

KfK 2587
März 1978

Kinetik und Morphologie der isothermen Dampf-Oxidation von Zircaloy 4 bei 700-1300°C

**S. Leistikow, G. Schanz, H. v. Berg
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Nukleare Sicherheit**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Nukleare Sicherheit

KfK 2587

Kinetik und Morphologie der isothermen Dampf-Oxidation
von Zircaloy 4 bei 700-1300°C

S. Leistikow, G. Schanz, H. v. Berg

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Zusammenfassung

Im Hinblick auf den Kühlmittelverluststörfall (KVS) des Druckwasserreaktors wurde die isotherme Dampf-Oxidation des Zircaloy 4-Hüllmaterials im Temperaturbereich 700-1300°C und für Oxidationszeiten bis 15 min untersucht. Die Kinetik der Sauerstoffaufnahme (τ) sowie das Wachstum der gebildeten Schichten Oxid (ϕ), α -Phase (α) bzw. der Doppelschicht (ξ) aus Oxid und α -Phase läßt sich in guter Näherung durch folgende Beziehung ausdrücken (t [sec], T [K]):

$$\tau = 7,24 \cdot 10^{-1} \sqrt{t} \exp(-10\,481/T) \text{ [g/cm}^2\text{]}$$

$$\phi = 2,80 \cdot 10^{-1} \sqrt{t} \exp(-10\,107/T) \text{ [cm]}$$

$$\alpha = 7,13 \cdot 10^{-1} \sqrt{t} \exp(-10\,961/T) \text{ [cm]}$$

$$\xi = 1,29 \sqrt{t} \exp(-11\,043/T) \text{ [cm]}$$

Daraus können auch die freigesetzte Reaktionswärme und der gebildete Wasserstoff errechnet werden. Darüber hinaus wurde eine Vielzahl von Einflußfaktoren, besonders des Werkstoffzustandes und des oxidierenden Mediums, mituntersucht.

Die Anwendung der Ergebnisse zur Analyse des KVS erfordert jedoch in zweiter Näherung auch die Berücksichtigung der Vorkorrosion aus dem Reaktoreinsatz, sowie des Temperaturverlaufs und der überlagerten Hüllrohrdehnung während des Störfalls, die ebenfalls die Oxidationskinetik beeinflussen. Dazu sind Untersuchungen noch im Gange.

Kinetics and Morphology of the Isothermal Steam Oxidation of Zircaloy 4 at 700-1300°C

Summary

In view of the PWR Loss-of-Coolant-Accident (LOCA) the isothermal steam oxidation of Zircaloy 4 cladding material has been investigated within a temperature range of 700-1300°C and an exposure time of ≤ 15 min. The following equations are able to describe with good approximation the kinetics of oxygen uptake (τ), the growth of the oxide (ϕ), α -layer (α), and of the oxide plus α -phase double layer (ξ) (t [sec], T [°K]):

$$\tau = .724 \sqrt{t} \exp(-10\,481/T) \text{ [g/cm}^2\text{]}$$

$$\phi = .280 \sqrt{t} \exp(-10\,107/T) \text{ [cm]}$$

$$\alpha = .713 \sqrt{t} \exp(-10\,961/T) \text{ [cm]}$$

$$\xi = 1.29 \sqrt{t} \exp(-11\,043/T) \text{ [cm]}$$

The exothermal heat of reaction and the hydrogen production can be calculated there of. A variety of factors of influence on oxidation kinetics, especially those concerning the state of the material and the oxidising medium, have been investigated also.

However, the application of the results to an analysis of the LOCA requires in a second approximation the consideration of the influence of preoxidation, resulting from the reactor exposure, as well as the actual LOCA-temperature transient and simultaneous cladding strain on oxidation kinetics. On that subject investigations are still underway.

Gliederung

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
1.1 Sicherheitsaspekte beim Kühlmittelverluststörfall des Leichtwasserreaktors	1
1.2 Genehmigungskriterien zur Gewährleistung der Sicherheit beim KVS	1
1.3 Literaturübersicht über Untersuchungen zum Oxidationsverhalten des Zircaloy im KVS	2
1.4 Eigene Untersuchungen: zum Oxidationsverhalten des Zircaloy im KVS	7
2. Experimentelle Durchführung	8
2.1 Material und Probenvorbereitung	8
2.2 Prüfstände	8
2.3 Temperaturmessung	10
2.4 Versuchsführung	10
2.5 Versuchsauswertung	11
2.5.1 Sauerstoffaufnahme	11
2.5.2 Metallographische und analytische Untersuchungen	12
2.5.3 Zeit- und Temperaturkorrektur der oxidationskinetischen Ergebnisse	13
2.5.4 Vergleichsrechnungen mit dem Computercode SIMTRAN	14
3. Experimentelle Ergebnisse	14
3.1 Zircaloy 4-Hochtemperaturoxidation in Wasserdampf	14
3.1.1 Sauerstoffaufnahme	14
3.1.2 Morphologie und Schichtstärken	17
3.1.3 Konzentrationsprofil des Sauerstoffs	20
3.2 Begleitende Untersuchungen zur Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes vom Materialzustand und der Gasatmosphäre	25
3.2.1 Einfluß des Dampfangebots	25
3.2.2 Einfluß einer Voroxidation	26
3.2.3 Reaktion des Zircaloy 4 mit anderen Gasen bzw. Gasgemischen	28
4. Diskussion und Literaturvergleich	30
4.1 Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Oxidationskinetik	30
4.1.1 Zeitabhängigkeit	30
4.1.2 Temperaturabhängigkeit	31

	<u>Seite</u>
4.2 Abhängigkeit der Oxidationskinetik von weiteren Parametern	33
4.2.1 Dampfgeschwindigkeit	33
4.2.2 Dampftemperatur, Dampfdruck	34
4.2.3 Dampfreinheit, andere Gase und Gasgemische	34
4.2.4 Werkstoff, Oberflächenzustand, Voroxidation	35
4.2.5 Phasenumwandlungen im Metall und Oxid	36
4.2.6 Temperaturwechsel, Dehnung	37
5. Zusammenfassung	38
6. Danksagung	40
7. Literatur	41
Abbildungen	

1. Einleitung

1.1 Sicherheitsaspekte beim Kühlmittelverlust-Störfall des Leichtwasser-Reaktors

Das grundlegende Sicherheitskonzept der Reaktortechnik ist das Bestreben, durch Konstruktion, Bau, Betrieb und Überwachung einer Reaktoranlage Störfälle zu vermeiden. Darüberhinaus muß gewährleistet sein, daß postulierte Störfälle durch geeignete Sicherheitseinrichtungen beherrschbar, d.h. in ihren Auswirkungen begrenzt sind.

Im sehr unwahrscheinlichen Falle eines Kühlmittelverlust-Störfalls (KVS) erfahren die Brennstab-Hüllrohre des Druckwasser-Reaktors eine Temperaturtransiente bei gleichzeitigem Aufbau eines durch Vordruck und Spaltgasfreisetzung bedingten Innendrucks. Das Ausmaß der Temperatur- und Druckbelastung jedes Brennstabs ist abhängig von

- Art und Lage des Bruchs im Kühlmittelkreislauf
- Betriebszustand des Reaktors
- Aufbau und Ansprechen des Notkühlsystems
- Einsatzdauer und Lage jedes einzelnen Brennstabs.

Im Kontakt mit dem verdampfenden Kühlmedium Wasser werden die Zircaloy-Brennstabhüllen bei der erhöhten Störfalltemperatur einer verstärkten Oxidation unterworfen. Dieser Vorgang bestimmt bzw. beeinflußt

- das Ausmaß der Wasserstoffbildung
- die Wärmeproduktion durch den Reaktionsansatz
- den Wärmeübergangskoeffizienten Brennstab - Dampf
- das mechanische Verhalten des Hüllrohrs unter Innendruckbelastung.

Aus diesem Grund sind Genehmigungskriterien formuliert worden, die das zulässige Ausmaß der Zircaloy-Oxidation im Störfall begrenzen. Im Rahmen des Genehmigungsverfahrens muß die Wirksamkeit und Verfügbarkeit des Notkühlsystems nachgewiesen werden.

1.2 Genehmigungskriterien zur Gewährleistung der Sicherheit beim KVS

1971 wurden in den USA die sog. Interim Acceptance Criteria verbindlich [1]. Als Maximaltemperatur des Zircaloy-Hüllrohrmaterials im KVS wurde 2300^oF

(1260°C) festgesetzt. Der Gesamtumsatz der Zircaloy/Wasser-Reaktion wurde im Hinblick auf die Wasserstoffbildung begrenzt. Die Gewährleistung einer kühlbaren Geometrie des Reaktorkerns und seiner langfristigen Nachkühlung wurden gefordert.

Die 1973 formulierte Neufassung der Genehmigungskriterien [2] trägt den Möglichkeiten des Hüllrohrversagens im KVS detaillierter Rechnung. Zum ersten Kriterium der auf 2200°F (1204°C) reduzierten maximal zulässigen Hülltemperatur tritt ein zweites, das die Hüllrohroxidation örtlich begrenzt. Der rechnerische Umsatz mit dem aufgenommenen Sauerstoff zu stöchiometrischem ZrO₂ darf an keiner Hüllrohrstelle mehr als den Bruchteil 0,17 der Wandstärke konsumieren. Damit soll das vollständig spröde Versagen des Hüllrohrs vermieden werden, um die Kühlbarkeit des Cores zu gewährleisten. Zulässig ist dagegen das die Kühlbarkeit nicht gefährdende Aufblähen und Bersten von Hüllrohren, das beim Ansatz des obigen Oxidationskriteriums zu berücksichtigen ist: Der Maximalumsatz von 17% ist auf die über den Umfang des geblähten oder geborstenen Hüllrohrs gemittelte Wandstärke zu beziehen, die zu Beginn deutlich einsetzender Oxidation erreicht ist. Die weiteren drei Kriterien sind die Begrenzung der Wasserstoffproduktion auf 1% des hypothetischen Wertes bei oxidativem Gesamtumsatz aller brennstoffhaltigen Zircaloy-Anteile des Cores, Gewährleistung der Kühlbarkeit des Cores sowie der langfristigen Nachkühlung.

In Deutschland wurden 1974 von der Reaktor-Sicherheitskommission Leitlinien [3], die in Bezug auf den KVS in weitgehender Übereinstimmung mit den Notkühlkriterien der USNRC sind, formuliert.

Damit ist dargelegt, daß eine kinetische Beschreibung der Zircaloy/Wasser-Reaktion zur Verfügung stehen muß, um die mit ihr gekoppelte Wasserstoffbildung, Wärmeproduktion und oxidative Versprödung berechnen bzw. abschätzen zu können.

1.3 Literaturübersicht über Untersuchungen zum Oxidationsverhalten des Zircaloy im KVS

In den letzten Jahrzehnten ist eine Fülle von Arbeiten publiziert worden, die im Hinblick auf das Verhalten von Zircaloy im KVS von Interesse sind. Untersuchungen zur Oxidationskinetik von Zirkon in Sauerstoff und der damit verbundenen Sauerstoffdiffusion sind von Rosa kritisch referiert wor-

den [4]. Baker und Just untersuchten die Oxidationskinetik des Zirkons bei Schmelztemperatur im Kontakt mit Wasserdampf; auf der Basis dieser Messungen sowie entsprechenden Ergebnissen von Lemmon [5] und Bostrom [6] für Zircaloy 2 bei tieferen Temperaturen formulierten sie eine Beziehung zwischen der Wasserstoffbildung bei der Dampfoxidation in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -zeit [7]. Diese häufig angewandte Baker-Just-Gleichung stellt eine Gerade in der Auftragung des Logarithmus der parabolischen Reaktionsgeschwindigkeit gegen die reziproke absolute Temperatur dar; die Steigung dieser Geraden entspricht der Aktivierungsenergie. Die vielfach geäußerte Kritik an der Baker-Just-Gleichung hat folgende Gründe:

- Die Oxidationskinetik am Schmelzpunkt des Zr hat wenig Beziehung zur Oxidation im interessierenden Temperaturbereich, bestimmt aber in der Gleichung wesentlich die Aktivierungsenergie.
- Aufgrund der drei verschiedenen bekannten Kristallstrukturen des Zirkonoxids kann eine im gesamten Temperaturbereich einheitliche Aktivierungsenergie nicht erwartet werden.
- Neue kinetische Daten ergaben geringere Oxidationsraten, vor allem oberhalb etwa 1200°C.

Lustman [8] postulierte ein Reaktionsschema für die Zirkon/Wasserdampf-Reaktion. Douglass [9] verfeinerte das Zustandsdiagramm Zr-O von Domogala et al. [10] durch Einbeziehen neuerer Daten von Gebhardt et al. [11] insbesondere die drei ZrO₂-Phasen betreffend. Pemsler [12] berichtete über eine Änderung der Aktivierungsenergie der Zirkon/Dampf-Reaktion bei etwa 900°C im Zusammenhang mit der Beständigkeitsgrenze zwischen tetragonalem und monoklinem Oxid. Klepfer [13] postulierte auch für die Bereichsgrenze zwischen kubischem und tetragonalem Oxid eine solche Änderung der Aktivierungsenergie und stellte für die Existenzbereiche der drei Oxidphasen verschiedene kinetische Gleichungen auf. Die Extrapolation der für den Bereich monoklinen Oxids vorgeschlagenen Beziehung schließt an Literaturergebnisse bei tiefen (ca. 400°C) Temperaturen an.

Wie oben zitiert, wurden verschiedene Korrelationen zwischen Oxidationsumsatz/(Sauerstoffaufnahme, Wasserstoffproduktion, äquivalenter Metallumsatz) und den Parametern Zeit und Temperatur formuliert. Alternativ dazu wurde von einigen Autoren das mit der Oxidation verbundene Wachstum der Doppelschicht ξ aus den sauerstoffreichen Schichten Oxid und α -Phase quantifiziert. Hobson und Rittenhouse [14] formulierten eine solche an Meßergebnis-

se zwischen 927 und 1371°C angepaßte Beziehung. Auch diese Gleichung ist Gegenstand von Kritik gewesen. Die Einwände bezogen sich auf eventuellen Dampfangel unter den experimentellen Bedingungen, möglicherweise nicht korrekt bestimmte Proben temperatur und den Hinweis auf möglicherweise gravierende Fehler bei Extrapolation. Mallett et al. [15] leiteten aus experimentellen Ergebnissen eine Gleichung für den O₂-Diffusionskoeffizienten in der α-Phase ab und stellten damit eine Beziehung zwischen der Stärke der Doppelschicht ξ und dem Ausdruck $\sqrt{D_{\alpha} t}$ (D_{α} = O₂-Diffusionskoeffizient in der α-Phase, t = Reaktionszeit) auf. Analog stellten Meservey und Herzel [16] ihre experimentellen Ergebnisse unter Benutzung des Diffusionskoeffizienten nach Mallett dar. Die oben zitierten Beziehungen sind hauptsächlich im Hinblick auf die oxidative Versprödung von Interesse. Dagegen ist der Bezug auf den gesamten oxidativen Umsatz unsicher, so daß diese Beziehungen zur Berechnung der Wasserstoffbildung und Wärmeproduktion von geringerer Bedeutung sind.

Entsprechend den unterschiedlichen Ansätzen zur Beschreibung des Oxidationsausmaßes sind auch unterschiedliche Parameter zur Kennzeichnung der Versprödung vorgeschlagen worden, sowie Grenzwerte dieser Parameter entsprechend der stärksten zulässigen Versprödung. Scatena [17] vergleicht in dieser Hinsicht die verschiedenen Ansätze. Zur Definition der höchstzulässigen Versprödung wurden vorgeschlagen:

- der Grenzwert 0,02 cm des Parameters $\sqrt{D_{\alpha} t}$;
- der Grenzwert 0,5 cm des Parameters $F_W = \frac{W - \xi}{W}$ (W = Wandstärke im oxidierten Zustand), der über eine empirische Beziehung mit der Versprödungstemperatur ZDT (zero ductility temperature) zusammenhängt;
- der Grenzwert 2700°F (1482°C) der im KVS erreichten Hülltemperatur; als Genehmigungskriterium wurde 1973 [2] der Wert 2200°F (1204°C) verwendet;
- der Grenzwert 17% oxidativer Umsatz der ursprünglichen Hüllrohrwandstärke, ebenfalls als Kriterium verwendet [2].

Außerdem wurde vorgeschlagen, den Sauerstoffgehalt in der nach Oxidation verbleibenden β-Phase als Versprödungsparameter zu bestimmen. Pawel [18] führte Diffusionsberechnungen durch und bestimmte das Sauerstoff-Konzentrationsprofil in der β-Phase in Abhängigkeit von Oxidationsausmaß und

Temperatur. Der Vergleich mit Untersuchungen [14] der Hüllrohrsprödigkeit legte nahe, bei hoher Oxidationstemperatur einen Höchstwert der O_2 -Konzentration in β als versprödungsbegrenzend festzulegen, bei tieferen Temperaturen dagegen einen Höchstwert des Verhältnisses mittlerer Gehalt zu Sättigungsgehalt des Sauerstoffs in der β -Phase.

Die obige Darstellung der Vielfalt experimenteller Untersuchungen und hinsichtlich Versprödung vorgeschlagener Beschreibungsansätze deuten an, daß eine befriedigende Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse sowie eine vollständige Beschreibung der Auswirkungen der Zircaloy/Dampf-Reaktion noch nicht erreicht werden konnte. Dies ist der Anlaß für die fortgesetzte Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Zircaloy im Kühlmittelverluststörfall, die in vielen Ländern betrieben wird. Angestrebt wird nunmehr eine möglichst vollständige quantitative und in sich geschlossene Beschreibung aller Oxidationsaspekte im Hinblick auf die Berechnung des transienten Störfallverhaltens mit Computercodes anstelle konservativer Abschätzungen. Das bedeutet die Erfassung nicht nur der Parameter Oxidationstemperatur und -zeit, sondern auch von Einflußfaktoren anderer Art wie Geschwindigkeit, Reinheit, Druck und Temperatur des Dampfes, Zusammensetzung des Zircaloy, im Reaktorbetrieb erreichte Voroxidation und abgelagerte Schmutzschicht (crud), Übertragbarkeit der Ergebnisse auf temperaturtransiente Verläufe bzw. Einfluß von Temperaturwechseln, der Oxidation überlagerte Dehnung, Bestrahlung, Einflüsse des Brennstoffs resp. Spaltstoffs.

Von den neueren Untersuchungen sei eine im Worcester Polytechnic Institute (WPI) von Biedermann et al. [19] unlängst abgeschlossene Arbeit erwähnt. Schwerpunktmäßig wurde die Kinetik des Schichtwachstums von Oxid und α -Phase (und damit der ξ -Schicht) zwischen 871 und 1482°C für die isotherme Dampfoxidation von Zircaloy 4 bestimmt. Die Sauerstoffaufnahme wurde aus den Schichtstärken und der Messung von Sauerstoffkonzentrationen (Neutronenaktivierungsanalyse) errechnet und mit ihrer weniger genauen direkten Bestimmung verglichen. Gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen von Klepfer [13] und Hobson und Rittenhouse [14] unterhalb 1316°C wurde festgestellt, dagegen wesentlich geringere Oxidation oberhalb 1077°C im Vergleich zur Baker-Just-Korrelation [7]. Im Bereich außerhalb akuten Dampf-mangels wurde kein signifikanter Einfluß der Dampfgeschwindigkeit gefunden. Ergänzend wurden temperaturtransiente Untersuchungen durchgeführt. Ihre Ergebnisse wurden mit denen des entwickelten Oxidationscodes "Zoro 1"

verglichen. Generell gute Übereinstimmung wurde erzielt bei geeigneter Anpassung der Diffusionskoeffizienten und speziellen Annahmen über Änderungen des Sauerstoff-Konzentrationsprofils, insbesondere der Konzentrationen an den Phasengrenzen bei Temperaturänderungen.

Von den in Japan durchgeführten Untersuchungen seien einige der im Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) veröffentlichten Ergebnisse zitiert. Aus isothermen kinetischen Untersuchungen (1184-1330°C) wurden parabolische Reaktionsgeschwindigkeiten für die Sauerstoffaufnahme, die Stärke der Oxidschicht und die der ξ -Schicht für den Temperaturbereich 1000-1330°C formuliert [20]. Auf gleiche O₂-Aufnahme bezogen wird nach Oxidation bei hoher Temperatur höhere Versprödung registriert. Nach dem Bersten von Kapselproben können sich auf der Innenseite, in Rißnähe, offenbar unter Dampfangelbedingungen, Krusten aus monoklinem und tetragonalem Oxid bilden, die stärker sind als die außen gebildete Schicht monoklinen Oxids [21].

Im amerikanischen Oak Ridge National Laboratory (ORNL) wurde im Rahmen des "Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics Program (ZWOK)" die isotherme Oxidation zwischen 900 und 1500°C in 50°C-Temperaturschritten untersucht. Im Bereich parabolischer Kinetik oberhalb 1000°C wurden Geschwindigkeitskonstanten für die Sauerstoffaufnahme und die Schichtstärken von Oxid, α -Phase und Doppelschicht ξ in Temperatur- und Zeitabhängigkeit formuliert. Dazu wurden die Schichtstärken metallographisch vermessen, die Sauerstoffaufnahme daraus näherungsweise errechnet und mit direkten, orientierenden Messungen verglichen [22]. Besonderer Wert wurde auf die Temperaturmessung gelegt, die als außergewöhnlich zuverlässig beurteilt wird [23]. Messungen der Sauerstoffdiffusion in der β -Phase wurden bei 900-1500°C unter Benutzung verschiedener analytischer Meßmethoden und Auswertungsverfahren durchgeführt [24]; ergänzend wurde die Diffusion in der α -Phase gemessen. Die Diffusionskoeffizienten wurden außerdem aus den oxidationskinetischen Ergebnissen näherungsweise errechnet [25]. Oxidationsuntersuchungen bei transientem Temperaturverlauf haben die Übertragbarkeit der isothermen Ergebnisse auf den transienten Fall generell nachgewiesen, im "anormalen", durch die Hysterese der Phasenumwandlung monoklinen in tetragonales Oxid beeinflussten Fällen dagegen relativiert [26]. Der Oxidationscode SIMTRAN I wurde in Kooperation mit der Gesellschaft für Kernforschung (GfK) entwickelt [27]. Seine Verifizierung und die Optimierung des verwendeten Datensatzes ist in Arbeit. In Parametertests wurde festgestellt, daß Temperatur, Geschwindigkeit,

Reinheit und Druck des Dampfes sowie die Zusammensetzung des Zircaloy nur einen geringen Einfluß auf die Oxidationskinetik ausüben. Über das zum Oktober 1977 ausgelaufene Programm wurde ein zusammenfassender Abschlußbericht publiziert [28],

1.4 Eigene Untersuchungen zum Oxidationsverhalten des Zircaloy im KVS

Die Arbeiten des Projektes Nukleare Sicherheit im Bereich PNS 4230 zur "Untersuchung des Brennstabverhaltens bei Störfällen und der Auswirkungen von Brennstabschäden auf die Wirksamkeit der Kernnotkühlung" dienen dem Ziel, Ausmaß und Folgen von Störfällen quantitativ zu erfassen. Im Rahmen dieser Arbeiten besteht die Aufgabe, den Aspekt der Hüllmaterialoxidation in seinem Ausmaß und seinen Auswirkungen auf den Störfallverlauf zu untersuchen.

Abb. 1 zeigt das Schema der Untersuchungen im Institut für Material- und Festkörperforschung der GfK. Diese wurden so ausgelegt, daß - neben der Ermittlung der Oxidationskinetik bei isothermer Reaktion bzw. temperaturtransienten Störfallverläufen - auch die Wechselwirkung von Oxidation und plastischem Dehnungsverhalten der Zircaloy-Hüllrohre, also die dehnungsbedingte Beeinflussung der Oxidation sowie die oxidationsbedingte Beeinflussung von Festigkeit und Dehnung zu erfassen ist. Der Einfluß von im Normalbetrieb des Reaktors entstehenden Oxidschichten auf den oxidativen Umsatz im Störfall sollte ebenfalls im Modellversuch studiert werden.

Im Hinblick auf diese Ziele war zunächst die Untersuchung der isothermen Zircaloy-Oxidation in einem weiten Temperatur-Zeit-Parameterfeld erforderlich. Das Verständnis der Einflüsse von Temperaturwechseln, Dehnungen und Voroxidationsschichten setzte die Verbesserung der im isothermen Fall erprobten Untersuchungsmethoden voraus, sowie die Bereitstellung eigener isothermer kinetischer Daten, umsomehr, als die Literaturergebnisse zum Teil widersprüchlich sind und das Verständnis der Oxidationsmechanismen noch unvollständig ist. Das weite Zeit-Temperatur-Parameterfeld, das auch nicht-KVS-relevante Bereiche einschließt, hat sich zum Studium der Einzeleffekte und zur Formulierung von Gesetzmäßigkeiten als untersuchungsnotwendig erwiesen. Zwischenergebnisse des Untersuchungsprogramms sind regelmäßig in den PNS-Halbjahresberichten veröffentlicht [29] sowie in weiteren Publikationen [30-33].

Die Arbeiten sind nunmehr soweit fortgeschritten, daß in einem ersten Abschlußbericht die isotherme Oxidation in Kinetik und Morphologie beschrieben werden kann. In einem weiteren Abschlußbericht ist die Übertragung der Ergebnisse auf den transienten Fall vorgesehen sowie der Vergleich mit transient geführten Untersuchungen.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Material und Probenvorbereitung

Die Untersuchungen wurden am Werkstoff Zircaloy 4 durchgeführt, der als Rohrmaterial in druckwasserreaktor-spezifischer Abmessung (Außendurchmesser 10,75 mm, Wandstärke 0,725 mm) von der Fa. Sandvik Universal Tubes geliefert wurde. Für Vergleichsversuche kam außerdem Blechmaterial aus Zircaloy 4 und Zircaloy 2 zum Einsatz. Die chemische Analyse des Zircaloy 4 geht aus Tab. 1 hervor.

Tab. 1 Analyse des Zircaloy 4-Rohrmaterials
(gem. SUT, Abnahmeprüfzeugnis)

Element	Sollgehalt [Gew.-%]	Istgehalt [Gew.-%]
Sn	1,20 - 1,70	1,35 - 1,47
Fe	0,18 - 0,24	0,191 - 0,213
Cr	0,07 - 0,13	0,094 - 0,102
O	0,10 - 0,15	0,12
H	≤25 ppm	8 - 9 ppm

Das Rohrmaterial wurde durch Abstechen in Abschnitte von 30 mm Länge zerlegt. Diese Rohrstücke wurden entfettend gereinigt und einer Beizbehandlung von 2 min in 47% HNO₃, 3% HF, 50% H₂O unterworfen, 15 min in dest. Wasser gekocht, getrocknet und gewogen.

2.2. Prüfstände

Die Prüfstände zur Untersuchung der Oxidation in strömendem Wasserdampf bestanden im Prinzip aus

- dem Dampfkreislauf (Dampferzeuger, Überhitzer, Teststrecke und Kondensator)
- der Heizeinrichtung (Rohröfen oder Induktionsspule) zur Einstellung der ge-

- wünschten Temperatur der Probe in der Teststrecke;
- dem Aufbau zur Manipulation und Positionierung der Probe;
- der Inertgasversorgung zur Entlüftung des Rohrsystems vor Versuchsbeginn;
- der Abschreckvorrichtung zur raschen Abkühlung der Probe nach Versuchsende
- sowie der meß- und regeltechnischen Einrichtung

Die Dampfkreisläufe und Teststrecken waren aus Quarzglas hergestellt. Die Dampferzeugung erfolgte elektrisch nach dem Tauchsiedeprinzip. Das Dampfangebot war ausreichend bemessen; es entsprach in der Teststrecke einer Dampfströmungsgeschwindigkeit von ca. 1 m/sec. (Die Auswirkungen von Dampfangel wurden bei 0,22 und 0,07 m/sec, die eines erhöhten Angebots bei 3 m/sec untersucht). Die Dampfüberhitzung im Zuleitungssystem erfolgte durch elektrisch beheizte Asbestbänder. Vor Versuchsbeginn wurden die Kreisläufe durch eine sorgfältige Spülung mit Reinstargon entlüftet.

Die Mehrzahl der Versuche wurde mit Widerstandsbeheizung im temperaturgeregelten Rohrofen durchgeführt. Die Rohrprobe lag dabei in der Teststrecke frei auf einem Quarzschlitten mit vier Auflagespitzen. Über einen mit dem Schlitten verbundenen, gasdicht herausgeführten Quarzstab konnte die Probe in die Heizzone des Ofens eingefahren, bzw. nach Versuchsende herausgezogen werden und fiel dann zur Abschreckung in eine wassergefüllte Vorlage. Abb. 2 zeigt Ansicht und Schema dieses Prüfstands.

Weitere Versuche wurden mit induktiver Beheizung durchgeführt. Dazu diente ein Hochfrequenzgenerator (335 kHz) der Fa. EMA, Typ HG 15 (15 kW), an den eine wassergekühlte Induktionsspule mit mehreren Windungen angeschlossen war. Die Spule umschloß eng das Dampfleitungsrohr (30 mm \varnothing), in dessen Mitte die Probe sorgfältig zentriert war. Die aus Gründen der Temperaturkonstanz in Rohrumfangsrichtung erforderliche Zentrierung schloß die Bewegung der Probe im Versuch, und damit die Abschreckung, aus. Die Proben temperatur wurde elektronisch gesteuert. Nach dem Abschalten der Generatorleistung kühlte die Probe im Dampfstrom rasch ab. Abb. 3 zeigt die Ansicht des Prüfstandes und der Meß- und Steuereinrichtung.

Abb. 4 zeigt das Schema der zur Wasserstoffbehandlung verwendeten Apparatur.

2.3 Temperaturmessung

Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Oxidation des Zircaloy kann die Temperaturmessung eine empfindliche Fehlerquelle darstellen. Die sorgfältige Messung mit Pt-Pt10Rh-Thermoelementen wurde daher auf mögliche Meßfehler geprüft.

Bei den Versuchen mit Rohrofenheizung wurde die Thermoelement-Meßstelle an die Rohrprobe berührend angelegt. Die sich auf der Probe bildende Oxidschicht verhinderte die Diffusionsreaktion mit dem TE, ergab jedoch einen schwachen Wärmekontakt. Vergleichsversuche mit aufgeschweißtem TE haben ergeben, daß das berührende TE in der temperaturkonstanten Ofenumgebung eine korrekte Anzeige liefert; lediglich für die kurzzeitige Aufheizphase der Probe bei Versuchsbeginn wurde eine Anzeigehysterese nachgewiesen. Diese wurde bei der Versuchsauswertung berücksichtigt. Die Temperaturverteilung längs der Proben und in Umfangsrichtung erwies sich als praktisch konstant.

Bei den Versuchen mit induktiver Heizung war aufgrund der kühlen Probenumgebung die Messung der Proben temperatur mit anliegendem Thermoelement nicht zuverlässig. Daher wurde die TE-Meßstelle auf die Probe aufgeschweißt. Zur Vermeidung einer Diffusionsreaktion, die oberhalb 1185^oC zur Bildung eines flüssigen Pt-Zr-Eutektikums führen und die Temperaturmessung verfälschen würde, ist dabei zwischen Probe und TE-Meßperle ein Stückchen Iridiumfolie (2x2x0,1 mm) als Diffusionsbarriere angeschweißt worden. Das im Hochfrequenzfeld nicht ankoppelnde TE läßt eine Anzeigeverfälschung infolge Wärmeverlust über Abstrahlung sowie Ableitung durch TE-Drähte und Dampf erwarten. Daher wurde zur Befestigung des TE eine Fase in die Rohrprobenwand gefräst, wodurch das aufgeschweißte TE weniger exponiert war und noch besseren Wärmekontakt zur Probe erreichte. Mit diesen Maßnahmen wurde eine verlässliche Temperaturmessung erzielt. Die Temperaturverteilung der Rohrproben in axialer und tangentialer Richtung war jedoch nicht voll befriedigend.

2.4 Versuchsführung

Im Hochtemperaturbereich kann die Dampfoxidation des Zircaloy nicht ideal isotherm realisiert werden. Strebt man eine isotherme Versuchsführung an, indem man die Probe unter Schutzgas auf die vorgesehene Temperatur erhitzt und anschließend der Dampfeinwirkung aussetzt (Abb. 5), so kommt es bei Dampfeinlaß durch die sofort einsetzende heftige exotherme Reaktion $Zr+2H_2O \rightarrow ZrO_2+2H_2$

(145 kcal/Mol) zu einer Temperaturüberhöhung der Probe. Diese klingt mit der Reaktionsgeschwindigkeit ab, die durch die gebildete, schützende Oxidschicht moderiert wird. In isotherm geführten Versuchen bei 900-1000°C wurden Temperaturüberhöhungen bis ca. 13°C gemessen, im Bereich 1100-1300°C vorgesehener Reaktionstemperatur Überhöhungen zwischen 190 und 240°C. Für 1200 und 1300°C ist darüber hinaus anzunehmen, daß die wahre Temperaturüberhöhung aufgrund ihres nur wenige Sekunden breiten Maximums meßtechnisch nicht mehr exakt erfaßt werden kann.

