruostumaton teräs, joka vastaa terästä *321*, ks. taulukko 2. Tätä käytetään paineastian sisäisissä komponenteissa, pääkiertopumpuissa, pääkiertoputkissa, höyrystimien kollektoreissa ja tuubeissa sekä apujärjestelmien putkissa. Paineistin valmistetaan *22K*-tyypin hiiliteräksestä ja sen pinnoitteena käytetään *08Cr18Ni10Ti*-terästä. Loviisan VVER-440-laitoksella käytetään *08Cr18Ni10Ti* sijaan austeniittista ruostumatonta terästä *08Cr18Ni12Ti*, jossa on hieman enemmän nikkeliä. (Féron, 2012, s. 43.) ; (Varga & Deák, 2012, s. 653.)

VVER-440-laitosten paineastia on niukkahiilistä *15Cr2MVA*-tyypin ferriittistä terästä, joka on pinnoitettu kahdella eri austeniittisen ruostumattoman teräksen kerroksella. Sisempi kerros on *Sv-07Cr25Ni13* terästä (vastaa *309 SS*) ja ulompi niobium-stabiloitua *Sv-08Cr19Ni10Mn2Nb* terästä (vastaa *347 SS*). Loviisassa ferriittisen *15Cr2MVA* teräksen

sijaan on käytetty *12Cr2MFA*-tyypin niukkahiilistä terästä. (Varga & Deák, 2012, s. 659.) Ferriittisistä ja austeniittisista teräksistä on kerrottu kappaleessa 5.1.3. Taulukossa 5 on esitetty VVER-440-laitosten materiaalien ainekoostumuksia.

**Taulukko 5.** VVER-440 laitoksissa käytettyjen metalliseosten tyypillisiä ainekoostumuksia (painoprosenttia) (Kritsky, 1999, s. 242–243) ; (Kysela, 2011, s. 3-21) ; (Varga & Deák, 2012, s. 658).

	C	Si	Ni	Cr	Fe	Mn	Co	S	P	Ti/Nb
08Cr18Ni10Ti (austeniittinen SS)	≤0,08	≤0,8	9–11	17–19	pohja	≤1,5	≤0,05	≤0,025	≤0,035	Ti ≤0,7
Loviisa 08Cr18Ni12Ti (austeniittinen SS)	≤0,08	≤0,8	11–13	17–19	pohja	≤1,5	≤0,05	≤0,02	≤0,035	Ti ≤0,6
22K	0,19–0,26	0,2–0,4	≤0,3	≤0,4	pohja	0,75–1		0,02	0,02	
07Cr25Ni13	≤0,09	≤1,2	11–14,5	22–26,5	pohja	0,8–2	≤0,05			
08Cr19Ni10Mn2Nb	≤0,1	≤1	8,5–11	17,5–20,5	pohja	1,3–2,5	≤0,05			Nb 0,7–1,2

## 6.2 Polttoaineen korroosionkesto ja ominaisuudet

VVER-laitosten polttoaineen suojakuorimateriaalina käytettävä Zr-Nb -lejeerinki (taulukko 4) kestää erittäin hyvin primääriveden aiheuttamaa korroosiota. Tästä syystä sauvojen rikkoontumisia on tapahtunut hyvin vähän ja selviä aiheuttajia ei ole pystytty selvittämään. Todennäköisiä aiheuttajia ovat valmistusviat sekä kiertopiiriin päätyneet kappaleet. Huomattavia ongelmia sauvojen kestävyudessa on havaittu vain primääripiirin dekontaminointien yhteydessä, jolloin erittäin suuria määriä korroosiotuotteita on päätenyt primäärikiertoon. (Kysela, 2011, s.7-5–7-6.)

Zr-Nb -suojaorimateriaalin passivoituminen tapahtuu kahdessa vaiheessa. Ensin lejeeringin pintaan muodostuu tiheä suojaava musta kerros, joka sisältää kiinteää Zr-zirkoniumoksidi seosta ja muodostaa maksimissaan kolmen µm paksuisen kerroksen. Hapettumisen edettyä riittävän pitkälle suojaavan filmin päälle alkaa muodostua pelkkää huokoista zirkoniumoksidia (ZrO<sub>2</sub>). (Kritsky, 1999, s. 121.)

Zirkonium on suojakuorimateriaalina loistava, koska sekä sen korroosionkesto että mekaanisuudet ominaisuudet soveltuvat hyvin reaktorisydämen olosuhteisiin. Vaikka ionisoiva säteily heikentää sen lämmönjohtokykyä ja lisää sen jännitystä, korkeat lämpötilat vaikuttavat siihen päinvastoin. Näin ollen zirkoniumin toiminta-arvot eivät

heikkene reaktorisydämessä. (Kritsky, 1999, s. 118.) Zirkoniumin paras mahdollinen korroosionsietokyky saadaan pH-arvolla  $\text{pH}_{290^\circ\text{C}} = 6,1-7,1$  (Kritsky, 1999, s. 123). VVER-primääripiirin yleisesti pienemmistä korroosiotuotepitoisuuksista ja erityisesti pienemmistä nikkelpitoisuuksista johtuen laitoksissa ei ole havaittu lainkaan AOA:ta, ks. kappale 0 (Kysela, 2011, s. 7-15).

### 6.3 Vesikemian säätö

Vesikemiallakin on hieman vaikutusta aktiivisuuskertymään. Tämä näkyy esimerkiksi primääripiirin aktiivisuuden kasvussa käyttöjakson alussa, jäähdytteen alhaisen pH-arvon vuoksi. pH-arvo on tällöin noin 6,9. pH:n lisäksi tähän vaikuttaa mahdollisesti myös ammoniakkin paikallinen konsentroituminen primääripiirissä. (Kysela, 2011, s. 3-19 & 7-2.)

pH-arvoa säädellään KOH:lla, jonka sopiva konsentraatio määräytyy litiumin, natriumin ja kaliumin ekvivalenttina kaliumin kokonaismääränä, ks. taulukko 3. VVER-laitosten pH-arvo on noin  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 7,3$  ja Loviisan VVER-440  $\text{pH}_{260^\circ\text{C}} = 7,1-7,3$ . Myös joihinkin uusiin länsimaalaisiin PWR-laitoksiin suunnitellaan kaliumhydroksidin käyttöä pH:n säädössä. (Kysela, 2011, s. 7-15.) ; (Kritsky, 1999, s. 162–163.)

#### 6.3.1 VVER-laitosten primääriveden puhdistusjärjestelmä

VVER-laitosten CVCS-järjestelmä koostuu kahdesta rinnakkaisesta korkeapaine sekaioninvaihtimesta, joista toinen on käytössä ja toinen varalla. Molempiin linjoihin on liitetty kaksi matalapaine kationinvaihdinta ja yksi anioninvaihdin. Ioninvaihtopedit kestävät yhteensä noin vuoden, minkä jälkeen niiden ioninvaihtohartsit täytyy vaihtaa. Primääripiirin paineessa toimiva korkeapainepuhdistusjärjestelmä vähentää vedyn menetystä jäähdytteestä. (Kritsky, 1999, s. 37–38.)

Lisäveden hapen poistossa käytetään hydratsiini hydraattia ( $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ ), joka varsinkin tehonnoston aikana muodostaa hapen kanssa, ionisoivan säteilyn vaikutuksesta erilaisia nitraatteja ( $\text{NO}_3^-$ ) sekä nitriittejä ( $\text{NO}_2^-$ ). Ammoniakilla voidaan sitoa näitä anioneja. (Kritsky, 1999, s. 38.)



### 6.3.2 Ammoniakin syöttö ja ongelmat

Ammoniakilla ei ole juurikaan vaikutusta primääriveden pH:n, koska korkeissa lämpötiloissa ammoniakki on emäksenä erittäin heikko. Alasajo- ja käynnistystilanteissa ammoniakki vaikuttaa hieman enemmän pH-arvoon, mutta silloinkin vain noin 0,07 yksikön verran. Alemmassa lämpötilassa toimivassa CVCS-järjestelmässä ammoniakilla onkin paljon suurempi vaikutus. Siellä ammoniakin vaikutuksesta, puhdistettava vesi on aina alkalista. Riippuen boorin ja kaliumin määrästä CVCS-järjestelmän  $\text{pH}_{50^\circ\text{C}}$  vaihtelee käyttöjakson alun 7–7,6 arvosta käyttöjakson lopun 9,1–9,6 arvoon. (Kysela, 2011, s. 7-16.)

Ammoniakin käytössä vedyn säädössä on muutamia ongelmia verrattuna suoraan  $\text{H}_2$ -sääntöön. Ensinnäkin vetyä muodostuu ammoniakista radiolyysin seurauksena reaktioyhtälön 7 mukaisesti. (Kysela, 2011, s. 7-3–7-4 & 7-19.)



Tämä tarkoittaa, että käynnistysvaiheessa jäähdytteessä ei ole lainkaan vetyä ja käynnistymisen jälkeenkin vie useita tunteja ennen kuin vedyn ja ammoniakin pitoisuudet saadaan stabiloitua. Käyttöjakson alussa asetettaville pitoisuuksille ei ole tarkkaa tutkimuspohjaa, koska ne määräytyvät täysin laitoksen tehon mukaan. Tästä syystä pitoisuudet perustuvat pelkästään laitoskohtaisiin kokemuksiin. Tätä ongelmaa kompensoi hieman se, että happea poistetaan myös CVCS-piirissä hydratsiinin avulla reaktioyhtälön 8 mukaisesti. (Kysela, 2011, s. 7-3–7-4 & 7-19.)



Toinen ongelma liittyy CVCS-järjestelmän kationinvaihtimiin, joiden hartsi on sekoitus kalium- ja ammoniumioneja ( $\text{K}^+/\text{NH}_4^+$ ). Tämä sekoitus aiheuttaa sen, että pienikin ammoniakin lisäys vaikuttaa hartsin tasapainoon lisäämällä siinä ammoniumioneja ja vapauttamalla kaliumioneja. Kaliumin vapautuminen puolestaan aiheuttaa jäähdytteen pH:n kasvua. (Kysela, 2011, s. 7-19.)

Kolmas ongelma esiintyy primääripiirin poistoveden käsittelyn järjestelmissä, jossa kerätään booria talteen. Järjestelmään kuuluu evaporattori, jossa ammoniakki kaasuuntuu käyttäen tällöin kierrätysjärjestelmän ioninvaihtohartsin turhan nopeasti loppuun. Hartsiin

on kertynyt myös aktivoitumistuotteita, jotka irtoavat hartsin elvytyksen yhteydessä lisäten näin nestemäisen ydinjätteen määrää. (Kysela, 2011, s. 7-19.) Kyselan (2011, s.7-20) mukaan ydinalan venäläisillä toimijoilla on kuitenkin todisteita ammoniakkin positiivisista vaikutuksista korroosiotuotteiden synnyssä sekä aktiivisuuden kertymisessä.

#### **6.4 Säteilykenttiin vaikuttavat isotoopit ja niiden hallinnointi**

Kobaltinisotoopit Co-60 ja Co-58 ovat tyypillisesti myös VVER 440-laitosten suurimmat aktiivisuuden aiheuttajat. Joillain laitoksilla tavataan näiden lisäksi hopean ja antimoinin aktiivisia isotooppeja, Ag-110m, Sb-122 ja Sb-124, joilla on myös suuri vaikutus säteilykenttiin. (Kysela, 2011, s. 7-8.)

Aktiivisten antimoni-isotooppien määrä kasvaa huomattavasti laitoksen alasajon seurauksena. Tutkimukset Loviisasta osoittavat, että tämä johtuu jäähdytteen lämpötilan muutoksesta sekä jäähdytteen pH:n ja sähkökemiallisten ominaisuuksien muutoksista ammoniakkin syötön loputtua ja vedyn vähentymisen seurauksena. Hapettavampi ympäristö muodostuu, koska ammoniakkia ei syötetä ja pH-arvo laskee boorihapon vaikutuksesta. (Kysela, 2011, s. 7-11.)

Kappaleessa 6.1 mainittiin tiettyjen aktivoitumistuotteiden vähäisempi pitoisuus VVER-laitoksissa. Näihin kuuluvat myös Mn-54 ja Fe-59. Tämä johtuu yleisesti VVER-laitosten ruostumattomien terästen pienemmästä korroosiotuotteiden liukenemisestä verrattuna PWR-laitoksiin. Lisäksi tähän saattaa vaikuttaa myös VVER-laitosten alhaisempi primääripiirin lämpötila, 268–301 °C, ks. kappale 5.5. (Kysela, 2011, s. 7-9.) ; (Kritsky, 1999, s. 15.)

Myös VVER-laitoksille on pohdittu sinkki-injektion käyttöä vähentämään aktiivisuuskertymiä. Oletettavaa on, että hyöty jälkiasennettuna ei olisi aivan yhtä suurta kuin länsimaisissa PWR-laitoksissa, mutta suurin hyöty saavutettaisiin jos sinkki-injektio otettaisiin käyttöön uusissa laitoksissa heti alusta alkaen. (Kysela, 2011, s. 7-20–7-21.)

## 7 KIEHUTUSVESILAITOSTEN VESIKEMIA JA KORROOSIONESTO

Kaikki länsimäiset BWR-laitokset pohjautuvat samaan General Electricin ja GE:n lisenssinhaltijoiden kehittämään reaktorikonseptiin. Laitoksia rakentavat yritykset muokkaavat järjestelmiä ja vaihtelevat komponenttien sijoittelua oman kokemuksensa mukaan. Erilaiset valinnat pääkiertovirtausjärjestelmässä, käytetyissä materiaaleissa, reaktoriveden puhdistusjärjestelmissä sekä vedenerottimessa ja höyrynkuvaimessa voivat vaikuttaa suuresti korroosioon, aktiivisuuskertymään sekä vaadittavaan vesikemiaan. (Rühle, 2011, s. 1-1.)

