

KfK 2661
September 1978

Einfluß des Spaltproduktelementes Jod auf das Verformungs- und Bruchverhalten von Zry-4 Hüllrohren bei Temperaturen zwischen 600 und 1000°C

P. Hofmann
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

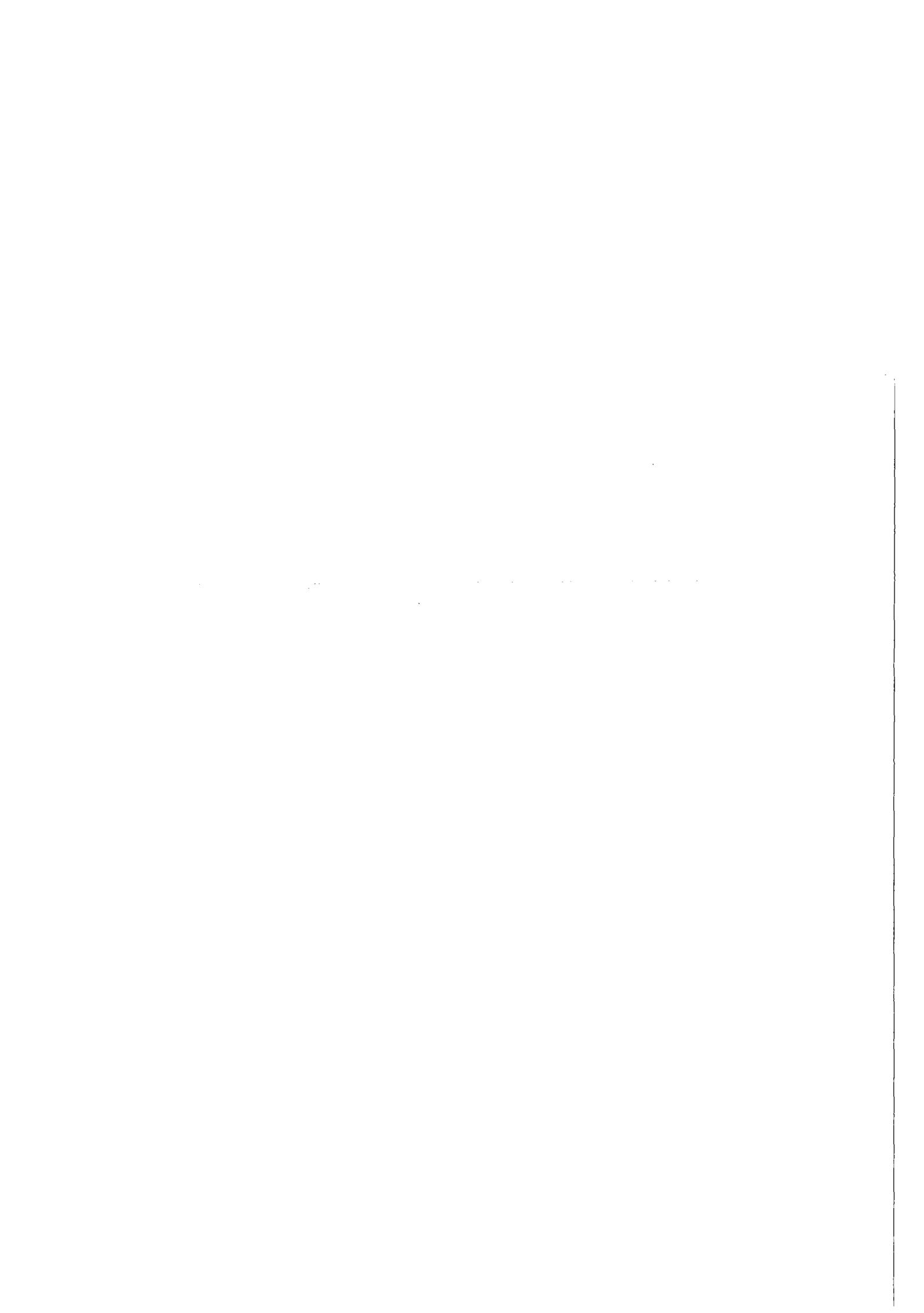
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Nukleare Sicherheit

KfK 2661

Einfluss des Spaltproduktelementes Jod auf das Verformungs- und
Bruchverhalten von Zry-4 Hüllrohren bei Temperaturen zwischen
600 und 1000°C

P. Hofmann
unter Mitarbeit von
J. Burbach, H. Metzger, B. Scheckel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe



Zusammenfassung

Es wurde das Spannungsrissskorrosionsverhalten von kurzen Zry-4 Rohrproben gegenüber Jod (Jodkonzentration: 0,1-10 mg/cm³) zwischen 600 und 1000°C in Schutzgas out-of-pile untersucht. Das Zry-Hüllrohr kam im Anlieferungszustand und innen voroxidiert zum Einsatz. Darüber hinaus wurde der Einfluss des Sauerstoffpotentials von UO₂ auf das Spannungsrissskorrosionsverhalten studiert.

Die temperatur- und drucktransienten Berst- sowie die isothermen, isobaren Zeitstandexperimente zeigen deutlich, dass das Verformungsverhalten der Zry-Hüllrohre unterhalb etwa 850°C durch die Gegenwart von Jod stark beeinflusst wird. Es kommt zu einem verformungsarmen Versagen der Zry-Rohre gegenüber den Vergleichsproben ohne Jod. Mit abnehmender Temperatur geht - bei gleicher Jodkonzentration - die Berstdehnung stark zurück. Bei den isothermen, isobaren Experimenten ist darüber hinaus die Zeit bis zum Versagen der jodenthaltenden Rohrproben gegenüber den jodfreien Vergleichsproben, im Gegensatz zu den transienten Berstexperimenten, deutlich kürzer. Oxidschichten auf der Hüllrohrinnenoberfläche und/oder das Sauerstoffpotential des UO₂ haben einen zusätzlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Zry.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Bruchflächen der Hüllrohre zeigen, dass in Gegenwart von Jod und Bersttemperaturen $\leq 850^\circ\text{C}$ die Risse im Hüllmaterial überwiegend interkristallin verlaufen, bevor der duktile Restbruch erfolgt. Jodfreie Vergleichsproben und jodhaltige Rohrproben mit Bersttemperaturen $> 900^\circ\text{C}$ versagen dagegen ausschliesslich duktil.

Influence of the Fission Product Element Iodine on the Strain and Rupture Behavior of Zry-4 Cladding Tubes in the Temperature Range between 600 and 1000°C

Abstract

The stress corrosion cracking (SCC) behavior of short tubular Zry-4 specimens by the action of iodine (initial iodine concentration: 0.1-10 mg/cm³) was investigated out-of-pile between 600 and 1000°C under inert gas conditions. The Zry cladding tube was used as-received and with an inner preliminary oxidation. Moreover, the influence was studied of the UO₂ oxygen potential on the SCC behavior.

The burst and creep-rupture tests clearly show that the deformation behavior of Zry cladding tubes below 850°C is heavily influenced by the presence of iodine. A failure of Zry tubes takes place which is characterized by little deformation as compared to reference specimens without iodine. With decreasing temperature the burst strain is strongly reduced. Moreover, in the isothermal isobaric experiments, the time-to-failure of the iodine containing specimens is markedly shorter as compared to the iodine-free reference specimens. Oxide layers on the internal cladding tube surface or the oxygen potential of the UO₂ or both exert an additional influence on the mechanical properties of Zry.

SEM-examinations of the rupture surfaces of the cladding tubes show that in the presence of iodine and at burst temperature $\leq 850^\circ\text{C}$ the cracks in the cladding material are mainly intergranular cracks preceding ductile residual rupture. By contrast, tubular specimens free of iodine (reference specimens) and specimens containing iodine which failed at burst temperatures $> 900^\circ\text{C}$ are exclusively subject to ductile failure.

Als Manuskript eingereicht am 9.8.78

| <u>Inhaltsverzeichnis</u> | Seite |
|--|-------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Versuchsdurchführung | 3 |
| 3. Versuchsergebnisse | 6 |
| 3.1 Temperatur- und drucktransiente Berst- experimente | 6 |
| 3.1.1 Mechanische Eigenschaften von Zry-Hüllrohren im Anlieferungszustand | 6 |
| 3.2 Isotherme, isobare Zeitstandexperimente | 11 |
| 3.2.1 Mechanische Eigenschaften von Zry-Hüllrohren im Anlieferungszustand | 11 |
| 3.2.2 Mechanische Eigenschaften von vorgeschädig- ten Zry-4-Hüllrohren | 17 |
| 3.2.3 Mechanische Eigenschaften von innen vor- oxidierten und/oder brennstoffhaltigen Zry-Hüllrohren | 20 |
| 4. Rasterelektronenmikroskopische Untersu- chungen der Zry-4-Berstproben | 36 |
| 5. Diskussion | 48 |
| 6. Schlussfolgerungen | 57 |
| 7. Literatur | 59 |

1. Einleitung

Die Anzahl der Brennstabschäden, die beim normalen Betrieb eines LWR auftreten ist sehr gering, da i.a. nur unter extremen Belastungszuständen Brennstabschäden zu erwarten sind. Um herauszufinden, was die kritischen Parameter und deren Grenzwerte sind, die zum Versagen der LWR-Brennstäbe führen, wurden und werden weltweit zahlreiche in-pile Experimente mit frischen und vorbestrahlten Brennstäben durchgeführt /1-13/. Dabei zeigt sich, dass beim schnellen Anfahren eines LWR oder bei raschen Leistungserhöhungen - speziell nach längeren Reaktorbetriebsphasen bei niedrigen Leistungen - Hüllrohrschäden auftreten können, dies gilt besonders für mittel- und hochabgebrannte Brennstäbe. Durch langsame Leistungsänderungen können die Brennstabschäden jedoch verhindert werden.

Es besteht heute allgemeine Übereinstimmung darüber, dass bei Brennstabschäden infolge zu schnellen Leistungserhöhungen des Reaktors die Zry-Hüllrohre aufgrund von Spannungsrisskorrosion (SRK) versagen /1-13/. Voraussetzung dafür ist aber, neben einer lokalen Zugbeanspruchung der Hülle aufgrund von mechanischen Wechselwirkungen zwischen dem Brennstoff und Hüllmaterial, die Gegenwart chemisch reaktiver Spaltprodukte /1-39/.

Bei Laboruntersuchungen zum Verhalten von Zircaloy gegenüber SRK zeigt sich eindeutig, dass elementares Jod zum spröden Versagen des Zry führen kann und es wird deshalb für die beobachteten Brennstabschäden verantwortlich gemacht /1-13,15,17,19,21-39/. In out-of-pile Experimenten wurde darüber hinaus nachgewiesen, dass auch Cäsium und Cadmium zu einem spröden Versagen des Zry führen können /2,14,15,20,22,39/. Im Hinblick auf die nur sehr geringe Spaltproduktausbeute bei der Kernspaltung an Cd gegenüber Cs und Jod /44/, wird Cd jedoch keine bedeutende Rolle spielen. Da bei der Kernspaltung erheblich mehr Cs als Jod entsteht, sollte das Jod in Form der thermodynamisch sehr stabilen Verbindung CsJ abgebunden im bestrahlten LWR-Brennstab vorliegen. Wie die in-pile Experimente jedoch zweifelsfrei zeigen, bildet sich im Brennstab mit zunehmendem Abbrand ein ausreichend grosses Reaktionspotential, das zum Versagen des Zry-Hüllrohres infolge SRK führen kann. Auf die Problematik der CsJ-Aufspaltung bzw. ganz allgemein auf die Brennstoff-Spaltprodukt-

Hüllmaterial-Chemie /3,15,17,42,43,45/ soll hier nicht eingegangen werden. Es gibt einige Laborversuche, die zeigen, dass CsJ bei hohem Sauerstoffpotential zugunsten von thermodynamisch stabileren Verbindungen aufgespaltet und dadurch Jod freigesetzt wird /1,15,42,43/. Nach neueren Untersuchungen ist auch eine Zersetzung von CsJ im Strahlenfeld des Reaktors möglich /18/.

Das SRK-Verhalten von Zry gegenüber Jod wurde sehr umfangreich in zahlreichen out-of-pile Experimenten untersucht, jedoch nur bis zu maximalen Zry-Temperaturen von etwa 500°C /1,7,8,11,17,21-38/. Zusammenfassende übersichtliche Darstellungen des überwiegenden Teils dieser Versuchsergebnisse sind in /16,21,24,37/ wiedergegeben. Untersuchungen über den Einfluss von Jod oder anderen flüchtigen Spaltprodukten auf die mechanischen Eigenschaften von Zircaloy bei Temperaturen oberhalb 500°C, wie sie bei LWR-Störfällen auftreten können, sind dagegen bisher noch nicht durchgeführt worden.

Im Hinblick auf LWR-Störfälle, wie ANTICIPITATED TRANSIENTS WITHOUT SCRAM (ATWS)- und LOSS OF COOLANT ACCIDENT (LOCA)-Störfälle, bei denen das Hüllmaterial die normale Betriebstemperatur überschreitet, erhebt sich nun die Frage, ob auch unter diesen Bedingungen ein Hüllrohrversagen infolge SRK zu erwarten ist. Während bei ATWS-Störfällen die tangentiale Beanspruchung des Hüllrohres durch mechanische Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle erfolgt, ist bei LOCA-Störfällen dafür der abfallende Kühlmitteldruck bei gleichzeitig ansteigendem Gasdruck im Brennstab verantwortlich. Bei beiden Störfalltypen hat die Brennstoff-Temperaturerhöhung ausserdem eine verstärkte Freigabe flüchtiger Spaltprodukte zur Folge.

Für Sicherheitsbetrachtungen ist es nun wichtig zu wissen, ob und wie die mechanischen Eigenschaften der Zry-Hüllrohre bei den genannten Störfällen durch freigesetzte Spaltprodukte, besonders Jod, beeinflusst werden. Im Rahmen des Projektes Nukleare Sicherheit werden daher im Kernforschungszentrum Karlsruhe umfangreiche out-of-pile Experimente zum SRK-Verhalten von Zry-Hüllrohren bei LWR-Störfällen durchgeführt, mit dem Ziel, die kritischen Bedingungen des Hüllrohrversagens (Spannung,

Spannungsintensität, Verformung, Jodkonzentration) in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpotentials des UO_2 zu bestimmen.

2. Versuchsdurchführung

Die out-of-pile Experimente erfolgten mit ca. 60 mm langen, einseitig verschweissten Zry-4 Rohrproben (10,76 x 0,72 mm) unter Schutzgas (Argon). Die mechanische Beanspruchung der Hüllrohrabschnitte erfolgt mittels eines Gasdruckes über eine Kapillarrohr-Zuleitung, wobei als Druckmedium Argon (He) und Argon (He)/Joddampf-Gemische dienten. Die Aufheizung der Rohrproben erfolgte durch Wärmestrahlung. Die Versuchsanordnung ist in Abb.1 wiedergegeben. Um während des Versuches die Kondensation von Jod an kalten Stellen zu verhindern, wurde die gesamte Versuchsanordnung (Rohrleitungen, Druckkammer, Druckmessdose) auf Temperaturen $>250^{\circ}C$ gehalten.

Es wurden isotherme, isobare sowie temperatur- und drucktransiente Experimente zwischen 600 und $1000^{\circ}C$ durchgeführt. Bei den isothermen, isobaren Zeitstandexperimenten wurde die Versuchsprobe zunächst drucklos auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann durch Innendruck mechanisch beaufschlagt. Bei den temperatur- und drucktransienten Berstexperimenten wurde die kalte Rohrprobe mit einem Vorinnendruck beaufschlagt und dann in den auf einer hohen Temperatur ($1000 - 1300^{\circ}C$) befindlichen Rohrofen geschoben. Parallel zu dem Temperaturanstieg kommt es bei den transienten Experimenten auch zu einem Druckanstieg in den Rohrproben; die Aufheizgeschwindigkeit variierte je nach Probenfüllung und maximaler Hüllmaterialtemperatur zwischen 4 und $7^{\circ}C/s$. Während des Versuches wurden der Rohrinneindruck und die Hüllmaterialtemperatur kontinuierlich gemessen, z.T. wurde auch die Hüllrohrverformung mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet.