Durch den beschriebenen Temperaturpeak ist die Auswertung isothermer Versuche erschwert. Zur kinetischen Auswertung wurden nur solche Versuche herangezogen, die bei max. 1000°C durchgeführt wurden, und bei denen das Überschwingen der Temperatur durch kontinuierliches Einschleiben der Probe ins Zentrum der Heizzone des Rohrofens praktisch auskompensiert worden war (Versuchsserie Tab. 4).

Für Versuche bei hoher Temperatur wurde eine andere, die sog. "angenähert isotherme" Versuchsführung bevorzugt: Unter Dampf wird hierbei die Probe rasch auf die vorgesehene Reaktionstemperatur gebracht, durch Einfahren in die Heizzone des Rohrofens bzw. Einschalten der Induktionsheizung, wobei die Reaktionswärme den Aufheizvorgang noch beschleunigt. Bei diesem Versuchstyp, der für die Versuchsserien in Tab. 2 und 3 gewählt wurde, ist die Berücksichtigung der Aufheizphase eine wichtige Aufgabe der Versuchsauswertung.

2.5 Versuchsauswertung

2.5.1 Sauerstoffaufnahme

Nach den Oxidationsversuchen wurden die Zircaloy-Rohrproben zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme zurückgewogen. Aufgeschweißte Thermoelemente wurden zusammen mit der Iridiumfolie vorher abgesprengt. Bei ausreichendem Dampfangebot wird nur ein sehr geringer Teil des im Hochtemperatur-Oxidationsumsatz freiwerdenden Wasserstoffs von der Probe aufgenommen. Die chemische Analyse einiger Proben hat ergeben, daß die Wasserstoffaufnahme im Bereich weniger ppm liegt und gewichtsmäßig gegenüber dem aufgenommenen Sauerstoff vernachlässigbar ist. Die Gewichtszunahme der Proben entspricht also dem aufgenommenen Sauerstoff, und bei Bezug auf die ursprüngliche Probenoberfläche der bedeutsamen kinetischen Größe integrale Sauerstoffaufnahme [mg/dm^2]. Aus dieser kann durch Multiplikation mit den aus den Atomgewichten von Zr, O und H resultierenden Faktoren 2,85 bzw. 1/8 die bei vollständigem Umsatz zu ZrO_2 konsumierte Metall-

menge bzw. die freigesetzte Wasserstoffmenge errechnet werden. Durch Multiplikation mit den die Dichten von Oxid und Metall enthaltenden Faktoren $6,7 \cdot 10^{-2} \mu\text{m ZrO}_2/\text{mg O}_2/\text{dm}^2$ bzw. $4,34 \cdot 10^{-2} \mu\text{m Zr}/\text{mgO}_2/\text{dm}^2$ erhält man die Stärke der bei vollständigem Umsatz theoretisch entstehenden Oxidschicht bzw. die Schichtstärke des dabei umgesetzten Metalls.

2.5.2 Metallographische und analytische Untersuchung

Ein repräsentativer Teil aller Proben aus den Standardversuchen zur Zircaloy 4/Dampf-Hochtemperaturoxidation und den begleitenden Untersuchungen wurde metallographisch nachuntersucht. Dazu wurden Querschliffe der Rohrproben präpariert. Zur einwandfreien Darstellung der vor allem interessierenden Oberflächenbereiche erwies es sich als vorteilhaft, dem Kunstharzeinbettmittel Al_2O_3 -Pulver beizumischen (reduzierte Schrumpfspaltbildung, Abriebfestigkeit) und nach sorgfältigem Feinschleifen jeweils mehrere Stunden mit Diamantpaste Körnung $7 \mu\text{m}$, dann $0,25 \mu\text{m}$ und anschließend mit Tonerde zu polieren. Die Darstellung des metallischen Gefüges erfolgte durch Ätzung (60 ml Glyzerin, 20 ml HF, 10 ml HNO_3) oder im polarisierten Licht.

Abb. 6 zeigt den Typus des Schichtaufbaus oxidierter Zircaloyproben: Oxidation der im Hochtemperaturbereich stabilen β -Zircaloy-Phase führt zur Bildung einer oxidischen Oberflächenschicht und einer darunter liegenden metallischen Schicht aus sauerstoffstabilisierter α -Phase. Außerdem können die sog. Einwachsungen auftreten, unregelmäßig begrenzte, mit der α -Schicht verbundene oder isolierte α -Phasenbereiche in der β -Phase. Die β -Phase, die während der Hochtemperaturoxidation vorliegt, wandelt sich bei der anschließenden Abkühlung in die α -Phase um, wobei ein sog. Widmannstätten-Gefüge - auch als α' -Phase bezeichnet - entsteht.

Zur kinetischen Auswertung ihres Wachstums in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit wurden die Schichtstärken des Oxids und der O_2 -stab. α -Phase am Querschliff oder an verschiedenen Gefügebildungen vermessen und für jede Probe gemittelt. Ungleichförmige Schichten wurden planimetrisch auf Schichtstärkenmittelwerte vermessen. α -Einwachsungen wurden nach planimetrischer Messung auf eine mittlere Einwachsungstiefe umgerechnet, die ggf. der α -Schichtstärke zugeordnet wurde.

Im Hinblick auf das grundsätzliche Verständnis der Oxidationsvorgänge betraf die metallographische Untersuchung weiterhin morphologische Einzelheiten der

beteiligten Phasen. Ihre Abhängigkeit vom Oxidationsmedium, einer Probenvorbehandlung (Wasserstoffbeladung, Voroxidation) und von Phasenumwandlungen im Metall und Oxid wurde dazu studiert.

Mit dem Ziel, die Verteilung des aufgenommenen Sauerstoffs in ausgewählten oxidierten Proben zu bestimmen, wurden Analysen des Sauerstoffprofils mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde und Mikrohärtmessungen durchgeführt. Chemische Analysen auf Sauerstoff und Wasserstoff wurden nach der Heißextraktionsmethode durchgeführt. Weitere Details der Versuchsauswertung werden zusammen mit den Ergebnissen in Kap. 3 erwähnt.

2.5.3 Zeit- und Temperaturkorrektur der oxidations-kinetischen Ergebnisse

Die kinetische Auswertung angenähert isothermer Oxidationsversuche erfordert die sinnvolle Berücksichtigung der Aufheizphase, während der die Reaktion allmählich in Gang kommt. Die Versuchszeit muß umgerechnet werden auf eine etwas kürzere, effektive Reaktionszeit. Für die im Rohrofen durchgeführten Versuche wurde als Beginn dieser Reaktionszeit das Erreichen von 90% der Endtemperatur definiert (90% des zu durchlaufenden Temperaturintervalls). Aufgrund der in Kap. 2.3 erwähnten Anzeigehysterese des anliegenden Thermoelements betrug die wahre Probentemperatur zu diesem Zeitpunkt bereits ca. 95% der Endtemperatur. Bei den Versuchen mit induktiver Heizung wurde das - mit aufgeschweißtem Thermoelement gemessene - Erreichen von 95% der Endtemperatur als Reaktionsbeginn definiert. Für beide angenähert isotherme Versuchsserien wurden exakte Werte der Reaktionszeit, also der wie beschrieben korrigierten Versuchszeit gewählt. (Die isotherm geführten Versuche - 700-1000°C - mit praktisch ideal isothermem Verlauf blieben ohne Zeitkorrektur.)

Die gewählte Zeitkorrektur ist einfach, aber ausreichend genau und bei längeren Versuchszeiten gering. Zu ihrer Bestätigung wurden umfangreiche Berechnungen durchgeführt. Sie basierten auf den noch zu beschreibenden kinetischen Gesetzen der Oxidation des Zircaloy. Mit dieser Kenntnis kann ein transienter Temperatur-Zeit-Verlauf mit einem äquivalenten, d.h. gleiche Oxidation ergebenden, isothermen Verlauf verglichen werden. Dies geschah für eine Reihe typischer Temperaturanstiege. Zur Bestätigung wurden außerdem Computerrechnungen mit dem Oxidationscode SIMTRAN [27] durchgeführt.

Die kinetischen Ergebnisse (Sauerstoffaufnahme und Schichtstärken) von Versu-

chen, bei denen die vorgesehene Temperatur nicht exakt erreicht worden war, sind durch eine rechnerische Korrektur auf die exakte Temperatur reduziert worden. Die Zeit- und Temperaturkorrektur ermöglichte die Bildung von Mittelwerten und Streubereichen aus im allgemeinen 3-5 Versuchen je Zeit-Temperatur-Paar.

2.5.4 Vergleichsrechnungen mit dem Computercode SIMTRAN

Simulationsrechnungen zur Zircaloy-Oxidation wurden mit dem Computercode SIMTRAN [27] durchgeführt. Zur Verifizierung des Codes wurde die Sauerstoffaufnahme und die Stärke der sauerstoffreichen Schichten herangezogen. Der Vergleich rechnerischer mit den eigenen experimentellen Ergebnissen ist in [31, 33] veröffentlicht. Auf der Basis einer inzwischen weiter verfeinerten Modellierung werden diese Arbeiten insbesondere im Hinblick auf die Oxidation während transienter Temperaturverläufe fortgeführt.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1 Zircaloy 4-Hochtemperaturoxidation in Wasserdampf

3.1.1 Sauerstoffaufnahme

Die Hauptserie aus insgesamt 54 Oxidationsversuchen wurde im Rohrofen angenähert isotherm ausgeführt, mit Reaktionszeiten von 2, 5 und 15 min und bei Temperaturen von 900, 1000, 1100, 1200 und 1300°C. Die Ergebnisse der jeweils 2-5 Einzelversuche zu jedem Zeit-Temperatur-Paar wurden nach Korrektur gemittelt. Die Mittelwerte sind in Tab. 2 aufgelistet. Die Sauerstoffaufnahme ist in Abb. 7 gegen die Reaktionszeit aufgetragen. In der Auftragung gegen die Wurzel aus der Zeit (Abb. 8) ordnen sich die experimentellen Daten für jeden Wert des Parameters Temperatur auf einer durch den Nullpunkt gehenden Ausgleichsgerade an. Für diese Versuchsserie kann somit die Zeitabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme im Rahmen der Meßgenauigkeit durch ein ideal parabolisches Gesetz beschrieben werden.

Eine weitere Serie von insgesamt 55 Oxidationsversuchen wurde bei induktiver Beheizung und angenähert isothermer Führung mit Reaktionszeiten von 1-15 min und Temperaturen von 750-1300°C durchgeführt. Tab. 3 enthält für jedes Zeit-Temperatur-Paar die Sauerstoffaufnahme aus Einzelversuchen bzw. den Mittelwert aus bis zu 8 Versuchen. Von dieser Serie wurden nur wenige Proben metallographisch nachuntersucht. Die Ergebnisse bestätigen die der im Rohrofen

Tab. 2: Zircaloy 4/Dampf-Hochtemperatur-Oxidation.
 Sauerstoffaufnahme und Schichtstärken nach angenähert
 isothermer Oxidation im Rohrofen.
 (Mittelwerte aus insgesamt 54 Oxidationsversuchen)

Temp. [°C]	Zeit [min]	Sauerstoff- Aufnahme [mg/dm ²]	Oxid [µm]	α-Phase [µm]	α-Ph+mittl. Einwachsung [µm]	ξ=Oxid+α Phase [µm]	Ox+α+mittl. Einwachsung [µm]
1300	2	1046	49	77	77	125	125
	5	1650	80	117	188	197	268
	15	2776	145	202	254	347	399
1200	2	631	32	44	44	76	76
	5	1041	52	72	75	124	127
	15	1733	87	119	193	206	280
1100	2	384	19	24	24	43	43
	5	620	33	37	46	70	79
	15	1118	57	65	109	122	166
1000	2	206	10	14	14	24	24
	5	313	16	22	22	38	38
	15	606	34	40	60	74	94
900	2	92	5	7	7	12	12
	5	127	6	10	10	16	16
	15	207	10	19	19	29	29

durchgeführten Hauptversuche, zeigen jedoch eine größere Streuung. Diese wird hauptsächlich durch die nicht ideale Temperaturhomogenität der Proben im Induktionsfeld verursacht. Auf eine Darstellung in Zeitabhängigkeit wird aufgrund dieser Streuung verzichtet. Für Temperaturen unter 1000°C deuten sich Abweichungen von der parabolischen Zeitabhängigkeit der Oxidationskinetik an, die in einer weiteren Versuchsserie näher untersucht wurden.

Diese Serie aus insgesamt 88 Versuchen von 1-15 min Dauer wurde bei Temperaturen von $700-1000^{\circ}\text{C}$ im Rohrofen durchgeführt. Dabei wurde die isotherme Versuchsführung gewählt; das in diesem Temperaturbereich ohnehin geringe Überschwingen der Proben temperatur über die des Ofens wurde möglichst kompensiert, so daß sich eine Korrektur der Proben temperatur erübrigte. Die Mittelwerte der Sauerstoffaufnahme aus jeweils 2-3 Versuchen je Zeit-Temperatur-Paar sind in Tab. 4 zusammengestellt. Erwähnt sei die bemerkenswert geringe Streuung der Einzelergebnisse. Für 1000°C ergab sich eine annähernd parabolische Zeitabhängigkeit der Oxidationskinetik. Für tiefere Temperaturen wurde der kontinuierliche Übergang zu kubischem Zeitgesetz registriert, das im Bereich $800-700^{\circ}\text{C}$ mit guter Näherung gilt. Abb. 9 verdeutlicht diesen Befund in kubischer Auftragung der Sauerstoffaufnahme gegen die Kubikwurzel aus der Reaktionszeit.

Ergänzend wurden bei 1000°C einige Versuche mit den längeren Reaktionszeiten 30, 60 und 90 min durchgeführt, um den Gültigkeitsbereich der kinetischen Gesetze für das Beispiel dieser Temperatur zu prüfen. Die in Tab. 4 mitgeführten Mittelwerte der Sauerstoffaufnahme wurden zusammen mit den Kurzzeitergebnissen in Abb. 10 gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Bei 1000°C geht die zunächst parabolische Kinetik der Oxidation nach ca. 30 min in eine stark beschleunigte lineare Kinetik über. Die in Abb. 10 mitgeführten Gefügebilder zeigen, daß die Änderung der Kinetik mit morphologischen Änderungen einhergeht.

Zur Herstellung von Oxidschichten, die den im Normalbetrieb des Reaktors gebildeten entsprechen, wurden Oxidationsversuche bei $350-1300^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Langzeitversuche bei $350, 400$ und 450°C wurden nach jeweils 500 Std. zur Rückwägung der Proben unterbrochen und bis 1000 (450°C) bzw. 2000 Std. fortgeführt. Aus der Sauerstoffaufnahme wurde mit dem Faktor $4,34 \cdot 10^{-2} \mu\text{m Zr/mg O}_2/\text{dm}^2$ die bei Umsatz zu ZrO_2 konsumierte Metallschichtstärke errechnet und in Abb. 11 gegen die Zeit aufgetragen. Bei 450°C ist die Oxidationskinetik im Langzeitbereich linear, während für 400°C die anfänglich kubische in die lineare über-

Tab. 3: Zircaloy 4/Dampf-Hochtemperatur-Oxidation.

Sauerstoffaufnahme nach angenähert isothermer Oxidation unter induktiver Beheizung (Mittel- und Einzelwerte aus insgesamt 55 Oxidationsversuchen)

Sauerstoffaufnahme [mg/dm²]

[°C]	[min]	1	2	3	5	10	15
1300			962*		1540*	2582*	2730*
1200			631*		1090	1410*	1936
1100					672*		1065*
1000			267*		371	507*	626*
900	79*		144	160	167	217	218*
800			52	55	68	106	91*
750			30	34	48	75	75*

* Ergebnisse von Einzelversuchen

Tab. 4: Zircaloy 4/Dampf-Hochtemperatur-Oxidation.

Sauerstoffaufnahme nach isothermer Oxidation im Rohrfen (Mittelwerte aus insgesamt 94 Versuchen).

Sauerstoffaufnahme [mg/dm²]

[°C]	[min]	1	2	3	5	10	15
1000		174,8	231,9		343,5	484,8	561,2
950			167,7		240,2	305,7	351,2
900	92,9			138,1	164,3	212,0	249,1
850			74,7		104,6	138,3	160,9
800			48,5		63,0	85,8	98,1
750			31,8		45,3	55,4	65,9
700			20,9		28,5	36,1	40,5

[°C]	[min]	30	60	90
1000		698	1419	2549

geht und bei 350°C kubische Kinetik registriert wird. Dieser Übergang von kubischer zu linearer Kinetik wurde besonders deutlich bei doppelt-logarithmischer Auftragung und tritt bei 400°C zwischen 500 und 1000 Std. nach ca. 30-50 mg/dm Sauerstoffaufnahme ein. Untersuchungen bei höheren Temperaturen haben ergeben, daß mit zunehmender Temperatur der Übergang von kubischer Kurzzeit- zu linearer Langzeitkinetik zu kürzeren Zeiten, aber nach höherer Sauerstoffaufnahme erfolgt.

Es ist dargelegt worden, daß die Sauerstoffaufnahme im Temperaturbereich 1000-1300°C bis ca. 15 min parabolisch mit der Reaktionszeit wächst. Die parabolische Grundgleichung $dx/dt = \delta_x^2/2x$ für eine Größe x , hier für die Sauerstoffaufnahme, in Kap. 3.1.2 für Schichtstärken verwendet, enthält den zeitunabhängigen, aber temperaturabhängigen Faktor $\delta_x^2/2$. Dieser Faktor ist die Geschwindigkeitskonstante der Sauerstoffaufnahme bzw. die Diffusionskonstante bei diffusionskontrollierter Bildung von Reaktionsschichten. (Letzteres zeigt der Vergleich der integrierten Grundgleichung $x^2 = x_0^2 + \delta_x^2 t$ mit der statistischen Gleichung der Diffusion nach Einstein $x^2 = 2Dt$, wobei x ein Diffusionsweg und die Integrationskonstante $x_0^2 = 0$ ist.) Aufgrund der Bedeutung der kinetischen Parameter $\delta_x^2/2$ ist ihre Auftragung gegen die reziproke absolute Temperatur (Arrheniusdarstellung) naheliegend. Ihre Bezeichnung und die Einheiten wurden der Darstellung der Ergebnisse kinetischer Untersuchungen im ORNL angepaßt, die den direkten Vergleich erlauben.

Die Geschwindigkeitskonstante $\delta_\tau^2/2 = \tau^2/2t$ der Sauerstoffaufnahme τ [g/cm²] wurde aus Tab. 2 für jedes Zeit-Temperatur-Paar der angenähert isothermen Rohrofenversuche errechnet, und für jede Temperatur über die einzelnen Versuchszeiten gemittelt. Diese Mittelwerte und Streubereiche sind in Abb. 12 gegen die reziproke Temperatur zusammen mit einer zwischen 1000 und 1300°C interpolierten Ausgleichsgerade und entsprechenden Ergebnissen des ORNL aufgetragen. Die Ausgleichsgerade gestattet in diesem Temperaturbereich eine einheitliche und ausreichend genaue Formulierung der Kinetik der Sauerstoffaufnahme bei isothermer Oxidation des Zircaloy 4: Zwischen der Sauerstoffaufnahme τ [g/cm²] und der Reaktionszeit t [sec] gilt die parabolische Beziehung $\tau^2 = \delta_\tau^2 \cdot t$. Für den Parameter δ_τ^2 gilt die Arrheniusbeziehung $\delta_\tau^2/2 = 2,62 \cdot 10^{-1} \exp[-41653/RT]$ ($R = 1,987$ cal/Mol/K, T in K).

Entsprechend wurde für die Serie der angenähert isotherm geführten Versuche bei induktiver Beheizung aus Tab. 3 die Geschwindigkeitskonstante $\delta_{\tau}^2/2$ errechnet, für jede Temperatur über die Versuchszeiten gemittelt und in Abb. 13 in Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Die schon erwähnte Streuung der Versuchsergebnisse und die Abweichungen von der parabolischen Zeitabhängigkeit bei tieferen Temperaturen führen in dieser Darstellung zu beträchtlichen Streubändern; die eingezeichnete Ausgleichsgerade ist dennoch recht gut definiert und entspricht dem Ausdruck $\delta_{\tau}^2/2 = 1,82 \cdot 10^{-1} \exp(-40716/RT)$ [(g/cm²)²/sec]. Die Ergebnisse der Untersuchungs-Hauptserie sind damit bestätigt.

Führt man die beschriebene Auswertung auf parabolische Kinetik für die Serie bei 700-1000°C im Rohrofen isotherm geführten Versuche durch (Tab. 4), so erhält man aufgrund der Abweichungen von der parabolischen Kinetik formal zeitabhängige Geschwindigkeitskonstanten. Ihre Auftragung in Abb. 14 verdeutlicht, daß die Arrheniusgerade mit abnehmender Temperatur entsprechend den verschiedenen Versuchszeiten auffächert. Dem Vergleich mit den Ergebnissen der angenähert isotherm geführten Rohrofenversuche dienen die eingezeichneten Streubänder sowie die für den Bereich 1000-1300°C aufgestellte und bis 700°C extrapolierte Arrhenius-Gerade. Außerdem wurde die im ORNL für 1000-1500°C aufgestellte Arrhenius-Gerade extrapoliert und eingetragen. Der Vergleich der eigenen Ergebnisse zeigt, daß die einfache parabolische Beschreibung der Kinetik der Sauerstoffaufnahme, die für den Bereich 1000-1300°C ermittelt wurde, auch im Bereich 700-1000°C näherungsweise möglich ist, trotz des für diesen Temperaturbereich beschriebenen Übergangs zu kubischer Kinetik. Die einheitliche Beschreibung der Kinetik der Sauerstoffaufnahme im gesamten Temperaturbereich 700-1300°C ist damit analytisch mit nur zwei empirischen Konstanten möglich.

3.1.2 Morphologie und Schichtstärken

Die Morphologie oxidierter Zircaloy 4-Proben kann anhand des Zustandsdiagramms Zirkon-Sauerstoff weitgehend erklärt werden. Abb. 15 zeigt dieses Diagramm nach Untersuchungen von Gebhardt et al. [11] sowie Ruh u. Garrett [34]. In Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffkonzentration treten zwei metallische Phasen - das kubisch-raumzentrierte β -Zirkon und das hexagonale α -Zirkon - und drei oxidische Phasen mit kubischer, tetragonaler und monokliner Struktur auf. Für Zircaloy 4 ist nach neueren Ergebnissen [35] die Lage des Zweiphasen-

gebiets $\alpha+\beta$ gestrichelt eingezeichnet; danach liegt bei geringem Sauerstoffgehalt die α -Modifikation bis ca. 820°C vor, das Zweiphasengebiet zwischen ca. 820 und 970°C , und über ca. 970°C die β -Modifikation. Sauerstoffaufnahme führt zur Stabilisierung der α -Phase und damit zur Verschiebung des Zweiphasengebiets zu höherer Temperatur.

Entsprechend dem Konzentrationsgefälle des bei der Oxidation aufgenommenen und ins Grundmaterial eindringenden Sauerstoffs ist nach dem Zustandsdiagramm eine systematische Abfolge von Phasen zu erwarten, die Bildung einer oxidischen Deckschicht auf α -Zircaloy bzw. einer Oxidschicht und einer α -Schicht auf zweiphasigem $\alpha+\beta$ - und einphasigem β -Zircaloy. Die metallographische Untersuchung hat bestätigt, daß dies auch bei Dampfeinwirkung gilt.

Der Wasserstoffanteil des an der Oberfläche oxidierender Proben dissoziierenden Dampfes wird - wie schon erwähnt - praktisch nicht aufgenommen. Die Sauerstoffionen dagegen durchdringen, wie experimentell gesichert ist, das fehlgeordnete, n-halbleitende, unterstöchiometrische Oxidgitter und verstärken damit die Oxidschicht an der Grenze zum Metall, wo ihr überwiegender Anteil eingebaut wird. Ein Teil des Sauerstoffs passiert die Grenze zur α -Phase, in der er sich interstitiell löst, im Konzentrationsgefälle weiterdiffundiert (Oxidation des α -Zircaloy) bzw. die stabilisierte α -Schicht verstärkt und zum Teil in die β -Phase übertritt (Oxidation des $\alpha+\beta$ - und β -Zircaloy).

Der gerichtete Sauerstofftransport führt zur Bildung stengeliger Oxid-Kristallite, wie Abb. 16 deutlich zeigt. An der Grenze zum Metall sind diese kuppenförmig abgerundet, was darauf hindeutet, daß sie über Volumendiffusion wachsen; trotzdem ist zu vermuten, daß der Sauerstofftransport auch über Korngrenzen erfolgt. Auf diese Weise bildet sich eine Schicht meist gleichmäßiger Stärke. Oberhalb 1100°C entstandene Oxidschichten zeigten teilweise, bei 1200°C und darüber entstandene zeigten alle ein nicht vollständig verstandenes Detail: Eine etwa in der Mitte der Oxidschicht liegende Trennfläche grenzt die Stengelkristallite der äußeren und inneren Teilschicht voneinander ab, bildet bei stärkerer mechanischer Beanspruchung des Oxids eine Spaltfläche und trägt nach einer Mikrosondenuntersuchung zinn-reiche Partikeln.

Die sauerstoff-stabilisierte α -Phase besteht aus blockigen, bei größerer Schichtstärke säulenförmigen Kristalliten. Auch diese Phase verrät wie das Oxid ihren spröden Charakter durch das gelegentliche, präparationsbedingte

Herausbrechen einzelner Kornteile aus dem metallographischen Anschliff. Nach Oxidation bei Temperaturen unterhalb 820°C ist die Abgrenzung zum α -Gefüge des Innern der Rohrwand nur undeutlich erkennbar durch einen vom Sauerstoffgehalt abhängigen Ätzeffekt. Nach Hochtemperaturoxidation ist die Abgrenzung zum $\alpha+\beta$ -Gefüge bzw. β -Phase deutlicher. Für Proben nach kurzer Oxidationszeit ist die Grenzfläche recht glatt, nach langer Oxidationsdauer vor allem bei hoher Temperatur werden unregelmäßig geformte bzw. kristallographisch ausgerichtete Einwachsungen der α -Phase im β -Gefüge beobachtet. Die schon erwähnten Einwachsungen (Abb. 7, 17, 18) bilden sich während der Abkühlung annähernd sauerstoffgesättigter β -Phase, vermutlich unter Mitwirkung lokaler Sauerstoffdiffusion. Konkurrierend zu dieser Art der Umwandlung ist eine der martensitischen ähnliche Phasenumwandlung der β -Hochtemperaturphase beim Abkühlen die Regel, die zur Bildung des schon erwähnten Widmannstätten-Gefüges aus spießförmiger, im ehemaligen β -Korn orientiert wachsender α -Phase führt. Die Korngröße der β -Phase erreicht schon nach kurzer Oxidationszeit die Dimension der Rohrwandstärke, während $\alpha+\beta$ -Zweiphasengefüge recht stabil feinkörnig bleiben (Abb. 19.) Nach 15-minütiger, beidseitiger Oxidation bei 1300°C ist, wie das entsprechende Gefügebild aus Abb. 7 zeigt, die β -Phase durch die wachsenden Schichten Oxid und α -Phase bereits aufgezehrt worden.

Die Ausmessung (ggf. planimetrisch) der metallographischen Querschliffe ergab für die Hauptserie der angenähert isothermen Versuche die in Tab. 2 erfaßten Mittelwerte der Schichtstärken in Abhängigkeit von Oxidationszeit und -temperatur. Die Abb. 20, 21 und 22 zeigen die Stärke der Oxidschicht, der α -Schicht, der Doppelschicht ξ aus Oxid und α -Phase in Auftragung gegen die Wurzel aus der Reaktionszeit. Wie für die Sauerstoffaufnahme gilt auch für die Schichtstärken mit guter Näherung das parabolische Wachstumsgesetz. Die planimetrisch vermessenen und auf eine kompakte Schicht mittlerer Eindringtiefe umgerechneten Einwachsungen sind in den Auftragungen der α - und der ξ -Schicht mitgeführt worden. Bei ihrer Berücksichtigung ergaben sich Abweichungen vom parabolischen Wachstum: Annähernd zeitlich lineares Eindringen der Einwachsungsfront, für 1300°C anschließend ein immer langsames Eindringen, das selbstverständlich mit Aufzehrung der β -Phase zum Stillstand kommt.

Angesichts des im Hochtemperaturbereich für bis 15 min registrierten parabolischen Schichtwachstums wurde die in Kap. 3.1.1 beschriebene Arrhenius-Darstellung für die Geschwindigkeitskonstanten des Schichtwachstums von Oxid, α -Phase und Doppelschicht ξ angewandt. Aus den Schichtstärken in Tab. 2 wur-

den entsprechend dem für die Sauerstoffaufnahme beschriebenen Verfahren die kinetischen Parameter $\delta_{\phi}^2/2$, $\delta_{\alpha}^2/2$ und $\delta_{\xi}^2/2$ gebildet und gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen (Abb. 12 u. 23). Die Einwachstungen der α - in die β -Phase wurden dabei nicht berücksichtigt. Die zwischen 1000 und 1300°C interpolierten Arrheniusgeraden ergeben für Reaktionszeiten ≤ 900 sec. folgende Formeln für die kinetischen Parameter $\delta_x^2/2$ ($x^2 = \delta_x^2 \cdot t$, x = eine Schichtstärke):

Oxid:	$\delta_{\phi}^2/2 = 3,91 \cdot 10^{-2}$	$\exp(-40\,164/RT)$	[cm ² /sec.]
α -Phase:	$\delta_{\alpha}^2/2 = 2,54 \cdot 10^{-1}$	$\exp(-43\,561/RT)$	[cm ² /sec.]
Doppelschicht:	$\delta_{\xi}^2/2 = 8,30 \cdot 10^{-1}$	$\exp(-43\,885/RT)$	[cm ² /sec.]

$R = 1,987$ cal/Mol/K, T in K

Diese Gesetze können zumindest näherungsweise auch für tiefere Temperaturen benutzt werden. Für 900°C werden α - und ξ -Schicht noch gut beschrieben, während die Oxidschichtstärke geringer gemessen wird, als nach der extrapolierten Arrheniusbeziehung zu erwarten wäre. Für tiefere Temperaturen treten entsprechend den für die Sauerstoffaufnahme beschriebenen Verhältnisse Abweichungen vom parabolischen Wachstum auf.

Bei 1000°C ist die Langzeitoxidation auch metallographisch eingehender untersucht worden (Abb. 10). Die Schichten Oxid und α -Phase zeigen für Kurzzeitoxidation die normale Morphologie. Ab ca. 15 min deutet sich ein Welligwerden der Oxid- α -Phasengrenze an, das dem später deutlich werdenden Aufbrechen der Oxidschicht vorausgeht. Das Oxid, das von einer Vielzahl kurzer, tangential ausgerichteter Risse durchzogen, aber auch in radialer Rohrrichtung aufgerissen ist, wächst mit der Zeit rasch; die α -Phase dagegen wird sogar dünner.

3.1.3 Konzentrationsprofil des Sauerstoffs

Die Kenntnis des Sauerstoff-Konzentrationsprofils eröffnet folgende Möglichkeiten:

- Die Sauerstoff-Bilanz kann aufgestellt und mit der gemessenen Sauerstoffaufnahme verglichen werden
- Bei der Abkühlung ablaufende Diffusionsvorgänge können nachgewiesen werden
- Nach Aufstellung von Mikrohärt-Konzentrations-Beziehungen kann dann die Mikrohärtmessung als einfache Methode der Konzentrationsbestimmung benutzt werden.

- Der Computercode SIMTRAN [27] zur Beschreibung der Zircaloy-Oxidation kann hinsichtlich seiner Modellannahmen und der verwendeten Materialdaten verifiziert und ggf. optimiert werden.

Zunächst wurde davon ausgegangen, daß die Sauerstoffkonzentration an den Phasengrenzen der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration nach dem Zustandsdiagramm entspricht. Durch Mikrosondenuntersuchungen und Mikrohärtmessungen wurde bestätigt, daß diese Annahme grundsätzlich richtig ist. Eine quantitative Bestätigung konnte jedoch nicht erreicht werden, da auf die Eichung mittels Standards bekannten Sauerstoffgehalts verzichtet wurde.