Laitoksen toiminnan kannalta tärkeimmät järjestelmät ovat syöttövesijärjestelmä, höyrylinjat, turpiini sekä lauhdutinjärjestelmä. Syöttövesijärjestelmiä on kahdenlaisia, forward pumped ja cascaded, joissa käytetään hieman toisistaan poikkeavaa vesikemiaa. Järjestelmien ero on se, että forward pumped -järjestelmässä noin 30 prosenttia väliottohöyryn massavirrasta johdetaan esilämmönvaihtimien jälkeen syöttövesisäiliöön. Cascaded järjestelmässä kaikki väliottohöyry johdetaan lopulta lauhduttimeen. (Rühle, 2011, s. 1-1–1-3.)

Järjestelmien eroavaisuuden myötä forward pumped järjestelmässä vain 70 % lauhtuneesta höyrystä voidaan käsitellä lauhduttimen puhdistusjärjestelmässä, loput syötetään puhdistamattomana reaktoriin. Tästä seuraa, että forward pumped järjestelmän syöttövedessä hapen määrä on suurempi kuin cascaded järjestelmässä, koska kaasujen poisto tapahtuu lauhduttimessa. Suurempi hapen määrä aiheuttaa myös suuremman raudan oksidien ja hydraattien määrän syöttövedessä. Cascaded järjestelmässä raudan pitoisuus syöttövedessä voi olla jopa alle 0,1  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , vrt. taulukko 3. (Rühle, 2011, s. 1-3.) Cascaded-järjestelmällä varustetusta laitoksesta on esitetty yksinkertaistettu prosessikaavio liitteessä 2.

Veden kiehumiseen reaktorissa tulee voida vaikuttaa, sekä höyryn sopivan muodostumisen että veden moderoivien ominaisuuksien vuoksi, kaikilla tehoalueilla. Kiehutusvesilaitoksissa tämä tapahtuu pääkiertovirtausjärjestelmällä, joita on nykyisin

toimivissa BWR-laitoksissa kahta eri mallia. Vanhemmassa mallissa on kaksi ulkoista luuppia, joissa on molemmissa sähkömoottorilla toimivat pumput ja paineastian sisällä vesisuihkupumput, joissa ei ole liikkuvia osia. Uudemmassa mallissa on pelkästään paineastian sisällä sähkömoottoreilla ajettavat pääkiertopumput. Vesikemian ja korroosion kannalta näiden kahden mallin erona on se, että uudempi vaikuttaa vähemmän aktiivisuuskertymään ja korroosiotuotteisiin, koska siinä ei ole yhtä paljon ylimääräisiä putkia ja komponentteja. (Rühle, 2011, s. 1-4–1-6.)

## **7.1 Materiaalien valinta**

BWR-laitosten materiaaleilta ei vaadita kovinkaan paljon verrattuna moneen muuhun teollisuuteen. Tämä johtuu esimerkiksi melko alhaisesta maksimilämpötilasta, joka on vain noin 300 °C, alhaisesta paineesta, joka on noin 70 bar sekä erittäin puhtaasta veden ja höyryn koostumuksesta. Korroosio kiertopiirissä johtuu yleensä vain huonoista materiaalivalinnoista tai paikallisesti heikommista kohdista rakenteissa. (Rühle, 2011, s. 1-9.)

Kiertopiirin hapettava ympäristö aiheuttaa yleensä hyvin tiiviin ja suojaavan oksidikerroksen muodostumisen kiertopiirin pinnoille, ks. kappale 7.1.4. Paikoitellen kerroksissa on myös heikkoja kohtia, esimerkiksi hitsisaumoissa. Tämän vuoksi kiertopiirissä käytettävien metallien hyvästä kestävydestä huolimatta niissä havaitaan paikallista syöpymistä, kuten jännityskorroosiota, korroosioväsymistä ja eroosiokorroosiota. Saksalaisissa laitoksissa on havaittu näiden lisäksi myös raerajakorroosiota, varsinkin höyrylinjoissa. (Rühle, 2011, s. 1-4 & 1-7.)

### **7.1.1 Syöttövesijärjestelmän ja höyrylinjojen materiaalit**

Syöttövesijärjestelmässä käytetyt materiaalit ovat pääosin hiiliteräksiä tai niukkahiilisiä teräksiä. Nämä materiaalit kestävät hyvin BWR-laitosten neutraalia vesikemiaa, alhaista sähkönjohtavuutta ja happipitoisuutta 10–200 µg/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (Rühle, 2011, s. 1-4). Tyypillisiä materiaaleja ja niiden koostumuksia on esitetty taulukossa 6.

**Taulukko 6.** Kiehuvesilaitosten kiertoäärissä tyypillisesti käytettyjä ferriittisiä teräksiä ja niiden ainekoostumuksia (painoprosenttia) (Altpeter et al, 2001, s. 339) ; (Klenk et al, 1997, s. 222) ; (Rühle, 2011, s. 1-4).

	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Cu	Si	S	P	Muut
15NiCuMoNb5 (WB 36)	0,15	0,3	1,00–1,3	0,8–1,2	0,25–0,4	0,5–0,8	0,25–0,5	0,006	0,01	Nb 0,2
20MnMoNi55	0,2	0,08	0,74	1,25	1,25	0,02	0,22	0,003	0,012	V 0,01 Al 0,022
22NiMoCr37	0,22		0,7		0,7					
17MnMoV64 (WB35)	0,17	0,11	0,05	1,5	0,4	0,07	0,34	0,012	0,011	V 0,17 Al 0,03
15MnNi63	0,15			1,5	0,75					
15Mo3	0,12–0,2			0,5–0,7	0,25– 0,35		0,15– 0,35			

Taulukon 6 materiaaleista *WB 35* ja *36* mahdollistivat ohuempien putkien käytön, mutta varsinkin *WB 35 (17MnMoV64)* on kärsinyt suuresti *SICC*:stä (Strain-Induced Corrosion Cracking). *SICC* on jännityskorroosion ja korroosioväsymisen välimuoto. *SICC* tarkoittaa käytännössä dynaamisen jännityksen ja plastisten muodonmuutosten aiheuttamia murtumia pienissä painaumuksissa. Höyrylinjoissa näihin painaumiin jää vettä, joka sisältää happea ja joka kiihdyttää *SICC*:tä entisestään. Tätä tapahtuu varsinkin käynnistys- ja alasajotilanteissa. *17MnMoV64* on korvattu kontainmentin sisäpuolella teräksellä *20MnMoNi55* ja ulkopuolella teräksillä *15MnNi63* ja *15Mo3*. (Rühle, 2011, s. 1-7–1-8.) ; (Seifert & Ritter, 2008, s. 1.)

Pääkiertovirtausjärjestelmän putkissa käytetään austeniittisiä ruostumattomia teräksiä *304*, *304L*, *316*, *316L*, *347* sekä *348*. Höyrylinjojen materiaaleina taulukossa 6 esitettyjen lisäksi käytetään ferriittistä terästä *A508*. *Stelliittisiä* metalleja käytetään myös kiehuvesilaitoksissa kovaa kulutuksenkestävyyttä vaativissa paikoissa, ks. kappale 5.1.3. Samoista syistä kuin *PWR*-laitoksissa *stelliittien* käyttöä tulisi minimoida myös *BWR*-laitoksissa, ks. kappale 5.6.1. (Rühle, 2011, s. 1-7 & 1-24–1-26.) *Stelliittien* minimoinnin vaikutuksista aktiivisuuteen ja säteilyolosuhteisiin löytyy hyvin selventävä esimerkki eräästä kiehuvesilaitoksesta. Tästä kerrotaan kappaleessa 7.5.2. (Rühle, 2011, s. 1-26.)

Kiehuvesilaitoksissa käytetään pinnoitemateriaalina myös *316L/316NG* terästä, jossa on erittäin alhainen hiilipitoisuus ja jonka kiderakenteeseen on lisätty typpeä. Pienempi hiilipitoisuus heikentää teräksen myötölujuutta, mutta typpi-lisällä korjataan tämä hiilen

vähennyksestä aiheutuva ongelma. Lisäksi tyyppi parantaa teräksen IGSCC:n sietokykyä BWR-laitosten olosuhteissa. (Féron, 2012, s. 46–47.) ; (Rühle, 2011, s.1-12.) Raerajakorroosiosta BWR-laitoksissa kerrotaan kappaleessa 7.3 ja yleisesti IGSCC:stä kerrottiin kappaleessa 3.2.2.

### **7.1.2 Paineastian materiaalit**

Painevesilaitosten tavoin myös BWR:n reaktorin sisäosissa ja paineastian pinnoitteena käytetään austeniittisia ruostumattomia teräksiä. Pääosin nämä materiaalit kestävät BWR-olosuhteita erittäin hyvin, mutta vedenerottimessa, höyrynkuiivaimessa sekä syöttövedenjakajassa on havaittu lieviä murtumia. Tämän lisäksi vanhempien laitosten moderaattoritankkien hitsisaumoissa on havaittu raerajakorroosiota, koska tankin materiaalina on käytetty ei-stabiloituja teräksiä. Uudemmissa laitoksissa tätä ongelmaa ei ole havaittu. (Rühle, 2011, s. 1-13.)

Kappaleessa 5.1.3 kerrottiin neutronisäteilyn aiheuttamasta pinnoitemateriaalien kiderakenteiden muutoksista. BWR-laitosten hapettavassa ympäristössä IASCC:n aiheuttaja ei ole materiaalin karkeutuminen, vaan kiderakenteessa tapahtuvat yksittäisten aineiden muutokset. Neutronisäteily lisää nikkelin, piin ja fosforin määrää kiderakenteessa suhteessa muihin aineisiin ja vähentää kromin, raudan ja molybdeenin määrää. Varsinkin kromin vähentyminen lisää IASCC:n riskiä. (Féron, 2012, s. 45.)

### **7.1.3 Lauhduttimen materiaalit**

Mahdollisia lauhduttimien putkimateriaaleja ovat kuparilejeeringit, ruostumattomat teräkset ja titaani. Titaani on vaihtoehtoista kallein, mutta sitä pitäisi silti käyttää uusien laitosten lauhduttimissa, koska sillä on parhaat ominaisuudet. (Rühle, 2011, s. 1-20.)

Varhaisimmissa BWR-laitoksissa putkimateriaalina käytettiin kuparin ja sinkin seosmetallia sen edullisen hinnan, hyvän korroosiokestävyyden ja hyvän lämmönjohtuvuuden vuoksi. Lauhtumispuolella, jossa käytetään neutraalia vesikemiaa ja jossa vesi sekä höyry ovat erittäin puhtaita, korroosio on erittäin vähäistä kupari-sinkki lejeeringeissä. Ongelmia aiheutuu vain höyryn paikallisesti korkeammista virtausnopeuksista eroosiokorroosion muodossa, ks. kappale 3.2.4. (Rühle, 2011, s.1-20.)

Korroosion seurauksilla on vaikutusta myös laitoksen aktiivisuuskertymiin, joista kerrotaan lisää kappaleessa 7.5 (Rühle, 2011, s. 1-23).

Jäähdyttävällä puolella nämä materiaalit ovat hieman ongelmallisempia, koska putkien sisällä virtaava vesi ei ole niin puhdasta kuin lauhduttavalla puolella. Suuret suola- ja hiukkaspitoisuudet sekä paikallisesti korkeampi virtausnopeus aiheuttavat lauhdutinputkien sisäpinnoilla pistekorroosiota sekä eroosikorroosiota. Sisäpintojen korroosionkestoa voidaan parantaa syöttämällä kumipalloja jäähdytyspuolen virtaukseen. Tällöin kumipallot irrottavat kerrostumia ja mahdollisesti jopa auttavat muodostamaan suojaavia kerroksia orgaanisista ja epäorgaanisista aineista. Kumipallojen lisäksi virtaukseen voidaan syöttää rautasulfaattia ( $\text{FeSO}_4$ ), joka riittävän hapettavissa olosuhteissa, kumipallojen avulla, muodostaa suojaavan kerroksen. (Rühle, 2011, s.1-20.)

Kestävämpiä materiaaleja, kuten ruostumatonta terästä ja titaania, tarvitaan jos putkien sisäpintojen suojaava pinnoite on liian heikko tai se kuluu liian nopeasti. Näin tapahtuu, kun veden suola-/kloridi- ja muu hiukkaspitoisuus kasvaa. Jäähdytysveden laatuun vaikuttaa sen lähde, joka voilla joko joki, järvi tai meri. (Rühle, 2011, s. 1-21–1-22.)

#### **7.1.4 Suojaavan pinnoitteen muodostuminen**

Kappaleessa 7.1.1 kerrottiin höyrylinjojen ja syöttövesilinjojen materiaaleista. Kiehutusvesilaitosten hapettavissa olosuhteissa näiden ferriittisten hiiliterästen ja niukkahiilisten terästen pinnoille muodostuu hyvin suojaava kaksikerroksinen oksidifilmi. Pääasiallisesti suojaava filmi on magnetiittia ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), joka suojaa syöpymiseltä, mutta on silti huokoinen pinnoite. Magnetiitti päästää lävitseen ioneja sekä elektroneja ja on näin ollen altis sähkökemialliselle korroosiolle. Magnetiitin päälle muodostuva filmi on hematiittia ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), jolla ei ole tarkkaa kiderakennetta, mutta muodostaa sähköisesti eristävän kerroksen magnetiitin päälle. Ionien ja elektronien kulkeutuminen virtaavaan veteen tai höyryyn estyy ja näin paikallista korroosiota ei pääse syntymään kiertopiirin pinnoilla. (Rühle, 2011, s. 1-35.) Kappaleessa 7.2.6 kerrotaan kiertopiirin happi-olosuhteista tarkemmin.