Das Zry-Hüllmaterial kam im Anlieferungszustand (as-received), d.h. fehlerfrei und innen voroxidiert (ZrO_2 -Schicht: $<30 \mu m$) zum Einsatz. Die chemische Zusammensetzung des as-received Zry-4 Hüllmaterials ist in Tab.1 wiedergegeben. Die Oxidation der Hüllrohrinnenoberfläche erfolgte bei 650 und $700^{\circ}C$, indem durch die Rohrprobe - die sich im Vakuum

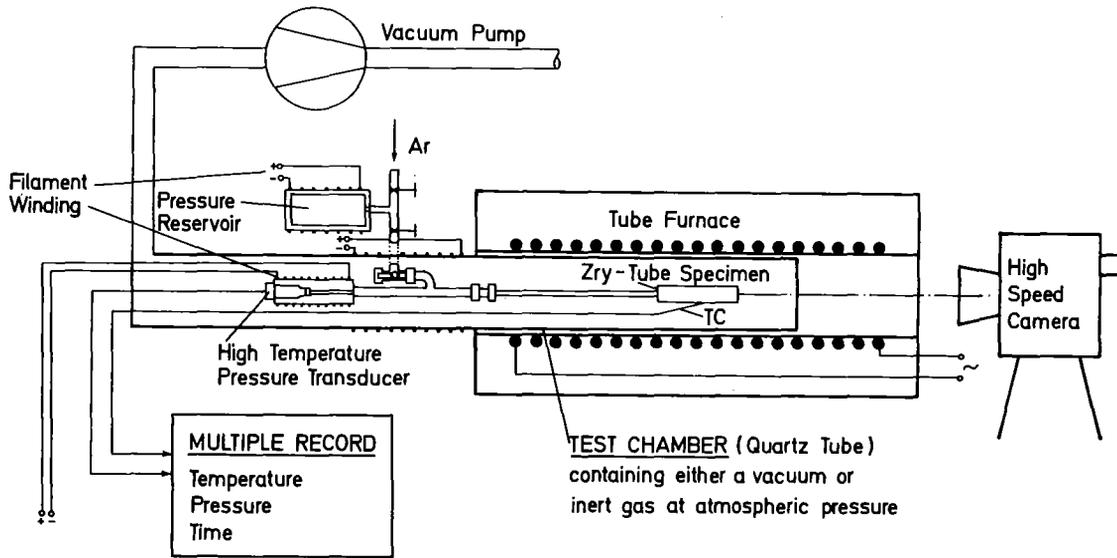


Abb. 1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Durchführung von Experimenten zum Spannungsrissskorrosionsverhalten von Zry-4-Hüllrohren gegenüber Jod. Um die Kondensation von Jod an kalten Stellen zu verhindern, muss das ganze Mess- und Regelsystem auf Temperaturen $>200^{\circ}\text{C}$ gehalten werden.

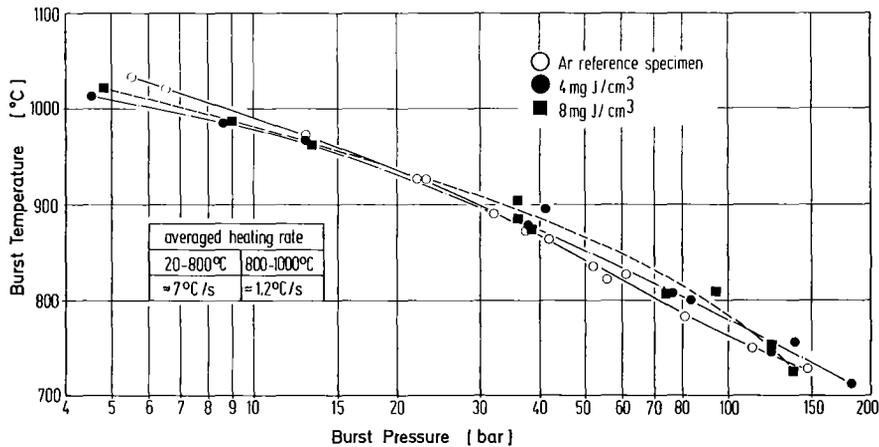


Abb. 2: Berstdruck in Abhängigkeit der Bersttemperatur von Jod enthaltenden und jodfreien Zry-4-Rohrproben für unterschiedliche Jodkonzentrationen (4 und 8 mg J/cm³). Versuchsatmosphäre: Argon
 Durchmesser der Rohre: 10,76 mm
 Wandstärke: 0,75 mm

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Zry-4-Hüllrohre
(Hersteller: Wah Chang, Ingot Nr.: 398 850)

| Element | | Konzentration (Gew.% bzw. ppm) |
|---------------|---------|-----------------------------------|
| Zinn | Sn | 1,57 Gew.% |
| Eisen | Fe | 0,22 " |
| Chrom | Cr | 0,10 " |
| Eisen + Chrom | Fe + Cr | 0,33 " |
| Aluminium | Al | 40 ppm |
| Blei | Pb | <25 " |
| Bor | B | <0,25 " |
| Cadmium | Cd | <0,25 " |
| Calzium | Ca | <10 " |
| Chlor | Cl | <5 " |
| Kobalt | Co | <10 " |
| Hafnium | Hf | <50 " |
| Kohlenstoff | C | 140 " |
| Kupfer | Cu | <10 " |
| Magnesium | Mg | <10 " |
| Mangan | Mn | <25 " |
| Nickel | Ni | <35 " |
| Titan | Ti | <25 " |
| Vanadium | V | <25 " |
| Wolfram | W | <25 " |
| Uran | U | <0,6 " |
| Niob | Nb | <50 " |
| Silizium | Si | 70 " |
| Sauerstoff | O | 0,145 " |
| Wasserstoff | H | 18 " |
| Stickstoff | N | 45 " |
| Zirkonium | Zr | Rest |

befand - reiner Sauerstoff (ca. 172 l/h) strömte. Die Füllung der Rohrproben mit Jod bzw. Jod und UO_2 , das gasdichte Verschliessen sowie das Verschweissen, erfolgte in Handschuhboxen unter hochreinem Schutzgas. Die Jodkonzentration variierte zwischen 0,1 und 10 mg/cm^3 (0,023 bis 2,3 mg/cm^2), was einem simulierten Abbrand von etwa 0,16 bis ca. 14 At.% entspricht, unter der Annahme vollständiger Freisetzung des Jods aus dem UO_2 . Das UO_2 kam in Form von Pellets und Pulver zum Einsatz, das O/U-Verhältnis betrug 2,005 bei den Pellets und etwa 2,03 beim Pulver.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Temperatur- und drucktransiente Berstexperimente

3.1.1 Mechanische Eigenschaften von Zry-Hüllrohren im Anlieferungszustand

Zunächst wurde im Rahmen von Vorversuchen mit Zry-Hüllrohren im Anlieferungszustand (as-received) und relativ hohen Jodkonzentrationen von 4 und 8 mg/cm^3 untersucht, ob Jod bei transienten Experimenten überhaupt einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Zry besitzt. Dabei zeigte sich, dass im Hinblick auf die Bersttemperatur als Funktion des Berstdruckes keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Rohrproben die Jod enthalten und den jodfreien Vergleichsproben vorhanden sind (Abb.2). Auch hinsichtlich der Zeit bis zum Bersten ($t_{20^\circ C} \rightarrow t_{Bruch}$) sind für die verschiedenen Probentypen keine ausgeprägten Unterschiede zu erkennen (Abb.3). Die Zeiten bis zum Bersten variieren - je nach Vorinnendruck und damit maximal erreichbarer Temperatur - zwischen etwa 70 und 300 s und befinden sich damit in dem typischen Zeitbereich eines LOCA.

Was die Berstdehnung der as-received Zry-4 Rohrproben anbelangt, so sind hier, je nach Bersttemperatur z.T. sehr starke Unterschiede zwischen den Proben die Jod enthalten und den jodfreien Vergleichsproben festzustellen (Abb.4,5). Während bei niedrigen Berstdrücken (<40 bar) und damit verknüpften hohen Bersttemperaturen (>850°C) praktisch keine oder nur sehr geringe Unterschiede hinsichtlich der maximalen Umfangsdehnungen der Rohrproben auftreten, sind bei Bersttemperaturen <850°C und Berstdrücken >45 bar deutliche Unterschiede zwischen den Jodproben

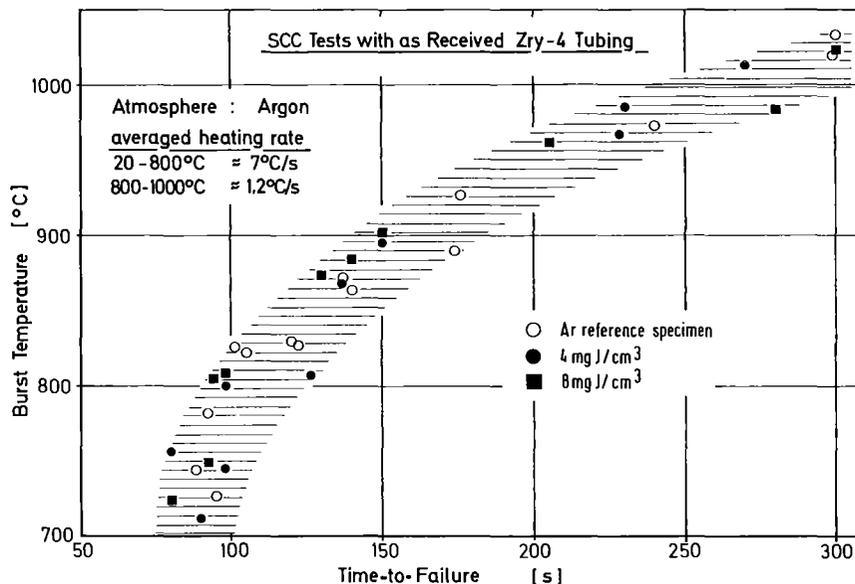


Abb. 3: Zeit bis zum Bersten von as-received Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Bersttemperatur. Die Anfangstemperatur betrug 20°C. Versuchsatmosphäre: Argon

Rupture areas
of the tubes



T_B [°C] / p_B [bar]
 t_B [s] / ϵ_B [%]

1020 / 6,5
 288 / 127

985 / 8,6
 230 / 119
 4 mg J/cm³

982 / 9,0
 280 / 109
 8 mg J/cm³

Side view
of rupture



Abb. 4: Zry-4-Hüllrohre nach dem Bersten unter Schutzgas. Die Hüllrohre kamen im Anlieferungszustand (as-received) zum Einsatz. Als Druckmedien wurden Argon bzw. Argon/Joddampf-Gemische verwendet. Der Ausgangsdruck betrug bei 20°C einheitlich 3 bar. Das Jod hat keinen wesentlichen Einfluss auf das Verformungsverhalten der Rohre.

Rupture areas
of the tubes



T_B [°C] / P_B [bar]
 t_B [s] / ϵ_B [%]

822/55,3
105/115
Ar

800/83,5
98/33
4mgJ/cm³

808/94
95/10
8mgJ/cm³

Side view
of rupture



Abb. 5: Zry-4-Hüllrohre nach dem Bersten unter Schutzgas. Der Ausgangsdruck betrug bei 20°C einheitlich 37 bar. In Gegenwart von Jod kommt es zu einem verformungsarmen Versagen der Rohrproben mit deutlich geringeren Berstdehnungen als bei den jodfreien Vergleichsproben.

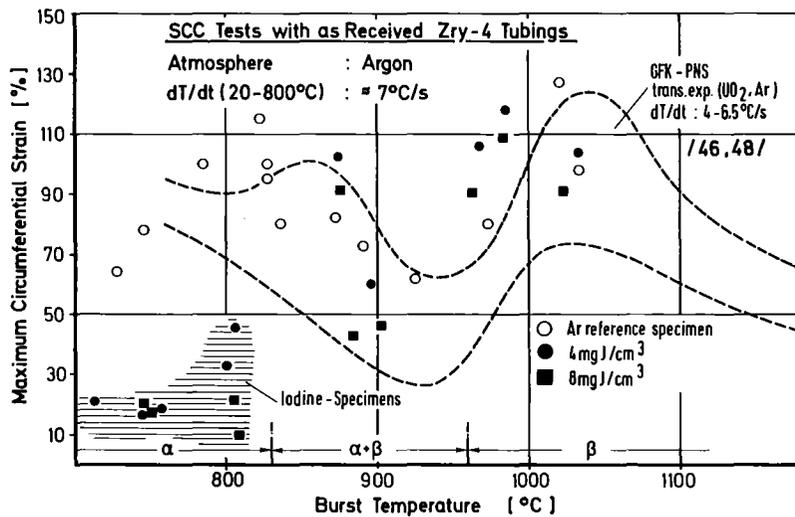


Abb. 6: Berstdehnung von Jod enthaltenden und jodfreien Zry-4-Rohrproben, die im Anlieferungszustand zum Einsatz kamen, in Abhängigkeit von der Bersttemperatur. Versuchsatmosphäre: Argon. Unterhalb 850°C sind die Berstdehnungen der Proben die Jod enthalten deutlich kleiner als die der jodfreien Vergleichsproben.

und den Referenzproben vorhanden (Abb.4,5). Trägt man die Berstdehnung der jodfreien und jodhaltigen Rohrproben in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes auf, so erkennt man sehr deutlich, dass es Temperatur- und Druckbereiche gibt, in denen sich die Berstdehnung der verschiedenen Probentypen (jodfrei-jodhaltig) erheblich unterscheiden. Den Abb. 6 u. 7 kann man entnehmen, dass im LOCA-typischen Temperatur- und Druckbereich die Berstdehnungen der Proben die Jod enthalten zwischen etwa 10 und 20% variieren, gegenüber etwa 60 - 100% bei den jodfreien Vergleichsproben. In diesem Temperaturbereich ($<850^{\circ}\text{C}$) sind sehr wahrscheinlich auch unter oxidierenden Versuchsbedingungen (Wasserdampf, Luft) keine wesentlichen Änderungen im Verformungsverhalten der jodenthaltenden Zry-Hüllrohre zu erwarten, da die Oxidation der Hüllrohraußenoberfläche infolge der kurzen Versuchszeiten ($<150\text{ s}$) praktisch vernachlässigbar ist /40/.

Ermittelt man unter Berücksichtigung der Berstdehnung die tangential Bruchspannung der Zry-Hüllrohre, so erkennt man, dass diese unterhalb 850°C für die jodenthaltenden Proben kleiner ist als für die Argon-Vergleichsproben (Abb.8). Möglicherweise handelt es sich bei der so bestimmten Tangentialspannung um die notwendige kritische Spannung im Hüllmaterial, die in Gegenwart von korrosiven Medien wie Jod zur Spannungsrisskorrosion und damit zum Versagen des Hüllrohres führt. Bei Temperaturen oberhalb 850°C hat die Gegenwart von Jod praktisch keinen Einfluss auf das Verformungs- und Bruchverhalten der Zry-Hüllrohre. Sehr wahrscheinlich erreicht man bei den hohen Temperaturen nicht mehr die zum Versagen erforderlichen kritischen Spannungen im Hüllrohr, da sich diese bereits vorher infolge plastischer Verformung abbauen. Inwieweit auch die Zweiphasigkeit des Zry oberhalb 850°C dieses Verhalten mitbestimmt, ist bisher nicht bekannt.

Die Jodkonzentration war bei diesen Experimenten relativ hoch. Erste transiente Experimente zur Bestimmung der kritischen Jodkonzentration,*) die gerade noch zur SRK von as-received und innen voroxidierten Rohr-

*) Als kritische Jodkonzentration wird diejenige Jodkonzentration definiert, die zu Berstdehnungen der Zry-4 Hüllrohre führt, die kleiner sind, als die untere Grenze des Berstdehnungsstreubandes der jodfreien Vergleichsproben.

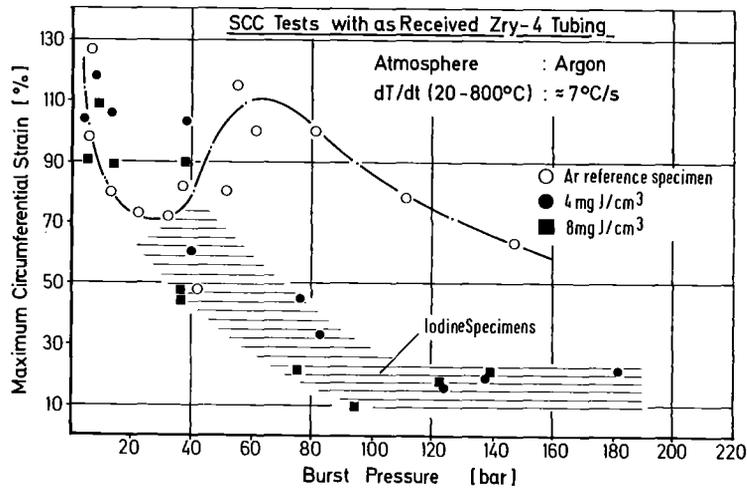


Abb. 7: Berstdehnung von Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit vom Berstdruck. Versuchsatmosphäre: Argon. Bei Berstdrücken >40 bar sind die maximalen Umfangsdehnungen der Jod enthaltenden Proben deutlich kleiner als die der jodfreien Vergleichsproben

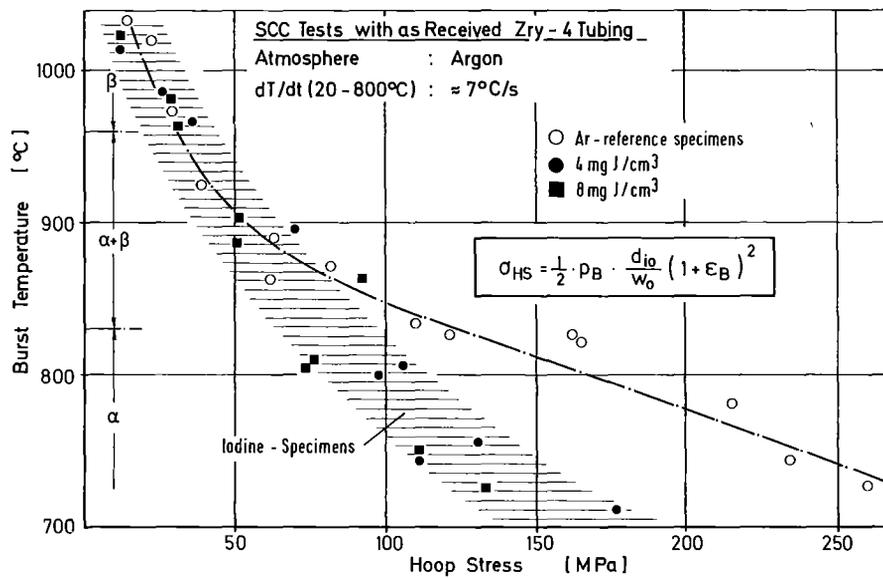


Abb. 8: Tangential wirksame Bruchspannung für jodhaltige und jodfreie Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Bersttemperatur bei temperatur- und drucktransienten Berstexperimenten. Die Hüllrohre kamen im Anlieferungszustand zum Einsatz.

proben (ZrO_2 -Schicht: 7 - 15 μm) führen, ergeben, dass diese - neben der Hüllrohrvorbehandlung - stark von der Bersttemperatur abhängt. Nach diesen vorläufigen Versuchsergebnissen liegt die kritische Jodkonzentration bei ca. $780^\circ C$ für die as-received Zry-Hüllrohre bei etwa 1 mg/cm^3 und bei den Rohrproben mit dünnen Oxidschichten (7 - 15 μm) auf der Hüllrohroberfläche bei etwa $0,1 \text{ mg/cm}^3$. Bei $920^\circ C$ war dagegen bis zu der derzeit untersuchten maximalen Jodkonzentration von 100 mg/cm^3 bei den fehlerfreien, nicht voroxidierten Zry-Hüllrohren kein Einfluss des Jods auf die mechanischen Eigenschaften des Zry-4 festzustellen. Bei den innen voroxidierten Rohrproben ist sogar eine geringe Zunahme der Dehnung zu beobachten /50/.