Die Mikrosondenuntersuchung hat folgendes ergeben: Die Linienanalyse in radialer Richtung an Querschliffen von Rohrproben hat für die Zirkon- und Sauerstoff-Impulszahlen nachgewiesen, daß im Oxid ein Sauerstoff-Konzentrationsgefälle von außen nach innen besteht, ein Konzentrationssprung an der Grenze zur α -Phase, sowie eine Konzentrationsabnahme in der α - und der angrenzenden β -Phase. An der α - β -Grenze wurde kein deutlicher Konzentrationssprung registriert. Im Bereich der β -Phase ist eine Sauerstoffaufnahme praktisch nicht erkennbar, das Impulszahl-Untergrund-Verhältnis ist dort offenbar zu klein. Nach einer Korrekturrechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Impulszahlen im Zr-O-System und dem Ansatz, daß das Oxid an der Probenoberfläche stöchiometrisch sei, ergaben sich für das Beispiel einer 15 min bei 1100°C oxidierten Probe folgende Konzentrationen an den Grenzen des Oxids und der α -Phase (Tab.5):

Tab. 5 Sauerstoffkonzentrationen an den Grenzen von Oxid und α -Phase nach Mikrosondenuntersuchung und Zustandsdiagramm (Abb. 15) (Probe 15 min 1100°C)

Sauerstoffkonz. [Gew.-%] gemäß:	Oxid		α -Phase	
	Oberfl.	an α -Gr.	an Ox.-Gr.	an β -Gr.
O-Impulszahl	26**	20,8	5,9	2,0
Zr-Impulszahl	26**	23,6	6,2	1,8
Zustandsdiagramm	26	24,5	7,0	2,0

** Eichbezug der Impulszahlen auf stöchiometrisches Oxid

Abb. 24 zeigt als Beispiel ein Profil der Zr- und O-Impulszahlen.

Die Härte des Zircaloy ist empfindlich vom Sauerstoffgehalt abhängig. Empirische Beziehungen sind in der Literatur für beide metallische Phasen aufgestellt worden. Konzentrationsprofile an oxidierten Proben lassen sich jedoch nur durch Mikrohärtemessungen verfolgen, und die Anwendung der für Makrohärte gültigen Beziehungen ist nicht zulässig.

Mikrohärtemessungen nach Vickers mit 25 g Last wurden an Querschliffen einiger oxidierten Proben durchgeführt (Abb. 25). Im Oxid war keine Messung möglich. In der sauerstoffstabilisierten α -Phase ergab sich trotz beträchtlicher Streuung der Einzelwerte (Streuband der Standardabweichung aus je 5 Messungen max. ± 50 kp/mm²) ein deutliches Härteprofil. An der Grenze zur β -Phase wurde ein Härtesprung registriert, in der β -Phase relativ flache Härteprofile. Der Präparationszustand beeinflusst offenbar geringfügig die in der β -Phase gemessene Härte. Im Vergleich zu chemisch polierten Proben ergab die Messung an mechanisch polierten Proben tendenziell höhere Werte.

Mit dem Ziel, für die α - und die β -Phase empirische Näherungsbeziehungen

zwischen Härte und Sauerstoffkonzentration aufzustellen, wurden die gemessenen Härteprofile ausgewertet. Vereinfachend wurde angenommen, daß die Grundhärte der beiden Phasen temperatur- und zeitunabhängig ist, daß kein Einfluß des Präparationszustandes besteht, daß der sauerstoffbedingte Härtebeitrag proportional und additiv ist, und daß an den Phasengrenzen Sauerstoffgleichgewicht gemäß dem Zustandsdiagramm besteht. Unter diesen Annahmen ergab die Anpassung an die gemessenen Härtewerte folgende lineare Beziehungen:

$$c_{\alpha} = 1,4 \cdot 10^{-2} H_{\alpha} - 4,4 \quad c = \text{O}_2\text{-Konzentration} \quad [\text{Gew.}\%]$$

$$c_{\beta} = 3,1 \cdot 10^{-3} H_{\beta} - 0,39 \quad H = \text{Mikrohärte MHV } 0,025 \quad [\text{kp/mm}^2]$$

In Tab. 6 wird die nach obigen Beziehungen aus der Härte errechnete Sauerstoffkonzentration mit dem Zustandsdiagramm verglichen.

Tab. 6 Härte und Sauerstoffkonzentration in α - und β -Phase nach Mikrohärtemessung und Zustandsdiagramm

	α -Phase		β -Phase		
	an Grenze zu Oxid	an Grenze zu β	an Grenze zu α	in Wand- mitte	vor Oxidation
1300°C, 2 min					
H [kp/mm ²]	790	502	410	350	
aus H	6,7	2,6	0,9	0,7	
c [Gew.-%]					
Zustdd.	7,0	2,6	1,0		
1200°C, 15 min					
H [kp/mm ²]	810	480	370	330	150
aus H	6,9	2,3	0,8	0,6	0,1
c [Gew.-%]					
Zustdd.	7,0	2,3	0,7		0,1*
1200°C, 2 min					
H [kp/mm ²]	840	470	370	285	
aus H	7,4	2,2	0,8	0,5	
c [Gew.-%]					
Zustdd.	7,0	2,3	0,7		
900°C, 2 min					
H [kp/mm ²]				160	
aus H				0,1	
c [Gew.-%]					

* nach chemischer Analyse

Aus der tabellarischen Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß die Härte-Konzentrations-Beziehungen zufriedenstellend angepaßt sind. Die Abweichungen der aus der Härte errechneten von den nach dem Zustandsdiagramm zu erwartenden Konzentrationen liegen im Bereich der Härtestreuung. Nach ihr beträgt die Unsicherheit der Konzentrationbestimmung $\pm 0,5$ Gew.-% für die α -Phase bzw. $\pm 0,1$ Gew.-% für die β -Phase. Abweichungen vom Zustandsdiagramm wurden nicht gefunden. Die für die Wandmitte errechneten Konzentrationen sind das wichtigste Ergebnis. Die Sauerstoffaufnahme der β -Phase, die ursprünglich ca. 0,1 Gew.-% enthält, ist offenbar während der Oxidation beträchtlich. Während nach 2 min bei 900°C in Wandmitte noch keine Erhöhung nachweisbar ist, steigt die Konzentration stark mit der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit. Zu erwarten ist eine entsprechend deutliche Auswirkung auf das mechanische Verhalten der Hüllrohre, insbesondere hinsichtlich Versprödung und Verfestigung.

Nachdem die Konzentrationsprofile für die durch Härtemessung untersuchten Zustände zumindest näherungsweise bekannt sind, läßt sich die Sauerstoffbilanz aufstellen. Dazu wurde die Sauerstoffaufnahme der Schichten Oxid, α - und β -Phase ermittelt und aufsummiert. Die O_2 -Aufnahme einer Schicht ergibt sich aus ihrer Stärke, ihrer Dichte und der Differenz ihrer mittleren Konzentration und der Anfangskonzentration. Die Dichte des Oxids wurde zu $5,745 \text{ g/cm}^3$ angesetzt, die Dichte des Metalls, $6,57 \text{ g/cm}^3$, wurde mit dem Faktor $1/1-c$ (c = Konzentration in Gewichtsanteilen) multipliziert, unter der Annahme, daß die Sauerstoffaufnahme keine Volumenzunahme, sondern eine entsprechende Dichteerhöhung bewirkt. Als mittlere Sauerstoffkonzentration wurde für Oxid und α -Schicht der Mittelwert der Grenzkonzentrationen des Zustandsdiagramms gewählt, also lineare Konzentrationsgradienten angenommen. In der β -Phase wurde zwischen der Grenzkonzentration und der aus der Härte in Wandmitte abgeschätzten Konzentration dem Verlauf des Profils entsprechend gemittelt.

Die auf diese Weise abgeschätzte Sauerstoffaufnahme wird mit der experimentell gemessenen in Tab. 7 für einige Zustände verglichen.

Tab. 7 Vergleich der aus dem Konzentrationsprofil errechneten mit der gemessenen Sauerstoffaufnahme

Zustand	Probe Nr.	O ₂ -Aufnahme [mg/dm ²]		Abweichung err.-gem. / gem. [%]
		errechnet	gemessen	
1300°C, 2 min	Z 79R	1098	1067	+ 2,9
	Z 83R	1049	1025	+ 2,4
1200°C, 15 min	Z 87R	1710	1786	- 4,3
	Z 10R	1601	1566	+ 2,2
1200°C, 2 min	Z 86R	667,8	653	+ 2,3
	Z 88R	662,5	645	+ 2,5
900°C, 2 min	Z 102R	90,5	84,9	+ 6,6
	Z 104R	90,5	87,4	+ 3,5

Die Übereinstimmung ist gut in Anbetracht der Meßunsicherheit der Schichtstärken und Konzentrationen. Die Tendenz der Rechnung, etwas höhere O₂-Aufnahme zu ergeben, könnte damit zusammenhängen, daß die Profile im Oxid und α -Phase linear angenommen wurden.

Der aufgenommene Sauerstoff befindet sich zu ca. 65 - 75% im Oxid, zu ca. 20 - 25% in der stabilisierten α -Phase und bis ca. 15% in der β -Phase. Der prozentuale Anteil der β -Phase nimmt zunächst zu, dann aber mit ihrer Aufzehrung wieder ab.

3.2 Begleitende Untersuchungen zur Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes vom Materialzustand und der Gasatmosphäre

3.2.1 Einfluß des Dampfangebots

In der Dampfatmosfera ablaufende Transportvorgänge können prinzipiell die Oxidationskinetik des Zircaloy beeinflussen. Zum Einfluß der Dampfgeschwindigkeit wurde eine Reihe von Testversuchen durchgeführt. Anstelle der Standard-Dampfgeschwindigkeit 1 m/sec wurden dabei die Geschwindigkeiten 3 m/sec, 22 cm/sec und 7 cm/sec eingestellt.

Bei der erhöhten Dampfgeschwindigkeit 3m/sec erbrachten Versuche von 5 min Dauer bei 1000 - 1200°C stärker streuende Ergebnisse als entsprechende Standard-Versuche. Die Sauerstoffaufnahme war im Vergleich zu diesen zum Teil unverändert, zum Teil etwas höher. Durch die erhöhte Kühlwirkung des Dampfes war jedoch die Genauigkeit der Temperaturmessung beeinträchtigt. Der Einfluß der erhöhten Dampfgeschwindigkeit wird daher als nicht signifikant beurteilt.

Auch bei der auf 22 bzw. 7 cm/sec reduzierten Dampfgeschwindigkeit wurde in Versuchen bei 1000°C keine drastisch veränderte Sauerstoffaufnahme registriert. Versuche von 2 und 5 min Dauer ergaben tendentiell geringere, aber noch im Streuband der Standard-Versuche liegende Ergebnisse. Kurzzeitige (< 1 min) Aufheizversuche erbrachten uneinheitlich höhere und geringere Sauerstoffaufnahme als entsprechende Versuche bei Standard-Dampfgeschwindigkeit.

Insgesamt ist also festzustellen, daß selbst die geringe Dampfgeschwindigkeit 7 cm/sec keine prinzipielle Änderung der Oxidationskinetik bewirkt. Der Umsatz scheint mit der Dampfgeschwindigkeit etwas zu steigen und ist im Bereich 1 - 3 m/sec von ihr praktisch unabhängig. Damit erbrachte die für die Untersuchungen gewählte Geschwindigkeit von 1 m/sec ein ausreichendes Dampfangebot.

3.2.2 Einfluß einer Voroxidation

Zur Simulation des Einflusses von im Reaktornormalbetrieb entstandenen Oxidschichten auf den Oxidationsumsatz im Störfall wurden in Voroxidationsversuchen Oxidschichten bis zu ca. 50 µm Stärke auf Rohrproben aufgebracht und diese nachoxidiert.

Im Reaktorbetrieb verläuft die Oxidation der Zircaloy-Hüllrohre im Kontakt mit dem Kühl- und Moderatormedium Wasser zunächst mit kubischem Zeitgesetz, bis in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur nach etwa 100 - 500 Tagen ca. 2 µm Oxid entstanden sind, danach mit linearer Kinetik infolge Rissigwerdens der Oxidschicht. Demnach sind am Ende des 1. Abbrandzyklus (430 Vollasttage) je nach Kühlmitteltemperatur 2 - 20 µm und am Ende des 3. Zyklus (1000 Vollasttage) 4 - 65 µm Oxid zu erwarten [36]. Da die Stableistung mit dem Abbrand sinkt, erfahren frische Brennstäbe (mit dünner Oxidschicht) im Falle des Kühlmittelverlust-Störfalls die höchste Temperaturbelastung.

In Voroxidationsversuchen bei 350 - 1300°C wurden Oxidschichten von wenigen µm bis ca. 50 µm erzielt. Ergebnisse zur Oxidationskinetik wurden in Kap. 3.1.1 bereits erwähnt. Die Oxidschichten erwiesen sich im allgemeinen als haftfest und dicht. Im Gegensatz zu den dunklen Hochtemperaturoxidschichten wurden bei tieferen Temperaturen graue bis weiße, teilweise blaßrosa gefärbte Schichten beobachtet. Bei größerer Schichtstärke zeigten diese eine netzartige Ribstruktur.

Die durch die Voroxidation erzielte Schutzwirkung wurde folgendermaßen beurteilt: Auf der Basis der bereits ermittelten Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Zircaloy-Oxidation wurde, vom Sockelbetrag des im Vorversuch aufgenommenen Sauerstoffs ausgehend, abgeschätzt, welche Sauerstoffaufnahme während der Nachoxidation zu erwarten wäre. Der Vergleich der tatsächlichen mit der erwarteten Nachoxidation erlaubt folgende Aussagen:

- Ist die Nachoxidation stärker als erwartet, dann hat sich die Voroxidations-schicht infolge von Schichtdefekten oder der Temperaturwechsel als vermindert schützend erwiesen.
- Entspricht die Nachoxidation dem erwarteten Wert, dann entspricht die Schutzwirkung des Voroxids einer äquivalenten, bei der Nachoxidations-Temperatur aufgebrauchten Schicht.
- Ist die Nachoxidation geringer als erwartet, dann zeigt die Voroxidations-schicht eine verbesserte Schutzwirkung.

Proben einer Versuchsgruppe wurden bei 1100, 1200 und 1300°C auf jeweils 1000 mg/dm² Sauerstoffaufnahme voroxidiert und 5 min bei 1200°C nachoxidiert. Im Vergleich zum metallischen Ausgangszustand ergab der Voroxidationszustand bestenfalls halbierten (1100°C), schlechtestenfalls um 30% reduzierten Umsatz (1300°C). Errechnen läßt sich ein erwarteter auf 43% reduzierter Umsatz. Die Schutzwirkung der Voroxidation ist also in allen drei Fällen geringer als erwartet und nimmt mit zunehmender Voroxidationstemperatur ab. Die Temperaturwechsel zwischen Vor- und Nachoxidation dürften eine Ursache der Schichtdefekte sein. Bei verschiedenen Temperaturen voroxidierte Proben erbrachten während 5 minütiger Nachoxidation bei 1000°C (Abb. 26 u. 27) beträchtlich reduzierten Umsatz im Vergleich zum metallischen Ausgangszustand.

Die nach der Stärke der Voroxidation zu erwartende Schutzwirkung wurde darüberhinaus noch übertroffen; optimal schützend wirkten ca. 10 μm starke Schichten. Während 5 minütiger Nachoxidation bei 1200 $^{\circ}\text{C}$ (Abb. 28 u. 29) war die schützende Wirkung für Schichten bis ca. 10 μm wenig besser oder gleich dem erwarteten Wert. Stärkere Schichten dagegen erwiesen sich als vermindert bzw. nicht schützend.

Es kann somit erwartet werden, daß dünne Oxidschichten aus dem Reaktorbetrieb den Oxidationsumsatz im Störfall reduzieren. Von geringer Schutzwirkung dürften dagegen dickere, bereits vor oder durch die Temperaturtransiente geschädigte Schichten sein.

3.2.3 Reaktion des Zircaloy 4 mit anderen Gasen bzw. Gasgemischen

Zum Vergleich mit der Dampfoxidation wurde die Reaktion des Zircaloy mit Stickstoff, Sauerstoff und Luft im Temperaturbereich 900 - 1150 $^{\circ}\text{C}$ untersucht. Außerdem wurden mit Wasserstoff bzw. Stickstoff vorbehandelte Proben unter Dampf bzw. Sauerstoff nachoxidiert, um den Einfluß dieser Vorbehandlung auf die Oxidationskinetik zu ermitteln.

Die Versuche mit N_2 , O_2 und Luft wurden im Rohrofen durchgeführt. Die Zircaloy-Rohrproben in den gasdurchströmten Teststrecken wurden durch Einschieben in die Heizzone auf Reaktionstemperatur gebracht und nach Versuchsende rasch abgekühlt. Die Temperatur wurde mit anliegendem Thermoelement gemessen und mitgeschrieben. Die Vorbehandlung in Stickstoff, 15 min bei 1150 $^{\circ}\text{C}$, wurde gefolgt von Sauerstoffoxidation bei 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Die Vorbehandlung in strömendem Wasserstoff erfolgte zunächst während 20 h bei 300 $^{\circ}\text{C}$, die anschließende Oxidation bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ und 15 min. Weitere Rohrproben wurden nach üblicher Vorreinigung (Beizen) bei 300 $^{\circ}\text{C}$ für 0,5, 1, 2,5 und 4 h im Wasserstoffstrom (0,3 l/min) mit Wasserstoff beladen.

Die Gewichtszunahme in den 4 Medien N_2 , H_2O , O_2 und Luft ist in Abb. 30 aufgetragen, für die drei letzteren in Abb. 31. Die Versuchsergebnisse für Dampf aus anderen Versuchsserien dienen dem Vergleich. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Zircaloy in den Medien steigt in der oben angegebenen Reihenfolge.

Nach 15 min bei 1150°C erfährt Zircaloy in N_2 mäßige Rand- und Volumenschädigung, in Dampf spürbare oxidative Schädigung, in O_2 erhebliche Schädigung und in Luft schwere Schädigung und komplette Versprödung (Abb.32).

Die starke Schädigung des Werkstoffs durch Luft ist durch den simultanen Angriff der Bestandteile der Luft, N_2 und O_2 zu erklären. N_2 wirkt stark aktivierend und volumenexpansiv, und verstärkt damit den oxidativen Angriff von O_2 .

Die aktivierende Wirkung des Stickstoffs kam bei der Sauerstoffoxidation einer stickstoffbeladenen Probe drastisch zum Ausdruck. Durch die sehr heftige Reaktion erhöhte sich die Temperatur über die angestrebten 1000°C hinaus sehr rasch. Es kam zum Schmelzen und zur Entzündung der Probe, und zur Zerstörung der Teststrecke.

Die 20-stündige Vorbehandlung mit Wasserstoff führte offenbar zu keiner merklichen Wasserstoffaufnahme, vermutlich aufgrund der stets gegenwärtigen, schützenden Anlaufschicht. Der Umsatz der nachfolgenden Dampfoxidation war unverändert bzw. leicht reduziert. Die weiteren Versuche mit gebeizten Proben ergaben nach 0,5 und 1 h H_2 -Beladung noch keinen erkennbaren Einfluß auf das feinstkörnige α -Zircaloy-Gefüge, nach 2,5 h einen deutlichen Wasserstoffeinfluß an wenigen Stellen, nach 4 h einen starken Angriff, ausgehend von einem größeren Anteil der Probenoberfläche. Die stark angegriffenen Stellen zeigen in ihren Randbereichen angehäufte Hydridlamellen.

Es kann geschlossen werden, daß - da eine oxidschichtbeseitigende Aktivierung der Probenoberfläche nicht vorgenommen wurde - der Wasserstoff nach einer gewissen Inkubationszeit von einzelnen Oberflächenstellen aus inhomogen in die Proben eingedrungen ist. Dieser Befund wird gestützt durch chemische Analysen auf Wasserstoff sowie Mikrohärtemessungen. Die Analyse ergab nach 0,5 und 1 h keine meßbare H_2 -Aufnahme über den ursprünglichen Gehalt von ca. 8 - 10 ppm hinaus, während nach 2,5 und 4 h lokal sehr hohe Gehalte gefunden wurden, entsprechend örtlich gebildetem, etwa stöchiometrischem ZrH_2 . Stellen mit Wasserstoffangriff zeigten hohe Mikrohärte, während unbeeinflußt aussehende Stellen in der Härte nur wenig über den unhydrierten Proben lagen.

An stark hydrierten Stellen war die Morphologie der nachfolgenden Oxidation signifikant verändert. Dort wurden dicke, schollig aufgerissene Oxidschichten gebildet. In Abhängigkeit von der Hydrierzeit ergab die Nachoxidation eine gegenüber dem unhydrierten Zustand leicht verminderte Sauerstoffaufnahme für 0,5 und 1 h Hydrierzeit, für die beiden anderen Zeiten dagegen stark erhöhte Sauerstoffaufnahme (Abb.33). Wasserstoff wirkte sich somit in geringerer Konzentration moderierend auf die Nachoxidation aus, während die Sauerstoffaufnahme des durch sog. Blisterbildung mechanisch desintegrierten Gefüges mit einer der Verbindung ZrH_2 entsprechenden Konzentration stark erhöht wurde.

4. Diskussion und Literaturvergleich

4.1 Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Oxidationskinetik

4.1.1 Zeitabhängigkeit

In dieser Arbeit wurde dargelegt, daß bei isothermer Dampfoxidation des Zircaloy 4 im Bereich $1000 - 1300^{\circ}C$ für Zeiten bis 15 min sowohl die Sauerstoffaufnahme als auch die Oxidschicht, die sauerstoffstabilisierte α -Schicht und die Doppelschicht ξ in guter Näherung parabolisch mit der Reaktionszeit wachsen. Bei ausreichendem Dampfangebot bestimmt der Transport des Sauerstoffs im Oxid und Metall die Reaktionsgeschwindigkeit. Zeitlich parabolische Kinetik resultiert allgemein bei Bildung ebenmäßiger, haftfester, transporthemmender Schichten und zeitlich unveränderten Diffusionsmechanismen. Die parabolische Kinetik der Hochtemperatur-Dampfoxidation des Zircaloy ist auch nach experimentellen Ergebnissen anderer Autoren gesichert [z.B. 19, 20, 28].

Die Abweichungen von der parabolischen Kinetik bei $\leq 1000^{\circ}C$ und der allmähliche Übergang zu kubischer Kinetik, die bei ca. $800^{\circ}C$ erreicht ist, werden versuchsweise gedeutet durch eine während der Oxidation ablaufende Phasenumwandlung im Oxid (s. Kap. 4.2.5). Danach bildet sich - auch bei tieferen Temperaturen - zunächst das durch Wachstumsspannungen stabilisierte tetragonale Oxid, das sich im weiteren Verlauf der Oxidation in die monokline Tieftemperaturmodifikation umwandelt, die durch ihren stärker diffusionshemmenden Charakter den Fortgang der Oxidation verlangsamt.

Damit ist die in Abb. 14 zum Ausdruck kommende Zeitabhängigkeit der Kinetik qualitativ erklärt. Ergebnisse des ORNL [22] stützen diese Hypothese. Nach diesen betreffen unterhalb 1000°C registrierte Abweichungen von der parabolischen Kinetik nur die Oxidschichtstärke, nicht aber die α -Schicht. Die kurzzeitige Oxidation bei 905 und 956°C entspricht dem nach den Hochtemperaturergebnissen erwarteten Niveau, die Langzeitoxidation ist geringer.

Die bei tieferen Temperaturen gefundene kubische Kinetik wird in der Literatur vor allem für $300 - 500^{\circ}\text{C}$ beschrieben [37]. Sie gilt im Zeitbereich bis zum Auftreten des Breakaway-Effekts, der nach unseren Ergebnissen bis 1000°C , möglicherweise bei noch höherer Temperatur auftritt. Die Ursachen des Breakaway-Effekts, durch den das zunächst unterstöchiometrische Oxid in stöchiometrisches, weißes, rissig werdendes und schlechter haftendes Oxid übergeht, sind weiterhin ungeklärt [38].

Im sog. Posttransitionsgebiet, nach dem Breakaway, wachsen die nicht mehr schützenden, schuppenartig aufgerissenen Oxidschichten beschleunigt weiter. Die nicht mehr diffusionskontrollierte, rasche Sauerstoffaufnahme ist unabhängig von der Stärke der porösen Oxidschicht. Die lineare Posttransitionskinetik bei 1000°C nach 30 min beobachtet, ist so zu verstehen. Durch das rasche Wachstum des Oxids wird die angrenzende α -Schicht, die ihrerseits diffusionskontrolliert langsam fortschreitet, nahezu aufgezehrt.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit und das absolute Niveau der Dampfoxidation des Zircaloy im Bereich $1000 - 1300^{\circ}\text{C}$ ist durch die in Kap. 3.1.1 und 3.1.2 formulierten Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffaufnahme und des Wachstums der sauerstoffreichen Schichten gegeben und in Tab. 8 mit entsprechenden Daten anderer Autoren verglichen.

Die Temperaturabhängigkeit wird dabei durch die Aktivierungsenergien ausgedrückt. Für die eigenen Ergebnisse sind diese im genannten Temperaturbereich konstant, für die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten aber etwas unterschiedlich. Das bedeutet, daß die Verteilung des Sauerstoffs auf die beteiligten Phasen etwas temperaturabhängig ist, entsprechend einer geringfügigen Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses

Tab. 8: Empirische Gesetze der Kinetik der Sauerstoffaufnahme und des Schichtwachstums bei der Dampfoxidation des Zircaloy 4

Parabolische Abhängigkeit von der Zeit t: $x^2 = \delta_x^2 \cdot t$

Arrhenius-Abhängigkeit von der Temperatur T: $\delta_x^2/2 = A_x \exp(-Q_x/RT)$

Sauerstoffaufnahme (τ), Schichtstärke von Oxid (ϕ), α -Phase (α), Doppelschicht (ξ)

A_x = Vorfaktor, Q_x = Aktivierungsenergie, R = Gaskonstante 1,987 cal/mol/K

	Gültigkeitsbereich [°C]	Sauerstoffaufnahme A_τ [g/cm ²] ² /sec Q_τ [cal/mol]	Oxid A_ϕ [cm ² /sec] Q_ϕ [cal/mol]	α -Phase A_α [cm ² /sec] Q_α [cal/mol]	Doppelschicht A_ξ [cm ² /sec] Q_ξ [cal/mol]
eigene Ergebnisse	1000 - 1300 (näherungsw.ab 700 ⁰)	$2,62 \cdot 10^{-1}$ 41 653	$3,91 \cdot 10^{-2}$ 40 164	$2,54 \cdot 10^{-1}$ 43 561	$8,30 \cdot 10^{-1}$ 43 885
Baker, Just zit. in (17)	RT - Smp.	2,07 45 500			
ORNL (28)	1000 - 1500	$1,811 \cdot 10^{-1}$ 39 940	$1,126 \cdot 10^{-2}$ 35 890	$7,615 \cdot 10^{-1}$ 48 140	$3,412 \cdot 10^{-1}$ 41 700
JAERI (20)	1000 - 1330	$2,34 \cdot 10^{-1}$ 40 700	$1,075 \cdot 10^{-2}$ 35 860		$1,98 \cdot 10^{-1}$ 39 420
MAPI zit. in (20)	1050 - 1320	$2,21 \cdot 10^{-1}$ 39 700	$5,57 \cdot 10^{-2}$ 39 700		4,44 48 400
NRIM zit. in (20)	1000 - 1450	$7,07 \cdot 10^{-2}$ 37 100	$2,61 \cdot 10^{-2}$ 37 300		$1,31 \cdot 10^{-1}$ 37 600
WPI (19) *Für stagnierenden Dampf	982 - 1482	$1,91 \cdot 10^{-2}$ 33 370	$9,392 \cdot 10^{-4}$ 29 320 $6,639 \cdot 10^{-4}$ * 27 840 *	$1,896 \cdot 10^{-2}$ 36 890 $2,548 \cdot 10^{-2}$ * 37 690 *	$2,537 \cdot 10^{-2}$ 34 230 $2,244 \cdot 10^{-2}$ * 33 620 *
Lemmon zit. in (39)					$2,506 \cdot 10^{-1}$ 41 000
Hobson, Rittenhouse (Pawel) zit. in (39)	927 - 1371				$3,538 \cdot 10^{-1}$ 41 051
Urbanic zit. in (39)			$6,48 \cdot 10^{-4}$ 26 995	$7,605 \cdot 10^{-2}$ 39 402	
Klepfer zit. in (17)	RT - 890 (mon. ZrO ₂) 890-1577 (tetr. ZrO ₂) 1577-Smp (kub. ZrO ₂)	$3,40 \cdot 10^{-3}$ 29 000 $2,20 \cdot 10^{-2}$ 33 500 $6,40 \cdot 10^3$ 79 800			
Sawatzky (40)	1200 - 1400		$8,98 \cdot 10^{-3}$ 35 806 26 995		1,39 46 098
Brown, Healey (41)	1000 - 1200 (einschichtig.Oxid) 1000 - 1400 (zweischichtig.Oxid)	$1,028 \cdot 10^{-1}$ 38 955 $2,238 \cdot 10^{-1}$ 41 596			

der Schichtstärken. Zu den von anderen Autoren angegebenen Aktivierungsenergien bestehen z.Tl. geringe, z.Tl. beträchtliche Unterschiede.

Das absolute Niveau der Dampfoxidation ist im Literaturvergleich recht einheitlich trotz beträchtlicher Streuung der Vorfaktoren und Aktivierungsenergien. Abb. 34 zeigt, daß sich für die veröffentlichten kinetischen Ergebnisse ein enges Streuband der Sauerstoffaufnahme angeben läßt, in dessen unterem Bereich die eigenen Ergebnisse liegen. Im Vergleich zur ebenfalls eingetragenen Baker-Just-Korrelation liegen sie niedriger. Damit ist eindeutig der konservative Charakter dieser Korrelation belegt, der mit abnehmender Temperatur geringer wird.

In Abb. 35 ist dargestellt, welche Temperatur-Zeit-Begrenzung für Höhe und Dauer der Störfalltransiente durch die Genehmigungskriterien gesetzt ist, wenn die Oxidation nach den eigenen kinetischen Ergebnissen errechnet wird. Eine Grenzkurve im Temperatur-Zeit-Feld bezeichnet den maximal zulässigen 17%-igen Meallumsatz bei beidseitiger Oxidation an einer Stelle minimaler Wandstärke des untersuchten Hüllmaterials. Auf die Temperatur- und Zeitextrapolation der eigenen Ergebnisse wird hingewiesen. Zum Vergleich ist die entsprechende Grenzkurve gemäß der Baker-Just-Beziehung eingetragen. Außerdem ist in gleicher Weise der 1%-ige Umsatz bei einseitiger Oxidation für die Nominalwandstärke eingetragen, im Hinblick auf den im Mittel aller Hüllrohre des Cores höchstzulässigen 1%-igen Umsatz unter entsprechender Wasserstoff-Freisetzung. Hier ergibt sich ein geringer Unterschied zur Baker-Just-Beziehung.

Die eigenen kinetischen Ergebnisse stimmen trotz zahlreicher Unterschiede in Probenmaterial, Versuchsdurchführung und Auswertung recht gut mit denen des ORNL [28] und des JAERI [20] überein. Die Ergebnisse des ORNL zeigen im Vergleich zu den eigenen Ergebnissen bei hoher Temperatur (1300°C) gute Übereinstimmung, bei tieferer Temperatur, ins. 1000°C , systematisch höhere Oxidschichtstärke und Sauerstoffaufnahme bei geringerer α -Schichtstärke. Diese systematisch gegenläufige Tendenz der Abweichungen kann nicht durch Meß- oder Auswertefehler erklärt werden. Als Ursache kommt einer der in Kap. 4.2. zu diskutierenden Parameter infrage, der das Wachstum der einen Phase beschleunigt und damit das der anderen verzögert.

4.2 Abhängigkeit der Oxidationskinetik von weiteren Parametern

4.2.1 Dampfgeschwindigkeit

Die formale Summenreaktion des Zirkons mit Wasserdampf unter Bildung von ZrO_2 und praktisch quantitativem Freiwerden von Wasserstoff wurde bereits erwähnt. Der Transport des Sauerstoffs von der Festkörperoberfläche ins Innere kann modellmäßig als Diffusionsvorgang entlang der in den beteiligten Phasen vorliegenden Konzentrationsgradienten gedeutet werden. Dagegen sind die Transportvorgänge im Gasraum und die Reaktionsprozesse an der Materialoberfläche noch weitgehend ungeklärt. Von Einfluß ist hier die Diffusion der Dampfmoleküle durch die mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit stärker werdende Strömungsgrenzschicht. Je größer der Umsatz und je geringer der Dampfdurchsatz ist, umso höher ist außerdem der Volumenanteil des gebildeten Wasserstoffs in der Grenzschicht, der den Antransport des Sauerstoffs behindert.