Tämä suojaavan pinnoitteen muodostuminen onnistuu vain BWR:n hapettavassa ympäristössä. Jos laitoksella käytetään vedyn lisäystä, tarvitaan toisenlainen mekanismi muodostamaan suojaava pinnoite ja yleensä myös sinkki-injektio. (Rühle, 2011, s. 1-35.) Vedyn lisäyksestä ja sen vaikutuksista kerrotaan kappaleessa 7.2.5.

## 7.2 Vesikemian muokkaus ja veden puhdistus

Kiehutusvesilaitosten vesikemia pohjautuu erittäin puhtaaseen demineralisoituun veteen, pois lukien vedynsyöttö. Puhtaalla vesikemialla hallinnoidaan reaktoriveden kiehumista, kaasuuntuvien aineiden muodostumista, höyryn mukana kulkeutuvia partikkeleita sekä eri aineiden paikallista konsentroitumista reaktorivedessä. Riittävän puhdas vesi taataan lisävesijärjestelmällä, lauhteenpuhdistusjärjestelmällä, reaktoriveden puhdistusjärjestelmällä sekä optimaalisesti toimivalla vedenerottimella ja höyrynkuivaimella. Lisäksi kiertopiirin veteen tulee optimoida suojaavien kerrosten muodostumista kiertopiirin pinnoille. Tällöin vesi myös ehkäisee korroosiota ja korroosiotuotteiden liukenemista sekä minimoi aktiivisuuskertymiä. Erityisesti reaktoriveden tulee taata polttoaineen kestävyys. (Rühle, 2011, s. 1-30.)

Optimaalista vesikemiaa ei ole helppo luoda, koska kiertopiirissä käytetään paljon erilaisia metalleja, joilla on erilaiset korroosio-ominaisuudet. Austeniittisiä teräksiä reaktoripaineastiassa ja apujärjestelmissä, *Zircaloy*-lejeerinkejä polttoaine-elementeissä, erikoisteräksiä pumpeissa ja venttiileissä sekä mahdollisesti *stelliittejä* kulutuskestävyyttä vaativissa paikoissa ja kuparilejeerinkejä lauhduttimissa. (Rühle, 2011, s. 1-31.)

### 7.2.1 Lauhteenpuhdistusjärjestelmä

Lauhteenpuhdistusjärjestelmä sijaitsee aivan syöttöveden esilämmityslinjan alkupäässä. Tällöin sen läpi virtaavan veden lämpötila on vielä varmasti alle 80 °C, mutta kuitenkin yli 35 °C. Puhdistusjärjestelmä koostuu sekaioninvaihtohartseista, joiden jälkeen voi vielä olla mekaaniset suodattimet parantamassa partikkelien suodattamista. Ioninvaihtohartsit ovat joko syväpeti-tyyppiä tai precoat-tyyppiä. (Rühle, 2011, s. 4-1.) Lauhteenpuhdistusjärjestelmää on havainnollistettu prosessikaaviossa liitteessä 2.



Syväpeti-tyypin ioninvaihtimilla ja mekaanisella suodattimella saadaan yleensä parhaiten puhdistettua rauta- ja kupariepäpuhtaudet syöttövedestä. Ongelmana ovat sulfaatit, joita sekaioninvaihtimet luovuttavat BWR-olosuhteissa herkästi hartsipedistään. Syväpeti-ioninvaihtimet ovat lisäksi pinta-alaltaan suurempia kuin precoat-ioninvaihtimet ja siksi niistä irtoaa sulfaatteja enemmän. Sulfaattien vapautumiseen voidaan vaikuttaa lisäämällä sekaioninvaihtopedin perään anioninvaihdin. (Rühle, 2011, s. 4-1–4-4.) Sulfaattien vaikutuksista kerrotaan kappaleessa 7.2.4.

Kokonaisella precoat-suodatusjärjestelmällä saadaan erittäin puhdasta ja kemikaalivapaata syöttövettä. Tässä järjestelmässä hienoksi jauhetut kationin- ja anioninvaihtohartsit flokkuloivat vedessä muodostaen hiutaleita suodatinsylintereiden ympärille. Flokkulointi on saostumisen erityinen muoto. (Rühle, 2011, s. 4-5.) Toisin kuin syväpeti-järjestelmässä, precoat-järjestelmä ei vaadi ioninvaihtohartsin elvytystä ja se suodattaa tehokkaammin partikkeleita. Precoat-järjestelmän ongelmia ovat radioaktiivisen jätteen tuoton suurempi määrä verrattuna syväpeti-järjestelmään ja pieni ioninvaihtokapasiteetti. Tämä tarkoittaa, että puhdistusjärjestelmä kykenee käsittelemään hetkellisesti vain pieniä epäpuhtauspitoisuuksia. (Rühle, 2011, s. 4-6.)

### **7.2.2 Reaktoriveden puhdistusjärjestelmä (RWCU)**

Reaktoriveden puhdistusjärjestelmät (Reactor Water Clean-Up system) eri laitoksissa eivät eroa juurikaan toisistaan toimintojensa kannalta. Erot keskittyvät lähinnä järjestelmien sijoitteluun. Puhdistukseen otettava vesi voidaan ottaa pääkiertovirtausjärjestelmän putkesta tai erillisestä reaktoritankin yhteestä. (Rühle, 2011, s. 4-14.)

Reaktoriveden puhdistamisella minimoidaan korroosiota paineastiassa ja polttoainesauvoissa sekä estetään korroosiotuotteita pääsemästä reaktorisydämeen, jolloin kiertopiirin aktiivisuus pienenee. Puhdistamisen lisäksi RWCU-järjestelmästä syötetään kiertopiiriin ylimääräinen vesi reaktorin lämmityksen yhteydessä. (Rühle, 2011, s. 4-14.)

Puhdistusvesi johdetaan ensin regeneroivan ja sitten ei-regeneroivan lämmönvaihtimen läpi. Tällöin veden lämpötila on pudonnut noin 50 °C:een. Jäähdytynyt vesi johdetaan ioninvaihtohartsien läpi ja pumpataan tämän jälkeen regeneroivan lämmönvaihtimen kautta

takaisin paineastiaan. RWCU-järjestelmässä voidaan puhdistaa kerralla 0,5–6 prosenttia syöttövedestä. (Rühle, 2011, s.4-14.) RWCU-järjestelmän prosessikaavio löytyy osana BWR-kiertopiiriä liitteen 2 kuvassa.

BWR-laitosten reaktorivedenpuhdistuspiireissä on käytössä sekä syväpeti-ioninvaihtimia että precoat-suodattimia. Precoat-suodattimet puhdistavat reaktorivedestä hyvin sekä ioneja että partikkeleita ja niillä saavutetaan reaktorivedessä alle 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  sähkönjohtavuus sekä alle 10  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  hiukkaskonsentraatio. Tämän lisäksi precoat-suodattimissa on se etu syväpeti-järjestelmään verrattuna, että ioninvaihtohartsit vaihdetaan eikä elvytetä. Vaihto on järkevää RWCU-piirissä, koska hartsi altistuu huomattavalle määrälle säteilyä sekä reaktoriveden hapettaville olosuhteille. Näiden kahden syyn vuoksi hartsia rikkoutuu ajan kuluessa. Korkeiden säteilytasojen vuoksi ioninvaihtohartsien käsittely, vaihto, huuhtelu ja elvytys tulisi olla täysin automatisoitu. (Rühle, 2011, s. 4-15.)

### 7.2.3 Veden laatu

Lisävesi puhdistetaan niin, että sen sähkönjohtavuus on mahdollisimman lähellä puhdasta vettä, noin 0,06  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Lisäksi lisävesi ei saisi sisältää lainkaan korroosiota aiheuttavia klorideja tai sulfaatteja. Ainut epäpuhtaus mitä lisävesi saa sisältää, on hiilidioksidi, jota siihen liukenee varastoinnin yhteydessä. (Rühle, 2011, s.1-32.)

Kiertopiirissä jäädytteeseen liukenee paljon erilaisia epäpuhtauksia. Korroosion seurauksena liukenee erilaisia metalli-ioneja ja metalliyhdisteitä, lauhduttimessa tapahtuu pientä vuotoa lauhteen suuntaan kloridien muodossa, turpiinissa ilman mukana pääsee erilaisia aineita ja puhdistusjärjestelmän ioninvaihtohartseista irtoaa sulfaatteja. Kaikkien näiden määrää tulee minimoida vesikemian optimoinnilla. (Rühle, 2011, s. 1-32.) ; (Hettiarachchi, 2011, s. 2-28.) Kiertopiirin epäpuhtauksista johtuen kiertoveden sähkönjohtavuus ei voi saavuttaa puhtaan veden arvoa, mutta jäädytteen sähkönjohtavuudelle on kuitenkin määritelty raja-arvo normaalissa käytössä. Sähkönjohtavuuden tulee olla alle 0,8–0,15  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Cowan, 2011, s. 3-9–3-10).

Cascaded-järjestelmällisissä BWR-laitoksissa saavutetaan erittäin hyvät ja tasaiset jäädytysveden ominaisuudet ja epäpuhtauspitoisuudet. Huomattavia muutoksia veden

laadussa tapahtuu vain suurien tehonvaihtelujen yhteydessä, kuten alasajo ja käynnistys. Jäähdytysveden tarkkailussa ja vertailussa vesi jaetaan tyypillisesti neljään osaan: Raakalauhde, puhdaslauhde, syöttövesi ja reaktorivesi. (Rühle, 2011, s. 1-32–1-33.)

Metalli-epäpuhtauksien, kuten raudan, tapauksessa raakalauhteen rautapitoisuus saattaa olla noin  $10 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , mutta reaktorivedessä se voi olla jopa alle  $1 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ . Tavallisesti syöttövedessäkin rautapitoisuus on korkeampi kuin reaktorivedessä, koska reaktorissa raudan-oksidit haihtuvat herkästi höyryn mukana tai saattavat saostua paineastian ja polttoaineen pinnoille. (Rühle, 2011, s. 1-32–1-33.)

Toisin kuin rauta, kuparipitoisuus kasvaa reaktorivedessä verrattuna syöttöveteen ( $0,04 \rightarrow 2 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Tämä johtuu kuparin ominaisuudesta muodostaa ionimuotoisia yhdisteitä, jotka eivät haihdu reaktorista höyryn mukana vaan konsentroituvat reaktorin pinnoille ja veteen. (Rühle, 2011, s. 1-34.)

#### **7.2.4 Sulfaattien ja kloridien vaikutukset**

Sulfaatti-ionit edesauttavat ruostumattomien terästen ja nikkelpohjaisten metallien raerajakorroosiota BWR-olosuhteissa. Lisäksi ne kiihdyttävät hiiliterästen ja niukkahiilisten terästen murtumien kehittymistä. (Hettiarachchi, 2011, s. 2-39.) Sulfaattien pitoisuudelle jäähdytteessä on määrätty raja-arvoksi alle  $2\text{--}5 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  (Cowan, 2011, s. 3-9–3-10).

Klorideilla on myös metallien korroosiota kiihdyttävä vaikutus, mutta raerajakorroosion sijaan ne aiheuttavat raekorroosiota (TGSCC (Transgranular Stress Corrosion Cracking)). Raekorroosiossa murtuma ei tapahdu kiteiden raerajoilla, vaan muodostuvat rakeiden läpi. Tämän lisäksi kloridit aiheuttavat pistekorroosiota sekä rakokorroosiota. (Hettiarachchi, 2011, s. 2-41.) Rakokorroosiossa paikalliset väkevyserot pienissä raoissa aiheuttavat pinnan syöpymistä (Sneck, 1960, s. 25). Kloridien pitoisuudelle jäähdytteessä on määritelty raja-arvo alle  $1\text{--}2 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  (Cowan, 2011, s. 3-9–3-10).

### 7.2.5 Vedynsyöttö ja sinkki-injektio

Vedynsyötön käyttöönotossa jäähdytteeseen lisätään 1–2 ppm:ää vetyä vähentämään radiolyysissä muodostuneita hapettavia aineita ja pienentämään raerajakorroosion riskiä. Vedyn lisäyksen seurauksena kiertopiirin putkipinnoille muodostunut hematiittikerros muuttuu magnetiitiksi. Tämä muutos puolestaan johtaa ylimääräisen raudan liukenemiseen jäähdytteen sekaan ja vaikuttaa näin kasvattavasti aktiivisuuteen. Aktiivisuuden kasvuun voidaan vaikuttaa lieventävästi sinkki-injektioilla. (Hettiarachchi, 2011, s. 2-47.) ; (Cowan, 2011, s. 3-9.) Kaikissa kiehutusvesilaitoksissa ei käytetä vedynsyöttöä (Rühle, 2011, s. 1-34).

Sinkkiä syötetään sinkkioksidin muodossa ( $ZnO$ ) ja sinkistä on köyhdytetty pois isotooppia  $Zn-64$  sen aktivoitumistuotteen vuoksi, ks. kappale 7.5. Sinkinsyötölle on määritelty raja-arvot kahden erityyppisen järjestelmän mukaan. Suoraa vedynsyöttöä käyttävissä laitoksissa raja on alle  $0,6 \mu g/kg_{H_2O}$  ja jalometallien syöttöä käyttävissä laitoksissa raja on alle  $0,4 \mu g/kg_{H_2O}$ . (Cowan, 2011, s. 3-8.) Jalometallien syötöstä kerrotaan seuraavassa kappaleessa 7.2.6.

Vedynsyötön aloituksen jälkeen, myös vedylle määräytyy järjestelmistä riippuvat raja-arvot. Suoralla vedynsyötöllä raja on alle  $2 mg/kg_{H_2O}$  ja jalometallilisia käyttävissä laitoksissa alle  $0,15-0,4 mg/kg_{H_2O}$ . (Cowan, 2011, s. 3-9.)