3.2 Isotherme, isobare Zeitstandexperimente

3.2.1 Mechanische Eigenschaften von Zry-Hüllrohren im Anlieferungszustand

Diese Experimente erfolgten mit fehlerfreien Zry-4-Hüllrohren, die vor dem Einsatz weder thermisch noch mechanisch vorbehandelt wurden. Auch hier wurden zunächst Experimente mit einer relativ hohen Jodkonzentration von ca. 7 mg/cm^3 durchgeführt, um prinzipielle Jodeinflüsse auf die mechanischen Eigenschaften des Zry-4 unter isothermen, isobaren Versuchsbedingungen festzustellen. Wie die Zeitstandexperimente mit as-received Zry-4-Hüllrohren zwischen 700 und $1000^\circ C$ zeigen, kommt es bei allen untersuchten Temperaturen, besonders bei kurzen Standzeiten ($<15 \text{ min}$), zu unterschiedlichen Versuchsergebnissen zwischen den Rohrproben die Jod enthalten und den jodfreien Vergleichsproben. So sind bei gleicher Temperatur die Berstdrücke der Proben die mit Jod gefüllt sind deutlich kleiner als die der Vergleichsproben ohne Jod (Abb.9). Bei gleichem Innendruck, d.h. gleicher mechanischer Beanspruchung des Hüllmaterials zu Versuchsbeginn, versagen die Rohrproben in Gegenwart von Jod erheblich schneller als die Argon-Vergleichsproben, d.h. die Standzeiten sind kürzer. Bei längeren Standzeiten ($>15 \text{ min}$) und dementsprechend kleineren Innendrücken bzw. Hüllrohr-Tangentialspannungen geht bei $900^\circ C$ ($\alpha+\beta$ -Phasengebiet des Zry) der Jodeinfluss auf die Zeit bis zum Versagen der Hüllrohre zurück, nicht dagegen bei den anderen untersuchten Temperaturen (Abb.9).

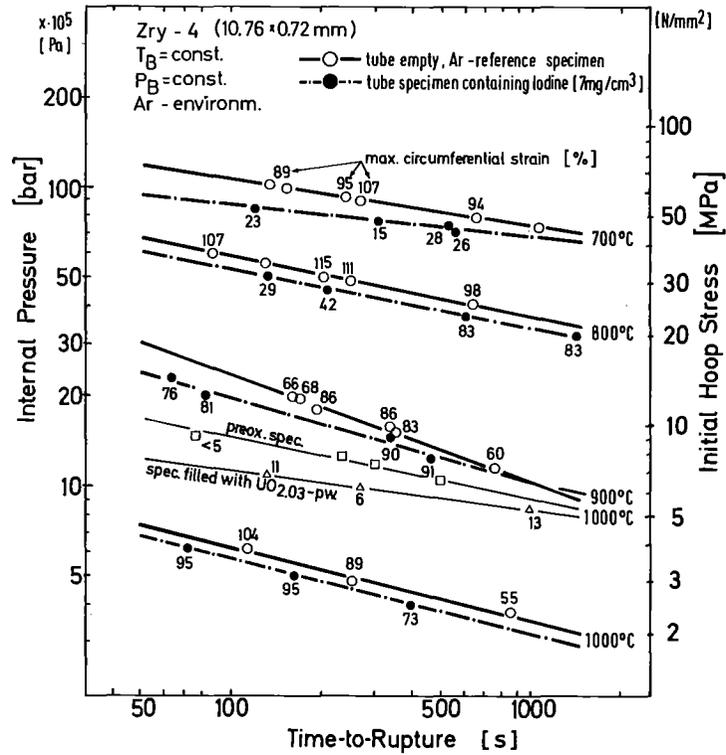


Abb. 9: Standzeit von as-received Zry-4-Hüllrohren in Argon in Abhängigkeit vom Innendruck für verschiedene Temperaturen (mit Angabe der Berstdehnung). Als Druckmedien dienten Argon bzw. Argon/Joddampf-Gemische.

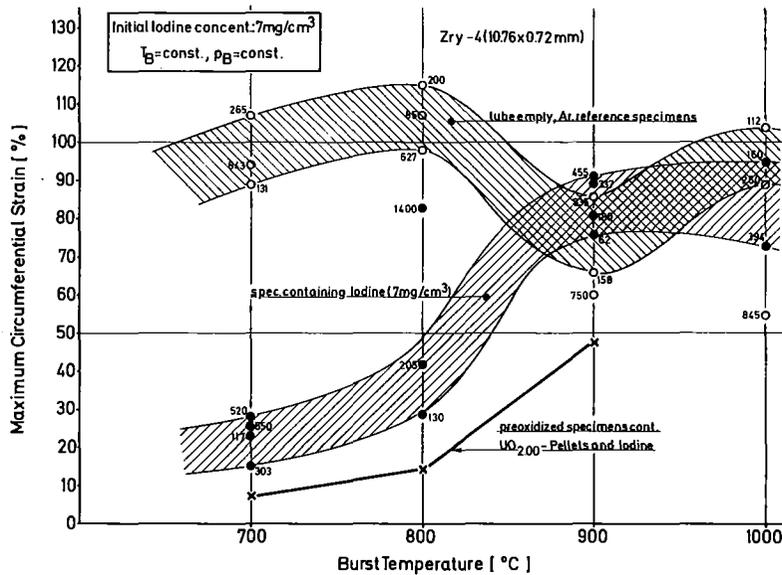


Abb.10: Berstdehnung (mit Angabe der Standzeit) von Jod enthaltenden und jodfreien Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Temperatur. Die Hüllrohre kamen im Anlieferungszustand zum Einsatz. Versuchsatmosphäre: Argon.

Im Hinblick auf die Berstdehnungen werden die schon bei den transienten Experimenten gemachten Versuchsergebnisse bestätigt, d.h. unterhalb 900°C und Berstdrücken >45 bar sind die Berstdehnungen der mit Jod gefüllten Rohrproben deutlich kleiner als die der jodfreien Vergleichsproben (Abb.10). Abb.10 zeigt die Berstdehnung der jodfreien und jodhaltigen Zeitstandproben in Abhängigkeit der Temperatur. Bei den jodfreien Rohrproben erkennt man deutlich ein Minimum in den Berstdehnungen bei ca. 900°C . Bei den jodhaltigen Rohrproben steigen die Berstdehnungen dagegen, ausgehend von einem sehr niedrigen Wert, kontinuierlich mit der Temperatur an (Abb.10). Dies kann man auch sehr gut den Abb.11 und 12 entnehmen, wo die Verformung von jodfreien (Abb.11) und jodhaltigen Rohrproben (Abb.12) in Abhängigkeit der Probenlänge für 700 , 800 , 900 und 1000°C aufgetragen ist. Bei den jodfreien Vergleichsproben variiert die Berstdehnung bei den untersuchten Temperaturen von 700 bis 1000°C zwischen 55 und 115% , wobei die geringsten Berstdehnungen bei 900°C auftreten (Abb.10,11). Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von transienten Experimenten, bei denen ebenfalls ein Minimum in den Berstdehnungen bei etwa 930°C , d.h. im Zweiphasengebiet des Zry, beobachtet wurde (Abb.6) /41,46,48/. Die Berstdehnungen der mit Jod gefüllten Rohrproben variieren dagegen zwischen 15% bei 700°C und etwa 95% bei 1000°C (Abb.10,12). Die Berstdehnung hängt aber nicht nur von der Temperatur der Proben, sondern auch vom Innendruck und damit von der Standzeit ab. Mit zunehmender Standzeit geht oberhalb 700°C der Einfluss von Jod auf die Berstdehnung zurück, d.h. die maximalen Umfangsdehnungen der Rohrproben werden grösser und nähern sich teilweise denen der jodfreien Vergleichsproben an (Abb. 9,13). Bei den jodfreien Vergleichsproben sind dagegen, abgesehen von den Versuchsergebnissen bei 1000°C , keine wesentlichen Einflüsse der Standzeit auf die maximalen Umfangsdehnungen zu beobachten (Abb.9,14d). Bei den jodhaltigen Rohrproben werden möglicherweise bei den niedrigen Innendrücken, die bei isothermen Versuchsbedingungen eine längere Standzeit bewirken, besonders bei höheren Temperaturen, nicht mehr die notwendigen kritischen Tangentialspannungen im Hüllmaterial erreicht, die - neben einer korrosiven Umgebung - erforderlich sind, damit es zum Versagen der fehlerfreien Hüllrohre infolge SRK kommt.

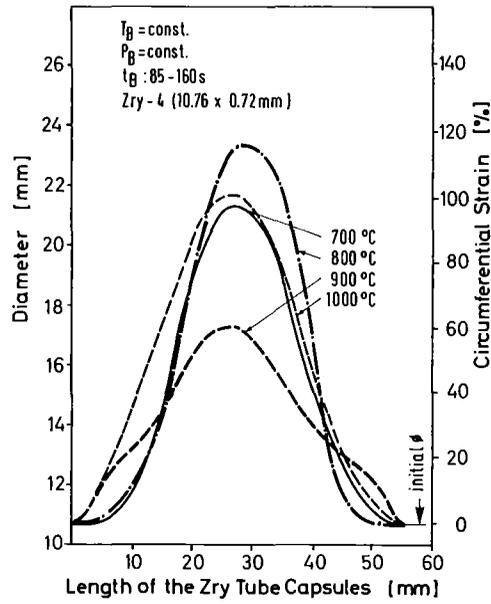


Abb.11: Verformung in jodfreien Zry-4-Rohrproben in Argon bei verschiedenen Temperaturen. Die Zry-4-Hüllrohre kamen im Anlieferungszustand zum Einsatz

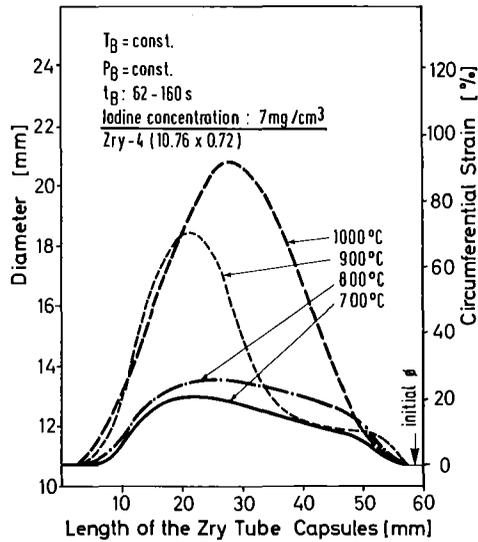


Abb.12: Verformung von Jod enthaltenden Zry-4-Rohrproben in Argon bei verschiedenen Temperaturen. Die Zry-4-Hüllrohre kamen im Anlieferungszustand zum Einsatz

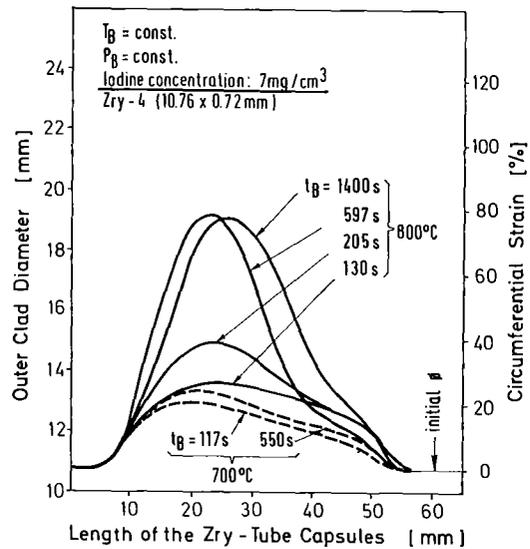


Abb.13: Verformung von Jod enthaltenden Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Probenlänge bei 700 und 800°C für verschiedene Standzeiten. Versuchsatmosphäre: Argon

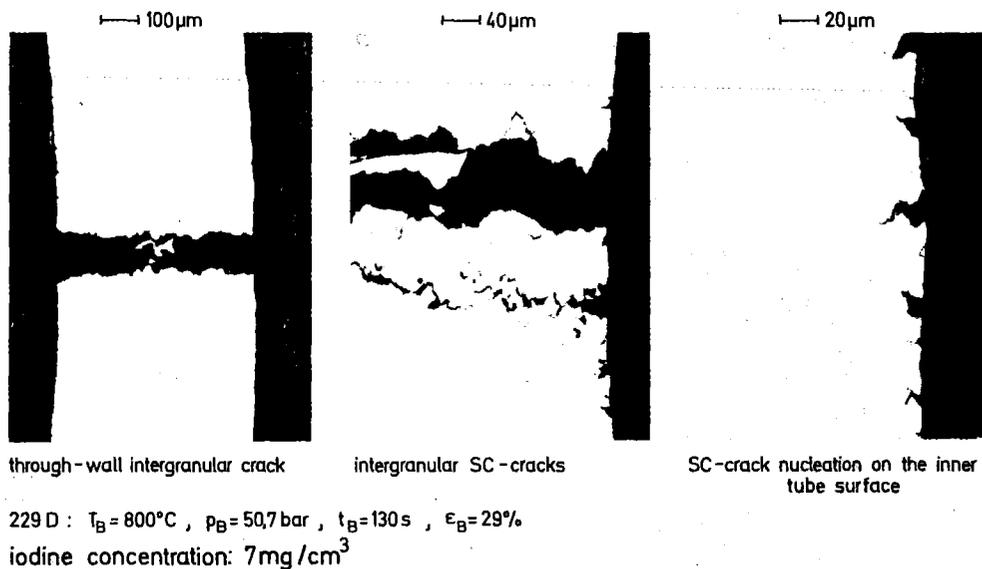


Abb.15: Schlifffbildaufnahmen einer Zry-4-Rohrprobe nach dem Bersten bei 800°C. Infolge Spannungsrissskorrosion (SRK) durch das Jod kommt es zu einem verformungsarmen Versagen des Hüllrohres

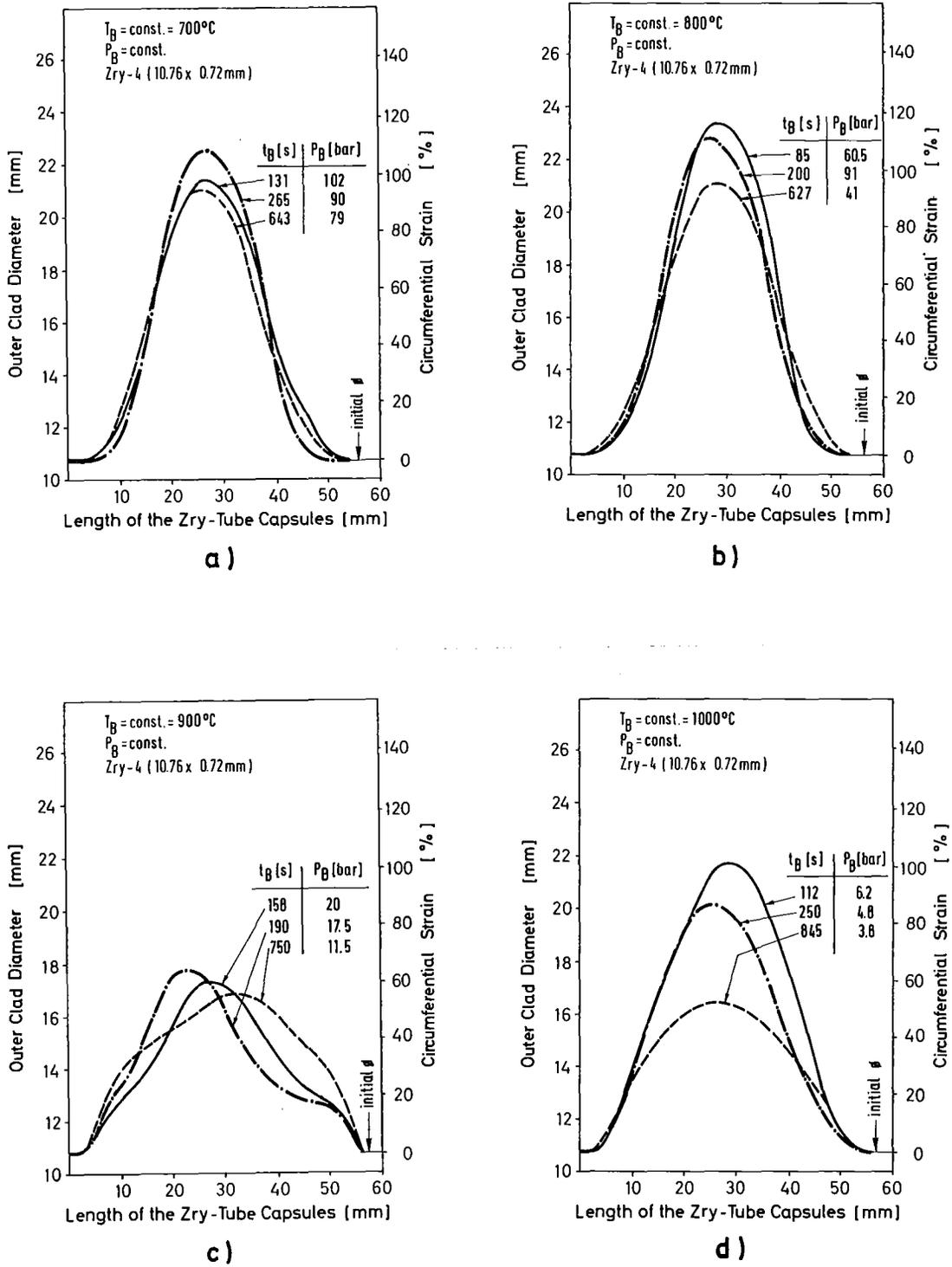


Abb.14: Verformung von jodfreien Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Probenlänge bei verschiedenen Temperaturen und Standzeiten.
 Versuchsatmosphäre: Argon.
 Glühtemperaturen: a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C , d) 1000°C