Der langsamste Transportvorgang bestimmt generell die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, also hier der Sauerstoffaufnahme. Die in den Versuchen zum Einfluß des Dampfangebots (Kap. 3.2.1) registrierte näherungsweise Unabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Dampfgeschwindigkeit bedeutet, daß der Dampf im Überschuß angeboten wurde und die Oxidationskinetik durch Transportvorgänge im Festkörper bestimmt wird. Möglicherweise überlagert sich ein Einfluß des Dampfangebots bei kurzen Versuchszeiten bzw. in der Anfangsphase der Oxidation, solange der angebotene Sauerstoff also rasch ins Probeninnere eindringen kann.

Biedermann et al. [19] haben in Oxidationsversuchen bei $871 - 1482^\circ C$ die Außenoberfläche von Rohrproben praktisch stagnierendem Dampf (Reynoldszahl $Re \sim 0$) ausgesetzt, während die Rohrinneenseite schnell strömendem ($Re > 10\ 000$) und im Überschuß angebotenen Dampf ausgesetzt war. Der Vergleich ergab, daß im stagnierenden Dampf für den ganzen Temperaturbereich etwas stärkere Oxid- und Doppelschichten gebildet werden, während die α -Schichten nur oberhalb $1100^\circ C$ etwas stärker, unterhalb etwas dünner waren. Damit wird im stagnierenden Dampf im Vergleich zu rasch strömendem Dampf das Verhältnis der Schichtstärken von Oxid zu Doppelschicht etwas größer ermittelt. Die Autoren stellen eine nur geringfügige Abhängigkeit vom Dampfangebot fest, solange dieses ausreicht und der gebildete Wasserstoff entweichen kann, wohingegen Dampfangel und ein Wasserstoffgehalt des Dampfes den Umsatz vermindern sollen.

Nach japanischen Untersuchungen [21] bilden sich im Temperaturbereich 950 - 1100°C bei ausreichendem Dampfangebot dichte, monokline Oxidschichten, während unter Dampfangel bzw. entsprechendem Wasserstoffgehalt des Dampfes poröse Krusten aus tetragonalem und monoklinem Oxid gebildet werden.

Cathcart et al. [28] stellen keinen signifikanten Einfluß der Dampfströmungsgeschwindigkeit auf die Oxidationskinetik fest. Der in verschiedenen Apparaturen eingestellte Dampfdurchsatz entsprach Geschwindigkeiten bis 18 m/sec.

4.2.2 Dampftemperatur, Dampfdruck

Die Veränderung der Dampftemperatur im Bereich 66 - 316°C war ohne Einfluß auf die Kinetik [19], entsprechendes wurde für Dampftemperaturen bis ca. 1000°C festgestellt [28]. Aus Autoklavenversuchen im Dampfdruckbereich zwischen 1 und 34,5 bar (900 und 1100°C) schließen Cathcart et al. vorläufig, daß auch der Druckeinfluß nicht signifikant ist.

4.2.3 Dampfreinheit, andere Gase und Gasgemische

In eigenen Versuchen hat sich ergeben, daß eine ungenügende Spülung des Testkreislaufs mit Inertgas oder geringfügige Lecks die Oxidationsreaktion beträchtlich beschleunigen können. Offenbar sind also Spuren von Luft im Dampf von aktivierender Wirkung. Im metallographischen Querschliff entsprechender Proben wurden Nitridpartikeln an der welligen Phasengrenze zwischen Oxid und α -Phase festgestellt; der Stickstoffanteil der Luft scheint somit aktivierend wirksam zu sein.

Die im Vergleich zu Sauerstoff stärkere Reaktion in Luft hat ebenfalls die Wirkung des Stickstoffs nachgewiesen. Diese besteht darin, daß konkurrierend zur Oxidbildung Nitrid gebildet wird. Im örtlichen Wechsel zwischen Bildung und Zerfall des Nitrids unter Freisetzung des Stickstoffs kommt es zu einer Aufweitung des Gefüges und zu Schichtdefekten, die den Angriff des Sauerstoffs beschleunigen. In ähnlicher Weise ist die an einer stickstoffbeladenen Probe bei Nachoxidation in Sauerstoff beobachtete heftige Reaktion zu verstehen.

Der Vergleich der Ergebnisse der Oxidation in Dampf und Sauerstoff zeigt, daß offenbar der Wasserstoffanteil des Dampfes die Oxidationsreaktion moderiert. Die Ursache können Transportvorgänge im Gasraum und an der Oberfläche sein. Ein Wasserstoffanteil im Gefüge moderiert, wie die entsprechenden Versuche gezeigt haben, geringfügig die Oxidationsreaktion, solange das Gefüge nicht durch Hydridbildung desintegriert wird. An Stellen stärkerer Hydridbildung dagegen, wird die Oxidation stark beschleunigt.

Entgegen den eigenen Ergebnissen wurde im ORNL kein markanter Einfluß von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff gefunden [26]. In Versuchen bei 1100 und 1300°C in Dampfatmosphäre mit Zusatz von 10 Vol.-% N₂ bzw. O₂ bzw. 5 Vol.-% H₂ wurde für Stickstoff- und Wasserstoffzusatz unveränderte Oxidationskinetik registriert, für Sauerstoffzusatz etwas erhöhte Oxid- und etwas verminderte α -Schichtstärke im Vergleich zu reinem Dampf.

4.2.4 Werkstoff, Oberflächenzustand, Voroxidation

Einzelne Vergleichsversuche zwischen Rohrproben aus Zircaloy 2 und Zircaloy 4 ließen keinen Unterschied in der Oxidationskinetik erkennen. Im ORNL [26] wurde ein zwar geringer, aber systematischer Unterschied sogar zwischen zwei Chargen des Zircaloy 4 registriert.

Einzelne Vergleichsversuche zwischen gebeizten und ungebeizten Proben ließen keinen Einfluß der Beizbehandlung auf die Oxidationskinetik erkennen. Der in der Anfangsphase der Oxidation sicherlich vorhandene Einfluß (Oberflächenrauigkeit, Anlaufschichten) wird durch die relativ starke Gesamtoxidation überdeckt.

Der Einfluß von in Voroxidationsversuchen aufgebrauchten Oxidschichten wurde dagegen eindeutig nachgewiesen. In erster Näherung kann die den Reaktionsumsatz der Nachoxidation vermindernde Schutzwirkung vorhandener Oxidschichten trivial durch die parabolische Kinetik erklärt werden: Mit zunehmender Schichtstärke wird der Diffusionsweg für Sauerstoff verlängert und sein Konzentrationsgradient vermindert.

Diese erwartete Schutzwirkung (s. Kap. 3.2.2) haben alle bei 350 - 800°C aufgebrauchten Voroxidationsschichten im Falle der Nachoxidation bei 1000°C noch übertroffen.

Das bedeutet einerseits, daß der Sauerstofftransport in Tieftemperatur-oxidschichten geringer als in Hochtemperaturschichten ist. Andererseits bleibt dieser geringere Sauerstofftransport noch bei Erhitzung auf 1000°C wirksam. Bei Erhitzung auf 1200°C dagegen geht die verbesserte Schutzwirkung weitgehend verloren. Damit scheint eine Parallele zu der im ORNL untersuchten Oxidationsanomalie [26] vorzuliegen, als deren Ursache eine Hysterese der Umwandlung monoklinen in tetragonales Oxid angenommen wird: das nach dem Zustandsdiagramm unterhalb 890°C stabile monokline Oxid wandelt sich erst bei Erhitzung auf ca. $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$ in tetragonales Oxid um. Unter der nach dem Zustandsdiagramm naheliegenden Annahme, daß monoklines Oxid den Sauerstofftransport stärker hemmt als tetragonales, erklären sich die Ergebnisse der Voroxidationsversuche zwanglos. Für stärkere Oxidschichten sind Schichtdefekte als Ursache der verminderten bzw. fehlenden Schutzwirkung anzunehmen.

4.2.5 Phasenumwandlungen in Metall und Oxid

Im Falle eines Temperaturwechsels während der Oxidation bildet sich zwischen der α -Schicht und dem β -Grundmaterial ein zweiphasiger $\alpha+\beta$ -Saum, der bei konstanter Temperatur allmählich wieder verschwindet. Seine Auswirkung auf das Schichtwachstum und den Oxidationsumsatz muß geprüft werden, wenn isotherme Ergebnisse auf den transienten Fall übertragen werden sollen.

Entsprechendes gilt für die Umwandlung von monoklinem in tetragonales Oxid. Die Hysterese dieser Umwandlung gilt als Ursache der schon erwähnten Oxidations-Anomalie. Die Stabilität der beiden oxidischen Phasen wird außerdem durch ihre Unterstöchiometrie und durch Wachstumsspannungen mitbestimmt. Aufgrund dieser Faktoren ist der Existenzbereich der beiden Phasen noch nicht geklärt.

Die in Oxidmitte beobachtete Ausscheidung zinnreicher Partikel kann möglicherweise ebenfalls durch eine Phasenumwandlung im Oxid erklärt werden, die aus Löslichkeitsgründen mit dem Transport von Zinn verknüpft ist.

4.2.6 Temperaturwechsel, Dehnung

Ein Einfluß von Temperaturwechseln ergibt sich durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten im durch Oxidation entstehenden Werkstoffverbund, die zum Aufreißen oder Abplatzen spröder Schichten führen können. Bei stärkeren Voroxidationsschichten wurde dieser Effekt registriert. Noch einmal sei der Einfluß auf die Hysterese der Oxidumwandlung (Oxidations-Anomalie) erwähnt.

Eine der Oxidation überlagerte Dehnung führt zum Aufreißen der spröden, sauerstoffreichen Schichten. Durch verminderte Diffusionswege und neu in die Oberfläche einbezogene Bereiche wird der Oxidationsumsatz erhöht. Der Abbau von Druckspannungen im Oxid beeinflusst wiederum dessen Phasenstabilität. Die Effekte der überlagerten Dehnung sind z.Zt. Gegenstand eingehender Untersuchungen unseres Laboratoriums.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes Nukleare Sicherheit ist die isotherme Wasserdampf-Hochtemperatur-Oxidation von Zircaloy 4 DWR-spezifischem Hüllrohrmaterial untersucht worden. Dies geschah im Hinblick auf die den Verlauf eines LWR-Kühlmittelverluststörfalls mitbestimmenden Faktoren der Wärmeerzeugung durch die exotherme Metall-Dampf-Reaktion, der Wasserstoffbildung, der Schwächung der dehnungsfähigen Wandstärke durch die Bildung spröder Oxidations-Deckschichten sowie der durch Sauerstoffaufnahme veränderten mechanischen Eigenschaften des Hüllrohr-Grundmaterials.

Es ergab sich folgende Abhängigkeit der isothermen Oxidation von der Temperatur und der Zeit: Für die Sauerstoffaufnahme und die Stärke der sauerstoffreichen Schichten gelten bei kurzzeitiger Oxidation bis 15 min im Temperaturbereich 1000-1300°C parabolische Zeitgesetze. Bei tieferer Temperatur wurde der Übergang zu kubischer Kinetik gefunden, die zwischen 700 und 800°C mit guter Näherung gilt. Die Temperaturabhängigkeit der Oxidation folgt einem Arrhenius-Gesetz, das für den Bereich 1000-1300°C aufgestellt wurde, näherungsweise aber auch für tiefere Temperaturen benutzt werden kann. Mit den folgenden Beziehungen kann die Sauerstoffaufnahme (τ), die Stärke der Oxidschicht (ϕ), der α -Schicht (α) und der Doppelschicht aus Oxid und α -Phase (ξ) als Funktion der Oxidationstemperatur- ($T[K]$) und -Zeit ($t[sec]$) errechnet werden: In einer parabolischen Gleichung des Typs $x^2 = \delta_x^2 \cdot t$ ($x = \tau, \phi, \alpha, \xi$) gilt für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten δ_x^2 ($R = \text{Gaskonstante} = 1,987 \text{ cal/mol/K}$):

$$\delta_{\tau}^2/2 = 2,62 \cdot 10^{-1} \exp(-41\,653/RT) \quad [(g/cm^2)^2/sec]$$

$$\delta_{\phi}^2/2 = 3,91 \cdot 10^{-2} \exp(-40\,164/RT) \quad [cm^2/sec]$$

$$\delta_{\alpha}^2/2 = 2,54 \cdot 10^{-1} \exp(-43\,561/RT) \quad [cm^2/sec]$$

$$\delta_{\xi}^2/2 = 8,30 \cdot 10^{-1} \exp(-43\,885/RT) \quad [cm^2/sec]$$

Durch Einsetzen folgt daraus:

$$\tau = 7,24 \cdot 10^{-1} \sqrt{t} \exp(-10\,481/T) \quad [g/cm^2]$$

$$\phi = 2,80 \cdot 10^{-1} \sqrt{t} \exp(-10\,107/T) \quad [cm]$$

$$\alpha = 7,13 \cdot 10^{-1} \sqrt{t} \exp(-10\,961/T) \quad [cm]$$

$$\xi = 1,29 \sqrt{t} \exp(-11\,043/T) \quad [cm]$$

Entsprechende Beziehungen anderer Autoren auf der Basis neuerer experimenteller Daten zeigen z. T. bemerkenswert geringe Abweichungen von den eigenen ki-

netischen Ergebnissen. Die Baker-Just-Korrelation hat sich mit zunehmender Temperatur als zunehmend konservativ erwiesen.

Parameteruntersuchungen zum Einfluß auf das Oxidationsausmaß hatten folgendes ergeben:

- Die Dampfgeschwindigkeit ist praktisch ohne Einfluß auf die Oxidationskinetik. Lediglich bei sehr geringen Geschwindigkeiten (wenige cm/sec) bzw. entsprechend hohem Wasserstoffanteil im Dampf deutet sich ein verminderter Umsatz an.
- Während Stickstoff selbst nur einen im Vergleich zu Dampf geringen Umsatz zu Zirkonnitrid bewirkt, erhöht er als Verunreinigung des Dampfes oder Bestandteil der Luft den oxidativen Umsatz.
- Die geringfügig schwächere Oxidation in Dampf im Vergleich zu Sauerstoff läßt eine moderierende Wirkung des Wasserstoffs erkennen. Entsprechendes gilt auch für im Metall gelösten Wasserstoff. Dagegen wird bei hohem Hydridanteil in Oberfläche und Gefüge die Oxidation durch mechanische Effekte stark beschleunigt.
- Zircaloy 2 und Zircaloy 4 ließen keinen Unterschied in der Oxidationskinetik erkennen.
- Die gewählte Beizbehandlung zeigt gegenüber dem gereinigten Anlieferungszustand keinen erkennbaren Einfluß auf die Oxidationskinetik.
- Die oxidationsvermindernde Wirkung einer schon vorhandenen Oxidschicht kann nur näherungsweise aus ihrer Schichtstärke abgeschätzt werden. Besser schützend als danach erwartet ist die Wirkung von größenordnungsmäßig 10 µm starken und bei mittleren Temperaturen aufgetragenen Oxidschichten. Stärkere Schichten und solche, die bei hoher Temperatur entstanden bzw. auf ca. 1200°C erhitzt wurden, sind aufgrund von Schichtdefekten von geringerer oder keiner oxidationsvermindernden Wirkung.
- Der Einfluß von Temperaturwechseln (und damit die Übertragung der isothermen auf temperaturtransiente Ergebnisse) wird durch die Bildung von Schichtdefekten und die Hysterese der Phasenumwandlung des Oxids kompliziert.
- Bei gleichzeitiger Dehnung erhöht sich der Oxidationsumsatz. Entsprechende Untersuchungen dauern an.
- Die Extrapolation der kinetischen Ergebnisse auf lange Versuchszeiten ist nur bis zum Beginn des Breakaway zulässig.

Die erzielten Ergebnisse lassen sich zu einer strengen Beurteilung des KVS-Oxidationsverhaltens von Zircaloy 4-Hüllrohren vorläufig nur in erster Näherung verwenden. Temperaturwechsel und überlagerte Kriechdehnung im Verlauf der KVS-Transienten sind einflußreiche Parameter zweiter Ordnung, für die eigene Untersuchungen im gange sind. Der Materialzustand nach mehrjährigem Reaktoreinsatz wurde zwar hinsichtlich des Einflusses vorgebildeter Oxidschichten vergleichbarer Stärke untersucht, doch ist es denkbar, daß schwer simulierbare in-pile Effekte (Schmutzablagerung, Wärmeübergang, Bestrahlung) Einflüsse dritter Ordnung ausüben.

6. Danksagung

Für die umfangreiche metallographische Untersuchung von bemerkenswerter Qualität schulden wir Frau B. Bennek-Kammerichs und Frau A. Tiedau unseren besonderen Dank. Herrn Ing. Kraft danken wir für vielseitige Mitwirkung bei der Durchführung der Experimente und Herrn Ing. D. Jennert bei der Dokumentation der Untersuchungsergebnisse.

Mitbeteiligt waren zeitweise die Herren H. Schäfer und R. Weis von der Naturw.-Techn. Akademie Isny/Allgäu im Rahmen ihrer Ingenieur-Arbeiten.

7. Literatur

- [1] U.S. Atomic Energy Commission: Criteria for Emergency Core Cooling Systems for Light-Water Power Reactors. Federal Register Vol. 36, S. 12 247, Jun. 1971
- [2] U.S. Atomic Energy Commission: Concluding Statement of Position of Regulatory Staff at a Public Rule-Making Hearing on Acceptance Criteria for Emergency Core Cooling Systems for Light-Water Cooled Nuclear Power Reactors, DOCKET RM-50-1 (1973)
- [3] Institut für Reaktorsicherheit der TÜV e.V.
Geschäftsstelle Reaktor-Sicherheitskommission: RSK-Leitlinien für Druckwasserreaktoren. 24.4.1974
- [4] Rosa, C.J.: Oxidation of Zirconium - A Critical Review of Literature. Journal of the Less-Common Metals, 16 (1968) S. 173-201
- [5] Lemmon, A.W.: Studies Relating to the Reaction Between Zirconium and Water at High Temperatures. BMI-1154 (1957)
- [6] Bostrom, W.A.: The High Temperature Oxidation of Zircaloy in Water. WAPD-104 (1954)
- [7] Baker, L., Just, L.C.: Studies of Metal-Water Reactions at High Temperatures. III. Experimental and Theoretical Studies of the Zirconium-Water Reaction. ANL-6548 (1962)
- [8] Lustman, B.: Zirconium-Water Reactions. WAPD-137
- [9] Douglass, D.L.: Atomic Energy Review. Bd. 1, Nr, 4
Wien: International Atomic Energy Agency, 1963
- [10] Domagala, R.F., McPherson, D.J.: Zirconium-Oxygen System. Transactions of the American Institute for Mining Engineers, 200 (1954), S. 238
- [11] Gebhardt, E., Seghezzi, H.-D., Dürrschnabel, W.: Untersuchungen im System Zirkonium-Sauerstoff, Teil 2: Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion zwischen Zirkonium und Sauerstoff, sowie über die Konstitution des Systems Zirkonium-Sauerstoff. Journal of Nuclear Materials 4(1961) S. 255
- [12] Pemsler, J.P.: Kinetics and Mechanism of Oxide Film Growth on Zirconium. Electrochemical Technology 4 (1966) S. 128
- [13] Klepfer, H.H., in: Janni, P.W.: Metal-Water-Reactions-Effects on Core Cooling and Containment. APED-5454, Mrz. 1968

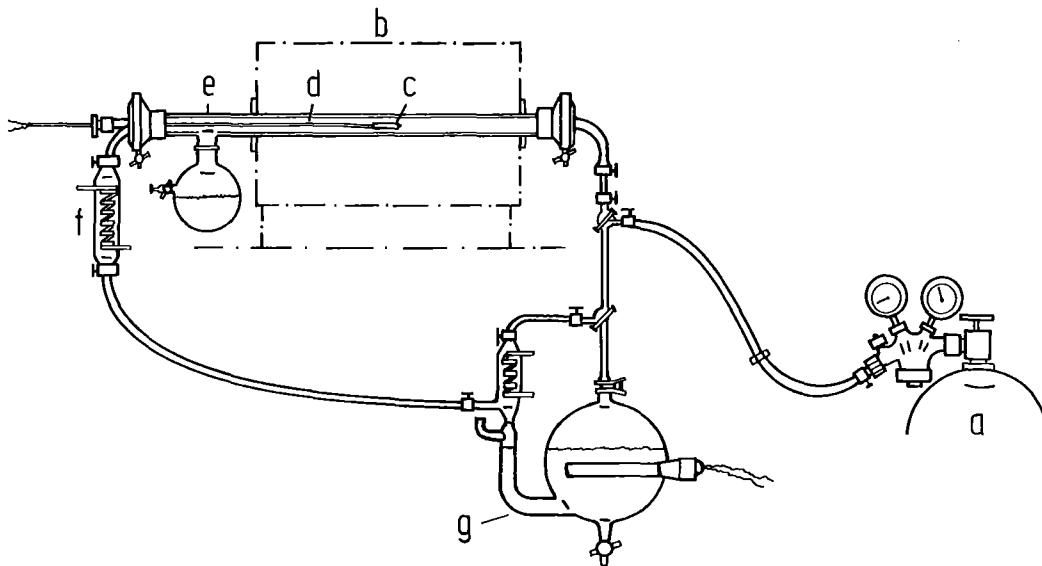
- [14] Hobson, D.O., Rittenhouse, P.L.: Embrittlement of Zircaloy-Clad Fuel Rods by Steam During LOCA Transients. ORNL 4758, Jan. 1972
- [15] Mallett, M.W., Albrecht, W.M., Wilson, P.R.: The Diffusion of Oxygen in Alpha and Beta Zircaloy 2 and Zircaloy 3 at High Temperatures. Journal of the Electrochemical Society, 106(1959) S. 181
- [16] Meservey, R.H., Herzel, R.: Brittle Behaviour of Zircaloy in an Emergency Core Cooling Environment. JN-1389, Sept. 1970
- [17] Scatena, G.J.: Fuel Cladding Embrittlement During a Loss of Coolant Accident. NEDO-10674, Okt. 1972
- [18] Pawel, R.E.: Oxygen Diffusion in Beta Zircaloy during Steam Oxidation. Journal of Nuclear Materials, 50(1974) S. 247-258
- [19] Biederman, R.R., Ballinger, R.G., Dobson, W.G.: A Study of Zircaloy- Steam Oxidation Reaction Kinetics. EPRI NP-225. Sept. 1976
- [20] Suzuki, M., Kawasaki, S., Furuta, T.: Zircaloy-Steam Reaction and Embrittlement of the Oxidized Zircaloy Tube under postulated Loss of Coolant Accident Conditions. JAERI-M 6879, Dez. 1976
- [21] Furuta, T., Hashimoto, M., Otomo, T., Kawasaki, S., Honma, K.: Deformation and Inner Oxidation of the Fuel Rod in a Loss-of-Coolant Accident Condition. JAERI-M 6339, Nov. 1975
- [22] Cathcart, J.V.: Quarterly Progress Report on the Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics Program. ORNL/NUREG/TM-41, Aug. 1976
- [23] Cathcart, J.V. et al.: Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics I. Thermometry. ORNL-5102, Febr. 1976
- [24] Perkins, R.A.: Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics II. Oxygen-18 Diffusion in β -Zircaloy. ORNL/NUREG/TM-19, Jul. 1976
- [25] Pawel, R.E.: Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics III. Oxygen Diffusion in Oxide and Alpha Zircaloy Phases. ORNL/NUREG-5, Okt. 1976
- [26] Cathcart, J.V.: Quarterly Progress Report on the Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics Program. ORNL/NUREG/TM-62, Okt. 1976
- [27] Malang, S.: SIMTRAN I - A Computer Code for the Simultaneous Calculation of Oxygen Distributions and Temperature Profiles in Zircaloy during Exposure to High-Temperature Oxidizing Environments. ORNL-5083, Nov, 1975

- [28] Cathcart, J.V. et al.: Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics IV. Reaction Rate Studies. ORNL/NUREG-17, Aug. 1977
- [29] Leistikow, S., v. Berg, H., Jennert, D., Kraft, R., Schanz, G.: Untersuchungen zur Hochtemperatur-Wasserdampf-Oxidation von Zircaloy 4-Hüllrohren.
In: Projekt Nukleare Sicherheit, Halbjahresberichte 1975/1-1977/1
KFK-2195 (1975) S. 219-238
KFK-2262 (1976) S. 232-259
KFK-2375 (1976) S. 283-314
KFK-2435 (1977) S. 261-305
KFK-2500 (1977)
- [30] Boček, M., Leistikow, S., Hofmann, P., Petersen, C.: Zum Materialverhalten von Zircaloy-Hüllrohren beim Kühlmittelverlustunfall.
KFK-Nachrichten 3/1975, S. 34-44
- [31] Schanz, G., Leistikow, S.: Anwendung und experimentelle Überprüfung des Codes SIMTRAN-I zur Beschreibung der Zircaloy/Wasserdampf-HT-Oxidation.
Atomwirtschaft-Atomtechnik 8 (Aug. 1976) S. 409-410
- [32] Leistikow, S., v. Berg, H., Jennert, D.: Comparative Studies of Zircaloy 4/ High Temperature Steam Oxidation under Isothermal and Temperature Transient Conditions. In: Proceedings of Specialist Meeting on the Behaviour of Water Reactor Fuel Elements under Accident Conditions, Spätind, Norway, 13.-16. Sept. 1976 CSNI Report No. 13
- [33] Malang, S., Schanz, G.: Description and Verification of SIMTRAN I - A Computer Code for the Calculation of the High Temperature Steam Oxidation of Zircaloy. In: Proceedings of Specialist Meeting on the Behaviour of Water Reactor Fuel Elements under Accident Conditions. Spätind, Norway, 13.-16. Sept. 1976, CSNI Report No. 13
- [34] Ruh, R., Garrett, H.J.: Nonstoichiometry of ZrO_2 and Its Relation to Tetragonal - Cubic Inversion in ZrO_2 . Journal of the American Ceramic Society 50 (1967) S. 257-261
- [35] Chung, H.M., Garde, A.M., Kassner, T.F.: III. Mechanical Properties of Zircaloy Containing Oxygen. In: Light-Water-Reactor Safety Research Program Quarterly Progress Report Apr.-Jun. 1975, ANL-75-58, S.47-83
- [36] Stehle, H., Kaden, W., Manzel, R.: External Corrosion of Cladding in PWRs. Nuclear Engineering and Design 33 (1975) S. 155-169

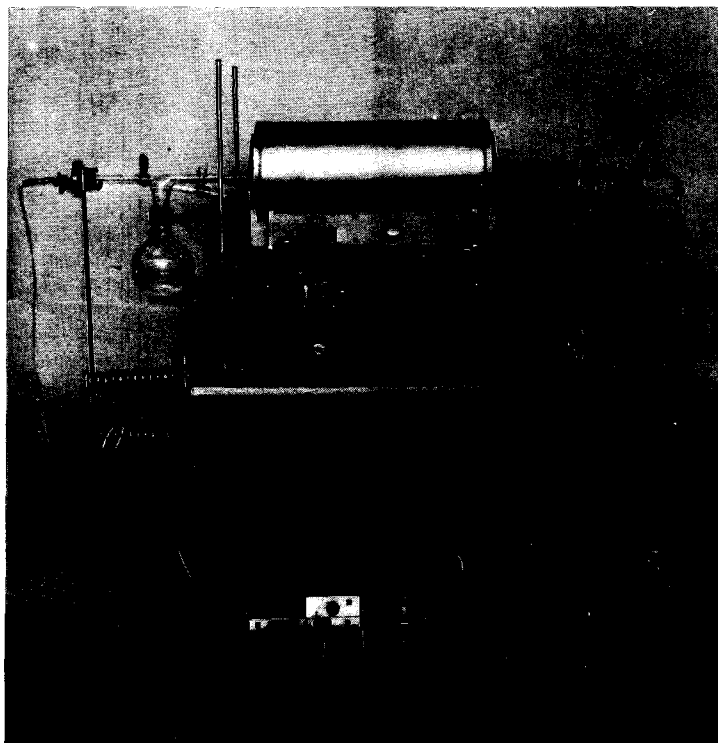
- [37] Wiedemann, K.-H.: Korrosionsverhalten von Zircaloy 2-Rohren in Wasserdampf unter dem Einfluß von Spannungszuständen. Zeitschrift für Metallkunde 65 (1974) S. 735-738
- [38] Ahmed, T.: The Breakaway Oxidation of Zirconium and Its Alloys. A Review. Journal of the Less-Common Metals, 39 (1975) S. 99-107
- [39] Urbanic, V.F.: Method for Estimating the Exposure Time and Temperature for Zircaloy Oxidation in Steam. Journal of Nuclear Materials 59 (1976) S. 90-94
- [40] Sawatzky, A., Jones, S., Ledoux, G.A., Duncan, R.G.: Oxidation of Zirconium Alloys and the Resulting Embrittlement. Persönl. Mitteilung.
- [41] Brown, A.F., Healey, T.: The Kinetics of Total Oxygen Uptake in Steam Oxidised Zircaloy 2 between 1000^o-1400^oC. RD/B/N4117, Sept. 1977.