### 7.2.6 Radiolyysin vaikutukset BWR-vesikemiaan

Veden radiolyysin seurauksena, reaktorissa muodostuu vetyä ja vetyperoksidia, jonka jälkihajoamisen seurauksena muodostuu happea. Hapen ja vetyperoksidin vaikutuksesta kiertopiirissä on hapettavat olosuhteet sekä vedessä että höyryssä. Päähöyry sisältää radiolyysin vaikutuksesta käytönaikana noin 18 ppm:ää happea ja 2,25 ppm:ää vetyä. Lauhtunut höyry sisältää happea  $100 \mu g/kg_{H_2O}$ . (Rühle, 2011, s. 1-30 & 2-5.)

Radiolyysin vaikutuksesta muodostuneet vety ja happi kulkeutuvat höyryn mukana pois reaktorista, mutta vetyperoksidi konsentroituu reaktoriveteen tehden siitä hapettavan. BWR-laitosten materiaalit on suunniteltu kestävämmän nämä hapettavat olosuhteet. Niissä

käytetään joko pinnoitemateriaalina 347-typin ruostumatonta terästä tai veteen lisätään vetyä. (Rühle, 2011, s.1-34.)

Höyrylinjaan päätyvä happi ja vety virtaavat lopulta lauhduttimelle, missä ne johdetaan kaasunpoistimelle ja rekombinoidaan vedeksi. Lauhduttimeen saapuva höyry muodostaa ensin raakalauhdetta, joka sisälsi happea noin 100  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ , mutta kaasunpoiston jälkeen puhtaslauhde/syöttövesi sisältää happea 20–200  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ . Suuri vaihteluväli riippuu syöttövesijärjestelmän tyypistä. Syöttövesisäiliöllä varustetuissa laitoksissa (forward pumped) hapen määrä syöttövedessä on suurempi kuin cascaded-järjestelmää käyttävissä laitoksissa. Cascaded-laitoksissa hapen määrä on tyypillisesti välillä 40–60  $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ . (Rühle, 2011, s. 1-35.)

Kappaleessa 7.1.1 kerrottiin mitä happi voi höyrylinjassa tiivistyneessä vedessä aiheuttaa. (Rühle, 2011, s. 2-14.) Tämän lisäksi höyrylinjaan päätyneet radiolyysikaasut, happi ja vety, voivat konsentroitua höyryssä paikoitellen niin suuresti, että ne syttyvät. Tätä voi tapahtua höyrylinjassa paikoissa, joissa höyry ei pääse virtaamaan kunnolla, kuten suljetut yhteet tai venttiilit. Tällaisia paikkoja voidaan tarkkailla lämpötilamittauksella, koska puhtaan höyryn lämpötila samassa paineessa on korkeampi kuin höyryn ja radiolyysikaasujen seoksen. Liian suurien konsentraatioiden muodostumista voidaan estää pienillä yhteillä ongelmakohteista lauhduttimelle tai lisäämällä pieniä määriä jalometalleja ongelmapaikkoihin kiihdyttämään höyry-kaasu seoksessa vedyn ja hapen rekombinaatiota vedeksi. (Rühle, 2011, s. 2-5 & 2-14–2-25.)

### **7.3 IGSCC kiehutusvesilaitoksissa**

Raerajakorroosiota havaitaan monessa BWR-laitoksissa käytettävässä materiaalissa. Ensimmäinen IGSCC:n esiintyminen oli polttoaineen suojakuorimateriaalissa, kun niissä käytettiin vielä ruostumattomia teräksiä. Tämä ongelma poistui *Zircaloy*-lejeerinkien myötä. Seuraavana ongelmana austeniittisissa teräksissä oli TGSCC kloridien vaikutuksesta, ks. kappale 7.2.4. Tähän vaikutti myös jäädytteen hapettavat ominaisuudet, mutta kloridien riittävällä puhdistuksella ongelma saatiin hallintaan. Tämän jälkeen IGSCC on ollut huomattavin korroosimuoto BWR-järjestelmissä. (Ford, 2012, s. 548–549.)

Raerajakorroosiota on havaittu ruostumattomien terästen lisäksi myös nikkelpohjaisissa metalleissa. Materiaaleina on otettu käyttöön yhä vähemmän hiiltä sisältäviä teräksiä. Näissä materiaaleissa IGSCC mahdollistuu kolmen syyn yhteisvaikutuksesta: Kromipitoisuus raerajoilla pienenee kromikarbidiin muodostumisen seurauksena, vetojännitys kasvaa suuremmaksi kuin metallin myötölujuus tietyssä lämpötilassa ja teräksen normaalipotentiali jäädytteessä nousee yli  $-0,23$  V. Yleensä valmistustapa ja jälkikäsittely altistavat metalleja näille muutoksille, mutta kuten kappaleessa 7.2.4 kerrottiin myös ympäristö voi altistaa raeraja- ja raekorrosiolle. (Ford, 2011, s. 549–550.) IGSCC:n minimoimiseksi on tärkeää pitää kiertoapiirin metallien normaalipotentiali jäädytteessä alle  $-0,23$  V:n arvossa. (Ford, 2012, s.550 & 553)

Vaikka BWR-vesikemia perustuu erittäin puhtaaseen veteen ja siten myös alhaiseen sähkönjohtavuuteen, niin mikään ei estä hapettavan ympäristön aiheuttamaa IGSCC:tä nykyään käytettävissä tyypillisissä materiaaleissa. Tämän vuoksi tarvitaan vedynsyöttöä tai uusia materiaaleja, kuten kappaleessa 7.1.1 kerrottu *316NG*. (Ford, 2012, s. 550 & 566.)

#### **7.4 Polttoaineen toiminta**

BWR-laitosten polttoaineen *Zircaloy-2* suojakuorissa on myös kärsitty CILC:stä, ks. kappale 5.4.2. Tämän ovat käytännössä aiheuttaneet lauhduttimen kuparilejeeringeistä vapautuneet korroosiotuotteet. Ongelma on onnistuttu poistamaan suojakuorimateriaalien parannuksella sekä vaihtamalla lauhduttimen putkimateriaali ruostumattomiin teräksiin tai titaaniin. (Hettiarachchi, 2011, s. 2-28.)

#### **7.5 Aktiiviset korroosiotuotteet ja muut haitalliset aineet BWR:n kiertoapiirissä**

Kappaleessa 7.1.3 kerrottiin jo lauhduttimien materiaaleista ja niiden valinnasta. Putkimateriaalin valinnassa tulee huomioida myös korroosiotuotteiden liukeneminen lauhdeveteen. Lauhteenpuhdistusjärjestelmä ei puhdistaa vettä aivan sataprosenttisesti, ja siksi metallipintojen sisältämiä aineita päätyy myös reaktoriin ja aktivoituu siellä. (Rühle, 2011, s. 1-22.)

Kupari-sinkki lejeerinkien tapauksessa reaktorisydämeen päätyy Cu-63 ja Zn-64 isotooppeja, jotka aktivoituvat neutronikaappauksella seuraavasti Cu-63(n,γ)Cu-64 ja Zn-64(n,γ)Zn-65. Ruostumattomien terästen tapauksessa reaktoriin päätyy samoja aineita kuin PWR-laitoksissa ja samoja aktivoitumistuotteita kertyy kiertopiirin pinnoille, ks. kappaleet 5.6.1–5.6.3. Titaanisissa materiaaleissa ei ole havaittu huomioitavia ongelmia. (Riess, 2011, s. 4-26.) ; (Rühle, 2011, s.1-22–1-24.)

### 7.5.1 Kaasunpoistojärjestelmä

Kaasunpoistojärjestelmällä rekombinoidaan radiolyysikaasut happi ja vety takaisin vedeksi. Tämän lisäksi kaasunpoistojärjestelmällä hallitaan kaasumaisia aktivoitumistuotteita. Näitä tuotteita ovat typen, hapen ja fluorin isotoopit sekä vielä hieman tärkeämmät fissiokaasut, joita vuotaa pieniä määriä polttoainesauvoista. Turbiinista vuotaa myös ilmaa kiertopiiriin ja tämäkin vuoto tulee hävittää kaasunpoistimen kautta. (Rühle, 2011, s. 4-17.)

Varhaisin kaasunpoistomalli koostui pääosin vain suuresta putkesta. Putki viivytti ensin poistokaasuja noin 30 minuutin ajan, poisti tämän jälkeen kaasusta muodostuneet hiukkasmuotoiset tytärytimet ja vapautti jäljelle jääneen kaasun ympäristöön. Seuraavan sukupolven kaasunpoistomallissa tuli käyttöön rekombinaattori, jolla saatiin happi ja vety poistettua kaasuista. Lisäksi malli sisälsi aktiivihiilisuodattimet, joilla viivytettiin kryptonin ja ksenonin isotooppien vapautumista. Uusimmissa malleissa on parannettu kaasuseoksen kuivaamista, alennettu toimintalämpötilaa ja lisätty aktiivihiilisuodattimia pidemmän viivytyksen mahdollistamiseksi. (Rühle, 2011, s. 4-18.)

### 7.5.2 Stelliitin vaikutus eräässä laitoksessa

Eräässä Saksalaislaitoksessa oli käytetty *stelliittiä* säätösauvan kannakkeessa. Säätösauvan kannakemateriaalit oli muuten valmistettu ruostumattomasta teräksestä, mutta kapea ohjaustanko (halkaisijaltaan noin 2–3 cm) aivan kannakkeen yläpäässä oli *stelliittiä*. Yhden käyttöjakson jälkeen muun säätösauvan annosnopeus oli noin 20 Sv/h, mutta *stelliitti*-tangon kohdalla annosnopeus oli 1200 Sv/h. Tämä ero johtui puhtaasti Co-59:den suuremmasta määrästä *stelliitissä* verrattuna muihin säätösauvan materiaaleihin ja koboltti-isotoopin aktivoitumisesta Co-60:ksi. Uudemman mallisessa säätösauvassa ei enää ollut ohjaustankoa. (Rühle, 2011, s. 1-26–1-27.)

Rakennemateriaalien ja muutenkin rakenteen muutos pienensi laitoksen reaktoriveden puhdistusjärjestelmässä annosnopeutta 37 prosenttia ja putkien sisäpintojen kontaminaatiota noin 20 prosenttia. Lisäksi höyrylinjojen kontaminaatio pieneni noin 50–80 prosenttia alkuperäisistä tasoista. Näistä tuloksista huomataan se, että varsinkin koboltin vähentäminen reaktoriastian materiaaleista vaikuttaa huomattavasti aktiivisuuskertymiin. (Rühle, 2011, s. 1-27–1-30.)

## 8 SUOMESSA KÄYTÖSSÄ OLEVIENTEN LAITOSTEN TARKASTELU

Suomessa käytössä olevat laitokset sijaitsevat Loviisassa Hästholmenissa ja Eurajoella Olkiluodossa. Loviisan kaksi laitoyksikköä ovat venäläisvalmisteisia VVER-440 reaktoreita, joihin on lisätty länsimaisia turvallisuusjärjestelmiä. Olkiluodon kaksi laitosta ovat ruotsalaisen ASEA-ATOMin (nykyinen japanilainen Westinghouse Atom) toimittamia BWR75 reaktoreita, jotka myös pohjautuvat osaltaan GE:n reaktorikonseptiin, ks. kappale 7 (Cowan, 2011, s. 6-2) ; (TVO:n voimalaitosesite, s. 4).

### 8.1 Loviisan VVER-440

Kappaleessa 6.1 mainittujen materiaalien lisäksi Loviisan laitoksissa on käytössä myös pieniä määriä *stelliittejä*, joita löytyy säätöventtiilien tiivistepinnoilta. Tällaisia säätöventtiilejä löytyy noin 50 kappaletta molemmilta laitoksilta. Vaikka *stelliittien* käyttöä ei nykyisin enää hyväksytä, ei laitoksilla silti ole käytössä *stelliittien* poisto-ohjelmaa. Tämä johtuu siitä, että *stelliittien* ongelmallinen aktivoitumistuote Co-60 ei ole Loviisan laitoksilla tällä hetkellä suurin ongelma. Tästä syystä laitoksilla ei myöskään käytetä sinkki-injektiota, ks. kappale 5.3.5. (Kvarnström, 2014.)

Koboltti-isotooppien Co-60 ja Co-58 sijaan Loviisassa keskitytään tällä hetkellä antimoni-isotooppien Sb-122 ja Sb-124 sekä hopeaisotoopin Ag-110m lähdetermien minimointiin. Antimonin päälähteenä ovat pääkiertopumput, joiden tiivistemateriaalit sisältävät 26 prosenttia antimonia, ks. kappale 5.6.3. Ag-110m mahdollisia lähdetermejä on tunnistettu toistaiseksi paineistimen sähkövastuksien juotoksissa, eräiden varoventtiilien kalvoissa sekä joidenkin järjestelmien tiivisteissä. (Kvarnström, 2014.)



Loviisan laitoksilla käytetään muiden VVER-laitosten tavoin ammoniakkia vedyn lähteenä ja kaliumhydroksidia pH:n säätöön sekä kaikille PWR-laitoksille tyypillisesti boorihappoa neutronivuon säätöön ja hydratsiinia jäännöshapen poistoon ylösajossa. Vetyperoksidia on kokeiltu vuonna 1992 Loviisan kakkosyksiköllä, mutta säteilysuojelulliset vaikutukset eivät antaneet aihetta vetyperoksidin jatkuvalle käytölle. Tämän lisäksi vetyperoksidia on käytetty primääripiirin materiaalien passivointiin vuonna 1994, kun Loviisan kakkosyksiköllä on suoritettu primääripiirin täydellinen dekontaminointi. (Kvarnström, 2014.)