Metallographische Untersuchungen der geborstenen Zry-Rohrproben zeigen deutlich, dass bei 700 und 800°C der Bruch des Hüllrohres in Gegenwart von Jod praktisch ohne lokale Einschnürung erfolgt (Abb.15); Oberhalb 800°C kommt es im Gegensatz dazu an der Bruchstelle zu einer lokalen plastischen Verformung. Die Schlifffbilder lassen darüber hinaus erkennen, dass der Bruch interkristallin verläuft. Ferner sind am Hüllrohrumfang zahlreiche interkristalline Anrisse zu beobachten. In Abwesenheit von Jod kommt es zunächst - bei allen untersuchten - Temperaturen zu einer gleichmässigen Verformung der Zry-Hüllrohre, bevor eine lokale Einschnürung am Umfang zum Versagen des Hüllrohres führt. Die Schlifffbildaufnahmen lassen keine Anrisse in der Hüllrohroberfläche erkennen.

3.2.2 Mechanische Eigenschaften von vorgeschädigten Zry-4-Hüllrohren

Die Zry-4-Hüllrohre wurden von innen durch unterschiedlich tiefe, scharfkantige Kerben ($\leq 150 \mu\text{m}$) vorgeschädigt. Die Länge der axialen Kerben betrug 5 bis 10 mm. Auch ohne die Gegenwart von Jod haben die Kerben bei 800°C bereits einen ausgeprägten Einfluss auf die Verformung und die Bruchdehnung der Zry-Hüllrohre (Abb.16).

Wie erste Experimente mit vorgeschädigten Zry-4-Hüllrohren in Gegenwart von Jod zeigen, kommt es bei vorhandenen grösseren Defekten im Zry-Rohr ($\leq 150 \mu\text{m}$) auch schon bei relativ niedrigen durchschnittlichen mechanischen Beanspruchungen zum frühzeitigen, verformungsarmen Versagen der Hüllrohre (Abb.17,18)/47/. An den Rißspitzen treten schon bei geringen mechanischen Hüllrohrbeanspruchungen grosse, lokale Spannungserhöhungen auf, die bei den untersuchten Temperaturen von 700 und 800°C offenbar nicht schnell genug durch plastische Verformung des Zry abgebaut werden können, so dass es zum beschleunigten spröden Versagen der Hüllrohre kommt. Je tiefer die Kerben im Hüllrohr sind, desto kleiner ist die Bruchdehnung. Die Bruchdehnung der jodhaltigen Rohrproben geht bei 800°C von etwa 29% bei der fehlerfreien Versuchsprobe auf ca. 9% bei einer Probe mit einer 50 μm tiefen Kerbe (Abb.17) und auf etwa 0,4% bei einer Probe mit einer 150 μm tiefen Kerbe zurück (Abb.18). Bei der Zry-Rohrprobe mit der 150 μm tiefen Kerbe wird gleichzeitig

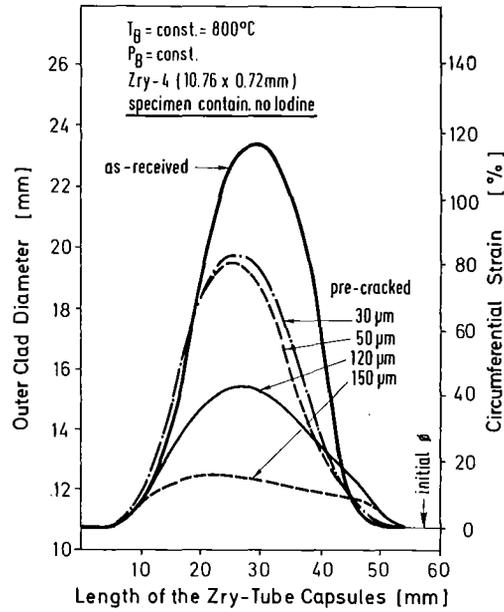


Abb.16: Verformung von vorgeschädigten Zry-4-Hüllrohren in Abhängigkeit der Probenlänge für verschieden tiefe Kerben in der Hüllrohrinnenoberfläche. Die Zeitstandversuche erfolgten bei 800°C unter Schutzgas. Die Versuchsproben enthielten kein Jod

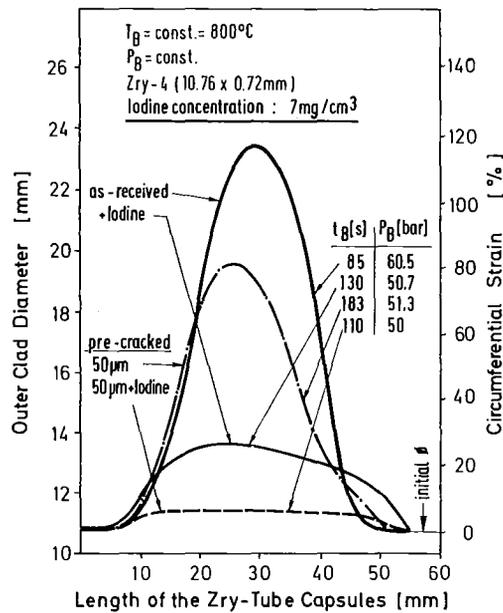


Abb.17: Einfluss von Jod auf die Standzeit und Verformung von vorgeschädigten Zry-4-Hüllrohren bei 800°C unter Schutzgas. Die Kerbtiefe betrug ca. 50 μm

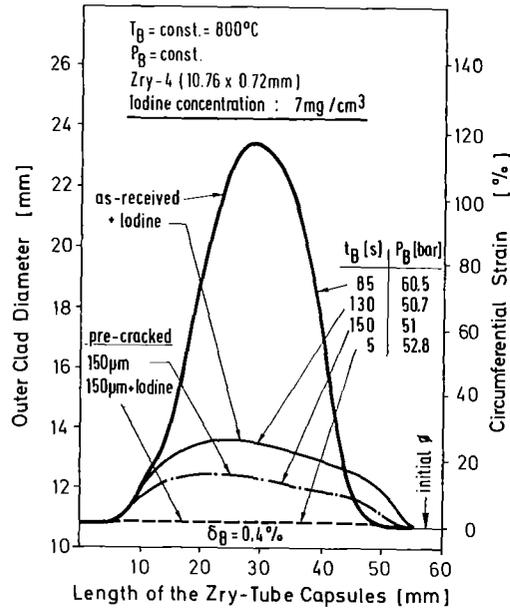


Abb.18: Einfluss von Jod auf die Standzeit und Verformung von vorgeschädigten Zry-4-Hüllrohren bei 800°C unter Schutzgas. Die Kerbtiefe betrug ca. 150 µm

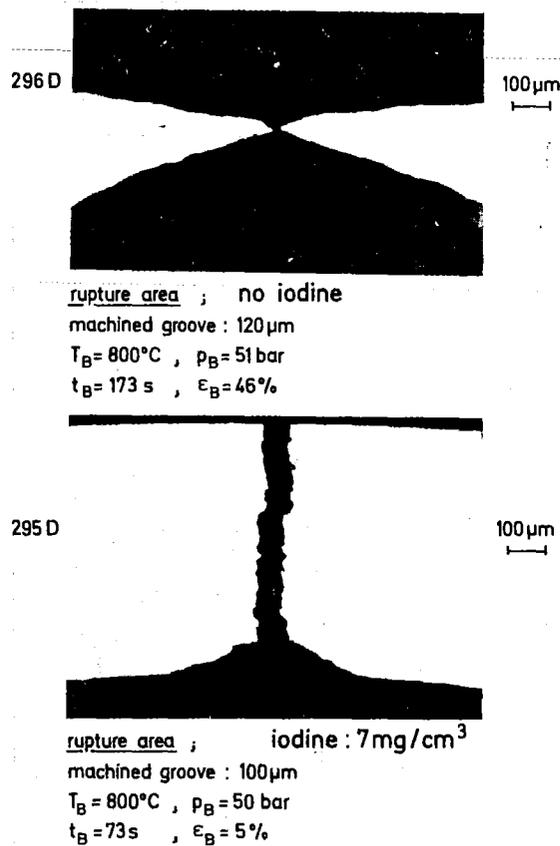


Abb.19: Schlibfbildaufnahmen der Berststelle von vorgeschädigten Zry-4-Rohrproben nach dem Versagen bei 800°C unter Schutzgas. In Abwesenheit von Jod kommt es zu einer starken Einschnürung an der gekerbten Stelle (296 D), nicht jedoch in Gegenwart von Jod (295 D)

durch die Gegenwart von Jod die Standzeit von etwa 150 s auf ca. 5 s reduziert (Abb. 18).

Metallographische Untersuchungen der geborstenen Rohrproben zeigen sehr deutlich, dass es in Abwesenheit von Jod zu einer Einschnürung der Probe an der Kerbe kommt. Der Bruch erfolgt dann, nach grösseren plastischen Verformungen, duktil. In Gegenwart von Jod kommt es dagegen nur zu einer geringen plastischen Verformung der vorgeschädigten Probe. Die Probe geht ohne erkennbare Einschnürung an der gekerbten Stelle zu Bruch (Abb.19). Der Bruch erfolgt interkristallin (s. Abschnitt 4).

3.2.3 Mechanische Eigenschaften von innen voroxidierten und/oder brennstoffhaltigen Zry-Hüllrohren

Erste Experimente mit innen voroxidierten (ZrO_2 -Schicht $< 30 \mu m$) oder/und mit UO_2 -Brennstoff ($O/U \approx 2,00$ bis $2,03$) gefüllten Rohrproben, die kein Jod enthalten, zeigen eine durch die Sauerstoffaufnahme bedingte deutlich grössere Zeitstandfestigkeit als die as-received Vergleichsproben. Mit zunehmender Temperatur ($700 \rightarrow 1000^\circ C$) nimmt der Sauerstoffeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Zry-4 zu, da die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im Zry und damit die Sauerstoffaufnahme stark ansteigt. Die Sauerstoffaufnahme hat eine starke Versprödung der Zry-Hülle zur Folge, die mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme der Duktilität bewirkt. So betragen die Berstdehnungen bei $1000^\circ C$ max. 26% gegenüber etwa 105% bei den nicht voroxidierten und nicht brennstoffhaltigen Vergleichsproben (Abb.9,23). Bei $700^\circ C$ sind die Unterschiede dagegen geringer (82 gegenüber 107%), besonders bei den nicht voroxidierten nur $UO_{2.03}$ -Pulver enthaltenden Rohrproben (Abb.20). Die brennstoffhaltigen Proben unterscheiden sich bei $700^\circ C$ praktisch nicht von den brennstofffreien Versuchsproben, die voroxidierten Zry-Hüllrohre besitzen dagegen eine grössere Standzeit bzw. Festigkeit (Abb.20). Das Standzeitverhalten der verschiedenen Probentypen ist für Temperaturen von 800, 900 und $1000^\circ C$ in den Abb.21 - 23 dargestellt. Bei $1000^\circ C$ ist die Festigkeitszunahme der sauerstoffhaltigen gegenüber den sauerstofffreien Zry-Rohrproben am grössten. Bei

Stress - Rupture Testing of Zry-4 Tube Capsules in Ar at 700°C

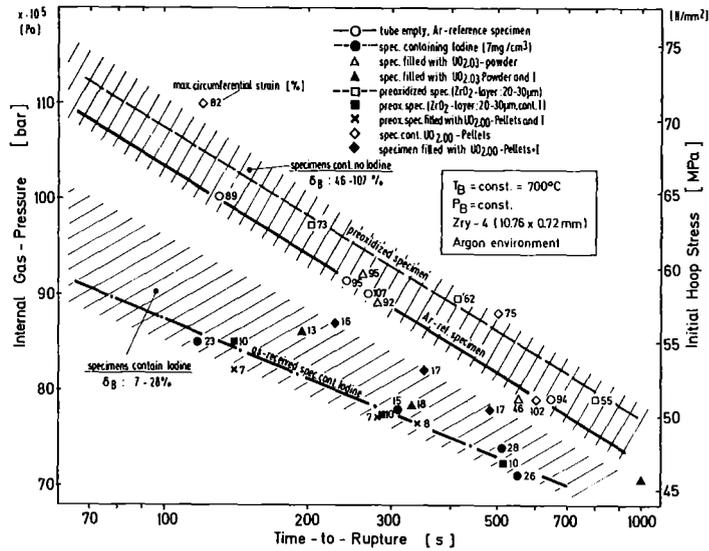


Abb.20: Einfluss von Jod auf die Standzeit von as-received, innen vor-oxidierten und/oder UO₂-haltigen Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit vom Innendruck bei 700°C unter Schutzgas (mit der Angabe der Berstdehnung)

Stress - Rupture Testing of Zry-4 Capsules in Argon at 800°C

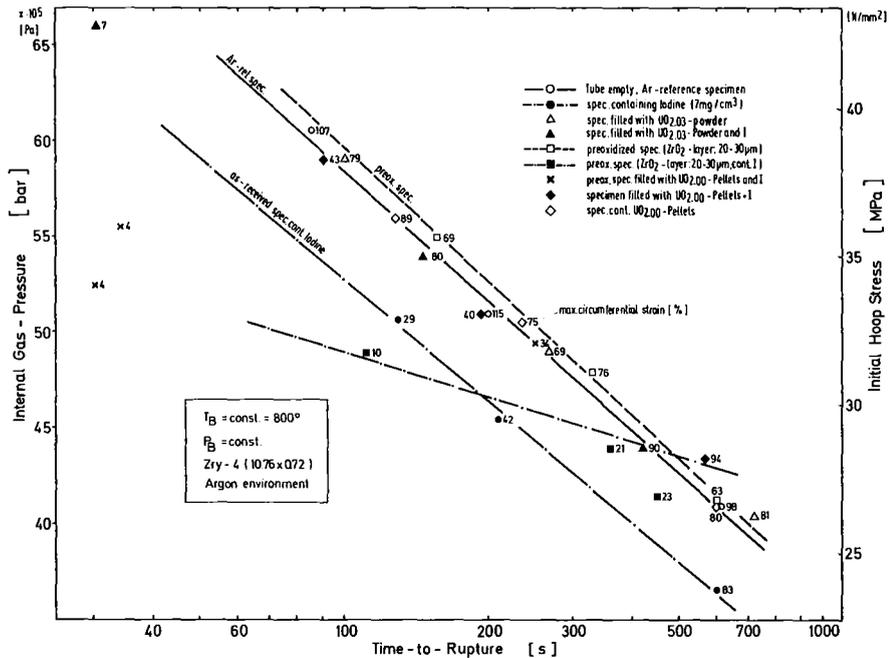


Abb.21: Einfluss von Jod auf die Standzeit von as-received, innen vor-oxidierten und/oder UO₂-haltigen Zry-Rohrproben in Abhängigkeit vom Innendruck bei 800°C unter Schutzgas (mit der Angabe der Berstdehnung)