Ziele der Untersuchung	Oxidationskinetik Sauerstoffverteilung Morphologie	Einfluß von - Sauerstoffaufnahme auf Verformung - Verformung auf Sauerstoffaufnahme
Proben	Rohrabschnitte	Rohrkapseln
Versuchsführung	isotherm temperatur-transient	isobar druck-transient isotherm temp.-trans. temp.-transient
Parameter	T, t (p=1bar) T(t), t Voroxidation Dampfangebot Dampfreinheit H ₂ -Aufnahme	p, T p, T(t) p(t), T(t) Voroxidation
Auswertung	Gravimetrie, Metallographie, Rasterelektronenmikroskopie, Mikroanalytik (Heißextraktion), Spektralanalyse, Augeranalyse, Mikrosonde	Metallographie, Rasterelektronenmikroskopie Festigkeit (Standzeit) Duktilität (max. Umfangsdehnung)

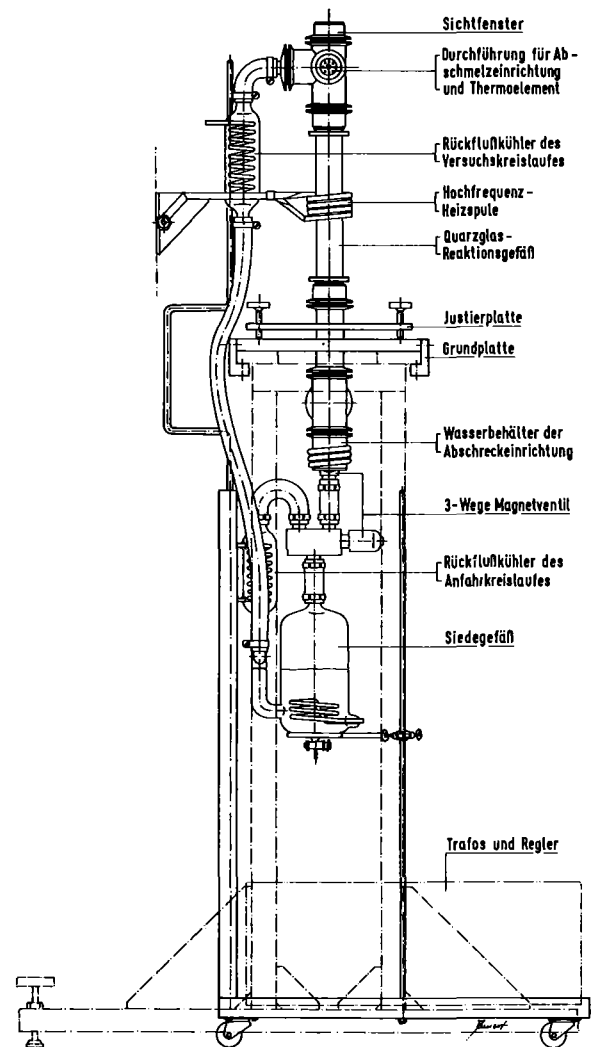
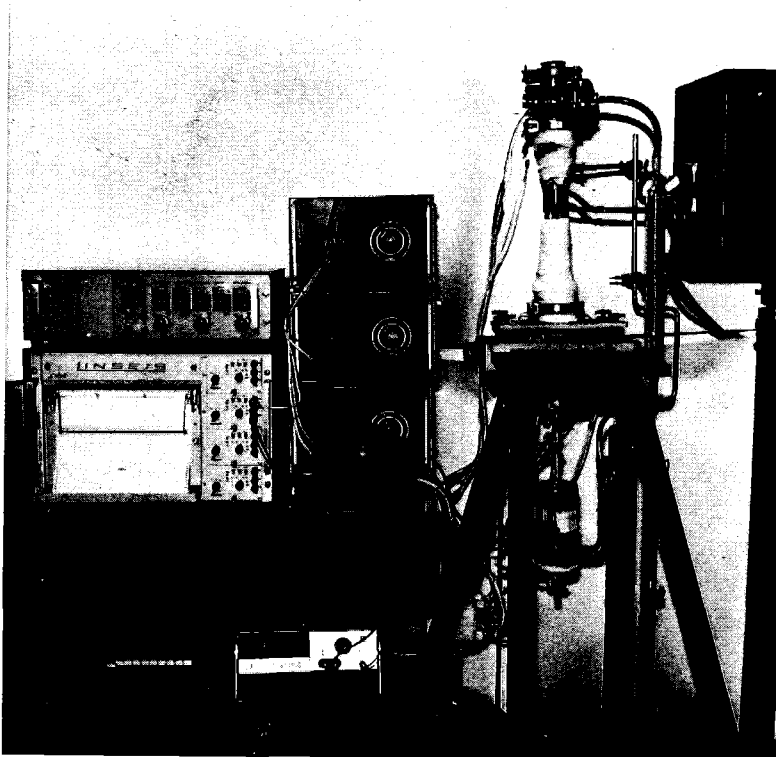
VERSUCHSANORDNUNG FÜR HOCHTEMPERATUR-DAMPF- OXIDATIONSREAKTION UNTER ROHROFEN-BEHEIZUNG



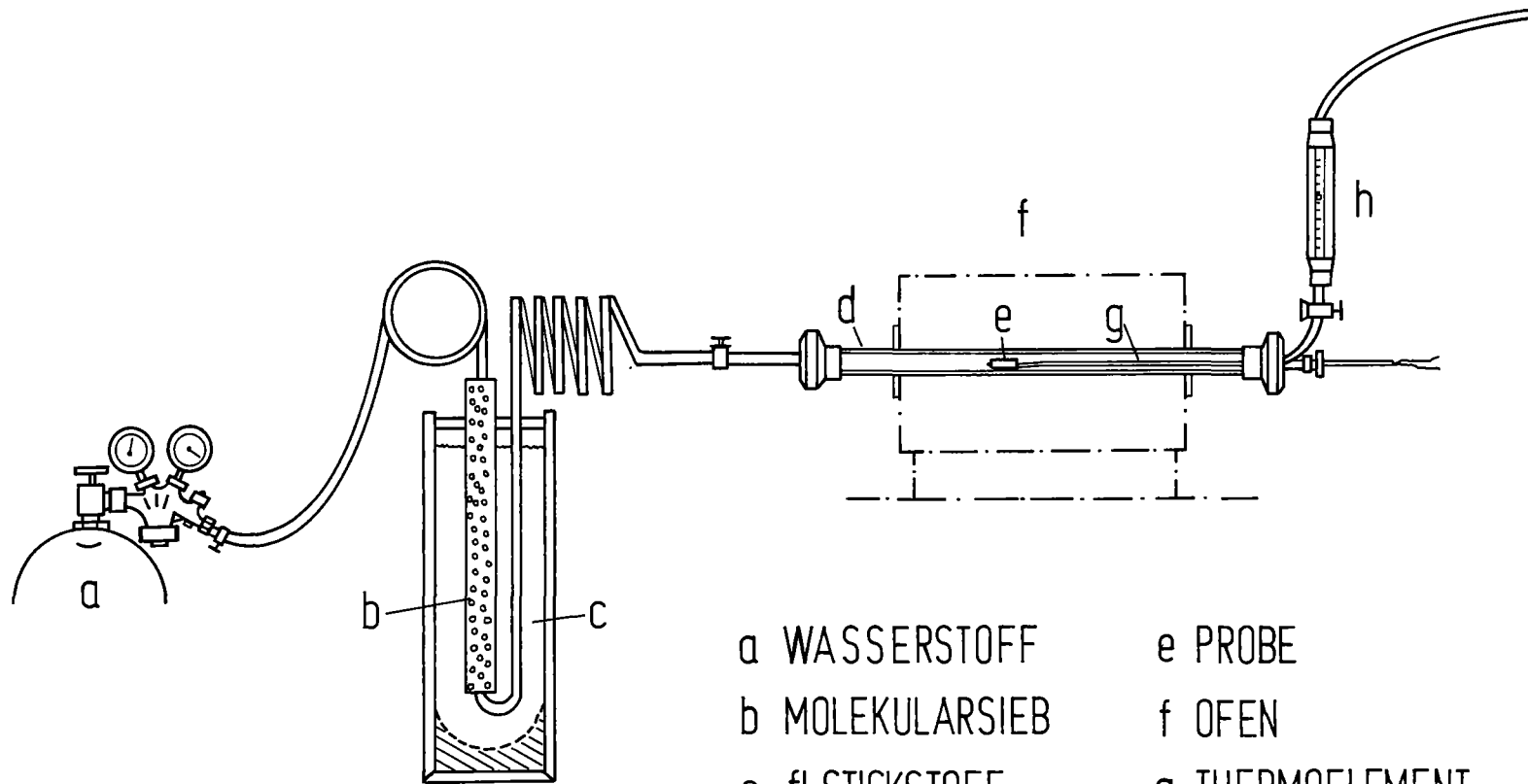
a = Argon, b = Ofen, c = Probe, d = Thermoelement, e = Quarzrohr, g = Siedegefäß



VERSUCHSANORDNUNG FÜR HOCHTEMPERATUR-DAMPF- OXIDATIONSREAKTION UNTER INDUKTIVER BEHEIZUNG



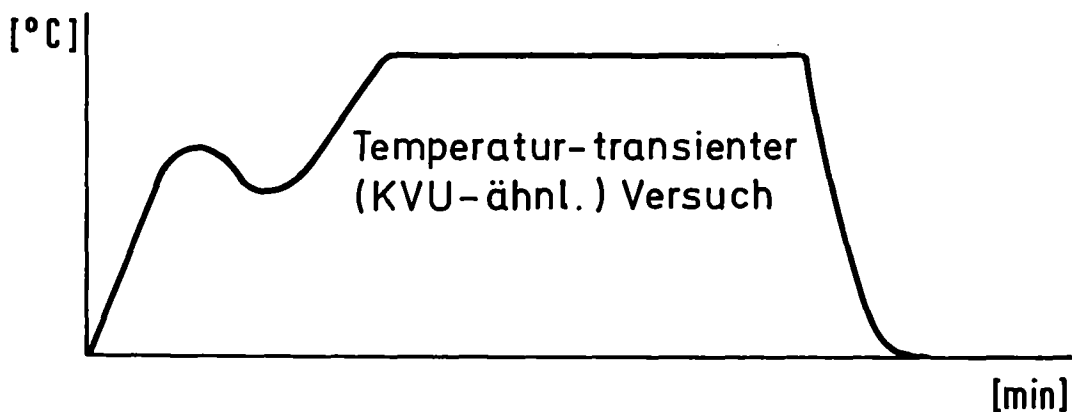
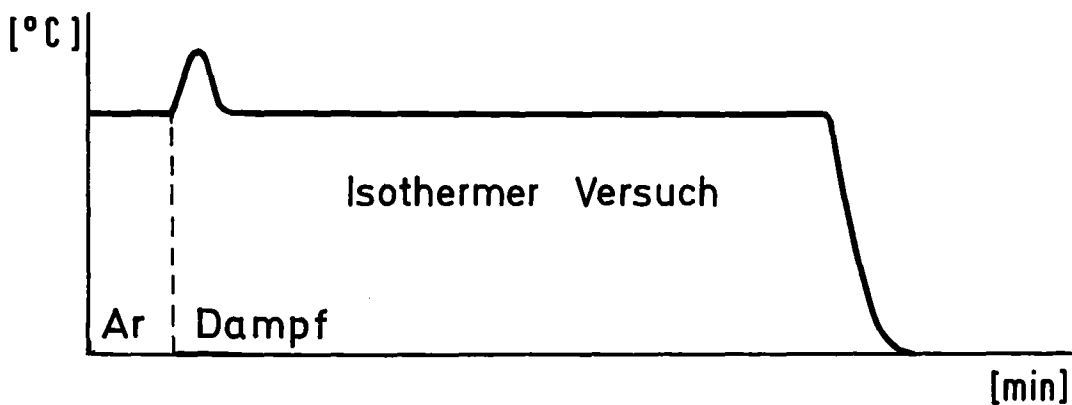
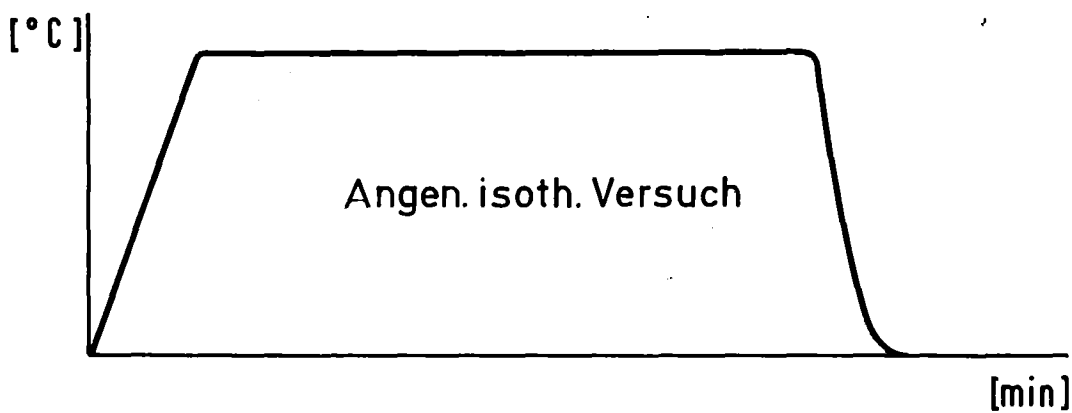
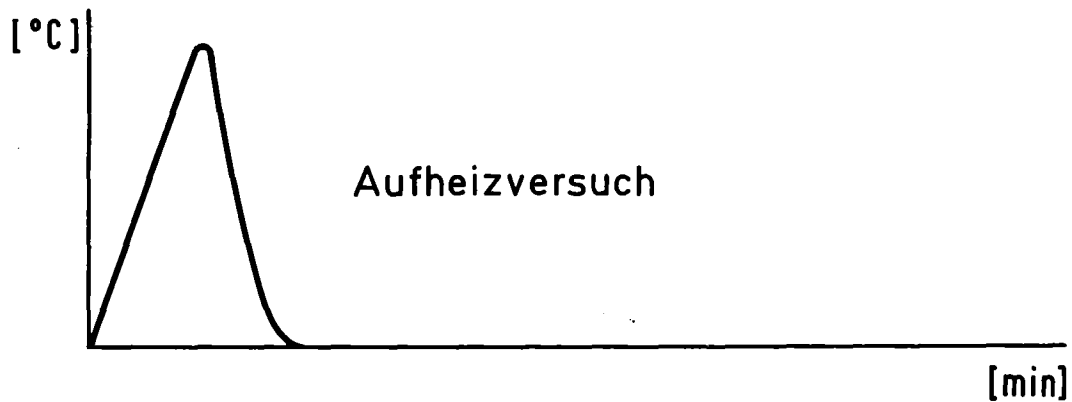
VERSUCHSANORDNUNG FÜR WASSERSTOFF-VORBEHANDLUNG VON ZIRCALOY 4



- | | |
|-----------------|--------------------|
| a WASSERSTOFF | e PROBE |
| b MOLEKULARSIEB | f OFEN |
| c fl.STICKSTOFF | g THERMOELEMENT |
| d QUARZROHR | h DURCHFLUSSZÄHLER |

ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

UNTERSCHIEDLICHE VERSUCHSDURCHFÜHRUNG HINSICHTLICH
AUFHEIZ-/ABKÜHLGESCHWINDIGKEITEN SOWIE HALTEZEITEN



ZIRCALOY 4 / DAMPF - HOCHTEMPERATUR - OXIDATION



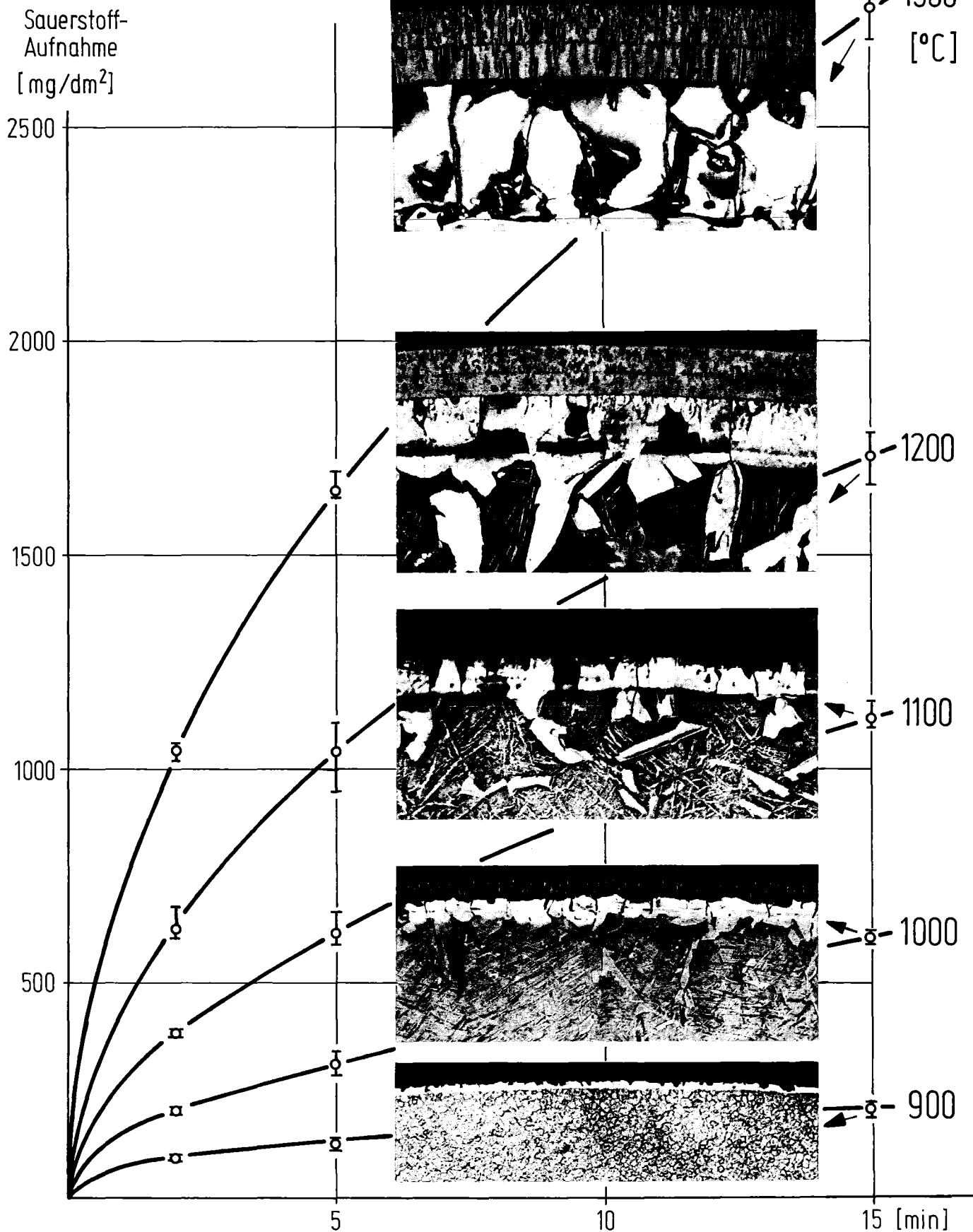
— ZrO_2

— O_2 - stabilisierte α - Phase

— O_2 - stab. α - Phasen - Einwachsungen

— aus β - Phase durch Abkühlen
transformierte α - Phase (α')

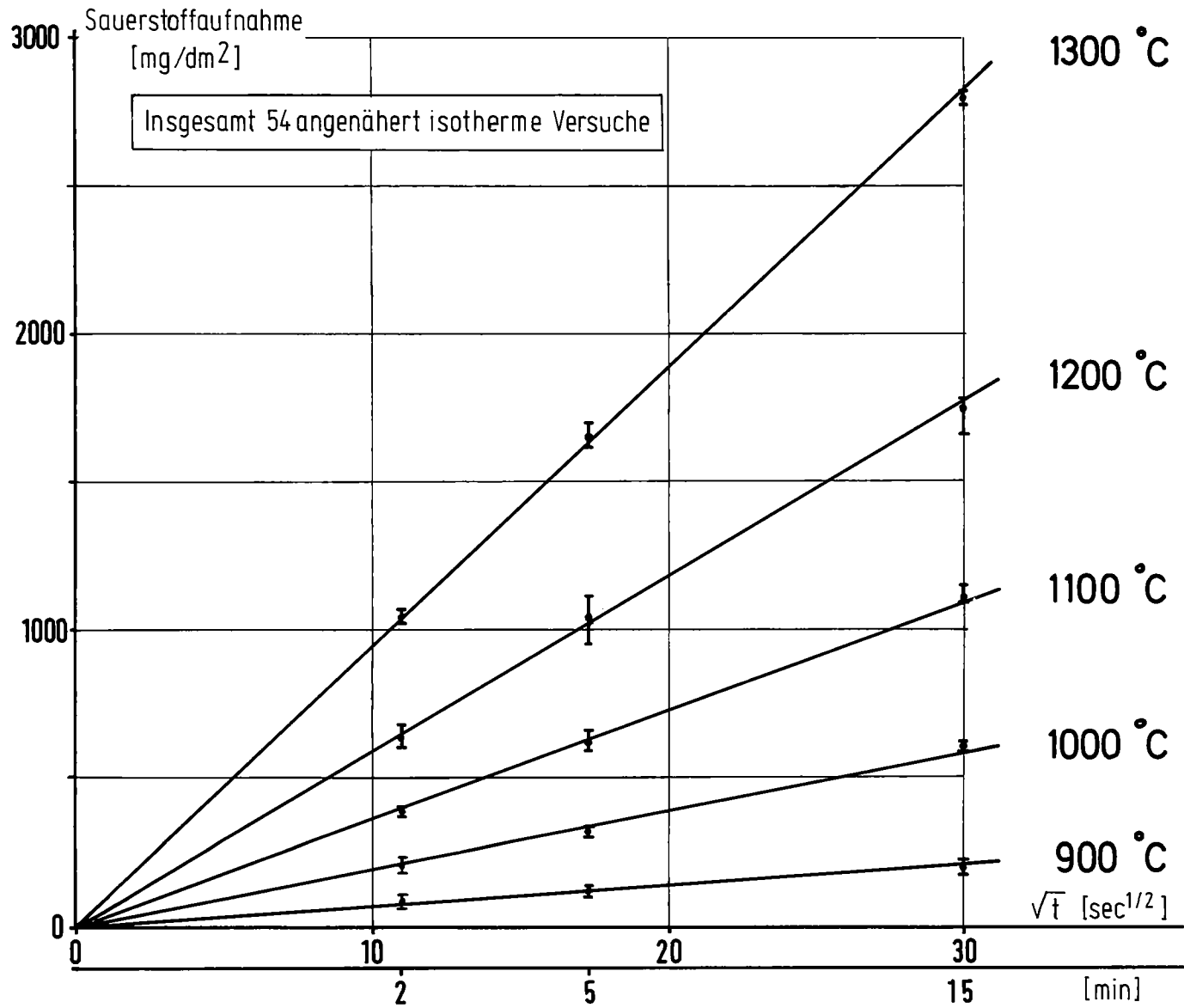
— 50 μm



Zircaloy 4/Dampf-Hochtemperatur-Oxidation. Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (angenähert isotherme Versuche)

ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

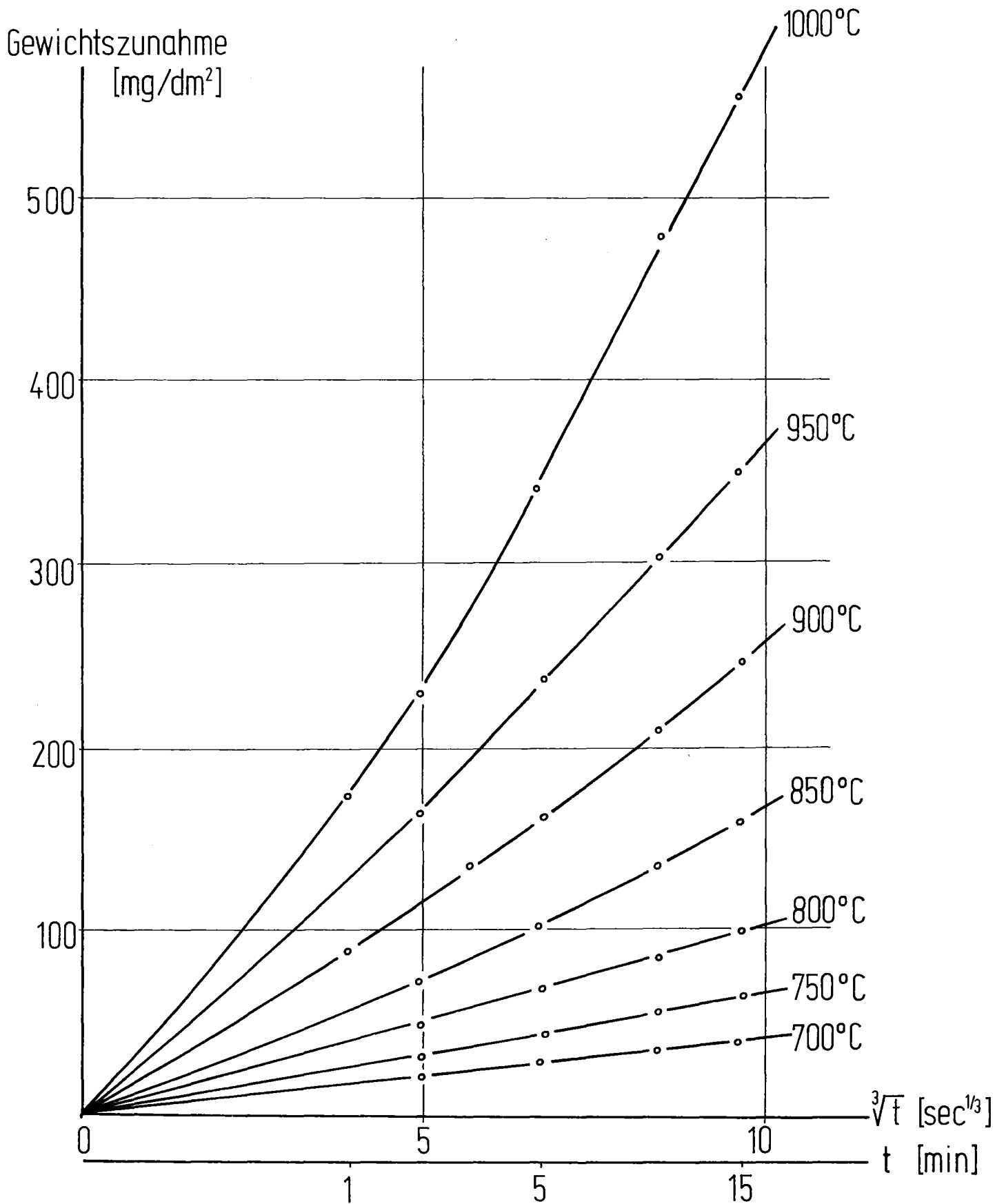
PARABOLISCHE ZEITABHÄNGIGKEIT DER SAUERSTOFFAUFNAHME



ZIRCALLOY 4 / DAMPF-HT-OXIDATION

Abb. 9

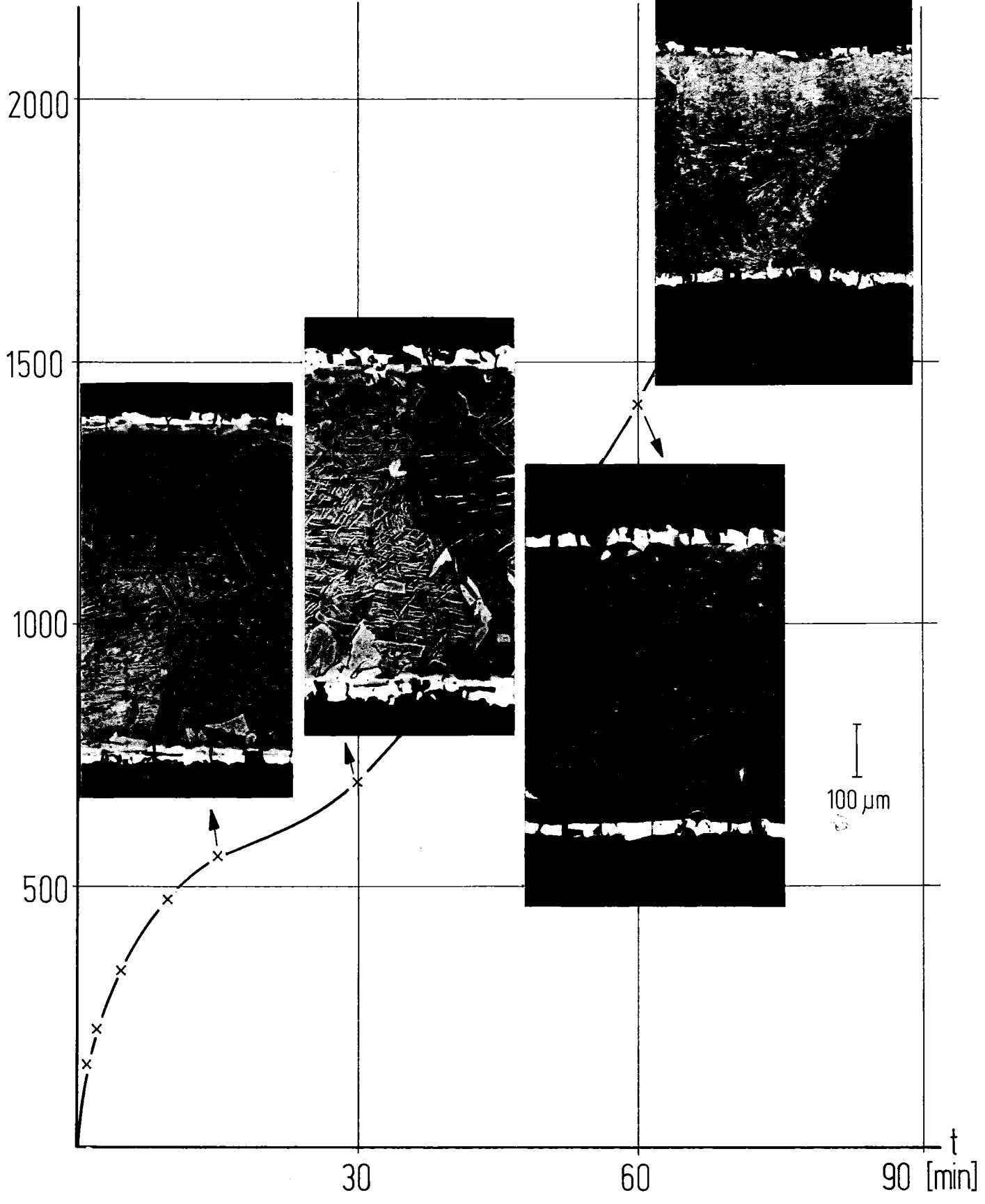
DAS KUBISCHE ZEITGESETZ ALS NÄHERUNGS—
FUNKTION FÜR DIE ABHÄNGIGKEIT DER
GEWICHTSZUNAHME VON DER REAKTIONSZEIT



ZIRCALOY 4 / DAMPF-HT-OXIDATION

ABHÄNGIGKEIT DER GEWICHTSZUNAHME VON DER REAKTIONSZEIT BEI LANGZEITVER-
SUCHEN BIS 90 min, 1000° C.