Olosuhdevaatimukset eivät eroa paljon Loviisan laitoksilla verrattuna muihin VVER-laitoksiin, mutta muutamia poikkeuksia löytyy. Pääkiertopumput ovat eri tyyppiä, minkä vuoksi ammoniakin syöttö ja kaasunpoisto poikkeavat VVER-laitosten tyypillisistä ratkaisuista. Ammoniakki syötetään pääkiertopumppujen tiivisteveteen, josta puolet menee primääripiiriin ja puolet päättyy kaasunpoistoon. Lisäksi pääkiertopumppujen antimonisisältö vaikuttaa varsinkin alasajotilanteissa prosessin optimointiin. Sb-122 ja Sb-124 nuklidien määrä prosessivedessä tahdotaan minimoida, ks. kappale 6.4. Tämä onnistuu maksimoimalla suodatuskapasiteetti ja pudottamalla suodatettava vesimäärä puoleen, kun primääripiirin lämpötila on pudonnut alle 100 °C:een. Näissä olosuhteissa antimonin suodattuminen on tehokkaimmillaan. (Kvarnström, 2014.)

### **8.1.1 Alasajo- ja ylösajotoiminnot**

Alasajotilanteessa n. 16 tuntia ennen alikriittisyyttä lopetetaan ensin ammoniakin syöttö ja sitten suodatetaan pois kaikki primääripiiriin syötetyt ja siellä muodostuneet alkaloivat aineet. Ylimääräistä vetyä poistetaan kiertopiiristä tavoitellen määrää alle 10 nml/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (normaalimillilitra). Tällöin taataan boorausvaiheessa nopea siirtyminen negatiivisesta elektropotentiaalista positiiviseen. Tämän myötä vältetään kolloidisen seostyyppin muodostuminen, joka muodostuessaan heikentäisi liukenevien partikkelien ja hiukkasten suodattamista. Kolloidien muodostuminen myös sakeuttaisi veden ja estäisi näin vedenalaisten tarkastuksien tekemisen. Boorauksella taataan myös reaktorin alikriittisyys latausseisokissa. Boorihappoa on oltava latausseisokissa  $14 \pm 1$  g/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. (Kvarnström, 2014.)

Laitosten ylösajossa primäärivesi puhdistetaan mahdollisimman puhtaaksi metalleista ja muista haitallisista aineista. Ylösajossa aloitetaan hydratsiinin syöttö hapenpoistoa varten sekä  $\text{NH}_3$ :n syöttö käytönaikaista vedynmuodostamista ja pH:n säätöä varten. Ammoniakista muodostuvalla vedyllä hallitaan radiolyysissä muodostuvan hapen määrää. Ioninvaihtohartsit kyllästetään kaliumhydroksidilla, missä menee noin kaksi vuorokautta. Primääripiirin lämpötilan kohotuksen yhteydessä, primääriveden pH-arvo yritetään saada mahdollisimman nopeasti arvoon 7,0–7,1. (Kvarnström, 2014.)

### 8.1.2 Primääriveden puhdistus

Primääriveden laatua tarkkaillaan käyttöjakson alusta loppuun jatkuvatoimisilla analysaattoreilla sekä viikko-ohjelman mukaisilla laboratorioanalyysillä. Laitoksen TTKE eli turvallisuustekniset käyttöehdot ohjaavat analyysitoimintaa. Puhdistus tapahtuu pääosin rinnakkain toimivissa TC10- ja TC50-järjestelmissä sekä osakseen TE31-järjestelmässä. (Kvarnström, 2014.)

TC10-järjestelmässä on yksi sekaioninvaihdin, jossa on 0,5 m<sup>3</sup>:ta kationinvaihdinta ja 0,5 m<sup>3</sup>:ta anioninvaihdinta. TC50-järjestelmässä on erikseen yhden kuutiometrin kokoinen kationinvaihdin ja yhden kuutiometrin kokoinen anioninvaihdin. Ioninvaihtohartsit on kyllästetty KOH:n suhteen, jolloin pH:n säätö tapahtuu välillisesti ammoniakkin määrää säätämällä.  $\text{NH}_3$ :n määrää lisäämällä pedeistä eluoituu eli irtautuu kaliumhydroksidia. (Kvarnström, 2014.) Vertaa pH:n säätöä kappaleessa 6.3.2 kerrottuihin ammoniakkin ongelmiin.

Kaliumhydroksidia voi myös muodostua väliaikaisesti ylimäärin, koska kaliumhydroksidin, ammoniakkin ja vedyn määrät kytkeytyvät pH-säädön takia toisiinsa. Kaikille on omat raja-arvonsa ja kaikkien tarve vaihtelee koko käyttöjakson ajan. Ylimääräistä kaliumhydroksidia poistetaan TE31-järjestelmän ioninvaihtohartseissa, joissa on erikseen kationinvaihdin (2,5 m<sup>3</sup>) sekä anioninvaihdin (2,5 m<sup>3</sup>). Tämän lisäksi omilla pumpuilla toimivaa TE31-järjestelmää käytetään veden puhdistukseen alasajotilanteessa, koska TC-järjestelmä toimii pääkiertopumppujen paine-erolla. Paine-eroa ei voida enää hyödyntää, kun pääkiertopumput pysäytetään primääripiirin paineen laskiessa alle 30 bar:n. (Kvarnström, 2014.)

## 8.2 Olkiluodon BWR75

Olkiluodon kaksi laitosesikettä muistuttavat lähtökohtaisesti hyvin paljon muita länsimaisia kiehtusvesilaitoksia. Kobolttin isotooppi Co-60 on Olkiluodon laitoksilla eniten aktiivisuutta ja säteilykenttiä lisäävä nuklidi (Ketola, 2014). Lisäksi uudempien polttoainekonstruktioiden välituissa käytetään *Inconel*-lejeerinkejä. Näistä liukeneva nikkeli aktivoituu koboltti-isotoopiksi Co-58, joka on noussut Co-60:den ohella merkittäväksi säteilyn aiheuttajaksi. (Kallio, 2014.)

### 8.2.1 Kiertopiirin materiaalit

Turpiinipuolen putkistot ovat alun perin olleet hiiliterästä, mutta monet putkista on vaihdettu ruostumattomaan teräkseen putkien eroosion takia. Käytössä olevilla ruostumattomilla teräksillä ei vaadita edes sekahitsien lämpökäsittelyä. Reaktoripuolella putkimateriaali on *SS 2343*:a, joka vastaa ruostumatonta terästä *316*. ASEA-ATOMin alkuperäinen hiilipitoisuusraja *SS 2343*:lle oli nykyisiä L-laatuja korkeampi. Teräs saattoi sisältää hiiltä yli 0,035 painoprosenttia. Tämä aiheutti alkuperäisessä materiaalissa SCC:n riskiä ja siksi putkia on vaihdettu uusiin. (Kallio, 2014.)

ASEA-ATOMin konseptissa suojarakennuksen sisällä kulkevat syöttövesilinjan putket ovat materiaaliltaan ruostumattomia teräksiä ja ulkopuolella hiiliteräksiä. Ruostumattomilla teräksillä mahdollistetaan syöttövesilinjan reaktoripäässä pienemmät aktiivisuuskertymät. Haittapuolena ovat ruostumattomien terästen suuremmat lämpöliikekuormitukset rakenteissa. (Kallio, 2014.)

Reaktoripaineastia ja sen pinnoitteet ovat samaa tyyppiä kuin muissakin BWR-laitoksissa. Paineastian sisällä käytetään *Inconel 182*-lejeerinkiä hitseissä ja se on erittäin altis IASCC:lle. Tämän vuoksi *182*-lejeerinkiä sisältävät hitsisaumat ovat yksi eniten tarkastustunteja vaativia kohteita. *Inconel 182*:n lisäksi tietyissä hitsisaumoissa on käytetty *Inconel 82*:a. *Inconel 82*-lejeeringin korkeammasta kromipitoisuudesta johtuen se ei ole kiehtusvesipuolella yhtä ongelmallinen kuin *182*-lejeerinki, eikä vaadi samanlaista tarkkailua. Polttoaineen suojakuorimateriaali on pääosin *Zircaloy 2*-lejeerinkiä, mutta muutamat korkeammalle palamalle suunnitellut koeniput on valmistettu eri materiaalista. Lauhduttimen putket on valmistettu titaanista ja *SMO 654*-lejeeringistä. *SMO 654*-

lejeerinkiä käytetään suojaputkissa, koska ne sisältävät suuria määriä kromia ja molybdeeniä sekä estävät pisaraeroosiota. Lauhduttimen merivesikammiot ovat hiiliterästä. (Kallio, 2014.)

*Stelliittiä* käytetään venttiilien vaativimmissa tiivistepinnoissa. Materiaali nimeltä *DUR 300* ei anna tiivistepinnalle riittävää kovuutta ja tästä materiaalista uudempi versio *DUR 500* kärsii vielä lastentaudeista. Molemmat näistä olisivat kobolttisisällöltään parempia kuin *stelliitti*. Koboltti-isotooppien minimoinnissa tulee kuitenkin huomioida, että lauhdenpuhdistuksessa saadaan poistettua yli 90 prosenttia kobolttisisällöstä. Tämän vuoksi huomio tulisi kiinnittää kiertopiirin vaiheeseen, jossa kulkee syöttö- tai reaktorivettä. Tämä tarkoittaa syöttöveden esilämmittimiä, joilla on suuri pinta-ala sekä reaktorin sisäosia, joissa esiintyy korkeimmat lämpötilat. (Kallio, 2014.)

### **8.2.2 Veden- ja höyrylaadun tarkkailu sekä muokkaus**

Kiertopiirissä ei ole käytössä mitään ylimääräisiä kemikaaleja, kuten vetyä tai sinkkiä. Kemikaalien käyttöä ei ole edes pohdittu, koska tarvetta niiden käytölle ei ole havaittu. (Ketola, 2014.) Olkiluodossa kuitenkin seurataan muilla laitoksilla toteutettavaa vetyvesikemia-konseptia (HWC, Hydrogen Water Chemistry), johon vedyn- ja sinkinsyöttökin sisältyvät. Ongelmana on, että ASEA-ATOMin 70-luvun lopulla toimittamat laitokset ovat niin sanottuja ABWR-laitoksia (Advanced BWR), joissa on reaktoripaineastian sisäiset pääkiertopumput. Tämä konstruktio puolestaan ei tue lähtökohtaisesti GE:n laitoksiin suunniteltua HWC-konseptia. Kohtuullisellakaan vetymäärällä ei ole saatu haluttua korroosiopotentiaalin laskua syöttövesiputkissa. Lisäksi normaalivesikemia (NWC, Normal Water Chemistry) on ollut riittävä laitosten erinomaisen kuntotason ylläpitämiseksi. (Kallio, 2014.)

Kiertopiirin vedenlaadun valvonta perustuu sekä viranomaismääräyksiin että kokemukseräisiin tietoihin. Veden johtokyky- ja happipitoisuusmittaukset ovat jatkuvatoimisia ja lisäksi reaktoriveden anionipitoisuutta seurataan päivittäisellä näytteenotto-ohjelmalla. Eri aineiden pitoisuuksien tavoite- ja raja-arvot perustuvat EPRI:n kiehutusvesilaitoksille suositteluihin arvoihin (EPRI BWR Chemistry Guidelines), lopulliseen turvallisuusselosteeseen (FSAR) sekä laitostoimittajan kemian käsikirjaan ja laitosten omiin analyysihin. (Ketola, 2014.)

Alasajo- ja ylösajotilanteessa veden laatua seurataan vielä tiiviimmin. Alasajossa vedessä huomioidaan sen johtokyky ja happipitoisuus sekä tehdään radiokemialliset määritykset, eli mitataan nuklidipitoisuuksia. Ylösajossa mitataan reaktoriveden anioni- ja happipitoisuuksia sekä tarkkaillaan RWCU-piirin toimintaa. (Ketola, 2014.)

Reaktoriveden puhdistusjärjestelmän suodattimet ovat syväpeti-ioninvaihtimia ja lauhteenpuhdistusjärjestelmän precoat-ioninvaihtimia (Cowan, 2011, s. 6-2). Lauhteenpuhdistusjärjestelmässä on kytketty rinnan seitsemän suodatinyksikköä, joihin kiertopiirin vesi jakautuu tasaisesti. Kuusi kappaletta näistä suodattimista on päällystetty sekaioninvaihtohartsilla ja yhdessä ei ole hartsia lainkaan. Suodattimien käyttöä ohjataan syöttöveden rautapitoisuuden mukaan sekä reaktoriveden sulfaattipitoisuuden mukaan. (Ketola, 2014.)

## **9 TEORIAN KOONTI JA TARKASTELU**

Ydinvoimalaitoksissa vesikemian optimoinnilla ja korroosionestolla mahdollistetaan laitosten taloudellinen ja varsinkin turvallinen käyttö. Tämä pitää sisällään korroosionhallinnan, henkilökunnan säteilylle altistumisen minimoinnin sekä polttoaineen mahdollisimman hyvän toimivuuden, ks. kappale 4.

Painevesilaisoksissa optimaalinen toiminta saavutetaan syöttämällä primääripiiriin useita eri aineita, kuten sinkkiä, vetyä/ammoniakkia, litium-/kaliumhydroksidia, boorihappoa, vetyperoksidia sekä hydratsiinia, ks. kappaleet 5.3–5.3.5 ja 6. Primäärivesi pidetään hieman alkalina, jotta korroosiotuotteiden liukeneminen saataisiin minimoitua, ks. kappale 5.5. Lisäksi metallipinnat passivoidaan kromin oksidilla ja polttoainesauvojen suojakuoret zirkoniumoksidilla. Näin pyritään estämään kaikki tyypillisimmät korroosionmuodot primääripiirissä, aktiivisuuden kertyminen sekä polttoainehäiriöt reaktorissa, ks. kappaleet 5, 5.4–5.4.2 ja 6.2.