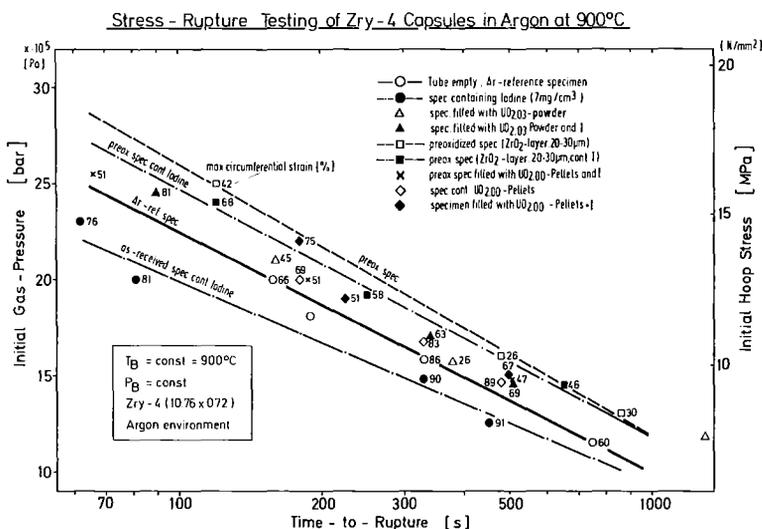


Abb.22: Einfluss von Jod auf die Standzeit von as-received, innen voroxidierten und/oder UO_2 -haltigen Zry-Rohrproben in Abhängigkeit vom Innendruck bei 900°C unter Schutzgas (mit Angabe der Berstdehnung)

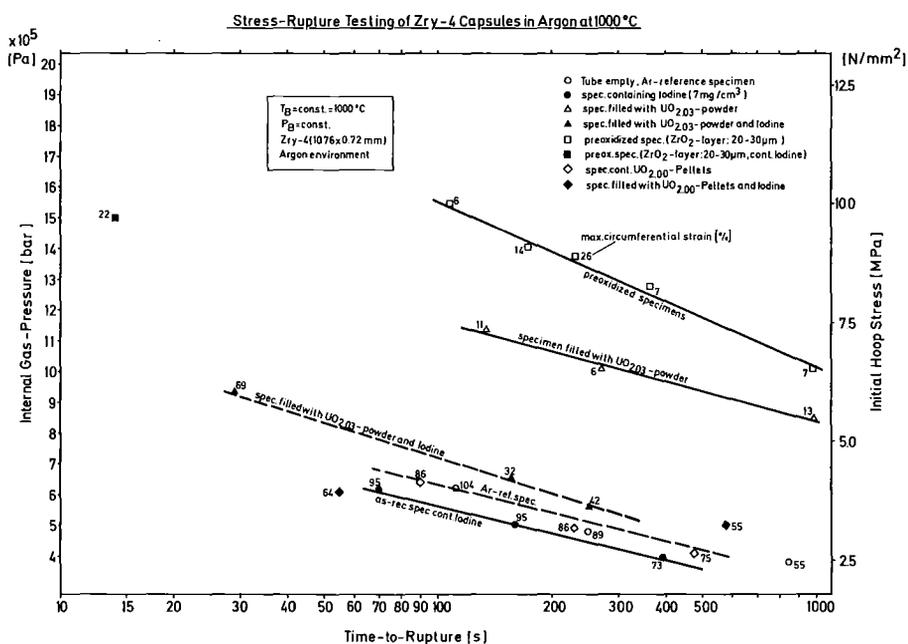


Abb.23: Einfluss von Jod auf die Standzeit von as-received, innen voroxidierten und/oder UO_2 -haltigen Zry-Rohrproben in Abhängigkeit vom Innendruck bei 1000°C unter Schutzgas (mit der Angabe der Berstdehnung)

den gleichen mechanischen Belastungen (Innendrücken), die bei den Rohrproben im Anlieferungszustand bei 1000°C in maximal 15 min zum Versagen führen, gehen die voroxidierten der UO_{2,O_3} -Pulver enthaltenden Proben, auch bei extrem langen Standzeiten, nicht zu Bruch (Abb.9,23).

Die Gegenwart von Jod hat bei den voroxidierten und/oder brennstoffhaltigen Proben bei allen untersuchten Temperaturen jedoch einen deutlichen Einfluss auf die Hüllrohrverformung sowie Berstdehnung zur Folge. Bei Bersttemperaturen $\leq 800^{\circ}\text{C}$ wird die Berstdehnung - abgesehen von den UO_{2,O_3} -Pulver enthaltenden Rohrproben - infolge SRK z.T. erheblich reduziert (Abb.24-26). Die Verformung der Zry-4 Rohrproben in Abhängigkeit von der Probenlänge ist für $700, 800$ und 900°C in Abb.27 dargestellt. Man erkennt deutlich den Einfluss des Jods bei den verschiedenen Proben-typen auf das Verformungsverhalten und die maximale Aufweitung der Hüllrohre. Es kommt bei 700 und 800°C zu einem spröden Versagen des Zry-4 infolge SRK. Der Einfluss des Jods auf das scheinbar spröde Versagen des Zry nimmt mit steigender Temperatur jedoch ab, und ist oberhalb 850°C praktisch zu vernachlässigen. Bei Temperaturen $> 850^{\circ}\text{C}$ findet keine jod-induzierte SRK des Zry-4-Hüllrohres mehr statt (Abb.24-27).

Die Gründe für die über die Sauerstoffaufnahme bedingte Abnahme der Duktilität hinausgehende Reduzierung der Berstdehnung der voroxidierten Zry-Rohrproben sind wahrscheinlich in einer Rissbildung ⁱⁿ der Oxidschicht und der sauerstoffstabilisierten $\alpha\text{-Zr(O)}$ -Phase auf der Hüllrohroberfläche zu suchen. Die Oxidschicht und die dazugehörige $\alpha\text{-Zr(O)}$ -Phase sind bei den voroxidierten Proben von Anfang an vorhanden oder bilden sich bei den brennstoffhaltigen Rohrproben erst während des Versuchs. Wie Auger-Elektronen-Spektroskopie-Analysen (AES) der Hüllrohroberfläche zeigen, sind die Randzonen stark sauerstoffhaltig und damit spröde /48/. Bereits bei geringen plastischen Verformungen des Hüllrohres reißen die spröden Schichten an zahlreichen Stellen axial auf und bilden so scharfe Kerben in der Hüllrohroberfläche (Abb.28,29,30). Diese Kerben führen einerseits zu einer lokalen Depassivierung der Hüllrohrinnenoberfläche, da durch das Aufreißen der Deckschicht das metallische Zry freigelegt wird und andererseits zu lokalen Spannungsspitzen am Rissgrund, die im Zusammenwirken mit dem Jod ein beschleunigtes, verformungsarmes Versagen des

SCC Tests with pre-oxidized Zry-4 Tubing

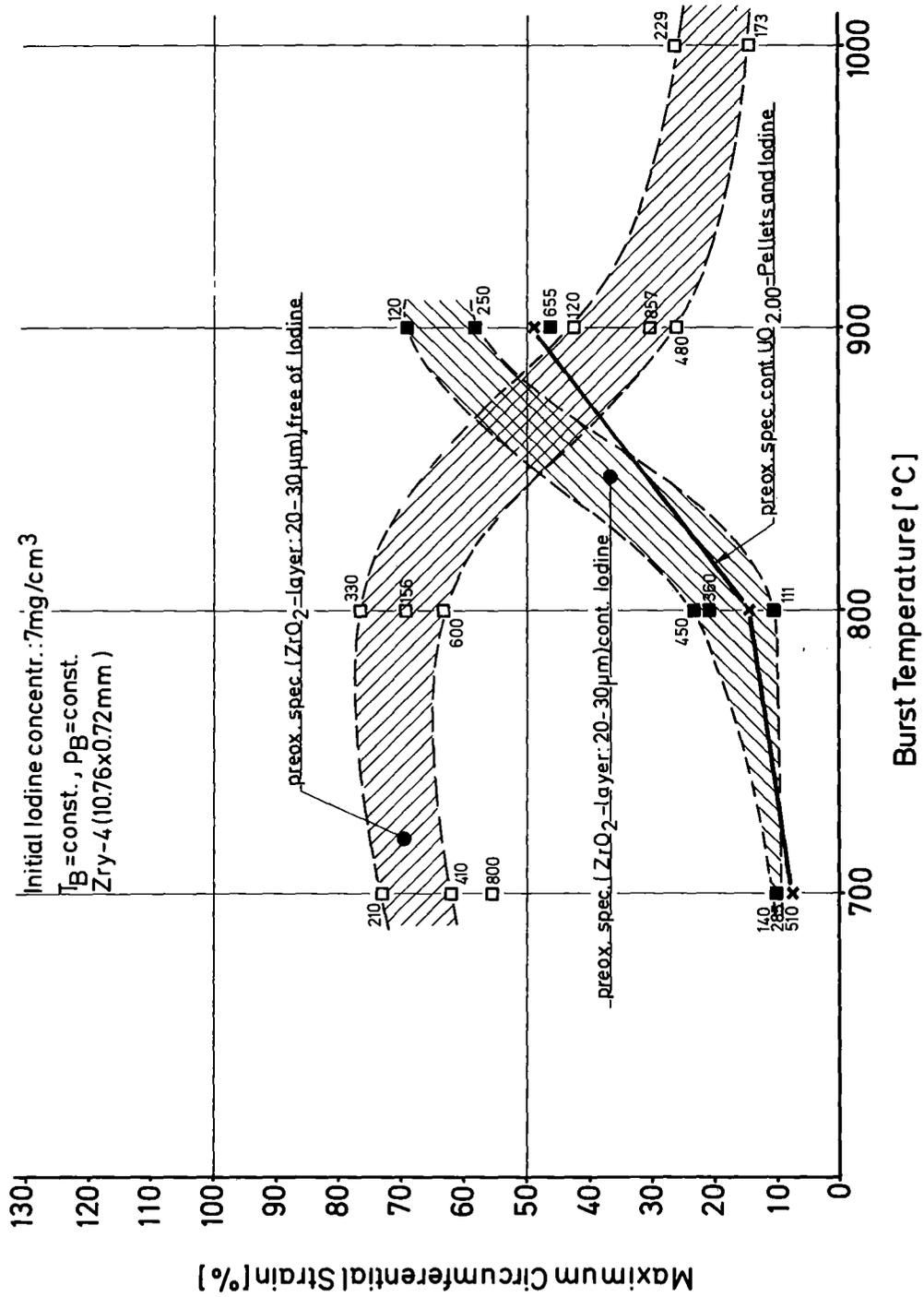


Abb. 24: Berstdehnung (mit Angabe der Standzeit) von Jod enthaltenden und jodfreien Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Temperatur. Die Hüllrohre kamen innen voroxidiert zum Einsatz. Versuchsatmosphäre: Argon

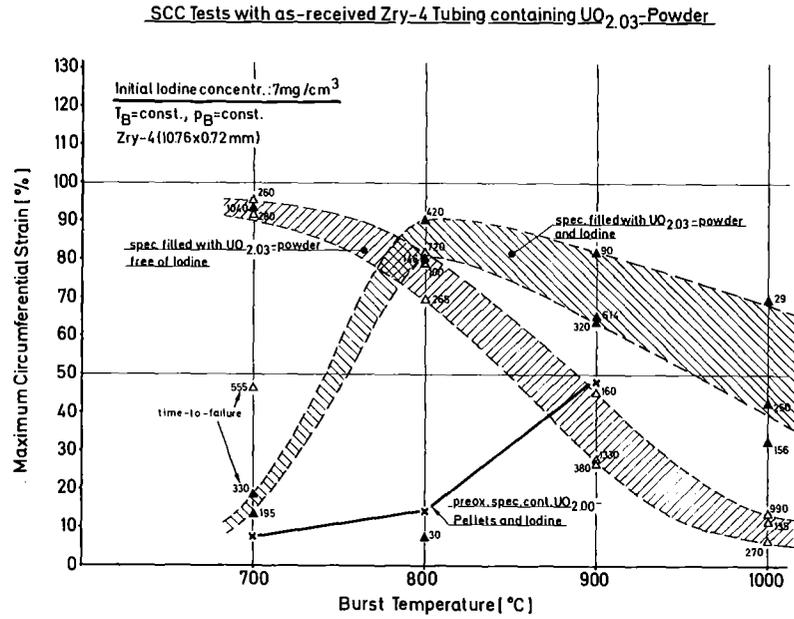


Abb. 25: Berstdehnung (mit Angabe der Standzeit) von Jod enthaltenden und jodfreien Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Temperatur. Die Versuchsproben waren mit UO_{2,03}-Pulver gefüllt. Versuchsumosphäre: Argon

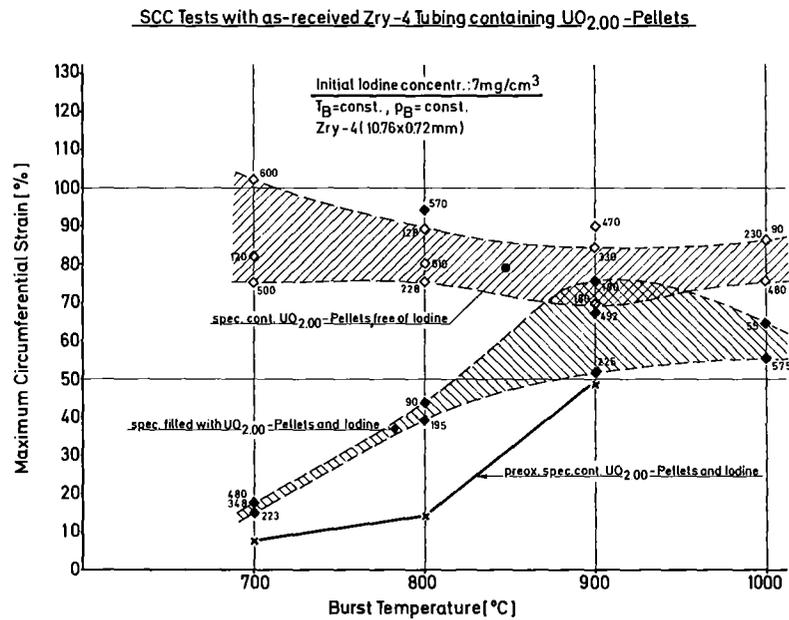


Abb. 26: Berstdehnung (mit Angabe der Standzeit) von Jod enthaltenden und jodfreien Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Temperatur. Die Versuchsproben waren mit UO₂-Pellets gefüllt. Versuchsumosphäre: Argon

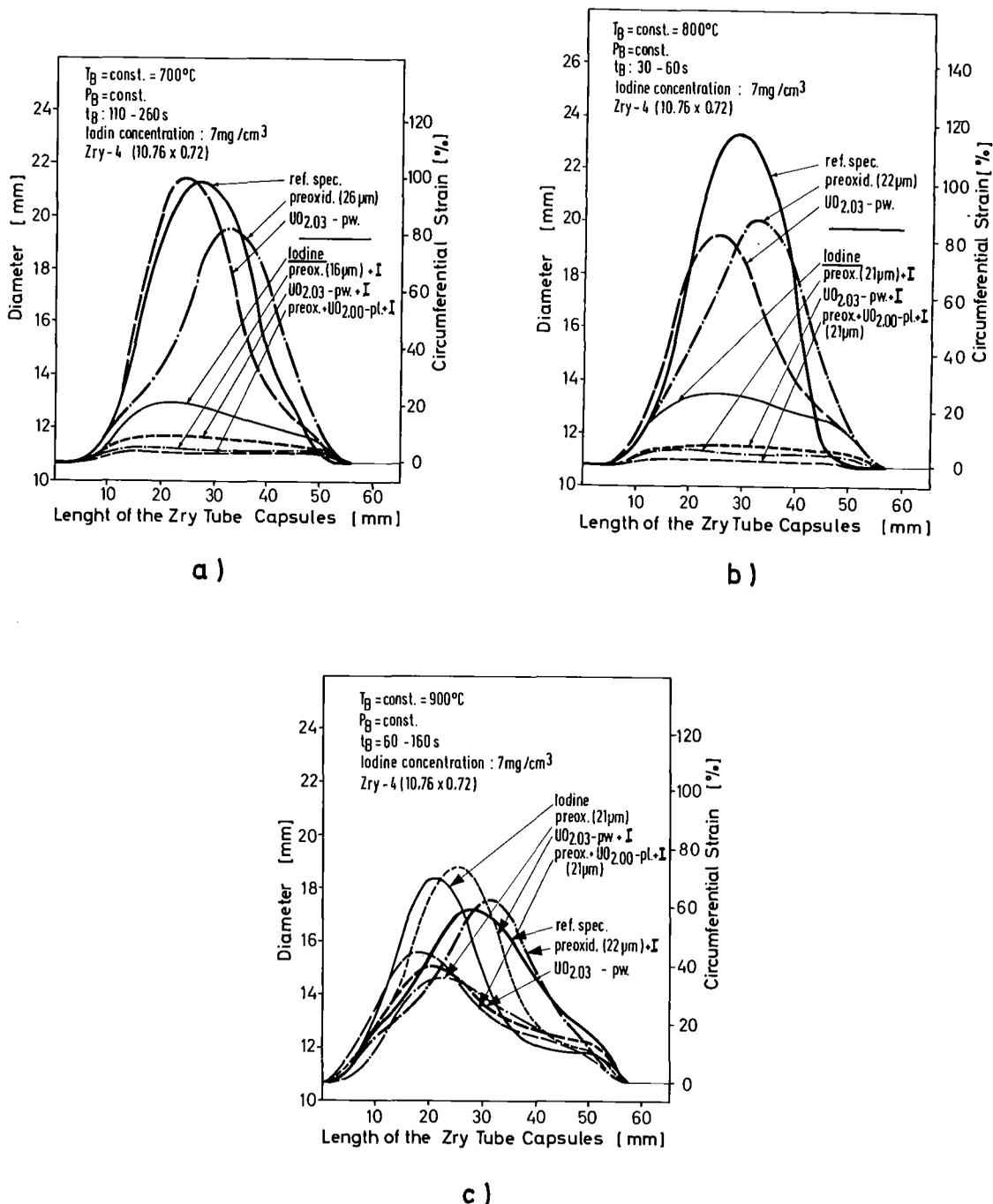


Abb.27: Einfluss von Jod auf die Verformung von Zry-4-Hüllrohren bei Zeitstandversuchen in Argon. Die Hüllrohre kamen im Anlieferungszustand oder innen voroxidiert zum Einsatz, z.T. enthielten sie noch UO_2 -Pulver bzw. -Pellets. Die Gegenwart von Jod hat bei 700 und 800°C einen grossen Einfluss auf die Berstdehnung, nicht jedoch bei 900°C .
 Isotherme Glühtemperaturen: a) 700°C , b) 800°C , c) 900°C