Gewichtszunahme
[mg/dm²]



100 µm

VOROXIDATION VON ZIRCALLOY 4 ROHR-MATERIAL

IN HEISSDAMPF FÜR NACHFOLGENDE HOCHTEMPERATUR OXIDATIONSVERSUCHE
AUS GEWICHTSZUNAHME BERECHNETE OXIDIERTE METALLSCHICHTDICKE IN AB-
HÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR (350°-450°C, 1at, ca. 3-4,5 cm/sec)

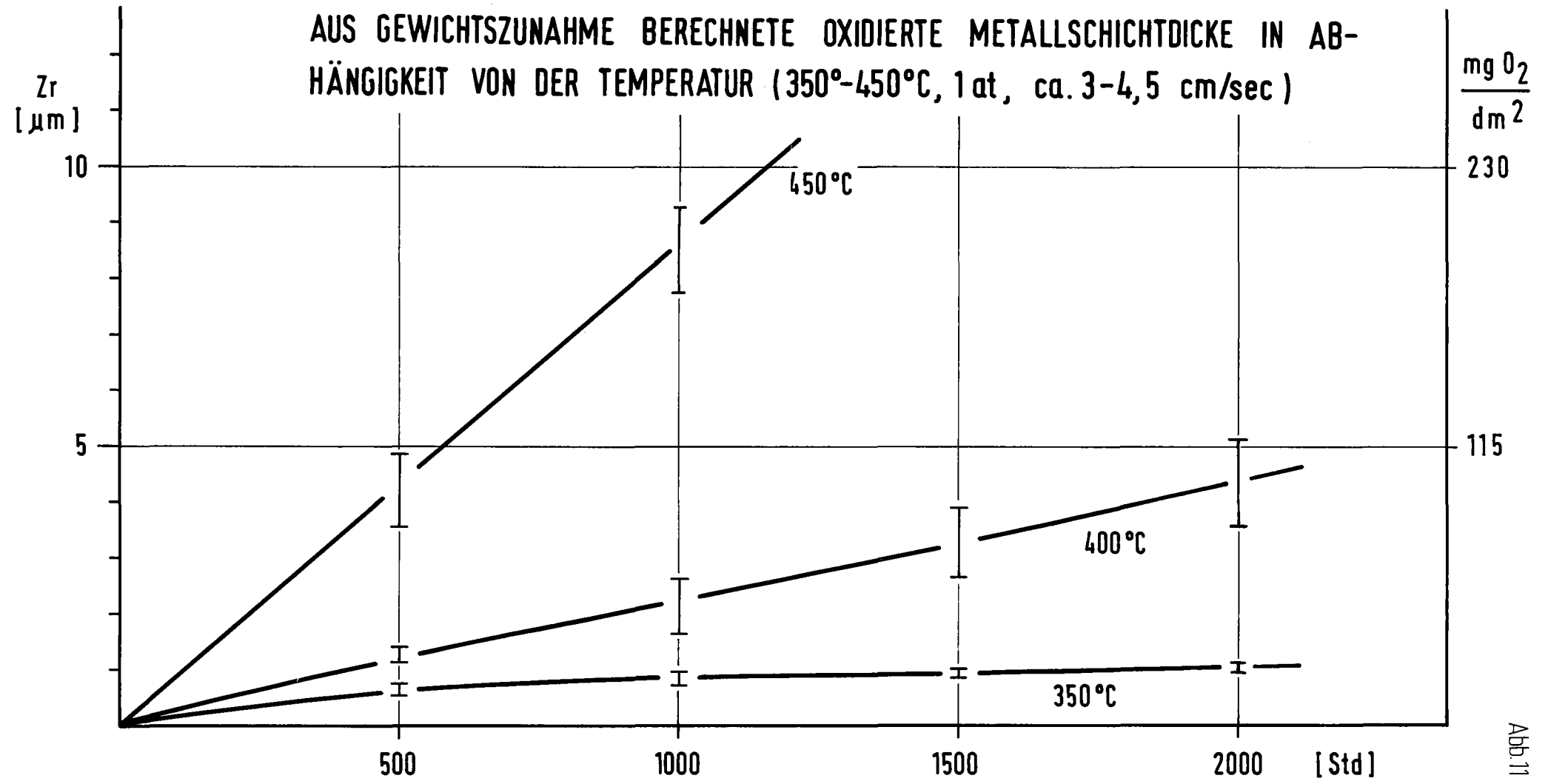
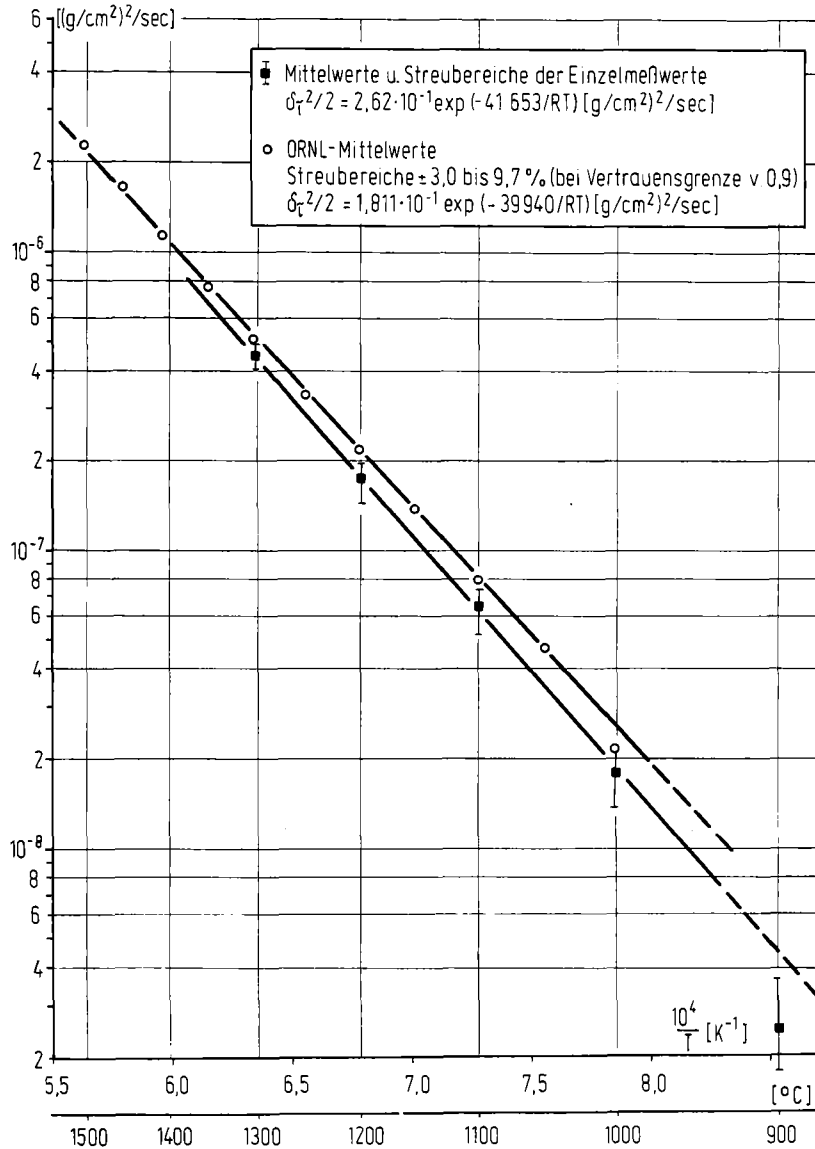


Abb. 11

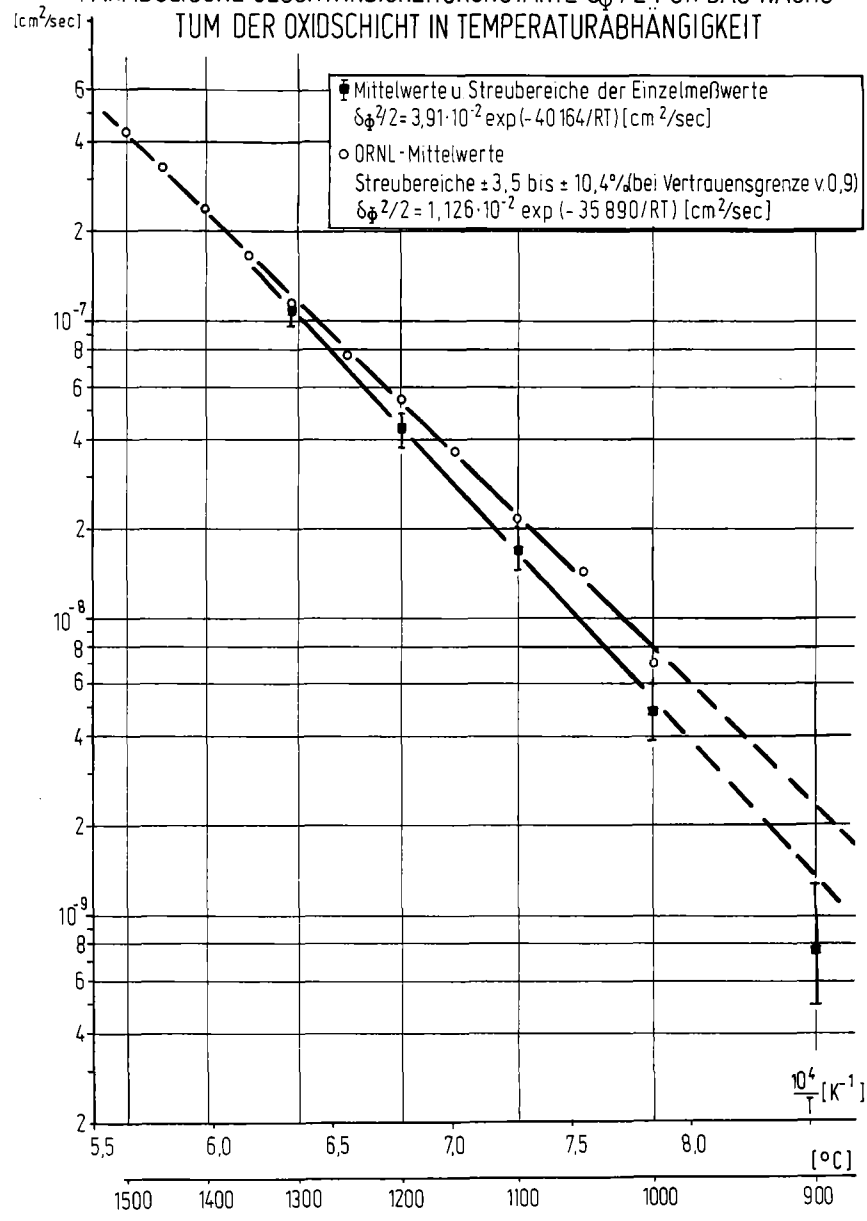
ZIRCALOY 4 / DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

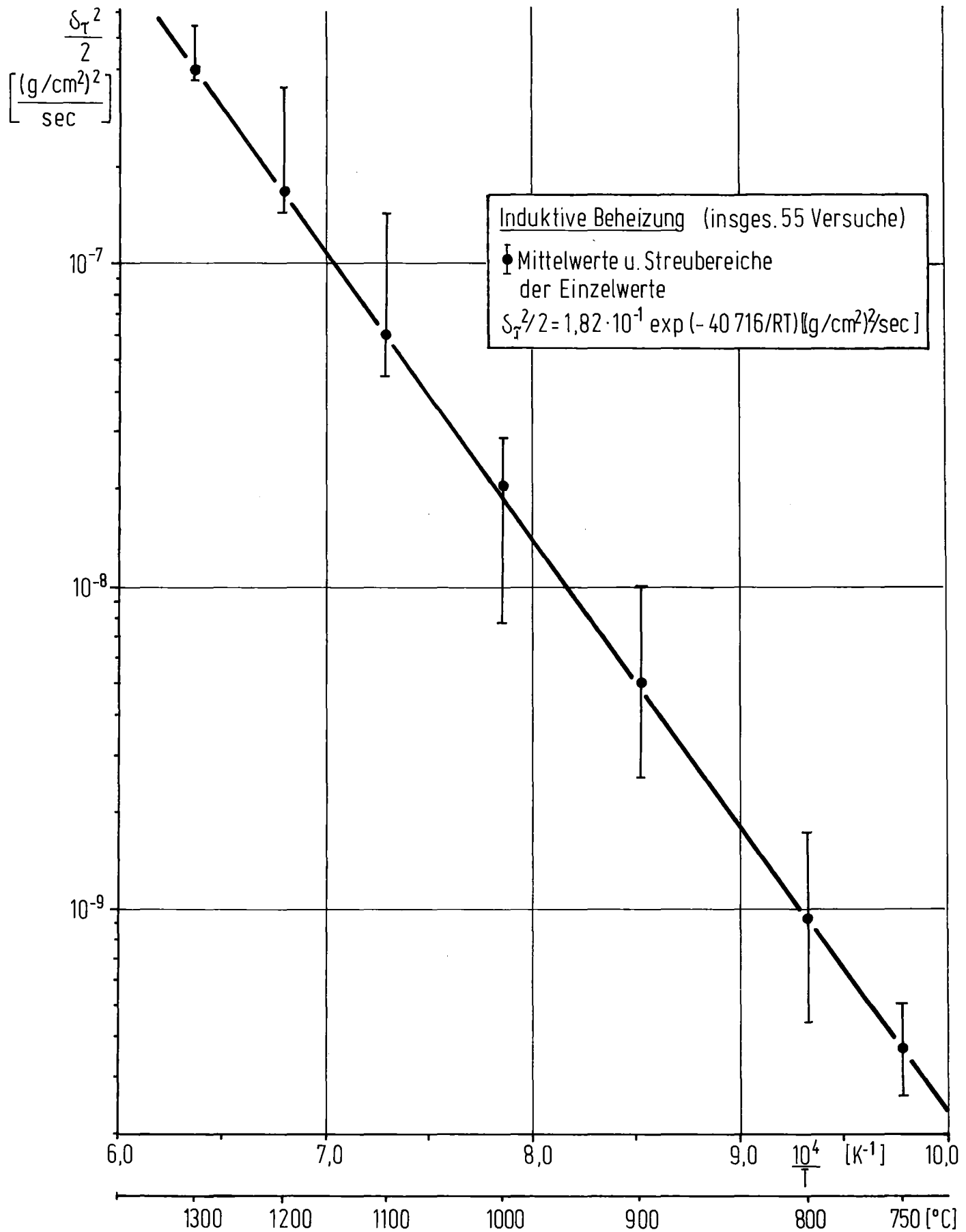
PARABOLISCHE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE $\delta_T^2/2$ FÜR DIE SAUERSTOFFAUFNABME IN TEMPERATURABHÄNGIGKEIT



ZIRCALOY 4 / DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

PARABOLISCHE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE $\delta_\phi^2/2$ FÜR DAS WACHSTUM DER OXIDSCHICHT IN TEMPERATURABHÄNGIGKEIT

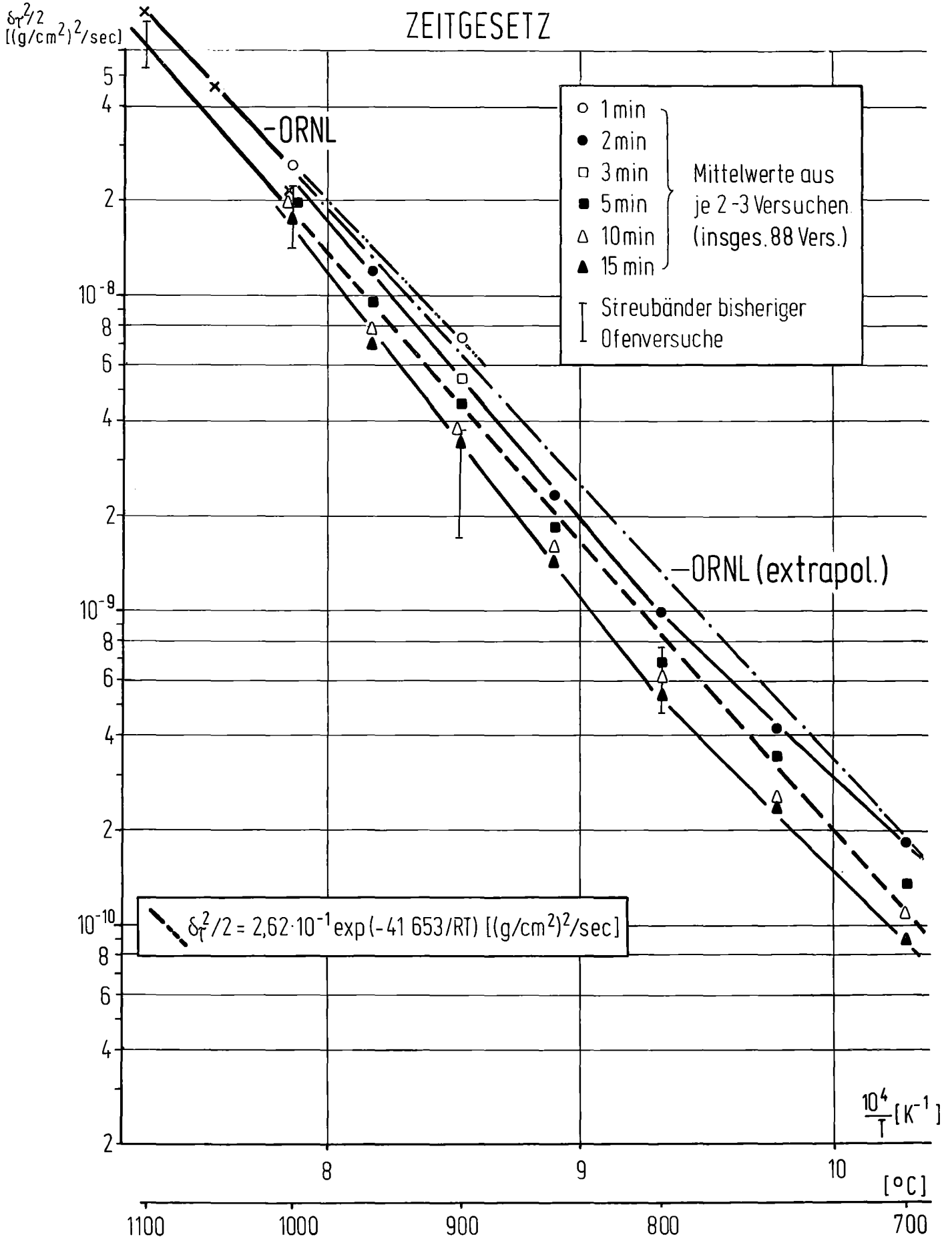




Zircaloy 4 / Dampf - Hochtemperatur-Oxidation. Parabolische Geschwindigkeitskonstante $S_T^2/2$ für die Sauerstoffaufn. in Temperaturabhängigkeit

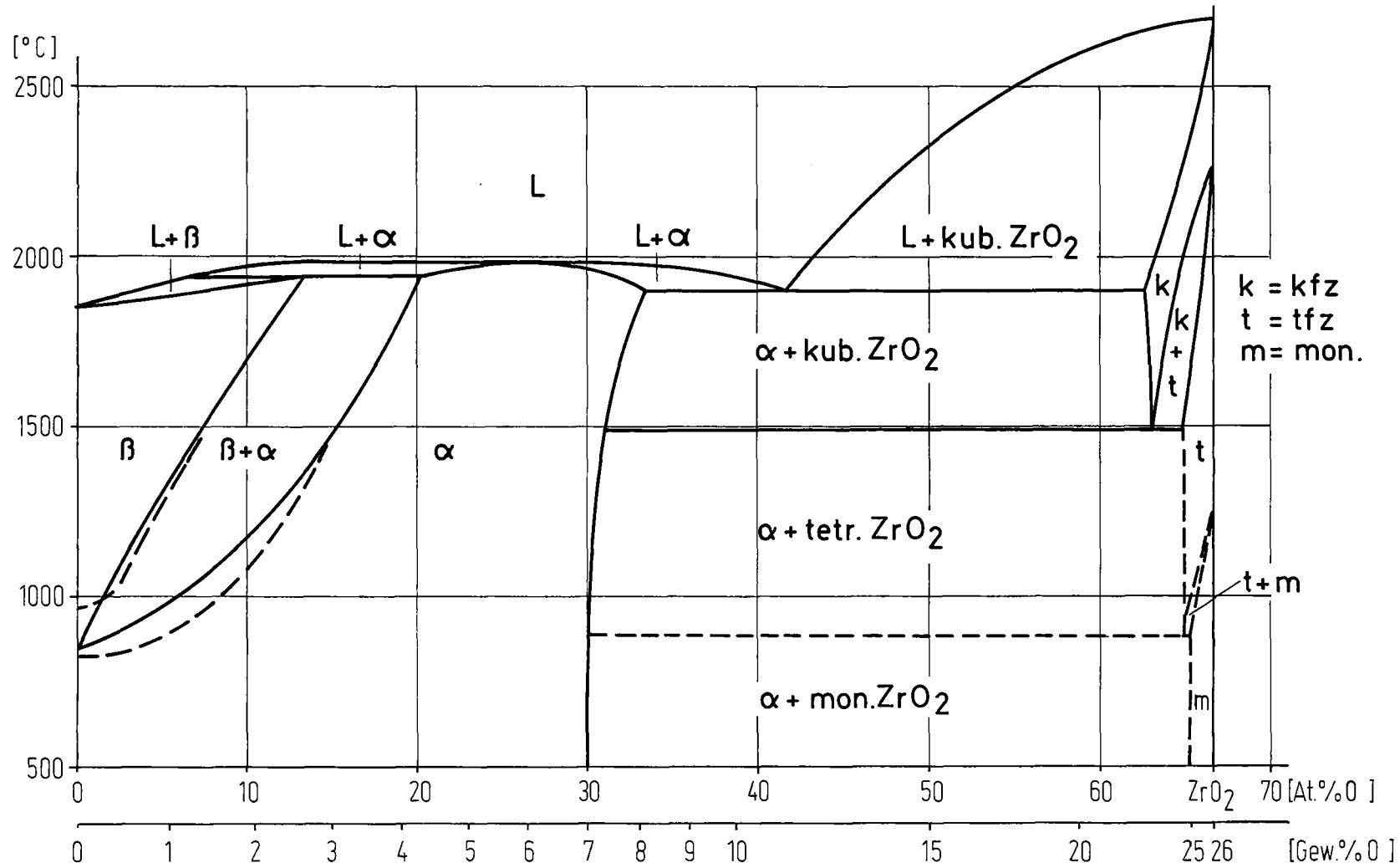
ZIRCALOY 4 / DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

PARABOLISCHE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE $\delta_T^2/2$ FÜR DIE SAUERSTOFFAUFNAHME IN TEMPERATURABHÄNGIGKEIT. ABWEICHUNG VOM PARABOLISCHEN ZEITGESETZ



ZIRKON-SAUERSTOFF-TEILDIAGRAMM

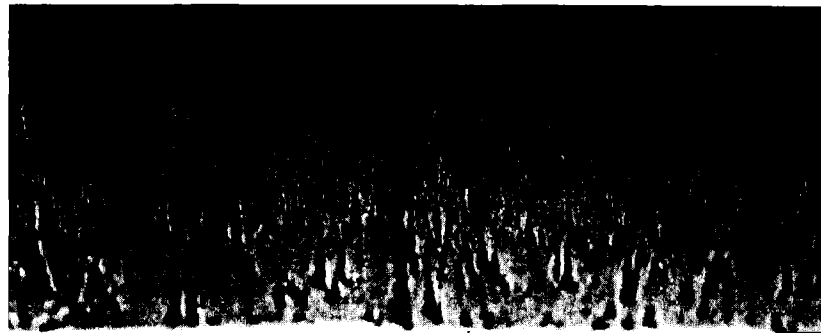
(nach Gebhardt, Seghezzi, Dürschnabel und Ruh, Garrett)



ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

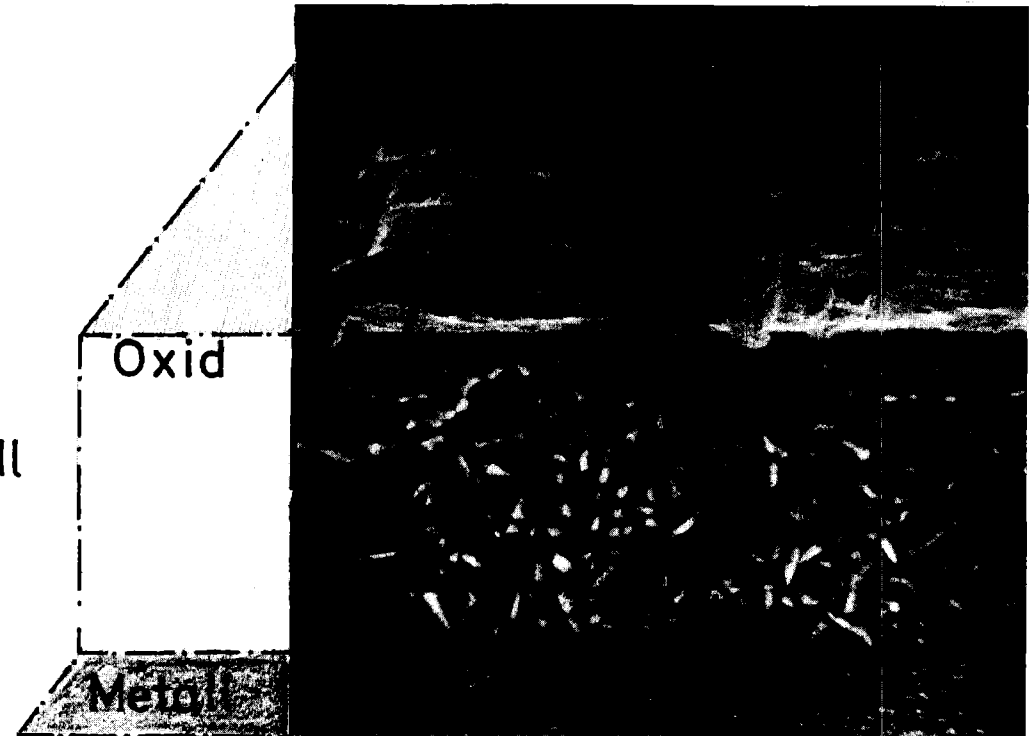
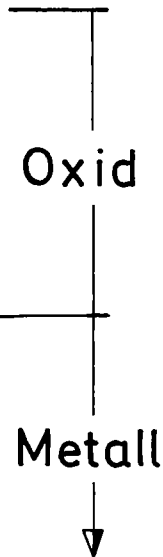
(15 min, 1200 °C)

MORPHOLOGIE DER ZrO_2 - DECKSCHICHT



Metallographische Darstellung
Querschliff

20 μ m



Rasterelektronenmikr. Darstellung
Neigungswinkel 75°

5 μ m

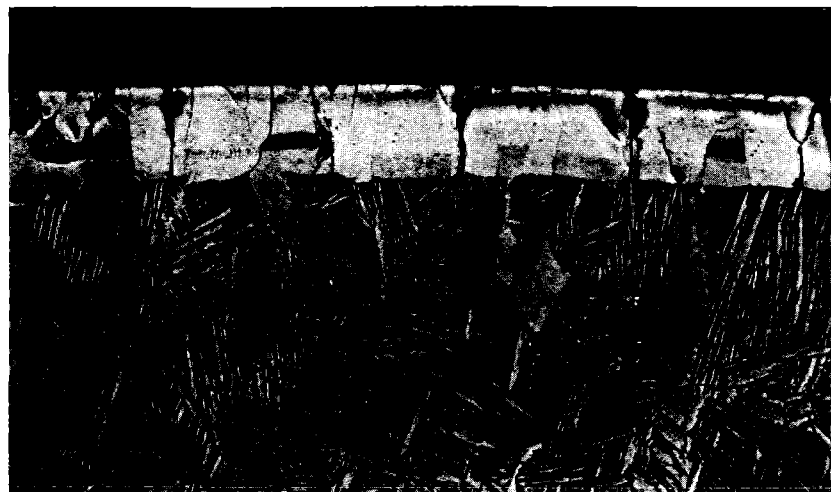


ZrO₂

O₂-stab. α-Phase

β-Phase, bei Abkühlung in α-Phase rücktransformiert (α')

2 min



5 min

15 min





- ZrO₂
- O₂-stab. α-Phase
- β-Phase, bei Abkühlung in die α-Phase rücktransformiert (α')

2 min



- ZrO₂
- α-Phase
- β-Phase

5 min



- ZrO₂
- α-Phase
- β-Phase und α-Einwachsungen

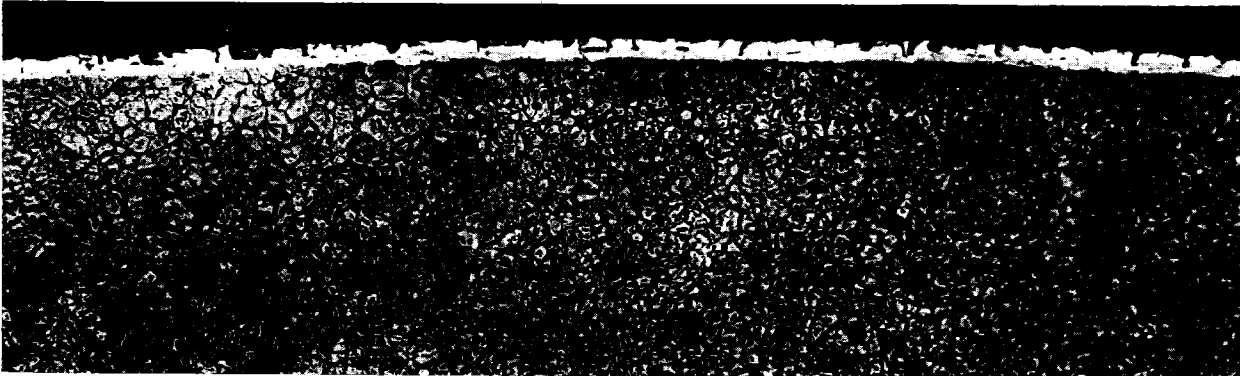
15 min

50 μm

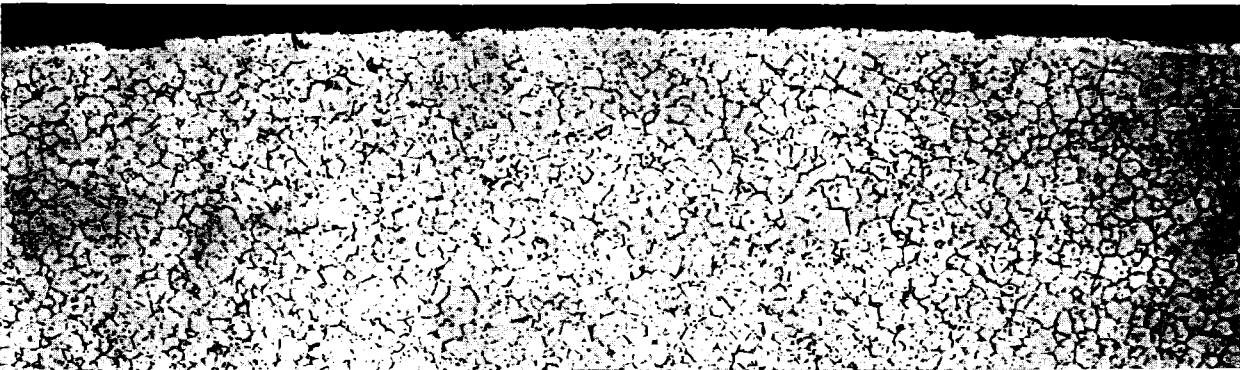
950 °C



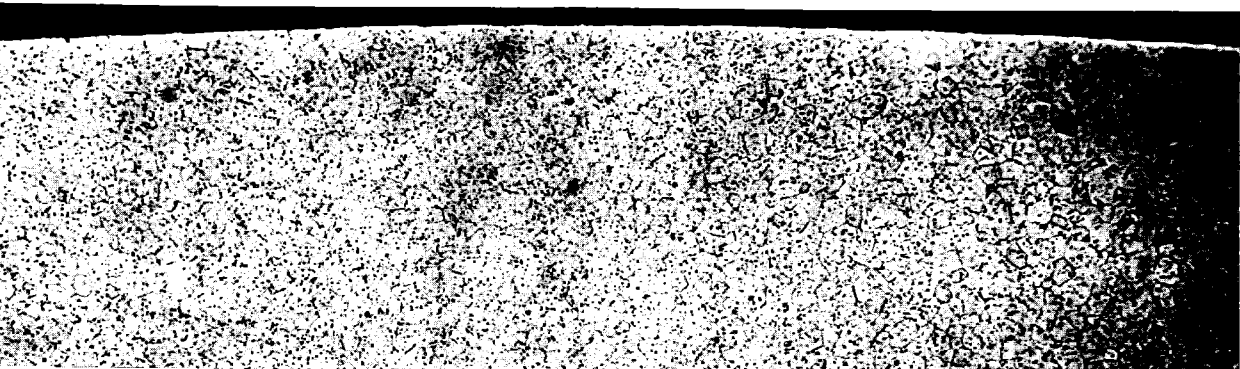
900 °C



850 °C



800 °C



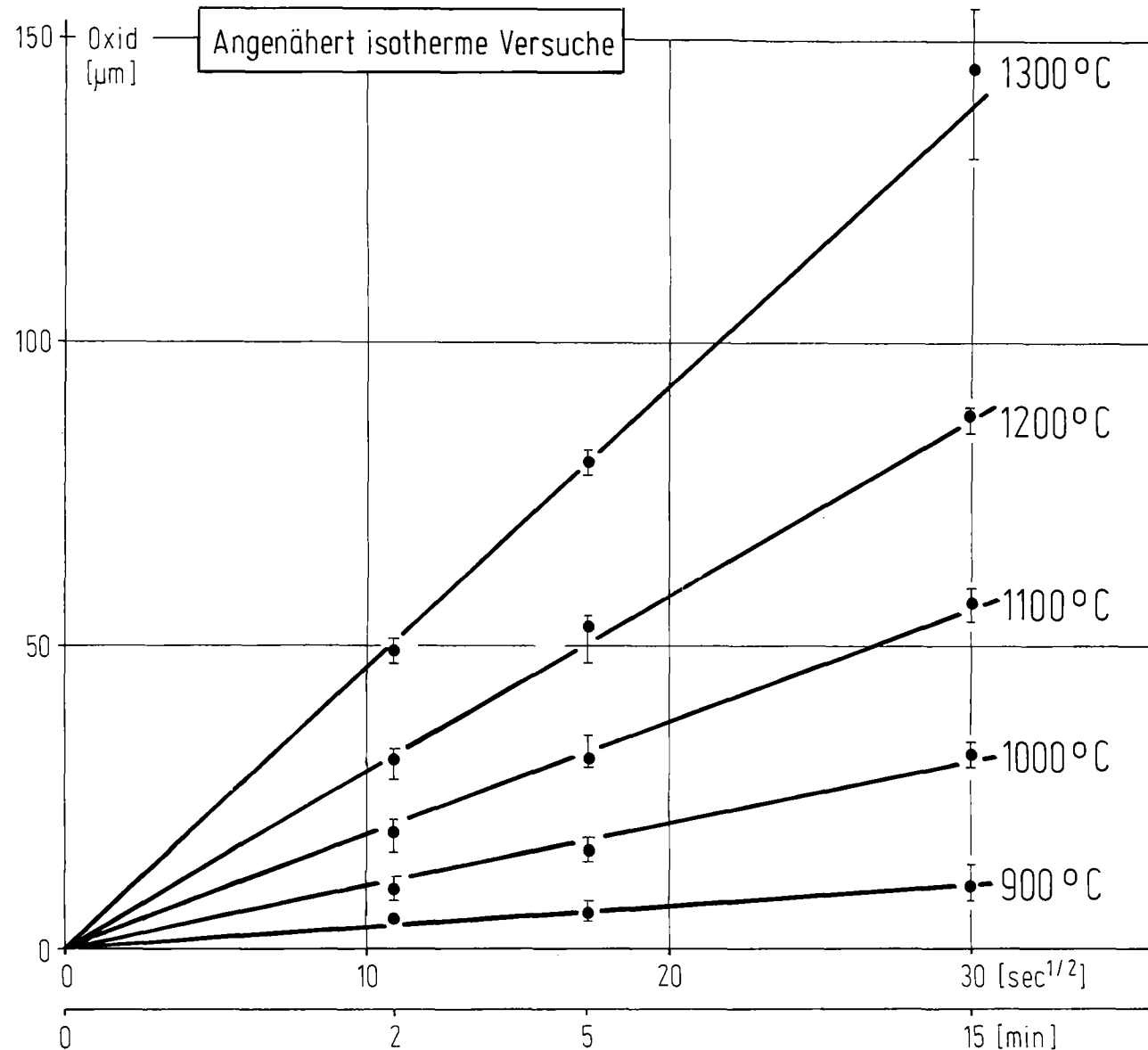
50 μm

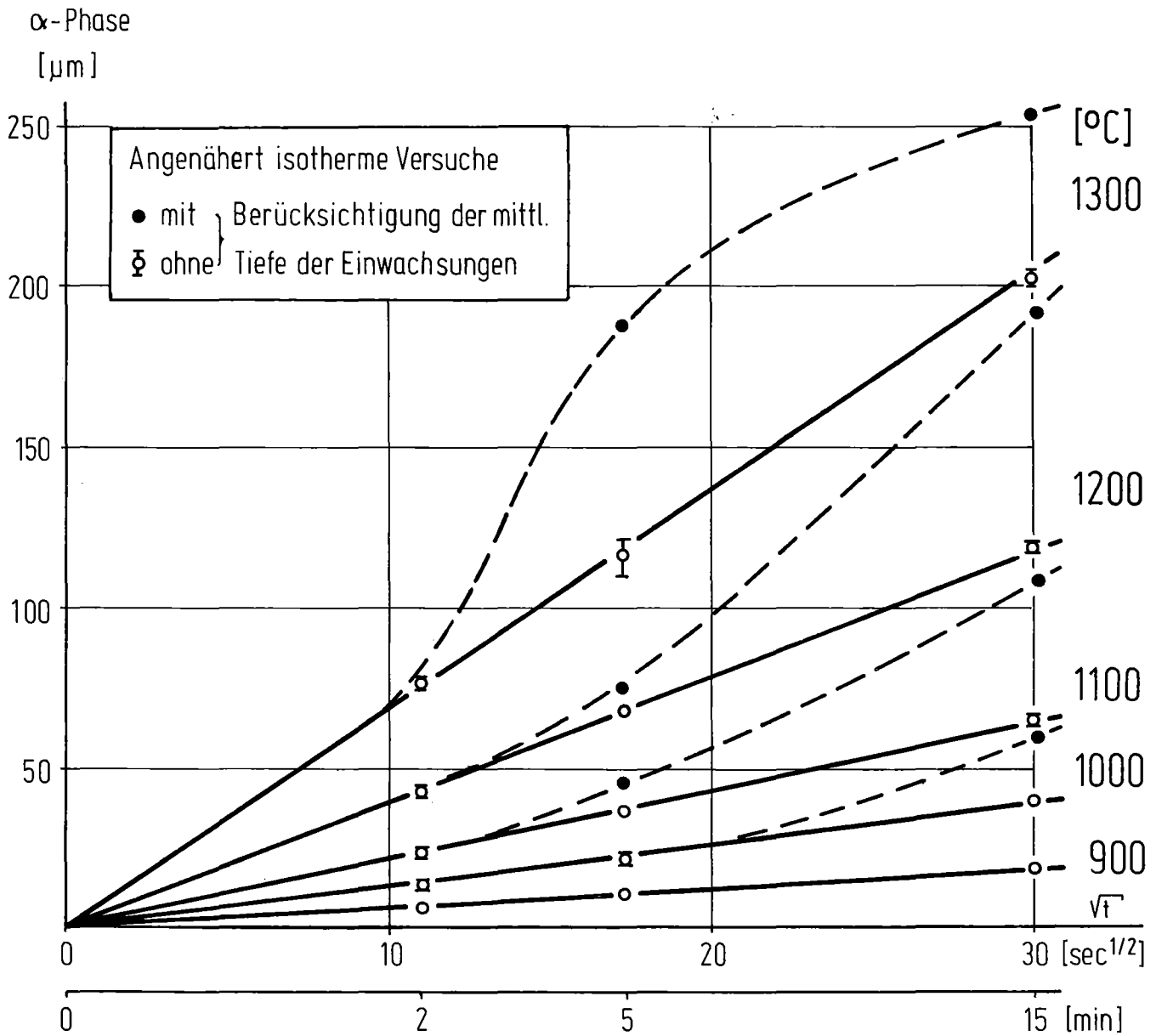
 GfK
IMF/II

Zircaloy 4/Dampf-Hochtemperatur-Oxidation
800-950 °C, 15 min (1bar, 1 m/sec)