Kiehuvesilaitoksissa toiminnan perustana on erittäin puhdas normaalivesikemia (NWC), jolloin kiertopiiriin ei syötetä mitään ylimääräisiä aineita. Hapettava ympäristö höyrylinjoissa muodostaa linjojen pinnoille raudan oksideista passivoivan kerroksen, ja lauhduttimen hapen poistolla estetään hapen päätyminen syöttövesilinjaan, ks. kappaleet

7.1.4, 7.2 ja 7.5.1. Näin saavutetaan erittäin hyvät materiaalien korroosionsiet ominaisuudet, mutta silti laitoksissa havaitaan IGSCC:tä, ks. kappale 7.3. Kehittämismuutoksena olisi ottaa käyttöön vedyn sekä sinkin syöttö ja siirtyä NWC:stä vetyvesikemiaan (HWC).

Eri painevesilaitoksissa käytetään pääkiertopiirin materiaaleina pääosin toisiaan vastaavia metalliseoksia. Ferriittiset teräkset on pinnoitettu austeniittisilla tai stabiloiduilla ruostumattomilla teräksillä ja höyrystimissä käytetään nikkeli- tai rautapohjaisia lejeerinkejä, ks. kappaleet 5.1–5.1.3 ja 6.1. Tästä seuraa, että myös korroosio- ja aktivoitumistuotteet ovat pääosin samoja. Vaikka eri nuklidien pitoisuudet vaihtelevat hieman eri laitostyyppien välillä, ovat ongelmallisimmat nuklidit kuitenkin samat: Kobolttin isotoopit Co-58 ja -60, antimonin isotoopit Sb-122 ja -124 sekä hopean isotooppi Ag-110m, ks. kappaleet 5.6.1–5.6.3 ja 6.4.

Kiehumusvesilaitosten materiaalit poikkeavat vain hieman painevesilaitoksista. Myös BWR:ssä käytetään ruostumattomia teräspinnoitteita ferriittisten terästen päällä, mutta esimerkiksi höyrylinjoissa näin ei ole. Höyrylinjojen hapettava ympäristö muodostaa myös ferriittisen hiiliteräksen kanssa passivoivan kerroksen, mikä suojaa tehokkaasti tyypillisiltä korroosimuodoilta, ks. kappaleet 7.1–7.1.4. Erona painevesilaitoksiin on lauhdutin, jonka materiaalina voi olla kuparilejeerinki, ks. kappale 7.1.3. Tällöin myös korroosio- ja aktivoitumistuotteet poikkeavat painevesilaitosten tapauksesta, ks. kappale 7.5.

Korroosion ja kiertopiiriin vapautuvien korroosiotuotteiden kannalta merkittävimmät optimoinnin paikat ovat lämmönsiirtopinnat reaktorisydämessä sekä höyrystimissä tai lauhduttimessa, ks. 5.1 ja 7.1. Näihin voidaan vaikuttaa sekä sopivilla materiaalivalinnoilla että muokkaamalla vesikemiaa sopivaksi käyttöjakson eri vaiheissa. Erityistä huomiota vaaditaan varsinkin käynnistys- ja alasajovaiheissa, ks. 5.7, 6.3.2, 8.1.1 ja 8.2.2.

Kaikista kevytvesilaitoksista löytyy kovaa kulutuksenkestävyyttä vaativia paikkoja, esimerkiksi venttiileistä. Näissä paikoissa käytetään tyypillisesti *stelliittejä*, ja näin on myös Suomessa käytössä olevilla laitoksilla. Aktivoitumistuotteensa vuoksi *stelliiteille* etsitään jatkuvasti korvaavaa materiaalia, ks. kappaleet 5.1.1, 5.6.1 ja 7.5.2.

Loviisan laitoksilla ongelmallisimpiin aktivoitumistuotteisiin eivät tällä hetkellä kuulu koboltin isotoopit, vaan laitoksilla keskitytään antimonin ja hopean isotooppien minimointiin. Loviisan laitoksilla on testattu vetyperoksidin käyttöä alasajon yhteydessä, mutta siitä ei ole tehty jatkuvatoimista, koska sen käytöstä ei saatu säteilysuojelullista hyötyä, ks. kappale 8.1. Loviisan laitoksilla on pääosin samat erot länsimaalaisiin painevesilaitoksiin nähden kuin muillakin VVER-laitoksilla, ks. kappale 6. Suurin ero on alhaisempi primääriveden aktiivisuus, mikä johtuu mahdollisesti alhaisemmasta primääripiirin lämpötilasta. Lisäksi primääripiirin putkistot ovat VVER-laitoksissa titaanilla stabiloituja, kun taas länsimaisissa PWR-laitoksissa ne eivät ole, ks. kappaleet 5.1–5.1.2 ja 6.1.

Olkiluodon BWR-laitoksilla vesikemia pohjautuu hyvin tyypilliseen normaalivesikemiaan. HWC-konseptia ei ole edes pohdittu, koska prosessin ei ole näyttänyt sellaista vaativan. Muiden laitosten vetyvesikemiaa kuitenkin tarkkaillaan, ks. kappale 8.2.2. Olkiluodon laitosten kiertoapiirin materiaalit ovat käytännössä samoja ja veden puhdistus toimii samalla tavalla kuin muillakin kiehutusvesilaitoksilla, vrt. kappaleet 7.1.1–7.1.3, 7.2.1–7.2.2 ja 8.2.1–8.2.2.

Yleensä muutokset laitosten toiminnoissa vaikuttavat suoraan tai epäsuorasti myös korroosionhallintaan. Kun muutoksia tehdään laitoksen tehon lisäämiseksi, seuraa siitä yleensä aiemmin ratkaistujen ongelmien palaaminen. Varsinkin tällaisissa tilanteissa tulisi hyödyntää muilla laitoksilla toteutettuja tutkimuksia ja havaintoja.

Optimoinnissa tulisi puhua käytännön korroosionhallinnasta eikä estämisestä, koska materiaalien jonkin tyyppistä syöpymistä ei pystytä koskaan täysin estämään tai ainakaan estäminen ei ole taloudellisesti mitenkään toteutettavissa. Vesikemian säädössä tulee ymmärtää, että kiertoaineena käytettävä vesi jo omilta ominaisuuksiltaan vaikuttaa suuresti ja hyvin vaihtelevasti korroosioon: Veteen liukenee helposti erilaisia yhdisteitä erilaisissa olosuhteissa ja jo pelkkä puhdas vesi johtaa sähköä - tosin hyvin heikosti.

Uusia keinoja vesikemian muokkaukseen tulisi pohtia kaikilla laitoksilla. Sinkinsyöttö voitaisiin lisätä niihinkin laitoksiin, joissa sitä ei vielä käytetä. Tämän lisäksi

painevesilaitoksissa voitaisiin pohtia rautainjektion käyttöä vaikuttamaan oksidifilmien muodostumiseen ja kiehutusvesilaitoksilla vedynsyöttöä vähentämään happea radiolyytikaasuista. Vaihtoehtoja löytyy, mutta eri asia on voidaanko niitä toteuttaa, ks. kappale 5.7. Uusien käytäntöjen toteuttaminen onkin aina laitoskohtaista ja samat ratkaisut eivät varmasti ole yhtä hyödyllisiä kaikille laitoksille.



## 10 YHTEENVETO

Materiaaliratkaisut ovat PWR- ja BWR-laitoksissa samantyyppisiä, mutta vesikemiassa ja korroosionhallinnassa on huomattaviakin eroja. BWR-laitosten erittäin puhdas vesikemia ei vaadi kiertopiirin materiaaleilta normaalitilanteissa läheskään yhtä paljon korroosionsietokykyä kuin PWR-laitoksissa. Kiehutusvesilaitoksen reaktorissa ei ole mahdollista konsentroitua booria aiheuttamaan ongelmia toisin kuin painevesilaitoksissa. Lisäksi kiehutusvesilaitosten höyrylinjojen hapettava ympäristö ei ole ongelmallinen, koska se muodostaa passivoivan kerroksen metallien pinnalle raudan kanssa. Painevesilaitoksissa primääripiirin materiaalien passivoiva kerros muodostuu kromista, jota tulee olla riittävästi aivan metallin pintakerroksissa. Ongelma on, että kromin määrä voi häiriintyä ja vielä täysin vesikemiasta riippumattomista syistä.

Kevytvesilaitosten suurimpien komponenttien materiaali on ferriittinen hiiliteräs. Nämä pinnoitetaan, joko austeniittisilla tai stabiloiduilla ruostumattomilla teräksillä. Polttoaineen suojakuorimateriaali on zirkoniumseosteista metallia. Eroina materiaaleissa on PWR-laitosten höyrystimet, joissa käytetään nikkeli- tai rautapohjaisia lejeerinkejä sekä BWR-laitosten höyrylinjat ja lauhdutin. Höyrylinjoja ei ole pinnoitettu ruostumattomilla teräksillä ja lauhdutin voi olla vaihtoehtoisesti joko kuparilejeerinkiä, ruostumatonta terästä tai titaania. Kaikilla materiaalivalinnoilla on vaikutusta prosessin toimivuuteen ja varsinkin laitoksen käyttöturvallisuuteen.

Säteily aiheuttaa omat vaatimuksensa ydinvoimalaitosten vesikemialle ja korroosionhallinnalle. Kiertopiirissä muodostuu aktivoitumistuotteita, jotka aiheuttavat varsinkin huollonaikaisia ongelmia. Vesikemia ja varsinkin veden puhdistusjärjestelmät tulee suunnitella siten, että kiertopiirin aktiivisuus saadaan minimoitua. Neutronisäteilyllä on lisäksi haurastuttava vaikutus reaktoripaineastiaan. Haurastuminen saattaa jopa määrätä laitoksen lopullisen käyttöiän. Tähän ei voida vesikemialla vaikuttaa, mutta sopivien materiaalien valinnalla tilannetta voidaan parantaa. Vesikemia on kuitenkin aina kytköksissä korroosionhallintaan, joten sillä on myös oma vaikutuksensa valittuihin materiaaleihin. Voidaankin todeta, että koska erilaiset ratkaisut vaikuttavat aina toisiinsa, tehdään suunnittelussa ja optimoinnissa aina kompromisseja.

## LÄHTEET

Altpeter I., Dobmann G., Katerbau K.-H., Schick M., Binkele P., Kizler P., Schmauder S. 2001. Copper precipitates in 15 NiCuMoNb 5 (WB 36) steel: material properties and microstructure, atomistic simulation and micromagnetic NDE techniques. Nuclear Engineering and Design. Vuosikerta: 203, julkaisu: 2-3, s. 337–350. Elsevier Science B. V. ISSN: 0029-5493

Betova Iva, Bojinov Martin, Saario Timo. 2012. Start-up and Shut-down Water Chemistries in Pressurized Water Reactors. 81 s. [Verkkodokumentti]. Suomi: VTT, Espoo, [viitattu 15.4.2014] VTT Research report: VTT-R-00699-12. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2012/VTT-R-00699-12.pdf>

Brezonik Patrick L., Arnold William A. 2011. Water chemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems. Yhdysvallat. Oxford University Press. 782 s. ISBN 978-0-19-973072-8

Le Calvar M., de Curières I. 2012. Corrosion issues in current nuclear reactors and applications. Teoksessa: Nuclear corrosion science and engineering. Editoiija: Féron Damien. s. 473–547. Iso-Britannia. Woodhead Publishing Limited. ISBN: 978-1-84569-5

Cowan Robert. 2011. Kokoelmateos: LCC7 Special Topic Report Introduction to Boiling Water Reactor Chemistry – Volume 1. Ruotsi. ANT International. Kappaleet 3 ja 6.

Deshon Jeff, Hussey Dennis, Kendrick Brian, McGurk John, Secker Jeff, Short Michael. 2011. Pressurized water reactor fuel crud and corrosion modeling. JOM. Vuosikerta: 63, julkaisu: 8. s. 64–72. Yhdysvallat. Springer US. ISSN: 1543-1851

Féron D. 2012. Overview of nuclear materials and nuclear corrosion science and engineering. Teoksessa: Nuclear corrosion science and engineering. Editoiija: Féron Damien. s. 31–56. Iso-Britannia. Woodhead Publishing Limited. ISBN: 978-1-84569-5

Ford F. P. 2012. Intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) in boiling water reactors (BWRs). Teoksessa: Nuclear corrosion science and engineering. Editoiija: Féron Damien. s. 548–581. Iso-Britannia. Woodhead Publishing Limited. ISBN: 978-1-84569-5

Hettiarachchi Samson. 2011. Kokoelmateos: LCC7 Special Topic Report Introduction to Boiling Water Reactor Chemistry – Volume 1. Ruotsi. ANT International. Kappaleen 2 sivut 28–58.

Hyyryläinen E. S. 1960. Korroosioilmiöt eri ympäristöissä. Teoksessa Kemian keskusliiton julkaisuja N:o 23: Korroosio ja sen estäminen. Päätoimittaja: Tikkanen M. H. s. 36–62. Lahti. Lahden kirjapaino- ja sanomalehti-osakeyhtiö.

Kajanne P. 1960. Korroosion esto höyryvoimalaitoksissa ja kiertovesijärjestelmissä. Teoksessa Kemian keskusliiton julkaisuja N:o 23: Korroosio ja sen estäminen. Päätoimittaja: Tikkanen M. H. s. 186–210. Lahti. Lahden kirjapaino- ja sanomalehti-osakeyhtiö.

Kallio Antti, Materiaali-insinööri, Teollisuuden Voima Oy. 2014. Sähköpostikirjeenvaihto.