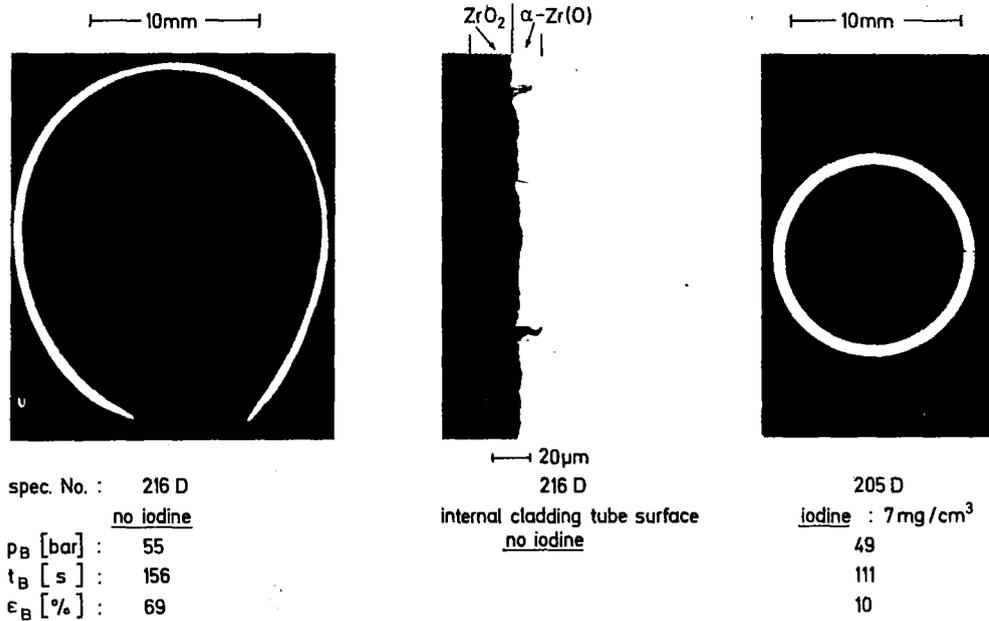


Abb.28: Einfluss von Jod auf das Verformungs- und Bruchverhalten von innen voroxidierten Zry-4-Hüllrohren bei 800°C Schutzgas. Ohne Jod kommt es zu grossen plastischen Verformungen des Rohres mit mehreren lokalen Einschnürungen am Rohrumfang (Probe 216 D). In Gegenwart von Jod kommt es dagegen zu einem spröden Versagen des Hüllrohres (Probe 205 D)

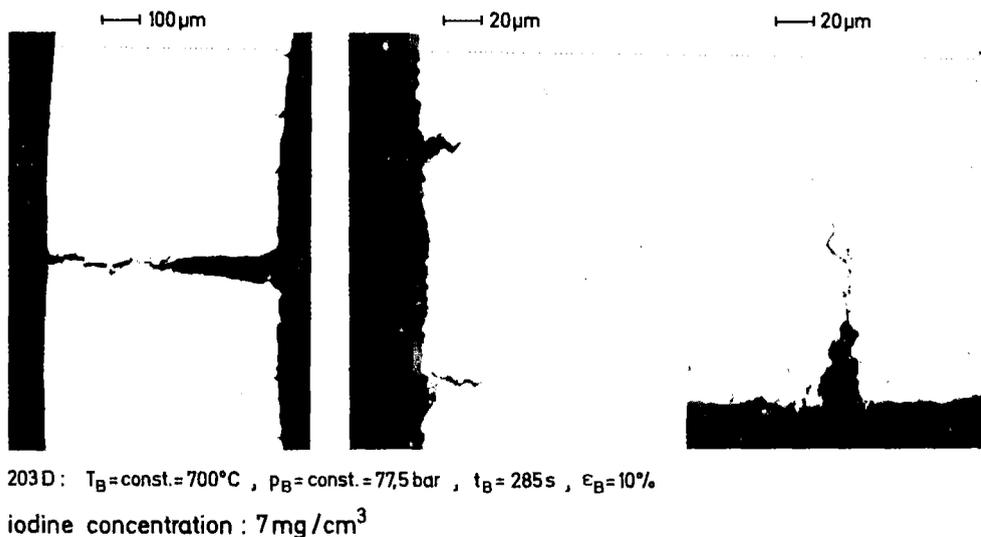
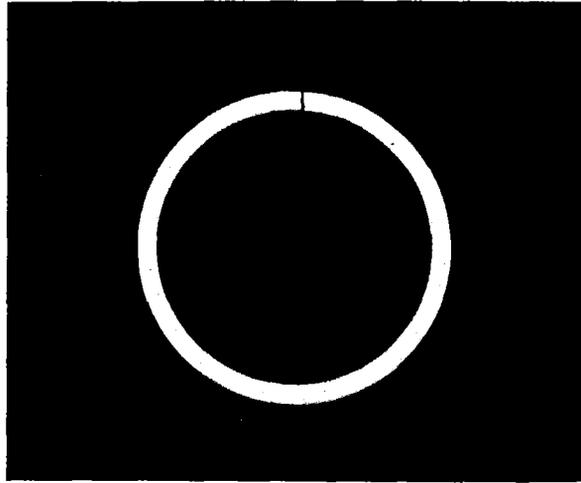


Abb.29: SRK-Anrisse in einer innen voroxidierten Zry-4-Rohrprobe nach dem Bersten bei 700°C unter Schutzgas. Es bilden sich zahlreiche interkristalline Anrisse in der Hüllrohrinnenoberfläche. Der Bruch erfolgt praktisch ohne lokale Einschnürung interkristallin

10mm



pre-oxidized cladding tube after failure due to SCC

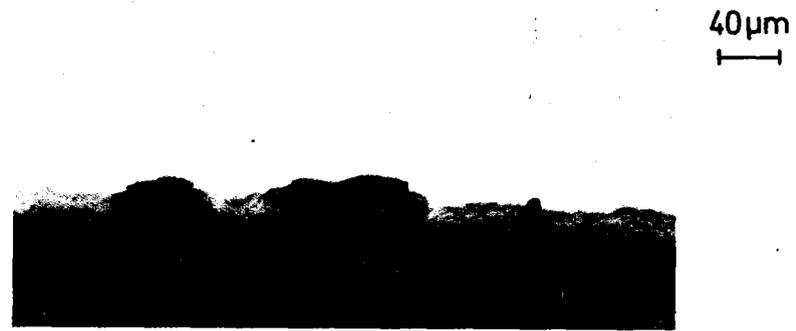


crack nucleation on the inner cladding tube surface

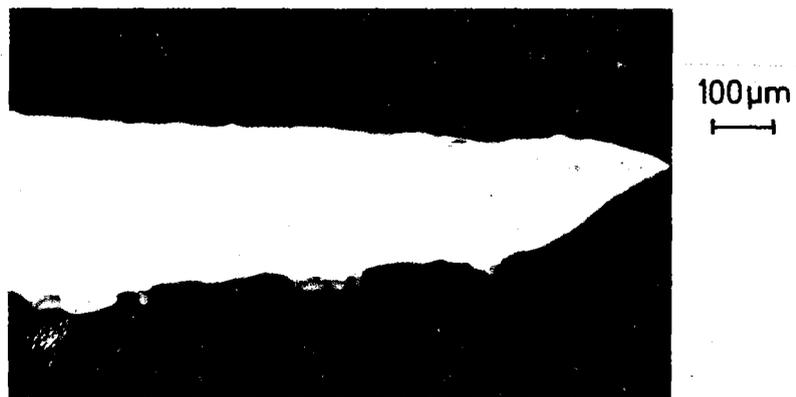
193 D: $T_B = 700^\circ\text{C}$, $p_B = 82 \text{ bar}$, $t_B = 140 \text{ s}$, $\epsilon_B = 7\%$

iodine concentration : 7 mg/cm^3 (UO₂-Pellet)

Abb.30: Zry-4-Rohrprobe nach dem Versagen infolge SRK durch Jod. Zeitstandtemperatur: 700°C ; Versuchsumsphäre: Argon



internal cladding tube surface



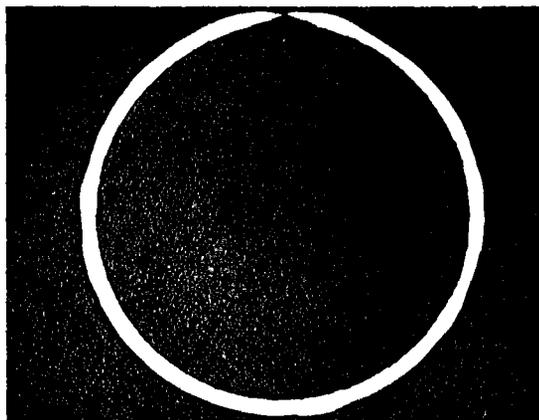
ductile shear fracture

224 D: $T_B = 700^\circ\text{C}$, $p_B = 97 \text{ bar}$, $t_B = 210 \text{ s}$, $\epsilon_B = 73\%$
pre-oxidized ; no iodine

Abb. 31: Innen voroxidierte Zry-4-Rohrprobe nach dem Versagen bei 700°C unter Schutzgas. In Abwesenheit von Jod kommt es an zahlreichen Stellen zum Aufplatzen der spröden Oxidschicht mit nachfolgender lokaler Einschnürung an diesen Stellen. Der Bruch erfolgt duktil.

Zry-Hüllrohres infolge SRK bewirken. In Abb.28-30 kann man die Rissbildung in der Oxidschicht sowie der sauerstoffstabilisierten α -Zr(O)-Phase gut erkennen. Es bildet sich eine grosse Anzahl von Anrissen am Umfang des Hüllrohres, die unterschiedlich tief in das Zry-4 eindringen (Abb.29). Der Bruch des Hüllrohres erfolgt praktisch ohne lokale Einschnürung interkristallin. Die Berstdehnungen bleiben i.a. unterhalb 10%. In Abwesenheit von Jod kommt es dagegen an den Stellen, wo die Oxidschicht aufreisst, zu mehr oder weniger stark ausgeprägten Einschnürungen am Hüllrohrumfang (Abb.31,32). Besonders bei höheren Temperaturen sind diese Einschnürungen durch eine wellenförmige Ausbildung bereits an der Rohraussenoberfläche zu erkennen (Abb.37). Der Bruch erfolgt bei den voroxidierten, nicht jodenthaltenden Rohrproben ausschliesslich duktil (Abb.31). Enthalten die Rohrproben überstöchiometrisches UO_2 -Pulver, so oxidiert die durch das Aufplatzen der Oxidschicht freigelegte Metalloberfläche - im Gegensatz zu den voroxidierten Proben - sofort wieder, und man erhält ein Aussehen der Hüllrohrinnenoberfläche wie in Abb.33 wiedergegeben. Die neu entstehenden Oxidschichten bewirken wieder eine Verfestigung des Zry in der Umgebung der Anrisse. Das UO_2 wirkt dabei als Sauerstoffquelle. Während bei den jodfreien Berstproben die Oxidschichten auf der Hüllrohrinnenoberfläche stets gut haften bleiben (Abb.31,32), lösen sich die Oxidschichten der Proben, die Jod enthalten, dagegen teilweise ab (Abb.29,41). Das Abplatzen der Oxidschichten durch die Einwirkung von Jod verhindert eine weitere Sauerstoffaufnahme des Zry-4, wodurch eine geringere Versprödung des Hüllrohres erfolgt.

Bei 900 und 1000°C hat Jod bei den Rohrproben die voroxidiert sind und/oder $UO_{2,03}$ -Pulver enthalten, im Vergleich zu 700 und 800°C eine grössere Berstdehnung zur Folge als bei den jodfreien Vergleichsproben (Abb.24,25,27). Lediglich die Versuchsproben, die stöchiometrische UO_2 -Pellets enthalten, besitzen in Gegenwart von Jod, unabhängig von der Bersttemperatur, stets kleinere Berstdehnungen als die Argon-Vergleichsproben (Abb.26). Diese Versuchsergebnisse sind überraschend, da bei 900 und 1000°C im Prinzip das gleiche Bruchverhalten gelten sollte wie bei 700 und 800°C. Eine plausible Erklärung für die grössere Duktilität und damit verbundenen grösseren Berstdehnungen der vor-



10mm

cross section of the failed tube



40µm

internal cladding tube surface



20µm

220 D: $T_B = 900^\circ\text{C}$, $p_B = 25 \text{ bar}$, $t_B = 120 \text{ s}$, $\epsilon_B = 42\%$
pre-oxidized ; no iodine

Abb.32: Innen voroxidierte Zry-4-Rohrprobe nach dem Versagen bei 900°C unter Schutzgas. Die lokalen Einschnürungen am Umfang des Hüllrohres sind hier wesentlich stärker ausgeprägt als bei 700°C (vgl. Abb. 31)



Abb.33: Hüllrohrinnenoberfläche einer mit $UO_{2,03}$ -Pulver gefüllten Rohrprobe nach dem Bersten unter Schutzgas bei $1000^{\circ}C$. Die metallischen Rissflanken werden durch das UO_{2+x} wieder oxidiert.

oxidierten und/oder $UO_{2,O3}$ -pulverhaltigen Zry-Rohrproben in Anwesenheit von Jod gegenüber den jodfreien Rohrproben kann z.Zt. noch nicht gegeben werden. Dazu sind weitere Untersuchungen sowie chemische Analysen der Hüllrohrinnenoberfläche erforderlich.

Die kürzesten Standzeiten aller untersuchten Rohrprobentypen besitzen bei 700 und 800°C die voroxidierten sowie mit $UO_{2,OO5}$ -Pellets und Jod gefüllten Zry-Rohrproben. Diese Versuchsproben entsprechen den LWR-Brennstäben am besten. Die Versuchsproben weisen mit 4 - 8% auch die geringsten Berstdehnungen aller untersuchten Probentypen überhaupt auf (Abb.24,25,26).

Ermittelt man auch für die isothermen, isobaren Zeitstandversuche unter Berücksichtigung der Berstdehnung die tangential Bruchspannung in den Zry-Hüllrohren, so ergeben sich im Prinzip die gleichen Ergebnisse wie bei den transienten Versuchen. Unterhalb etwa 850°C kommt es in Gegenwart von Jod bereits bei geringeren mechanischen Hüllrohrbeanspruchungen zum Versagen des Zry-4 infolge SRK (Abb.34). Dies trifft sowohl für die as-received als auch für die voroxidierten und/oder brennstoffhaltigen Proben zu. Bei den isothermen, isobaren Zeitstandversuchen sind jedoch die Tangentialspannungen, die in Gegenwart von Jod zum Versagen des Hüllrohres infolge SRK führen, deutlich kleiner als bei den transienten Berstexperimenten (vgl. Abb.8 mit 34).

Das makroskopische Aussehen der verschiedenen untersuchten Rohrprobentypen der isothermen, isobaren Zeitstanduntersuchungen nach dem Bersten, ist den Abb.35,36 und 37 zu entnehmen. Auf den Abbildungen sind die Proben paarweise zusammengestellt; es werden jeweils die jodenthaltenden Proben den jodfreien Vergleichsproben gegenübergestellt. Als Parameter dient - neben der Temperatur - der Ausgangszustand des Hüllmaterials (nicht vorbehandelt, innen voroxidiert) und/oder die Probenfüllung ($UO_{2,O3}$ -Pulver, $UO_{2,OO}$ -Pellets). Im Hinblick auf die Berstdehnungen der verschiedenen Versuchsproben kann man, wie bereits oben beschrieben, gut erkennen, dass diese bei 700 und 800°C in Gegenwart von Jod deutlich kleiner sind als die der jodfreien Vergleichsproben (Abb.35,36). Während sich die jodfreien Proben bei 700 und 800°C i.a.