ZIRCALOY 4/DAMPF - HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

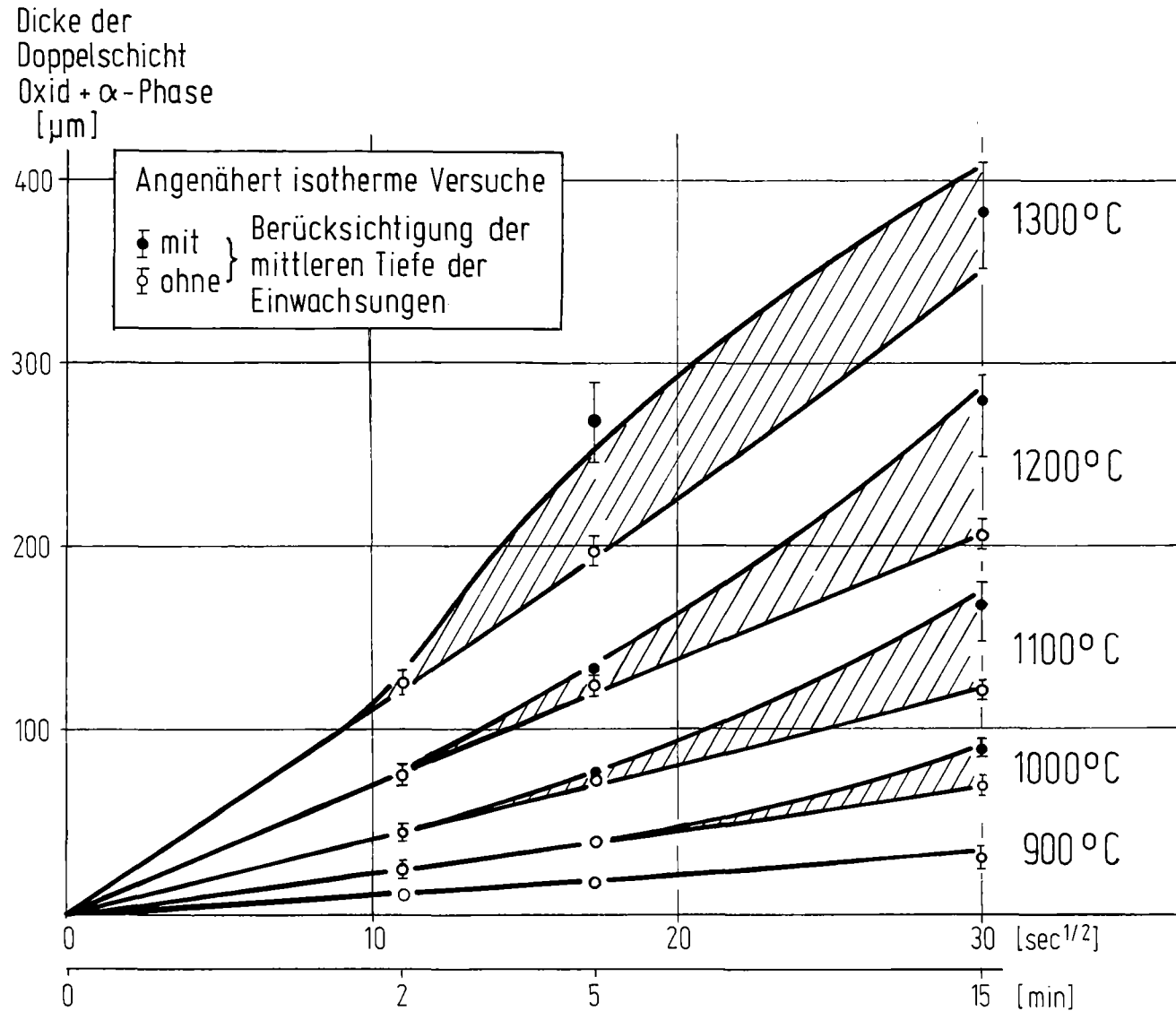
PARABOLISCHES WACHSTUM DER OXIDSCHICHT





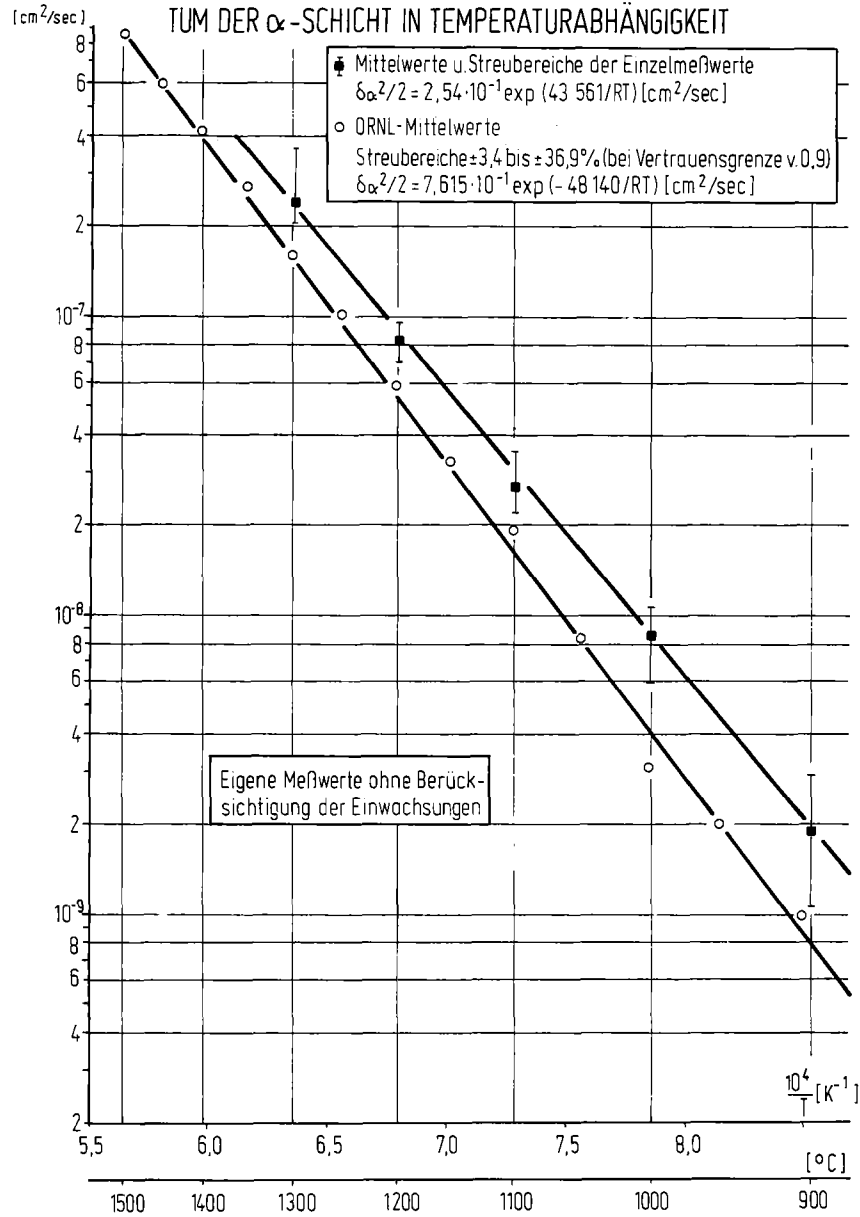
ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

PARABOLISCHES WACHSTUM DER DOPPELSCHICHT AUS OXID UND α -PHASE



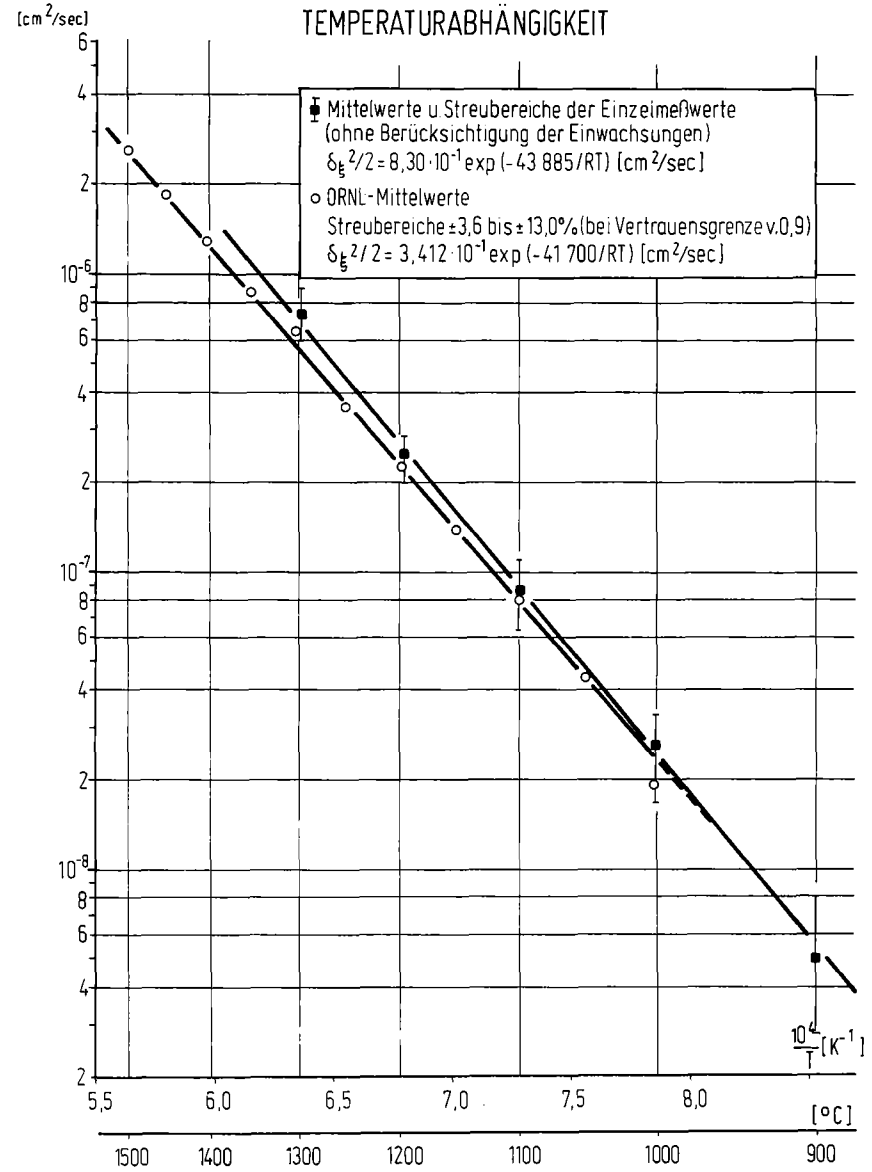
ZIRCALOY 4 / DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

PARABOLISCHE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE $\delta_{\alpha^2}/2$ FÜR DAS WACHSTUM DER α -SCHICHT IN TEMPERATURABHÄNGIGKEIT



ZIRCALOY 4 / DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

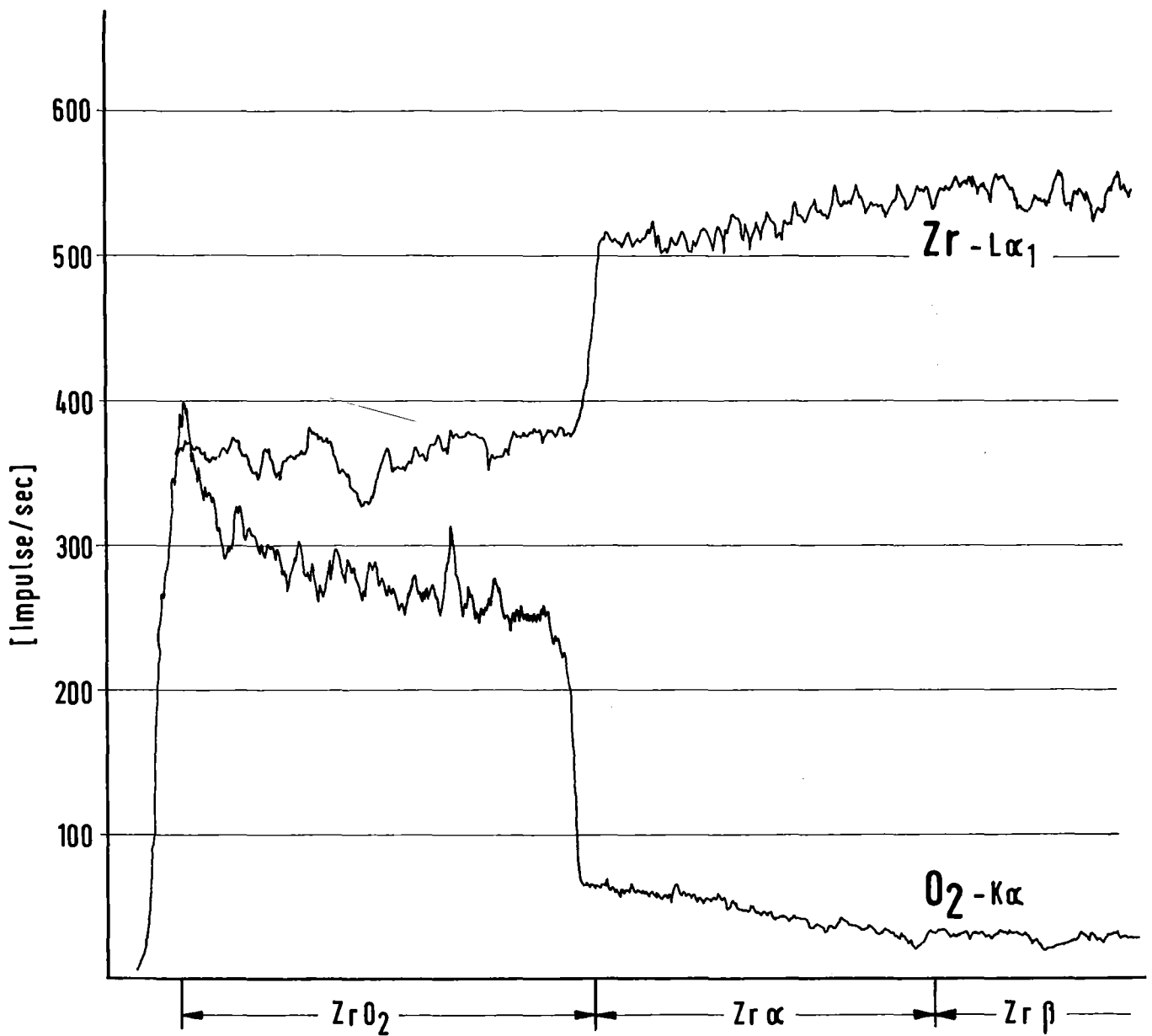
PARABOLISCHE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE $\delta_{\xi^2}/2$ FÜR DAS WACHSTUM DER DOPPELSCHICHT AUS OXID UND α -PHASE IN TEMPERATURABHÄNGIGKEIT



ZIRCALOY 4 / DAMPF-OXIDATION

(15 min, 1100°C, 1 at)

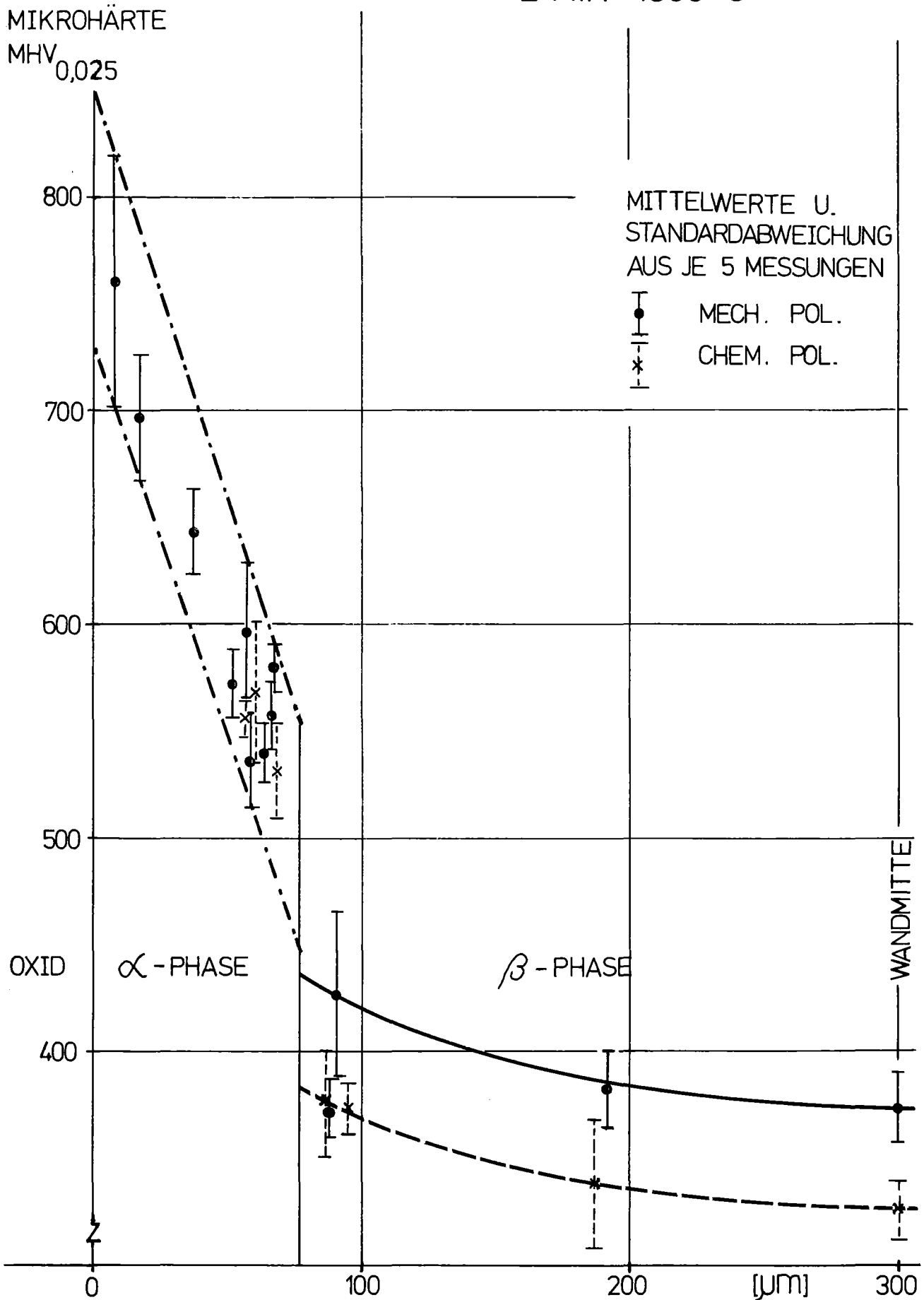
MIKROSONDEN-ANALYSE VON Zr UND O₂
ÜBER DEN QUERSCHLIFF DER OXIDIERTEN
ROHROBERFLÄCHE



ZIRCALOY-4 / DAMPF-HT-OXIDATION :

HÄRTEPROFIL ÜBER α -U. β -PHASE NACH 2 MIN 1300°C

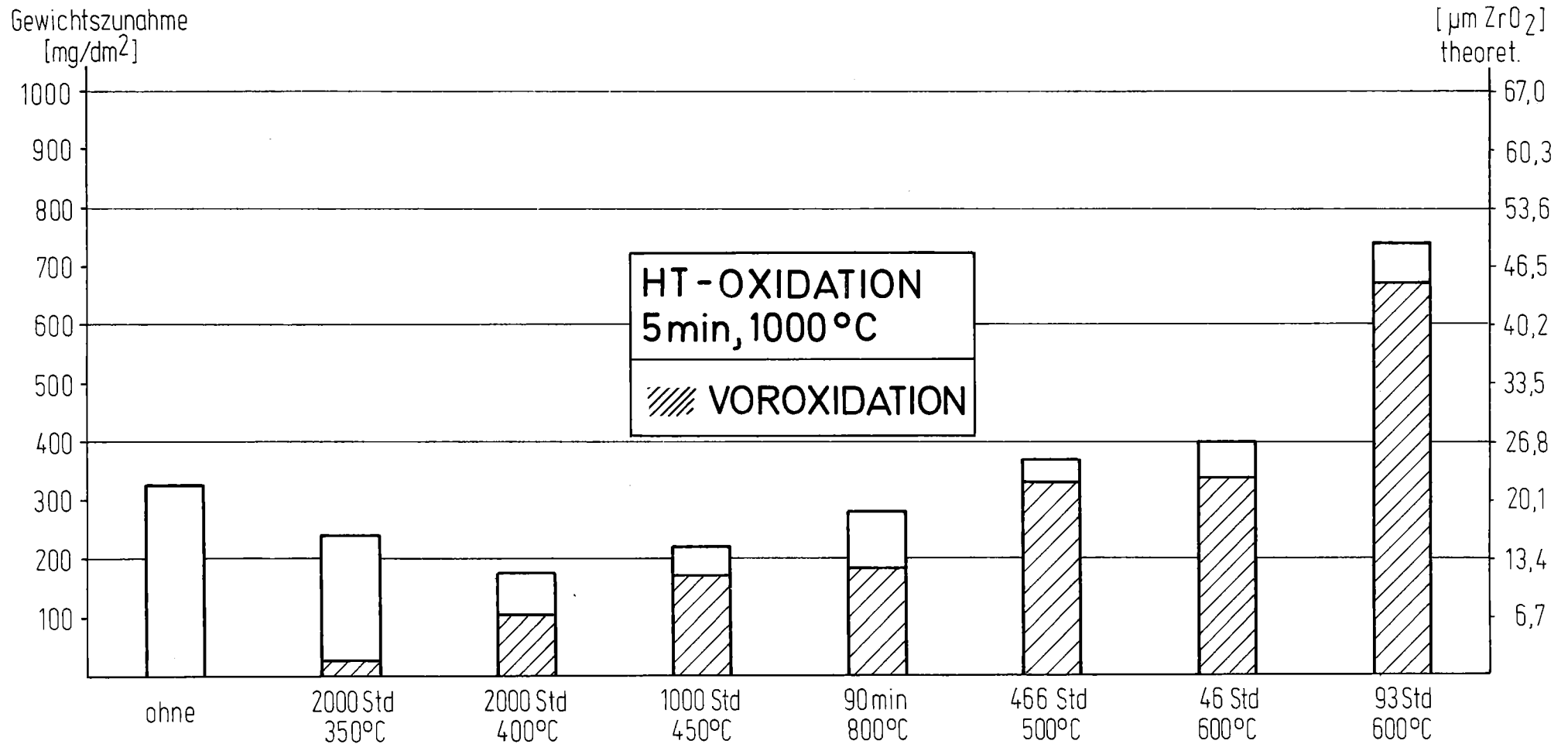
Abb.25



ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION


IN ABHÄNGIGKEIT VON DER VOROXIDATION

MITTELWERTE AUS 3MESSUNGEN



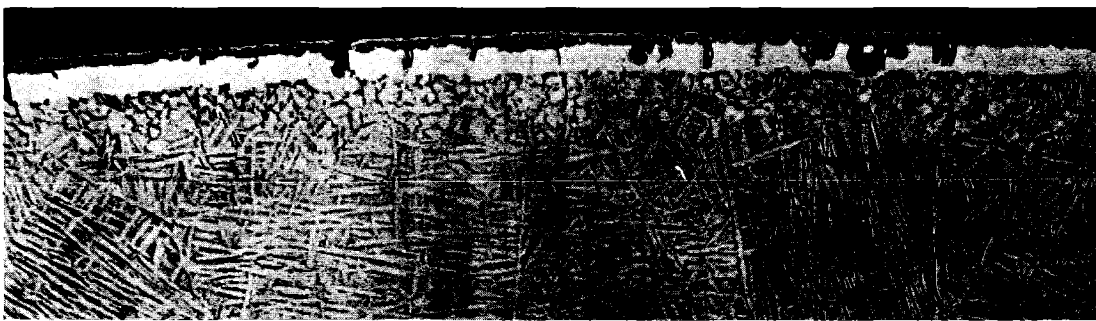
ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