Ketola Mari, Kemian jaospäällikkö, Teollisuuden Voima Oy. 2014. Sähköpostikirjeenvaihto.

Klenk A., Kußmaul K., Link T., Schüle M. 1997. Dynamic material properties and their application to components. Nuclear Engineering and Design. Vuosikerta: 174, julkaisu: 3, s. 219–235. Elsevier Science B. V. ISSN: 0029-5493

Kritsky V. G. 1999. Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plant Structural Materials. Yhdysvallat. ANS. 313 s. ISBN: 0-89448-565-2

Kunnossapidon opetusmoniste. 2012. Vioittumisen deterministinen arviointi. Lappeenranta. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. 27 s.

Kvarnström Roger. Erityisasiantuntija radiokemia ja säteilyturvallisuus, Fortum, Loviisan voimalaitos. 2014. Sähköpostikirjeenvaihto.

Kysela Jan. 2011. Kokoelmateos: LCC7 Special Topic Report PWR/VVER Primary Side Coolant Chemistry – Vol 1. Editioija: Nordmann Francis. Ruotsi. ANT International. Kappaleet: 7 & kappaleen 3 sivut 18–21.

Lemaignan Clément. 2010. Nuclear Materials and Irradiation effects. Teoksessa: Handbook of Nuclear Engineering, Nuclear Engineering Fundamentals. Editioija: Cacuci Dan Gabriel. s. 543–642. Yhdysvallat. Springer Science+Business Media. ISBN 978-0-387-98130-7

Lyon S. 2012. Overview of corrosion engineering, science and technology. Teoksessa: Nuclear corrosion science and engineering. Editioija: Féron Damien. s. 3–30. Iso-Britannia. Woodhead Publishing Limited. ISBN: 978-1-84569-5

Nordmann F., Odar S., Venz H., Kysela J., Ruehle W., Riess R. 2010. ANT International chemistry update and best practices, International conference on water chemistry of nuclear reactor systems Quebec, October 2010. 16 s. [Verkkodokumentti]. Ruotsi: ANT International, [viitattu 14.3.2014] ANT International konferenssi-lehti. Saatavissa: [https://www.antinternational.com/fileadmin/Products\\_and\\_handbooks/LCC/Chemistry\\_update\\_and\\_best\\_practices\\_100608.pdf](https://www.antinternational.com/fileadmin/Products_and_handbooks/LCC/Chemistry_update_and_best_practices_100608.pdf)

Odar Suat. 2011. Kokoelmateos: LCC7 Special Topic Report PWR/VVER Primary Side Coolant Chemistry – Vol 1. Editioija: Nordmann Francis. Ruotsi. ANT International. Kappale 5.

Partanen Jaakko. 2010. Yleisen kemian opetusmoniste. Lappeenranta. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. 123 s.

Riess Rolf. 2011. Kokoelmateos: LCC7 Special Topic Report PWR/VVER Primary Side Coolant Chemistry – Vol 1. Editioija: Nordmann Francis. Ruotsi. ANT International. Kappaleet: 1, 2 ja 6 & kappaleen 3 sivut 1–18.

Rühle Wilfried. 2011. Kokoelmateos: LCC7 Special Topic Report Introduction to Boiling Water Reactor Chemistry – Volume 1. Ruotsi. ANT International. Kappaleet 1, 4 ja 5 & kappaleen 2 sivut 1–28.

Seifert H. P., Ritter S. 2008. Strain-induced corrosion cracking behavior of low-alloy steels under boiling water reactor conditions. Journal of Nuclear Materials. Vuosikerta: 378, julkaisu: 3, s. 312–326. Elsevier B. V. ISSN: 0022-3115

Sandberg Jorma. 2004. Ydinturvallisuus. Hämeenlinna. Karisto Oy:n kirjapaino. STUK. 418 s. ISBN: 951-712-500-3

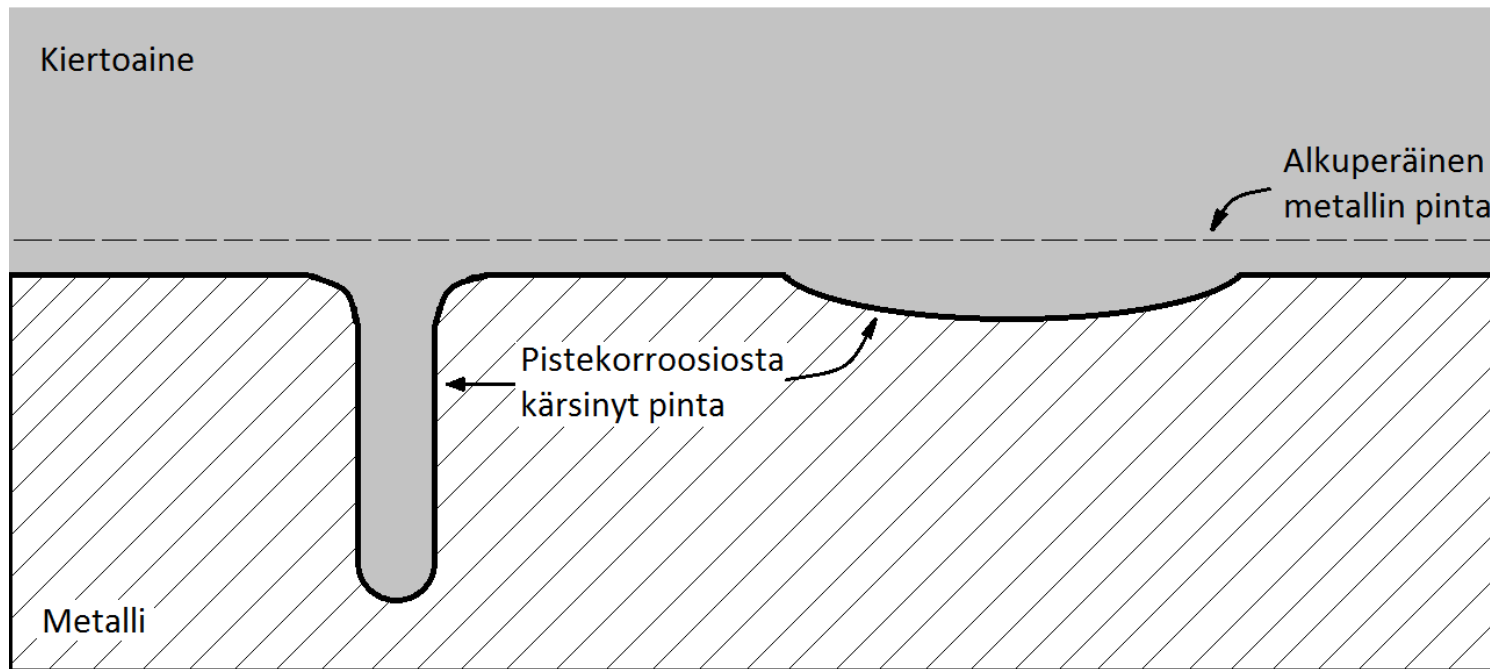
Sneck Tenho. 1960. Korroosion syyt ja ilmenemismuodot. Teoksessa Kemian keskusliiton julkaisuja N:o 23: Korroosio ja sen estäminen. Päätoimittaja: Tikkanen M. H. s. 11–35. Lahti. Lahden kirjapaino- ja sanomalehti-osakeyhtiö.

TVO:n voimalaitosite. Ydinvoimalaitosyksiköt Olkiluoto 1 ja Olkiluoto 2. Suomi. Teollisuuden Voima Oy. 48 s.

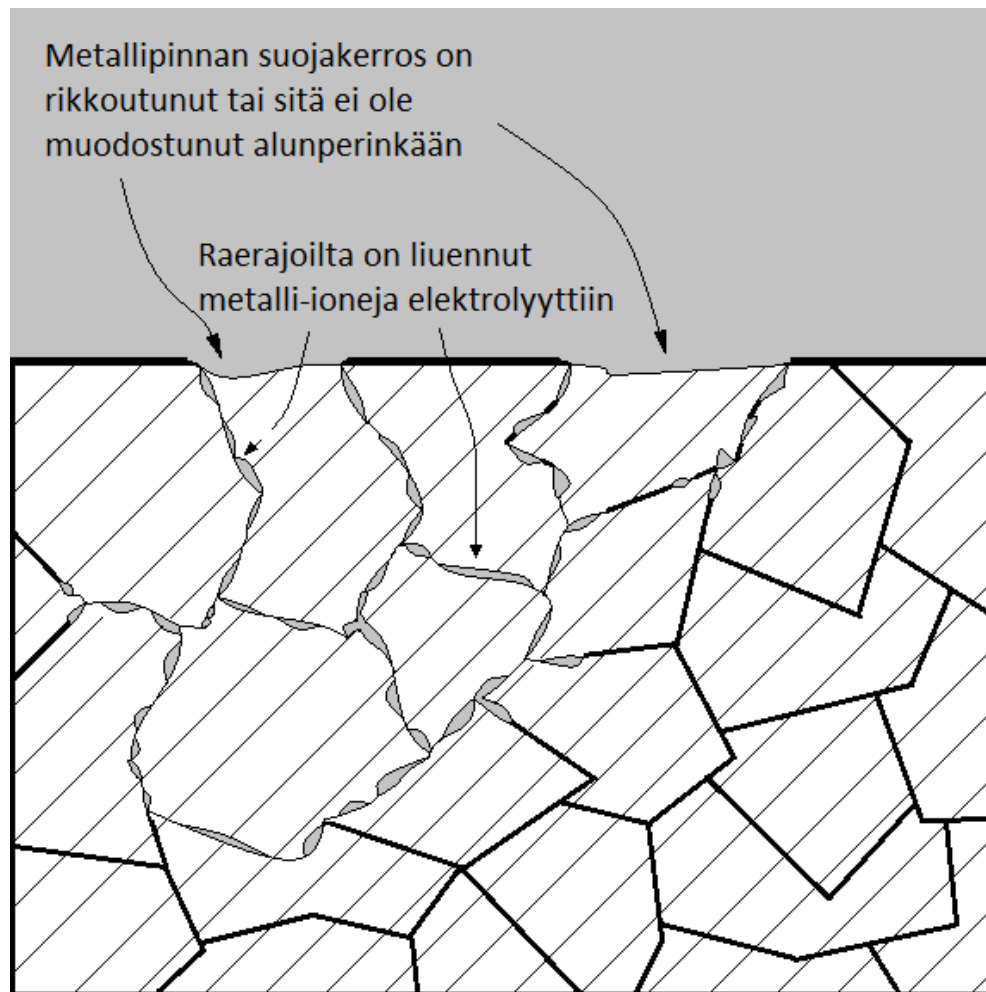
Uhlig Herbert H. 1971. Corrosion and corrosion control. Yhdysvallat. John Wiley & Sons, Inc. 419 s. ISBN 0-471-89563-6

Varga K., Deák E. H. 2012. Corrosion issues in water-cooled water-moderated energetic reactor (WWER) systems. Teoksessa: Nuclear corrosion science and engineering. Editioija: Féron Damien. s. 634–678. Iso-Britannia. Woodhead Publishing Limited. ISBN: 978-1-84569-5

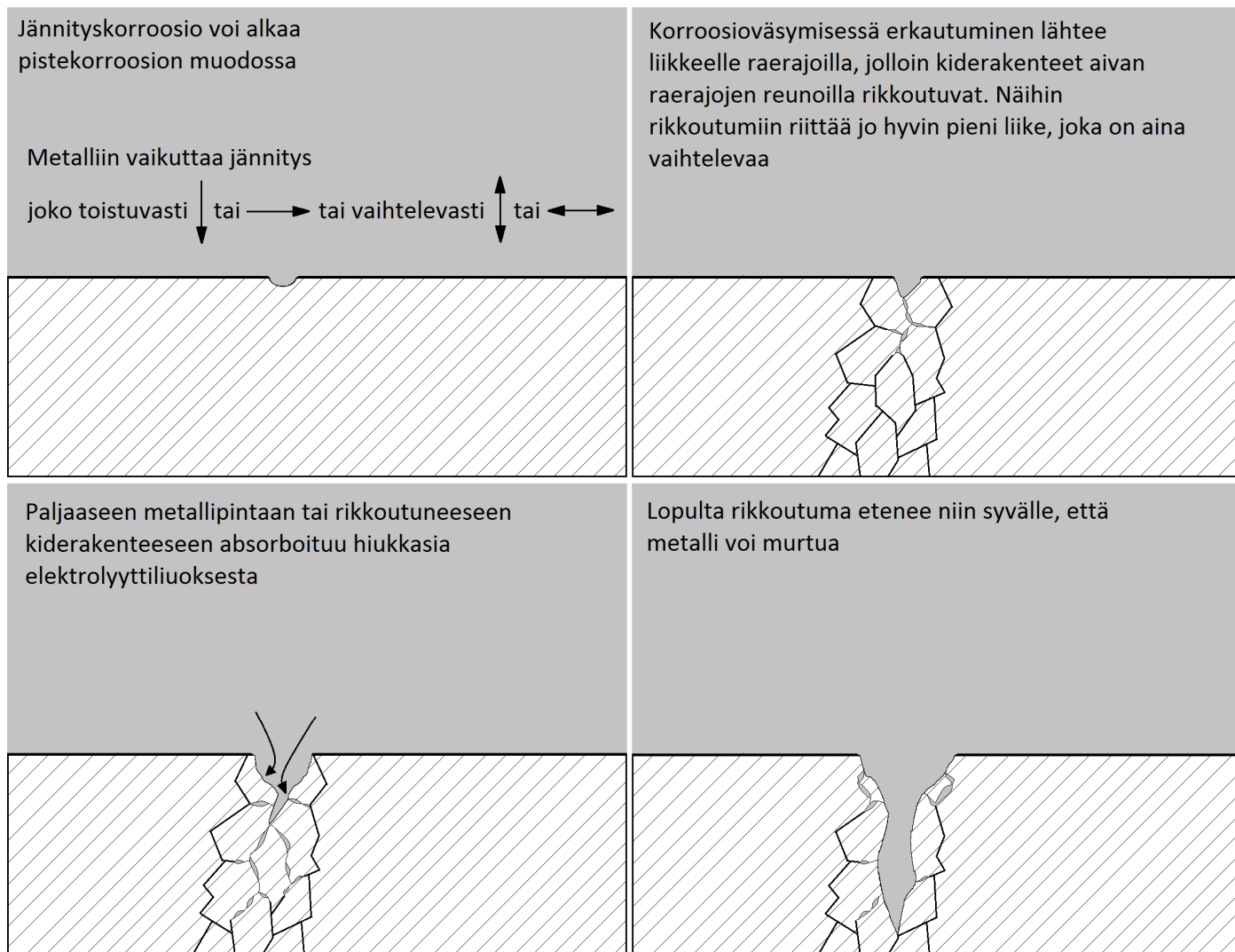
Vedenkäsittelyn opetusmoniste. 2010. Lappeenranta. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. 103 s.