Influence of Iodine on the Effective Hoop Stress at Rupture
for Zry-4 Tubing Tested in Argon

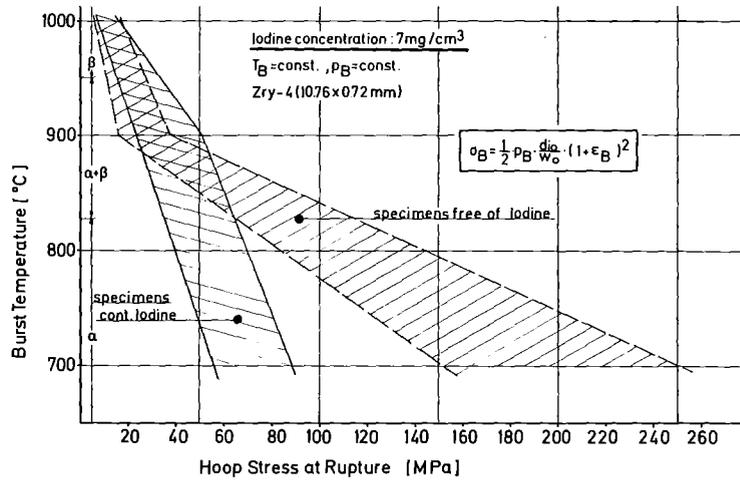
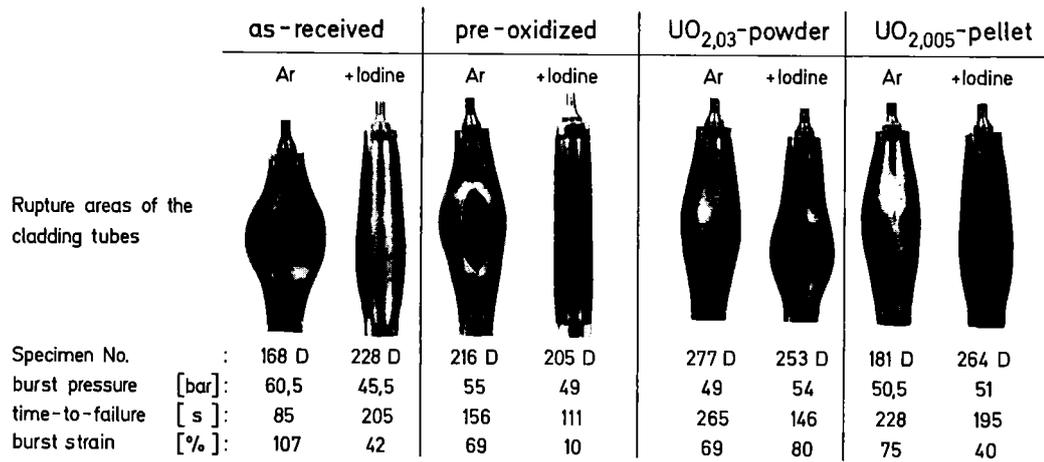


Abb.34: Tangential wirksame Bruchspannung für jodhaltige und jodfreie Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Bersttemperatur bei isothermen, isobaren Zeitstandexperimenten. Die Hüllrohre kamen im Anlieferungszustand und innen voroxidiert zum Einsatz, z.T. enthielten sie noch UO₂-Pulver bzw. -Pellets.

| | as-received | | pre-oxidized | | UO _{2,03} -powder | | UO _{2,005} -pellet | |
|-------------------------------------|-------------|---------|--------------|---------|----------------------------|---------|-----------------------------|---------|
| | Ar | +Iodine | Ar | +Iodine | Ar | +Iodine | Ar | +Iodine |
| Rupture areas of the cladding tubes | | | | | | | | |
| Specimen No. | : 165 D | 225 D | 219 D | 201 D | 273 D | 249 D | 177 D | 261 D |
| burst pressure [bar]: | 102 | 85 | 89,5 | 73 | 92 | 86 | 110 | 82 |
| time-to-failure [s]: | 131 | 117 | 410 | 510 | 260 | 195 | 120 | 348 |
| burst strain [%]: | 89 | 23 | 62 | 10 | 95 | 13 | 82 | 17 |

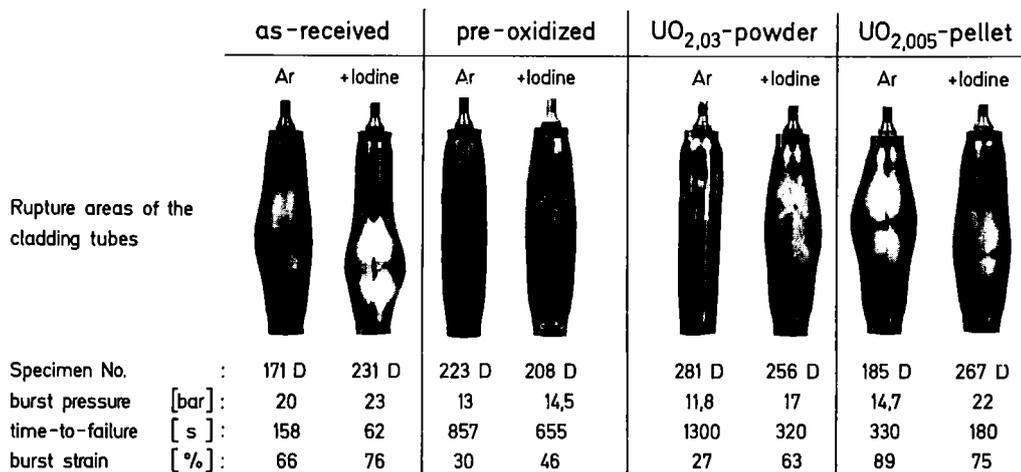
Iodine concentration: 7mg/cm³; T_B = const = 700°C; p_B = const

Abb.35: As-received, innen voroxidierte und UO₂-haltige Zry-4-Rohrproben nach dem Bersten bei 700°C unter Schutzgas. In Gegenwart von Jod sind die Berstdehnungen der Zry-4-Hüllrohre infolge SRK deutlich kleiner als die der jodfreien Vergleichsproben.



Iodine concentration: 7 mg/cm³; T_B=const = 800°C; p_B=const

Abb.36: As-received, innen voroxidierte und UO₂-haltige Zry-4-Rohrproben nach dem Bersten bei 800°C unter Schutzgas. In Gegenwart von Jod sind die Berstdehnungen der Zry-4-Hüllrohre i.a. kleiner als die der jodfreien Vergleichsproben.



Iodine concentration: 7 mg/cm³; T_B=const = 900°C; p_B=const

Abb.37: As-received, innen voroxidierte und UO₂-haltige Zry-4-Rohrproben nach dem Bersten bei 900°C unter Schutzgas. Jod hat bei 900°C keinen ausgeprägten Einfluss mehr auf das Bruchverhalten der Hüllrohre. Die voroxidierten und UO₂-haltigen Proben lassen eine wellenförmige Oberflächenstruktur erkennen.

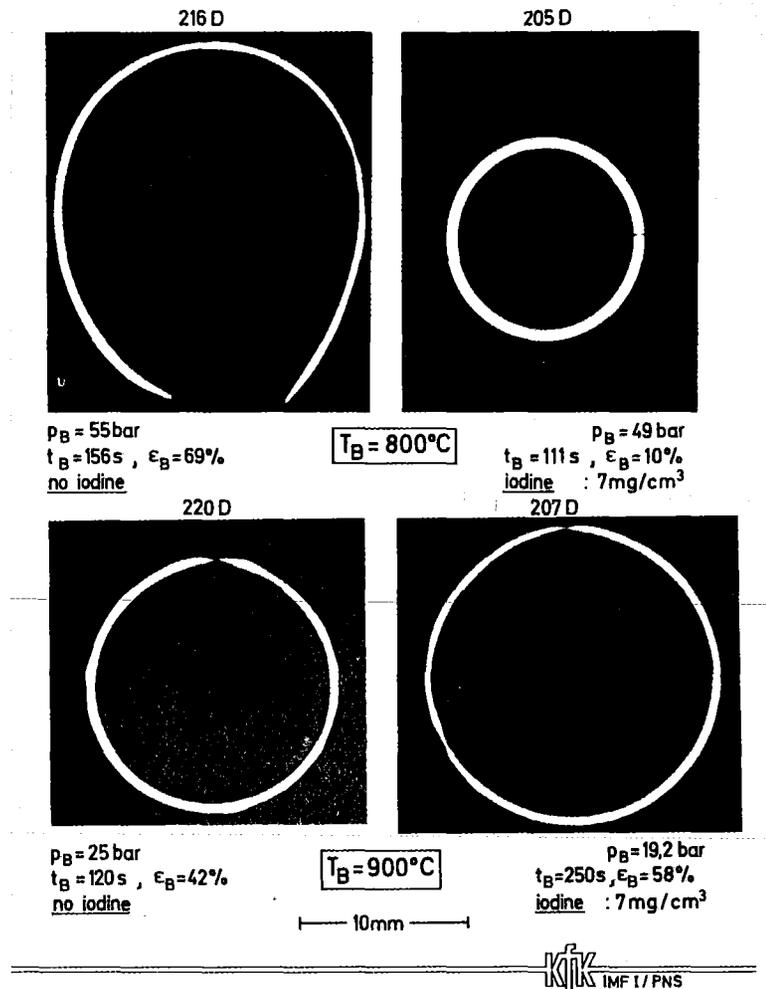
stark verformen und über eine grosse Länge axial aufplatzen, ist bei den Proben die Jod enthalten die Verformung erheblich geringer und es ist oft sehr schwer die Versagensstelle des Hüllrohres überhaupt zu finden.

Bei 900°C sind die Unterschiede in den Berstdehnungen der jodfreien Proben und der Proben die Jod enthalten nicht mehr so stark ausgeprägt wie bei 700 und 800°C (Abb.37). Man erkennt darüber hinaus, dass bei 900°C die voroxidierten oder mit UO₂-Pulver gefüllten Rohrproben nach dem Bersten eine wellenförmige Oberfläche aufweisen. Das ist auch sehr gut den Aufnahmen von Querschliffen zu entnehmen (Abb.38,39). Während der Hüllrohrverformung reissen die bereits vorhandenen (voroxidierten Proben) oder entstehenden (UO_{2,03}-pulverhaltigen Proben) ZrO₂- und α-Zr(O)-Schichten axial auf und das Hüllrohr schnürt sich an diesen Stellen ein (Abb.38,39). Die Hüllrohreinschnürungen sind in Gegenwart von Jod wesentlich schwächer als bei den jodfreien Proben. Den Abb. 38 bis 40 kann man weiterhin entnehmen, dass bei Temperaturen <800°C Jod zu einem verformungsarmen Versagen des Zry-4-Hüllrohres führt, während bei Temperaturen ≥900°C die Gegenwart von Jod sogar zu grösseren Berstdehnungen Anlass gibt. Während bei 700 und 800°C der Bruch des Hüllrohres in Gegenwart von Jod interkristallin, spröde erfolgt (Abb.40,41), kommt es bei 900°C zu einem duktilen Versagen (Abb.38,39,40).

4. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Zry-4 Berstproben

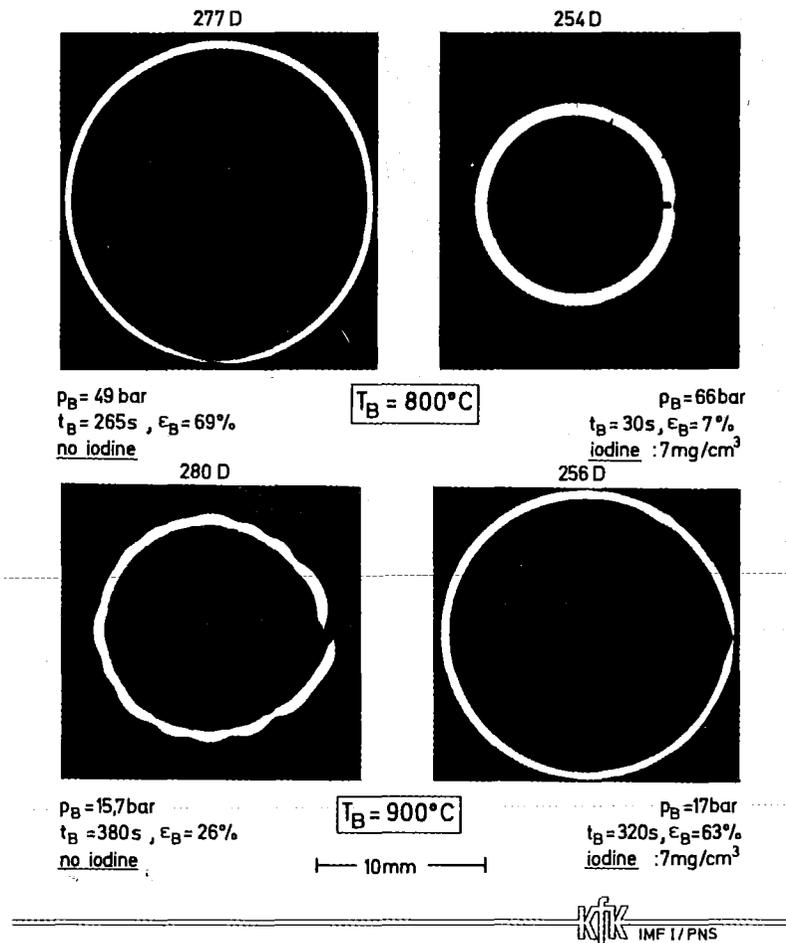
Die geborstenen jodhaltigen Rohrproben und Argon-Vergleichsproben wurden systematisch mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist es, den Versagensmechanismus der Hüllrohre zu bestimmen.

Die Zry-4-Hüllrohre lassen bereits im Anlieferungszustand auf der Innen- und Aussenseite Kerben, Kratzer und lokal begrenzte Mulden erkennen, die bevorzugte Angriffsstellen für das Jod und somit geeignete Stellen für das Versagen des Hüllrohres infolge SRK sind (Abb.42,43). Die Vertiefungen in der Hüllrohroberfläche betragen bis zu 10 µm.



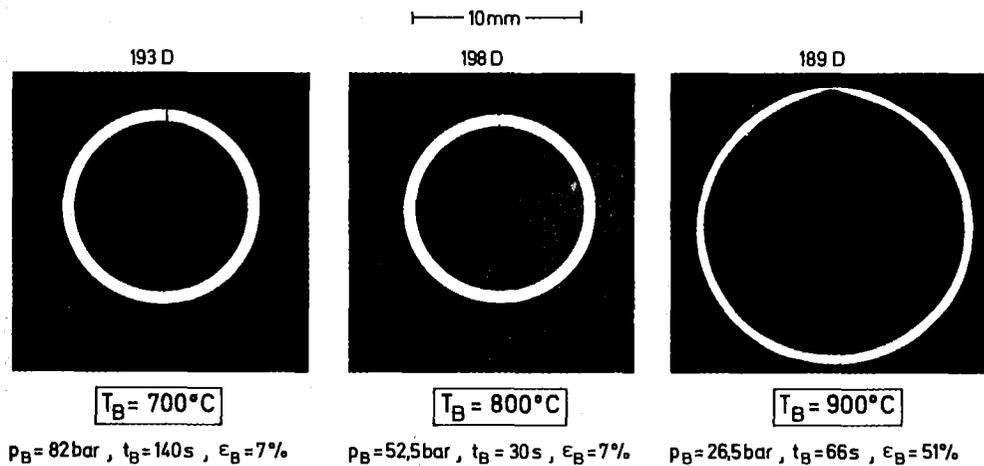
Pre-oxidized Zry-4 Tubing after Stress-Rupture Tests
 Influence of Iodine on Rupture-Behavior

Abb. 38: Querschliffen von innen voroxidierten Zry-4-Hüllrohren nach dem Bersten bei 800 bzw. 900 °C unter Schutzgas. Bei 900°C kommt es zu zahlreichen lokalen Einschnürungen am Rohrfumfang. Die Gegenwart von Jod bewirkt bei 800 °C eine kleinere Berstdehnung der Hüllrohre, bei 900°C dagegen eine grössere Umfangsdehnung gegenüber den jodfreien Vergleichsproben.



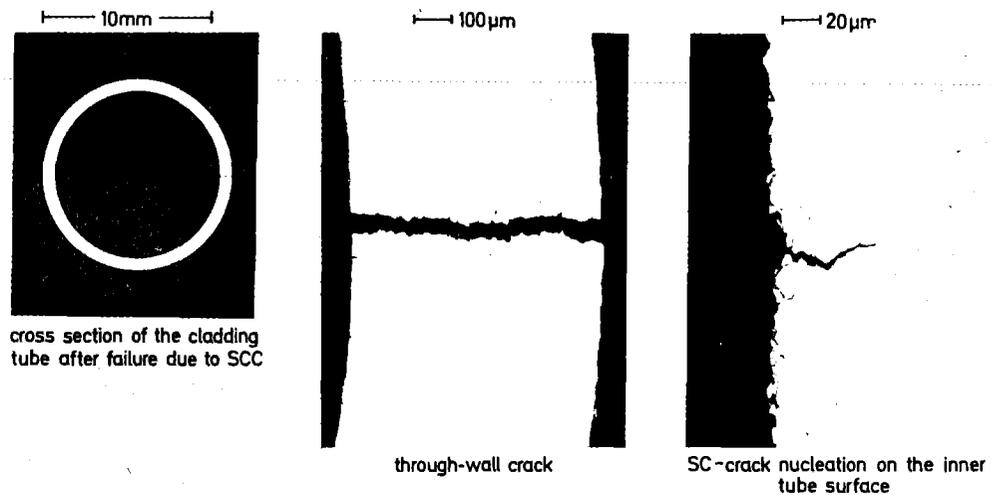
Zry-4 Tubing Containing $\text{UO}_{2,03}$ -Powder after Stress-Rupture Testing;(Influence of Iodine on Rupture - Behavior)

Abb.39: Querschliffe von $\text{UO}_{2,03}$ -pulverhaltigen Zry-4-Rohrproben nach dem Bersten bei 800 und 900°C unter Schutzgas. Bei 900°C kommt es zu zahlreichen ausgeprägten lokalen Einschnürungen am Rohrumfang. Die Gegenwart von Jod hat bei 800°C eine kleinere bei 900°C dagegen eine grössere Berstdehnung gegenüber den jodfreien Vergleichsproben zur Folge.



pre-oxidized specimens containing $\text{UO}_{2,005}$ -pellets and iodine ($7\text{mg}/\text{cm}^3$)

Abb.40: Einfluss der Temperatur auf das Verformungsverhalten von innen voroxidierten sowie mit $\text{UO}_{2,005}$ -Pellets und Jod gefüllten Zry-4-Rohrproben unter Schutzgas. Die Gegenwart von Jod bewirkt bei 700 und 800°C ein verformungsarmes Versagen des Hüllrohres infolge SRK, nicht jedoch bei 900°C .