QUERSCHLIFFE NACH UNTERSCHIEDLICHER VOROXIDATION (VO) IN DAMPF, GEFOLGT VON NACHOXIDATION = 5 min, 1000 °C

50 µm 



VO: 2000 Std, 350 °C



VO: 2000 Std, 400 °C



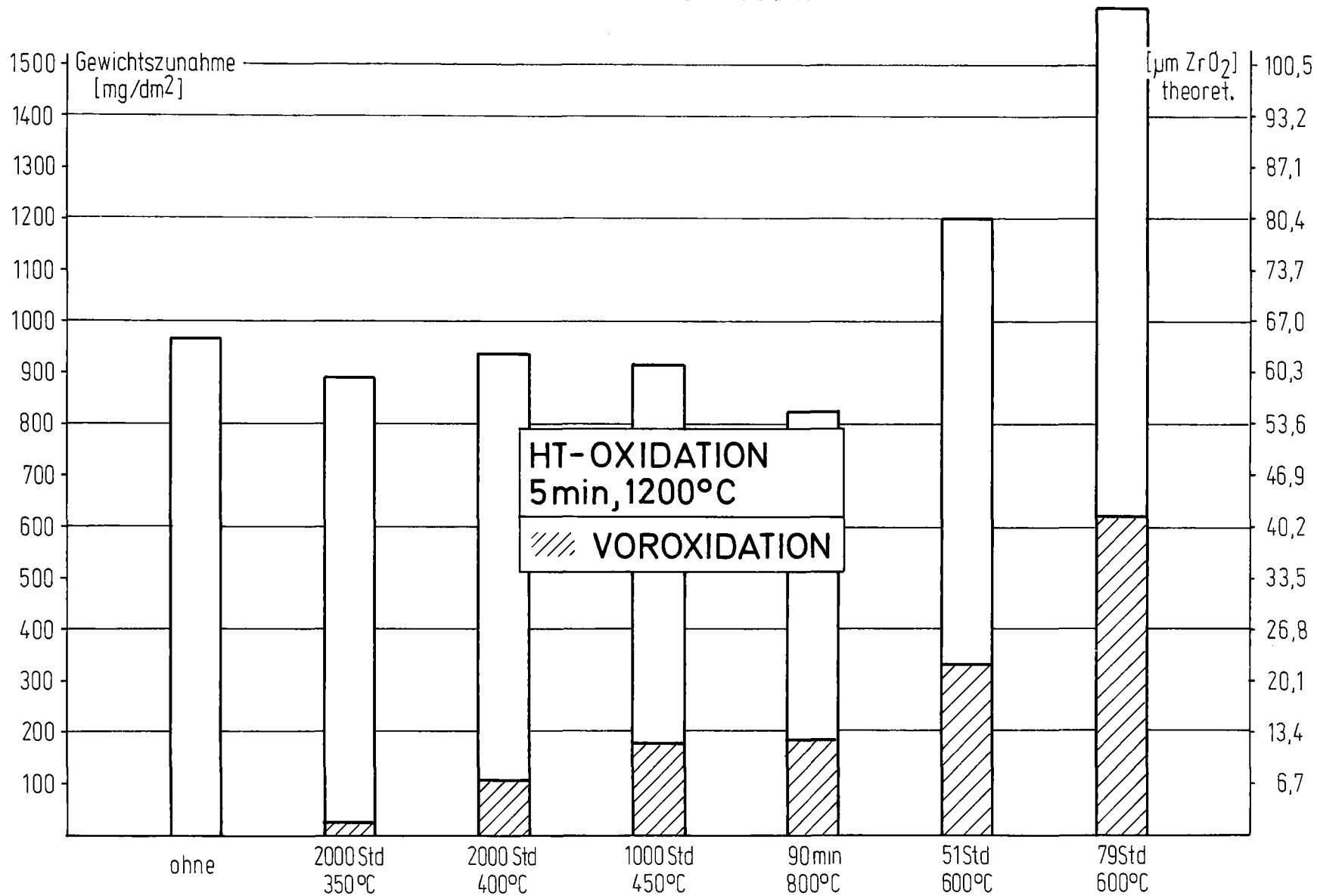
VO: 1000 Std, 450 °C



VO: 90 min, 800 °C


ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

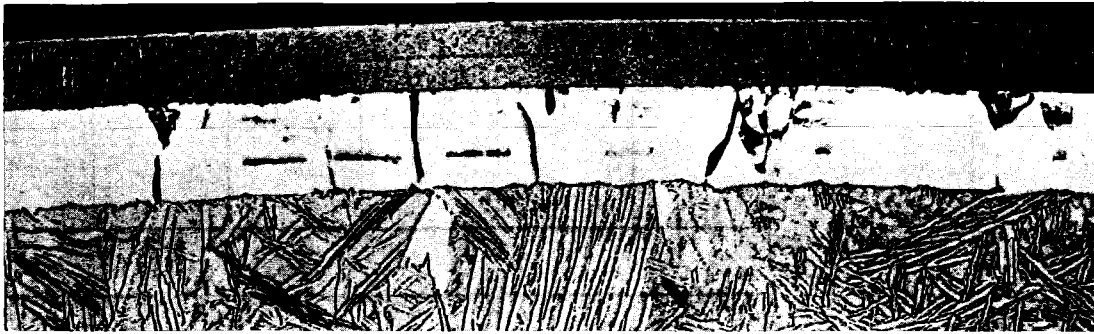
IN ABHÄNGIGKEIT VON DER VOROXIDATION
MITTELWERTE AUS 3 MESSUNGEN



ZIRCALLOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

QUERSCHLIFFE NACH UNTERSCHIEDLICHER VOROXIDATION (VO) IN DAMPF, GEFOLGT VON NACHOXIDATION = 5 min, 1200°C

50 µm 



VO: 2000 Std, 350°C



VO: 2000 Std, 400°C



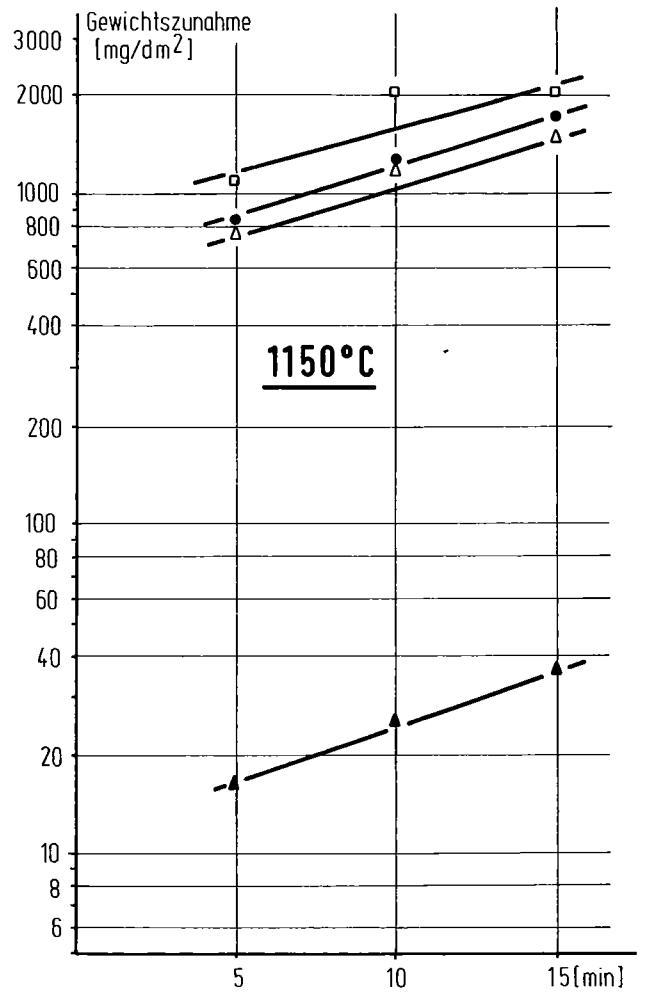
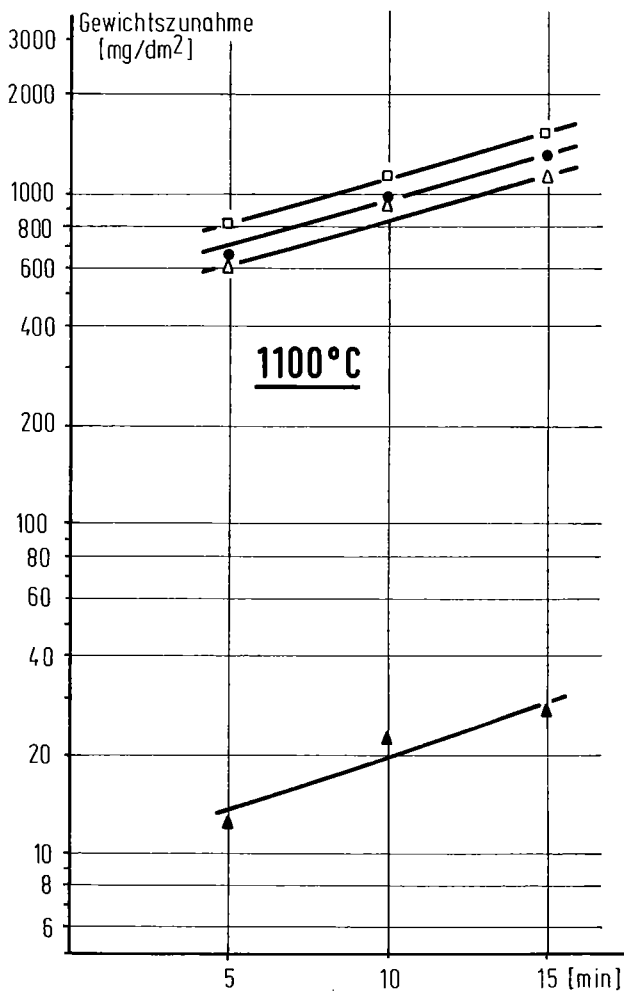
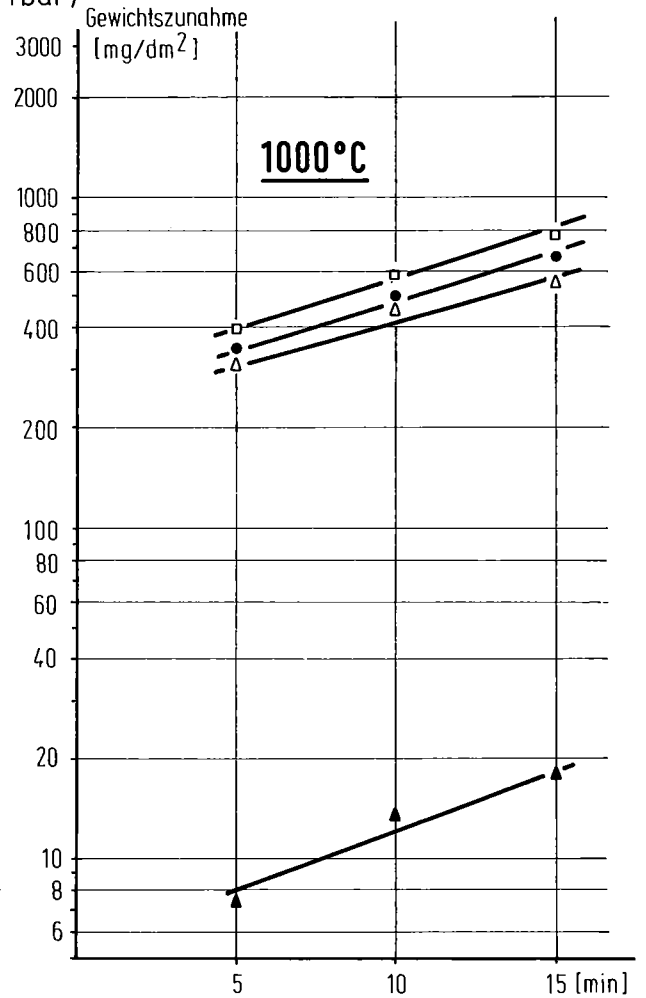
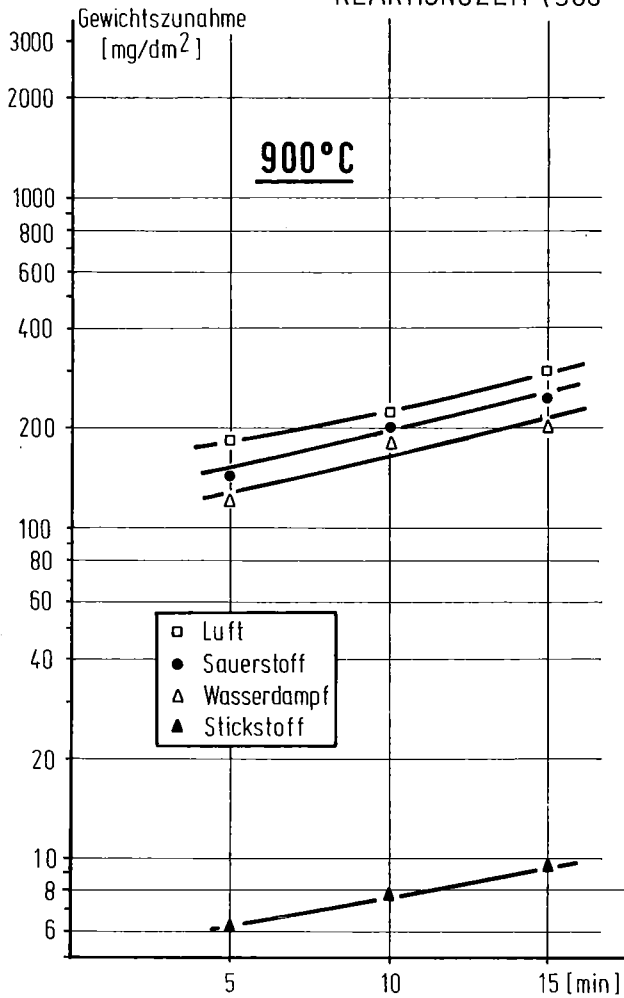
VO: 1000 Std, 450°C



VO: 90 min, 800°C

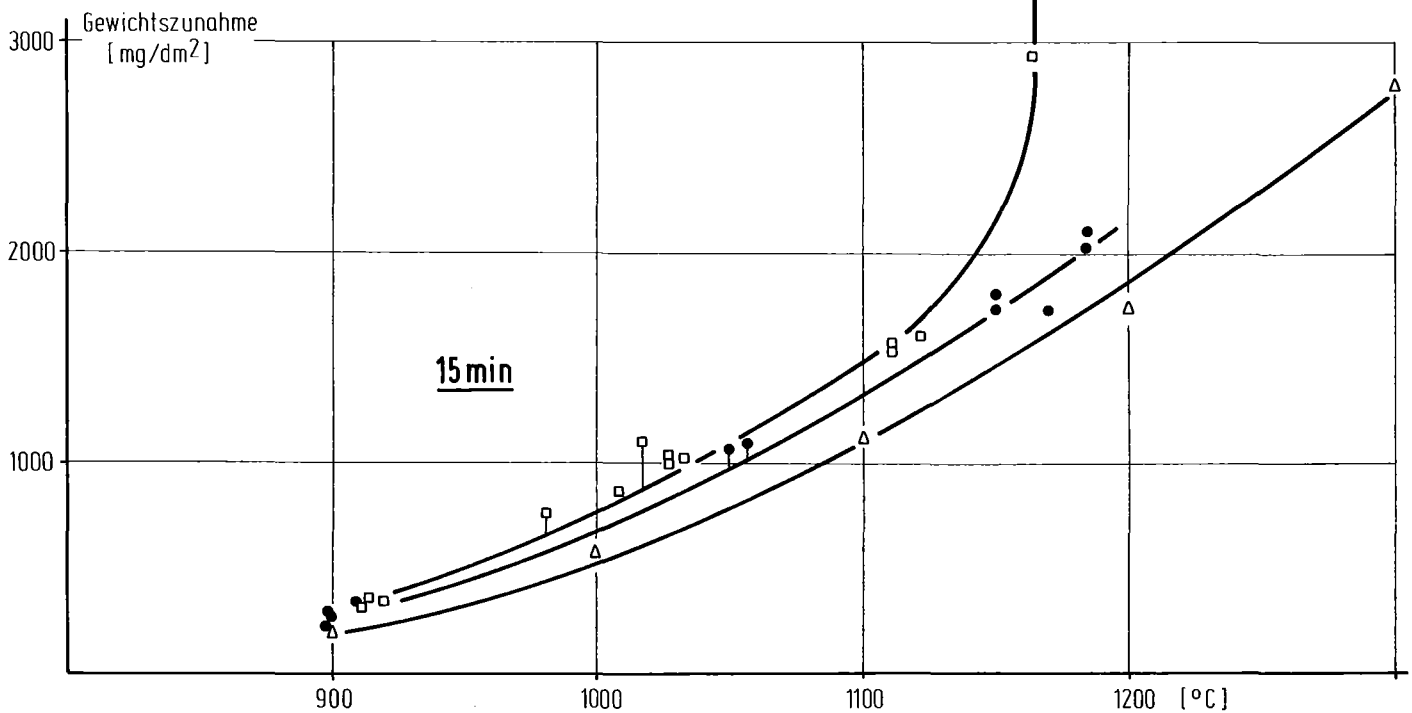
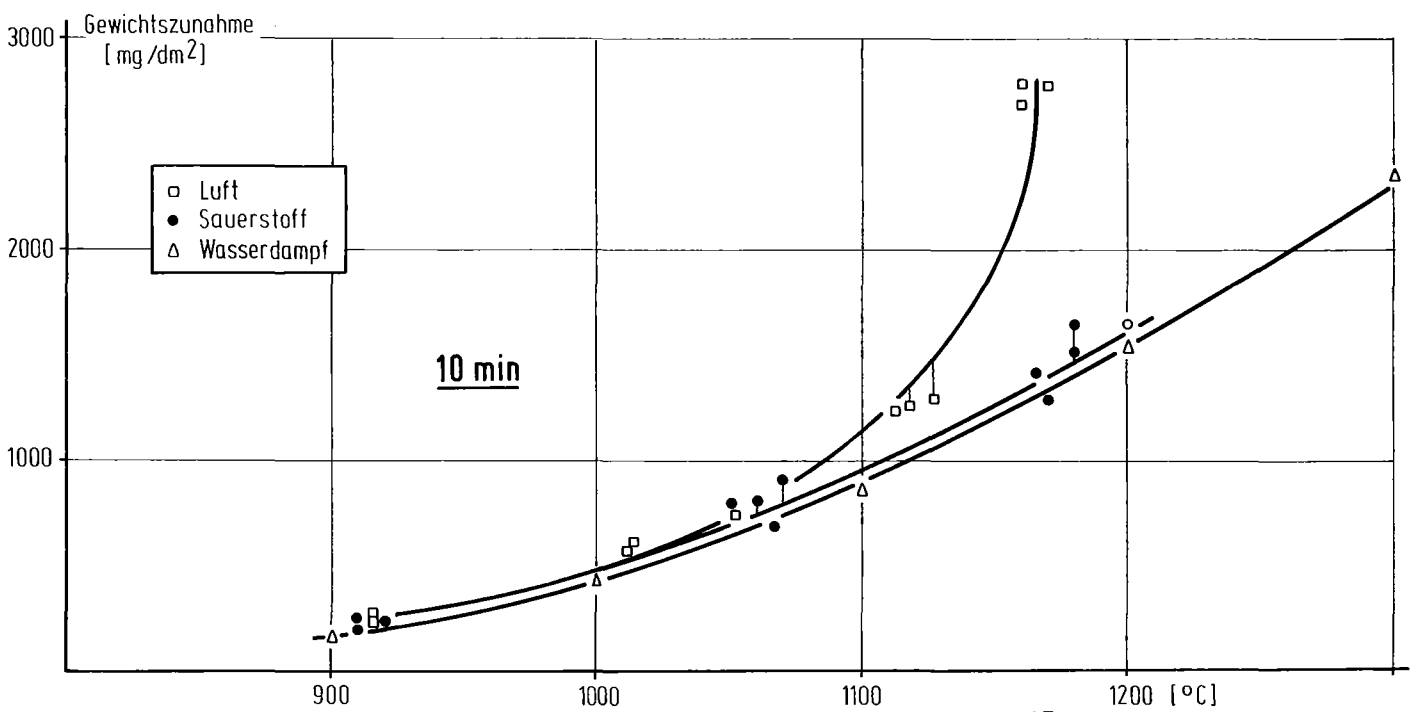
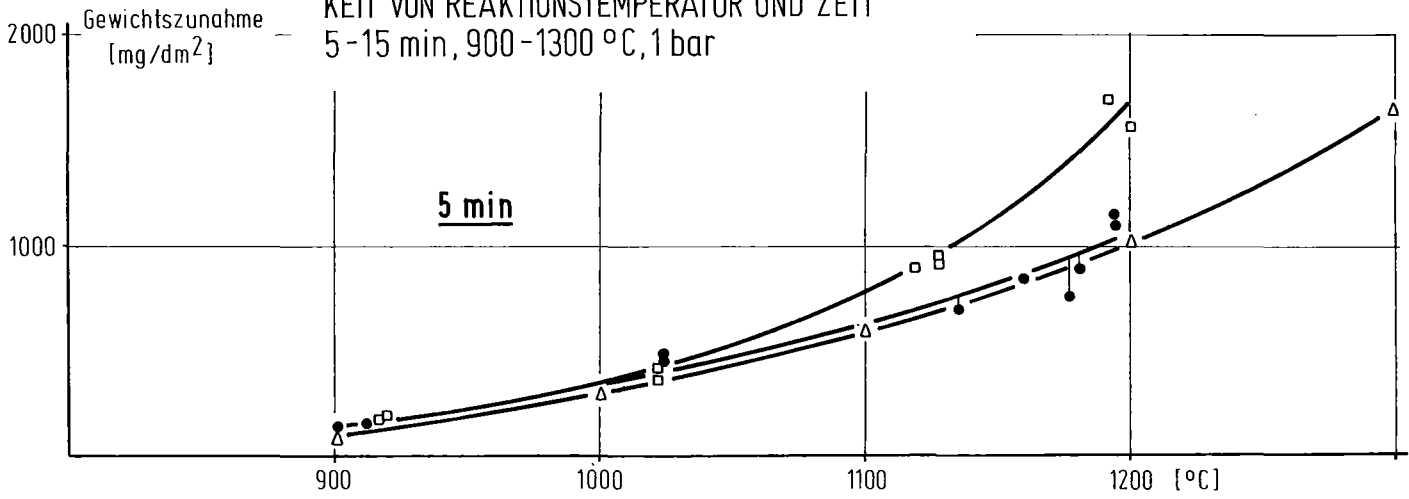
ZIRCALOY 4 - HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

DURCH VERSCHIEDENE GASE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER REAKTIONSZEIT (900-1150 °C, 1 bar)



ZIRCALOY 4 - HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

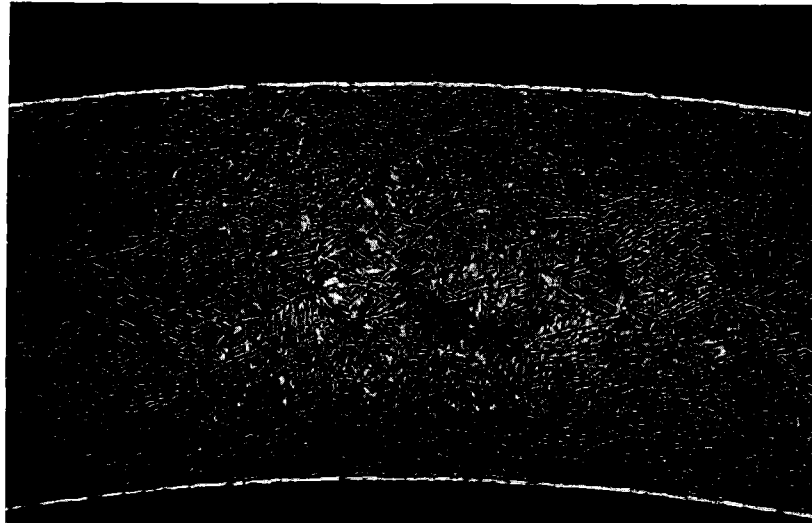
DURCH WASSERDAMPF, SAUERSTOFF UND LUFT IN ABHÄNGIGKEIT VON REAKTIONSTEMPERATUR UND ZEIT
5-15 min, 900-1300 °C, 1 bar



ZIRCALOY 4 - HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

DURCH VERSCHIEDENE GASE

15 min, 1150°C, 1 bar, 1 m/sec



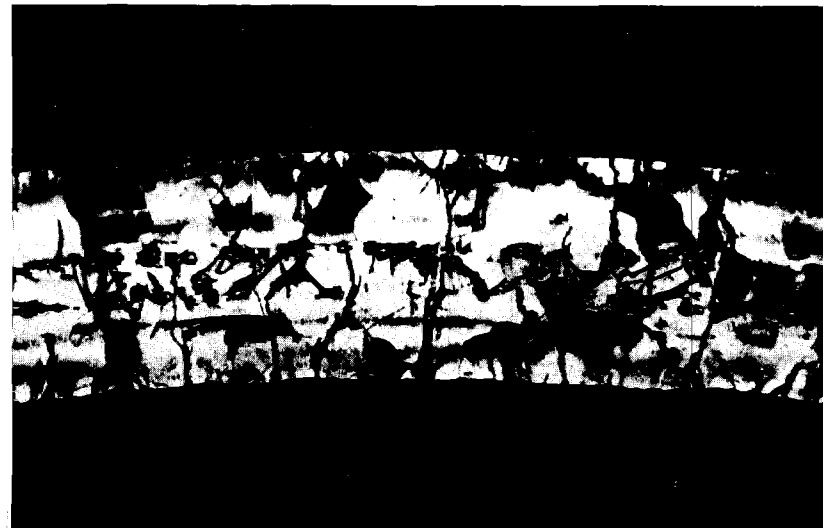
Stickstoff



Wasserdampf



Sauerstoff



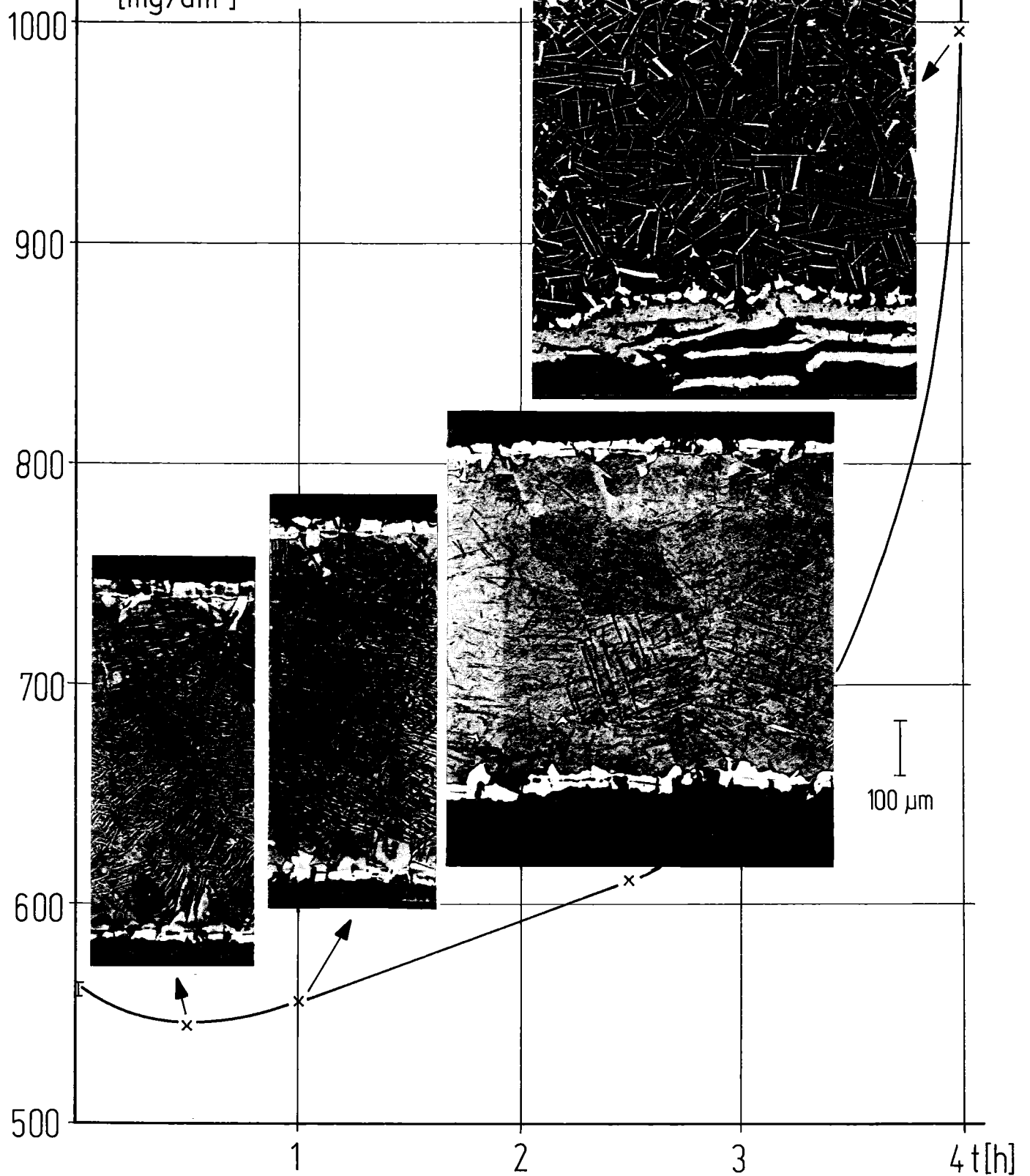
Luft

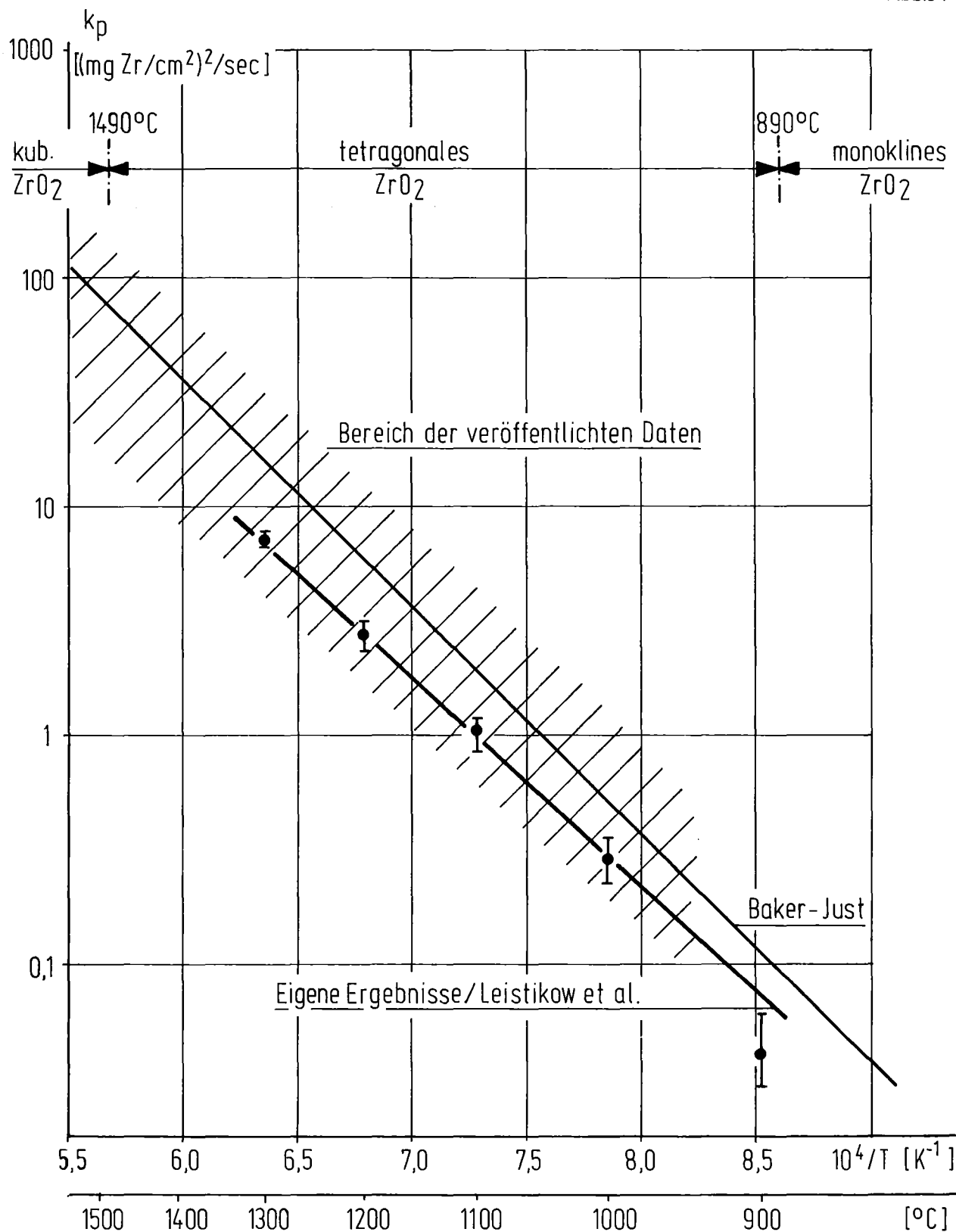
200 μ m

ZIRCALOY 4 / DAMPF-HT-OXIDATION

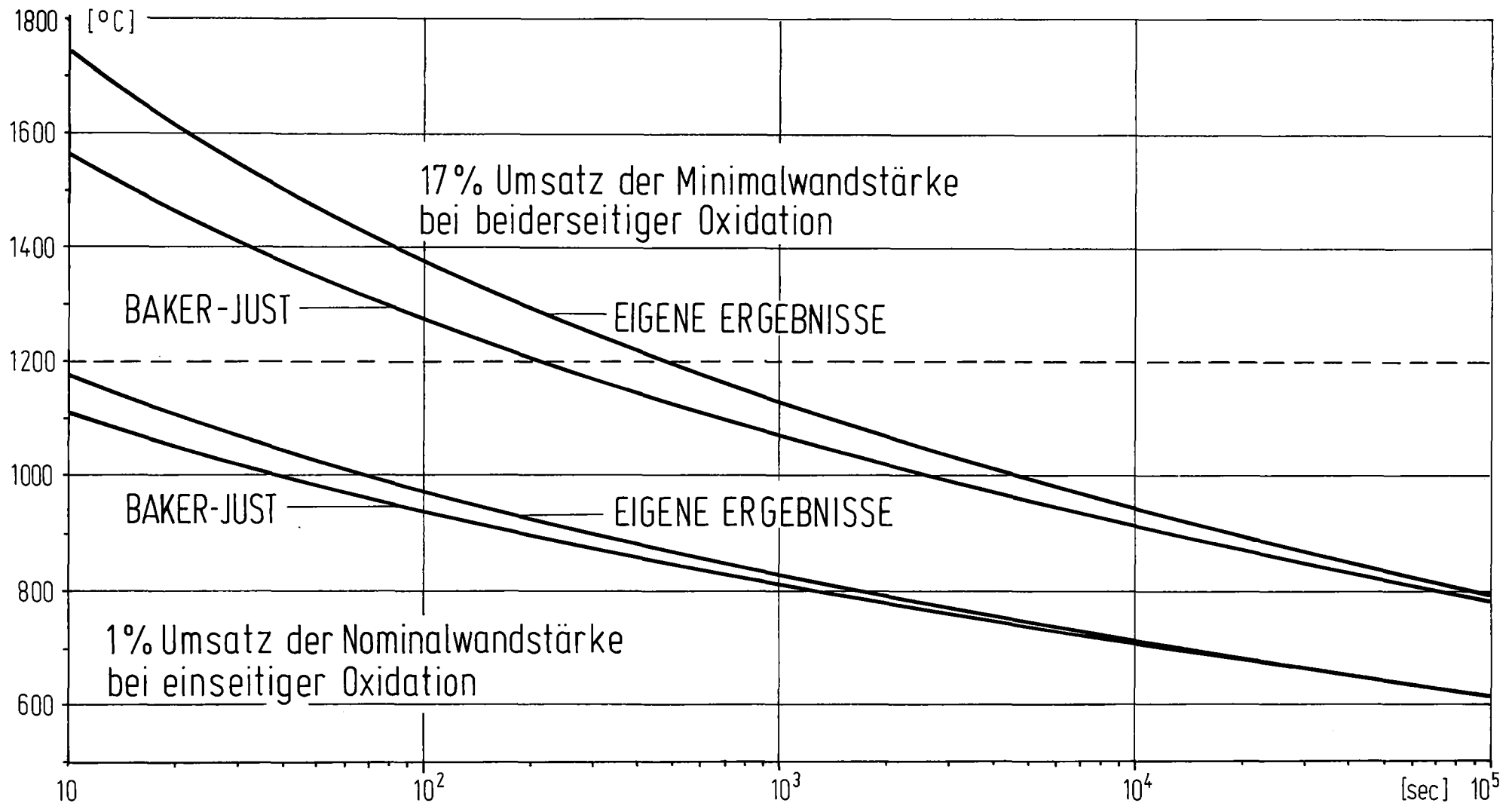
(1000°C, 15min.) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER DAUER DER WASSERSTOFF-VORBEHANDLUNG

Gewichtszunahme
[mg/dm²]





Zircaloy 4/Dampf-Hochtemperatur-Oxidation. Parabolische Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante als Funktion der Temperatur



Experimentelle Ergebnisse der Oxidationskinetik von Zircaloy 4 in Bezug auf DWR - Genehmigungskriterien