**Kuva 2.** Pistekorroosio metallin pintakerroksissa (Uhlig, 1971, s.14).

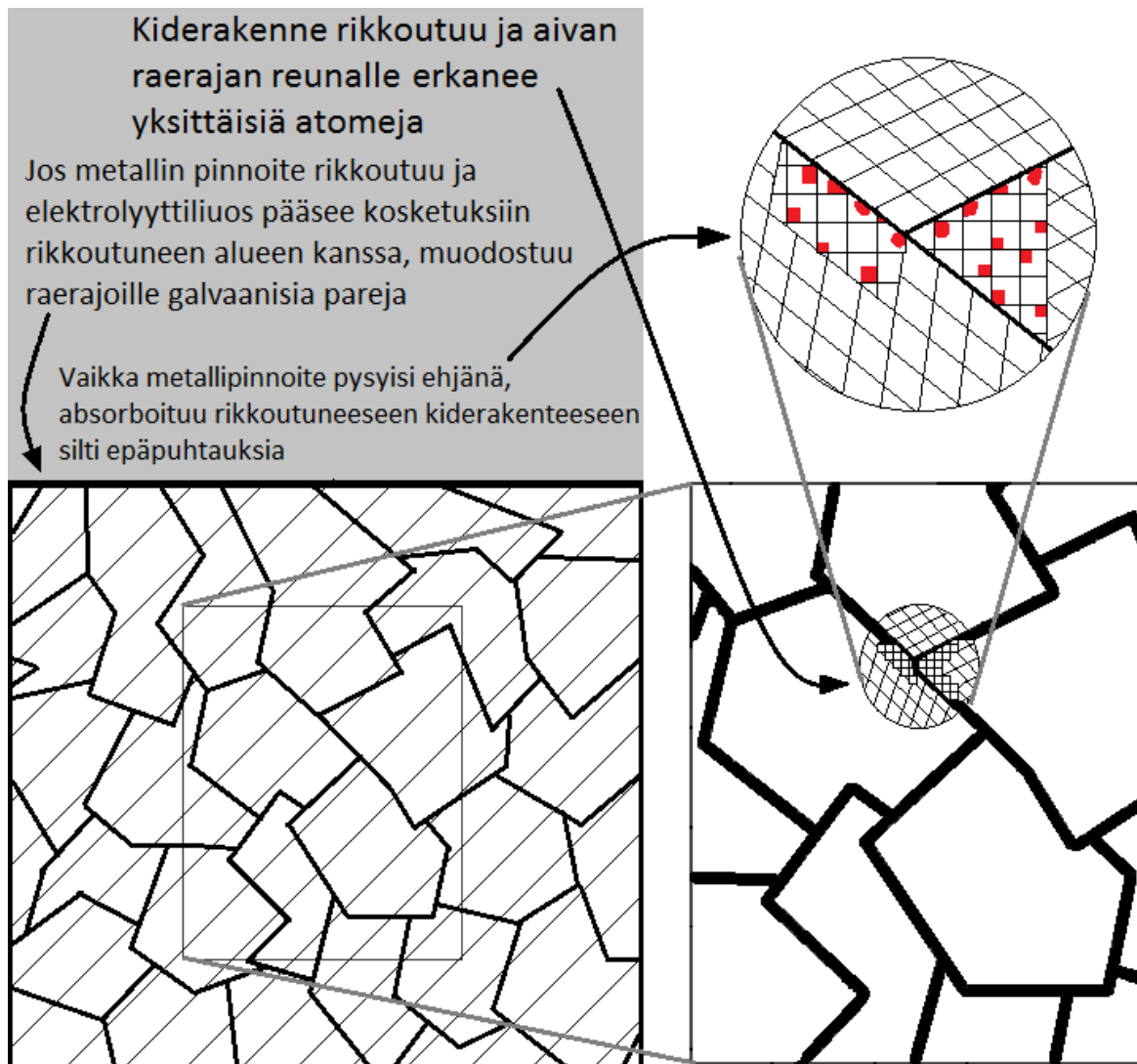


**Kuva 3.** Raerajakorroosio metalliseinämän leikkauksessa (Uhlig, 1971, s.15).

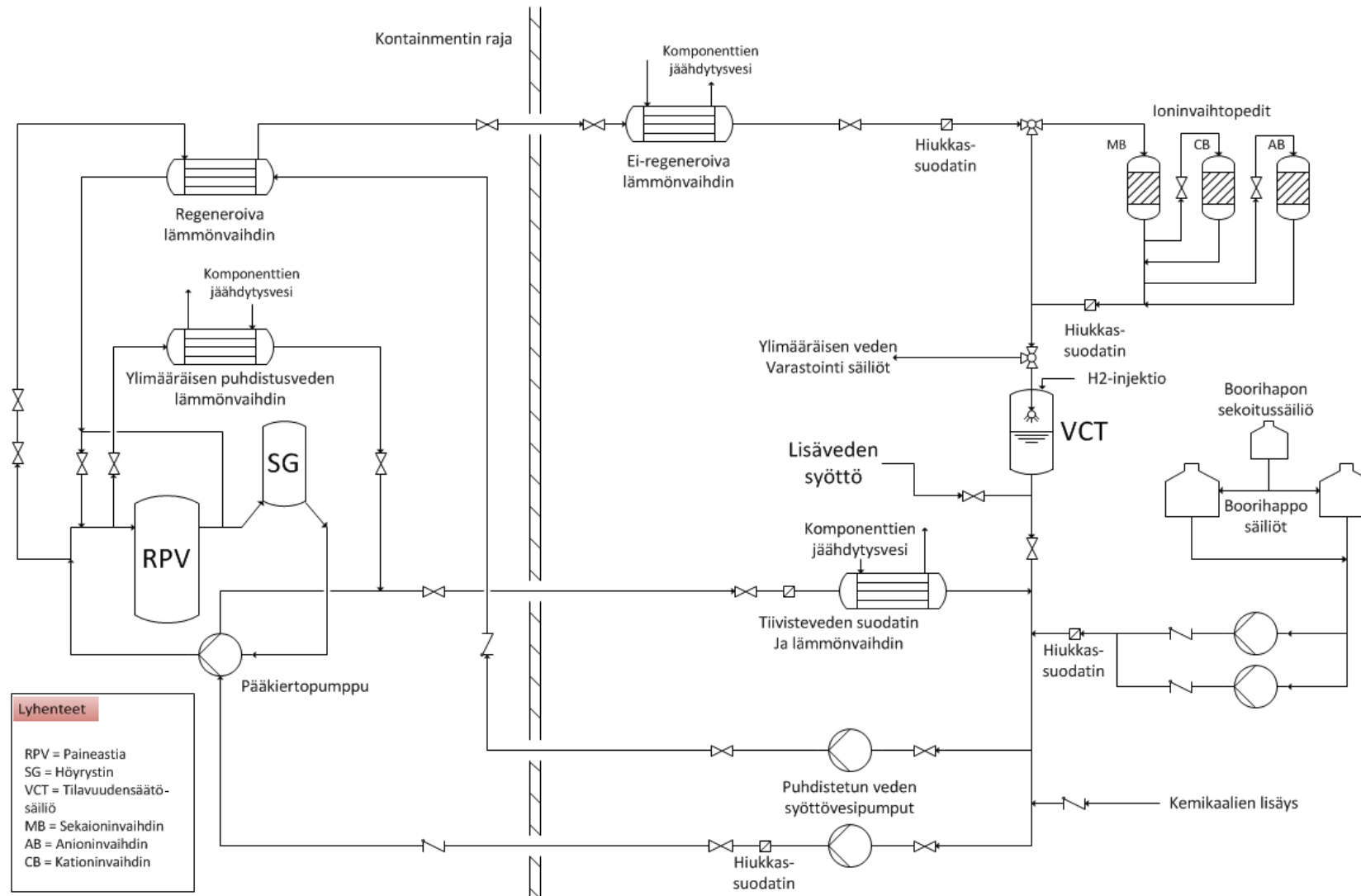


**Kuva 4.** Jännityskorroosion ja korroosioväsymisen eteneminen metaalseinämissä (Uhlig, 1971, s. 16) ; (Sneck, 1960, s. 28-30).

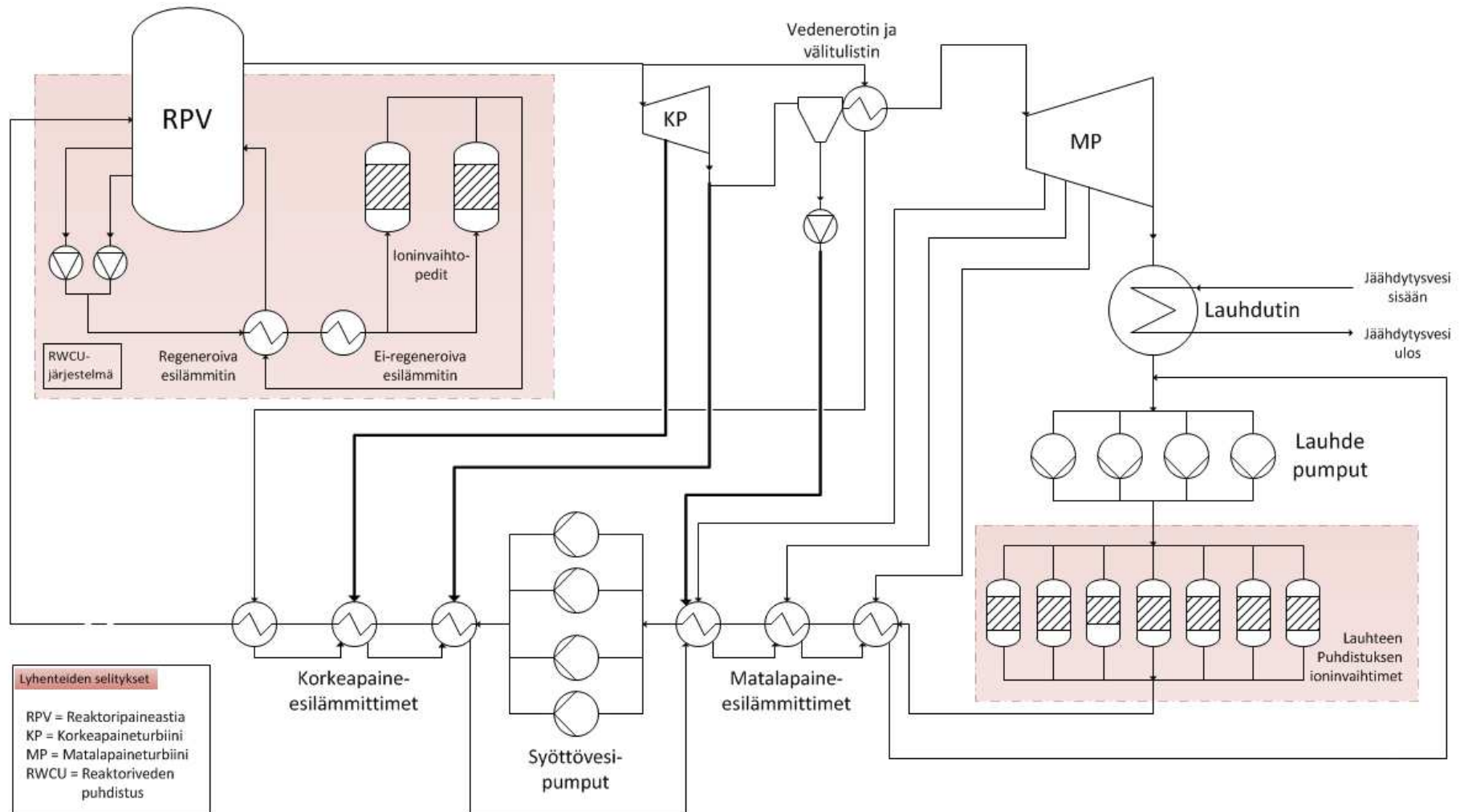




**Kuva 5.** Periaatteellinen kuva säteilyaurastumisesta (Uhlig, 1971, s. 127, 145-146).



Ranskalaisen 1300 MW:n painevesilaitoksen CVCS-järjestelmän prosessikaavio. (Riess, 2011, s. 3-7).



Cascaded syöttövesijärjestelmällä varustettu BWR-laitoksen kiertopiirin prosessikaavio, jossa on esitetty myös reaktoriveden- ja lauhteenpuhdistusjärjestelmät (Rühle, 2011, s. 1-31) ; (TVO:n voimalaitosesitys, s. 28).