198 D : $T_B = 800^\circ\text{C}$, $p_B = 52,5\text{bar}$, $t_B = 30\text{s}$, $\epsilon_B = 4\%$

pre-oxidized specimen containing $\text{UO}_{2,005}$ -pellets and iodine ($7\text{mg}/\text{cm}^3$)

Abb.41: Innen voroxidierte und mit UO_2 -Pellets gefüllten Zry-4-Rohrprobe nach dem Versagen bei 800°C unter Schutzgas. Es kommt zu einem spröden Versagen des Zry infolge SRK durch Jod. Die Oxidschicht auf der Hüllrohrinnenoberfläche löst sich durch die Einwirkung von Jod ab.

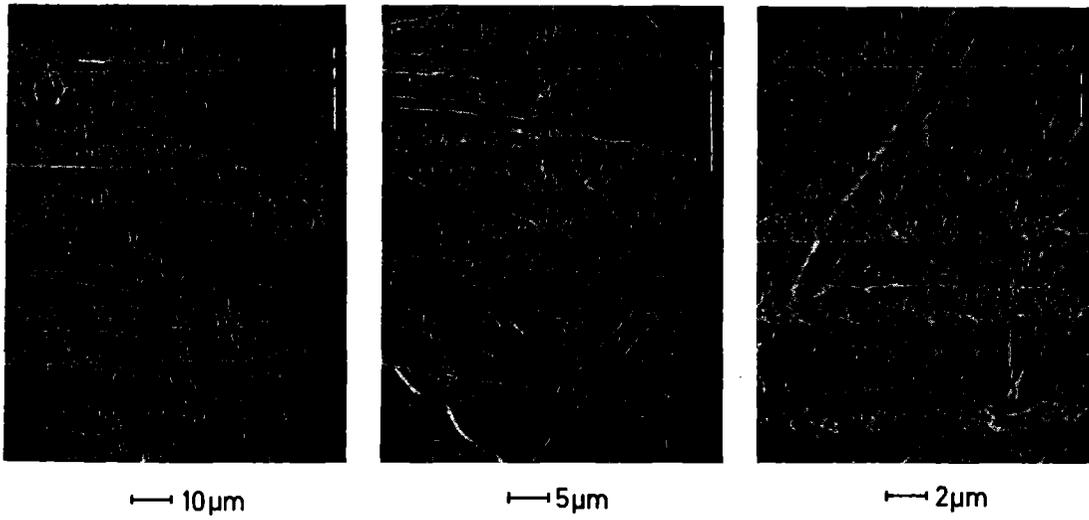


Abb.42: Zry-4-Hüllrohr-Aussenoberfläche im Anlieferungszustand. Die Kratzer in der Oberfläche sind bis zu 3 μm tief.

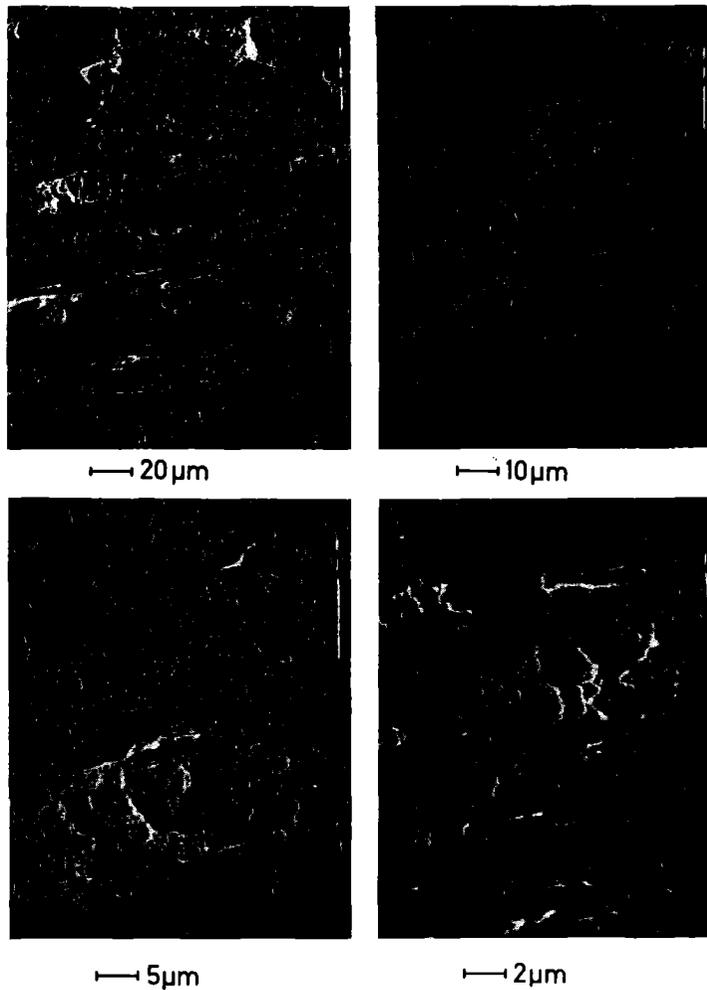
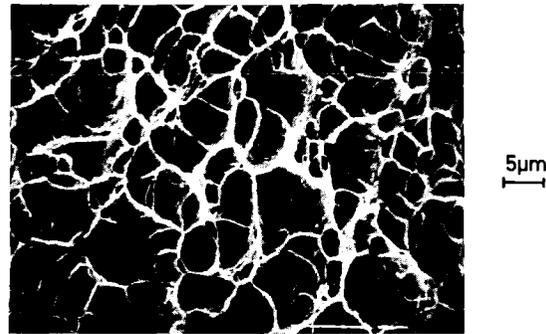


Abb.43: Zry-4-Hüllrohr-Innenoberfläche im Anlieferungszustand. In der Oberfläche sind bis zu 10 μm tiefe Defekte.

Bei den Argon-Vergleichsproben ergaben die REM-Untersuchungen stets ein duktilen Versagen der Zry-4-Hüllrohre; die Bruchflächen zeigen die dafür typische Grübchenbildung, die ihre Ursache in der Hohlraumbildung (cavitation) im Hüllmaterial, besonders in der Umgebung der Bruchstelle, haben (Abb.44). Im Gegensatz dazu werden bei den jodhaltigen Rohrproben im Anlieferungszustand mit Bersttemperaturen $<850^{\circ}\text{C}$ auf der Hüllrohrinnenoberfläche stets unzählige interkristalline Anrisse festgestellt (Abb.45,46,47). Die Aufweitung der Risse hängt dabei von der maximalen Berstdehnung der Hüllrohre ab und ist in der Ebene des Bruches am grössten. Im Hinblick auf die Anzahl der Anrisse im Hüllrohr, d.h. der Hüllmaterialschädigung, ist eine schwache Abhängigkeit von der Jodkonzentration festzustellen. Auf der Hüllrohräusserenoberfläche ist dagegen nur in der Umgebung des Risses eine Auflockerung des Gefügeverbandes zu beobachten (Abb. 48).

Die Risse im Zry-Hüllrohr verlaufen zunächst interkristallin, danach kommt ein Übergangsbereich, in dem auch transkristalline Risse bzw. Brüche festgestellt werden können, anschliessend erfolgt der duktile Restbruch des Rohres (Abb.49,50,51). Die Bilder der interkristallinen Anrisse bzw. Bruchflächen zeigen sehr deutlich, dass es zu einer starken Auflockerung des Gefügeverbandes gekommen war, wodurch die Festigkeit des Zry stark reduziert wurde (Abb.49,50). Da mit zunehmender Risstiefe die tragende Wandstärke des Hüllrohres stetig abnimmt, kommt es bei gleichbleibender mechanischer Belastung des Rohres bei einer kritischen Risstiefe zu einem duktilen Gewaltbruch des Restquerschnittes des Hüllrohres, da die Spannung ständig zunimmt. Diese Bruchflächencharakteristik (interkristalliner Rissbeginn, inter- und transkristalliner Übergangsbereich, duktiler Restbruch) ist bei allen jodhaltigen Rohrproben festzustellen. Diese Beobachtungen stehen auch in Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur /21-38/, nur wurden dort die Experimente generell bei wesentlich tieferen Temperaturen ($<500^{\circ}\text{C}$) durchgeführt.

Da bei voroxidierten Zry-Hüllrohren bereits bei geringer Verformung die spröde ZrO_2 - und $\alpha\text{-Zr(O)}$ -Schicht aufreissen und so zahlreiche Kerben in der Hüllrohroberfläche entstehen, kommt es bei diesen Proben in Gegenwart von Jod unterhalb 800°C zu einem beschleunigten Versagen der Hüllrohre.

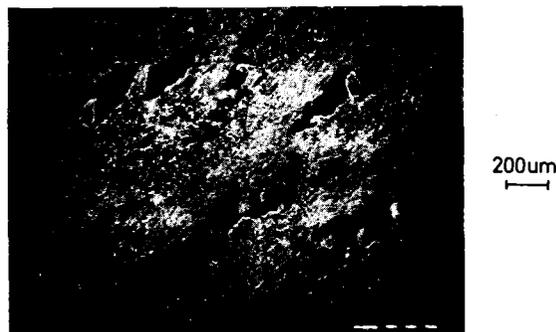


Ductile shear fracture surface

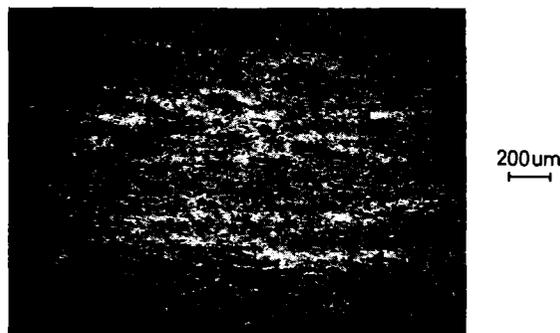


123 D , 4mgJ/cm³

Abb.44: Duktile Bruchflächen jodfreier Zry-4-Rohrproben.



Zry tube inside surface ; burst data: $T_B = 757^\circ\text{C}$, $p_B = 138 \text{ bar}$, $t_B = 80 \text{ s}$, $\delta_B = 19,4\%$



123 D , 4mgJ/cm³

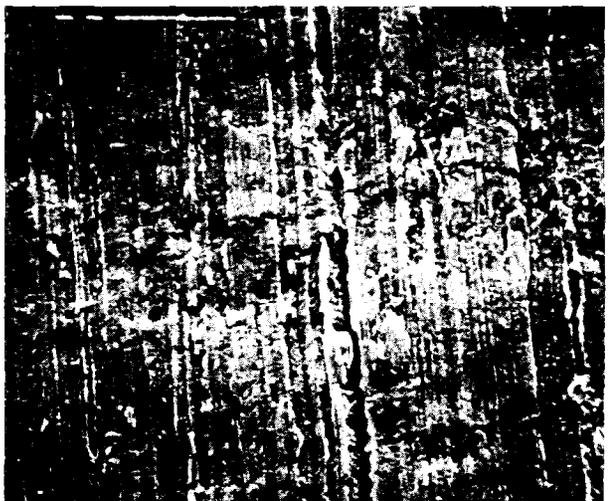
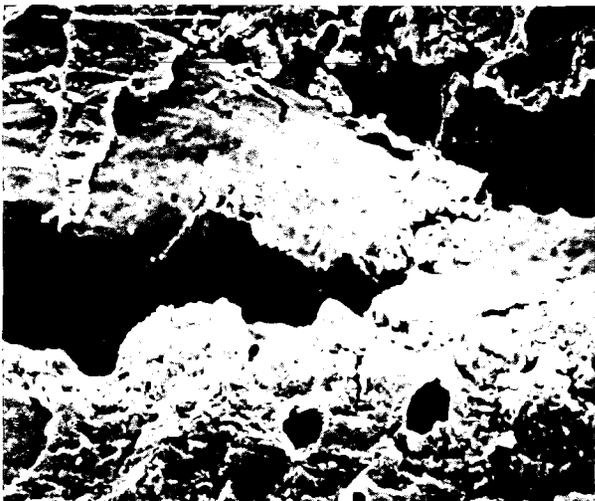
Abb.45: Innenoberfläche einer jodhaltigen Zry-4-Rohrprobe (Anlieferungszustand) nach dem Bersten unter Schutzgas. Es kommt zu zahlreichen Anrissen in der Rohroberfläche, deren Aufweitung von der Umfangsdehnung abhängt.



— 200µm

— 20µm

Zry cladding tube inside surface



— 5µm

— 5µm

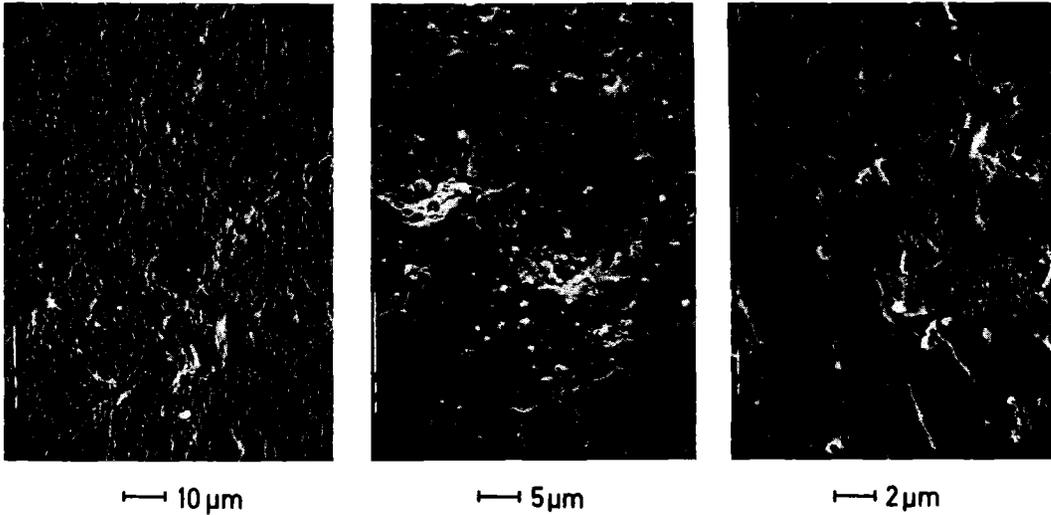
tube inside surface

tube outside surface

burst data , 123 D : $T_B \approx 757^\circ\text{C}$, $p_B \approx 138\text{bar}$, $t_B \approx 80\text{s}$, $\delta_B \approx 19,4\%$

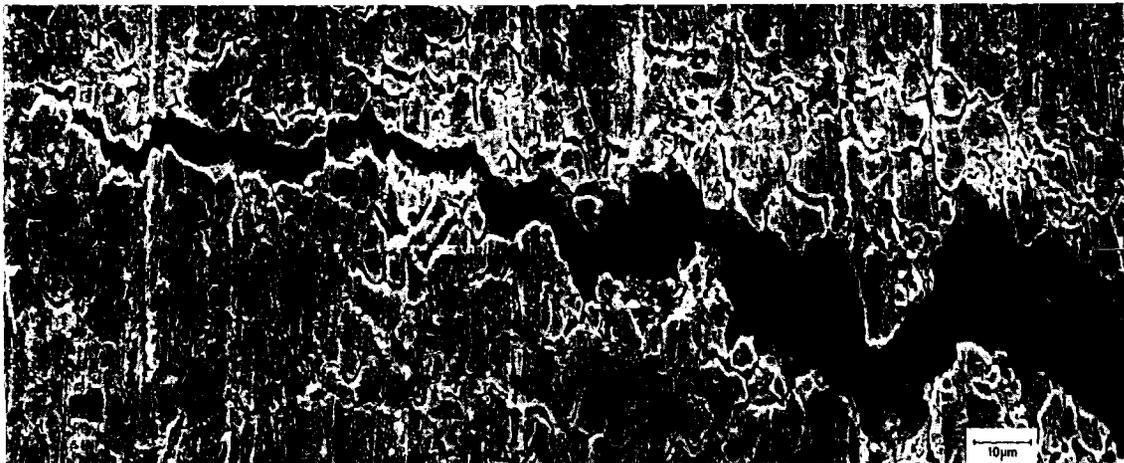
iodine concentration : $4\text{mg}/\text{cm}^3$, $p_0 \approx 58\text{bar}$

Abb.46: Innen- und Aussenoberfläche einer jodhaltigen Zry-4-Rohrprobe nach dem Bersten unter Schutzgas. Im Gegensatz zur Innenoberfläche sind auf der Aussenseite keine Anrisse zu erkennen.



burst data of specimen 110 D: $T_B=808^\circ\text{C}$, $p_B=94\text{ bar}$, $t_B=95\text{ s}$, $\delta_B=9,6\%$
iodine concentration: 8 mg/cm^3 , $p_0=37\text{ bar}$

Abb.47: Innenoberfläche einer jodhaltigen Zry-4-Rohrprobe nach dem Bersten unter Schutzgas. Die Anrisse im Hüllrohrmaterial verlaufen ausschliesslich interkristallin. Auf der Oberfläche bildet sich ein Zr/Jod-Reaktionsprodukt.

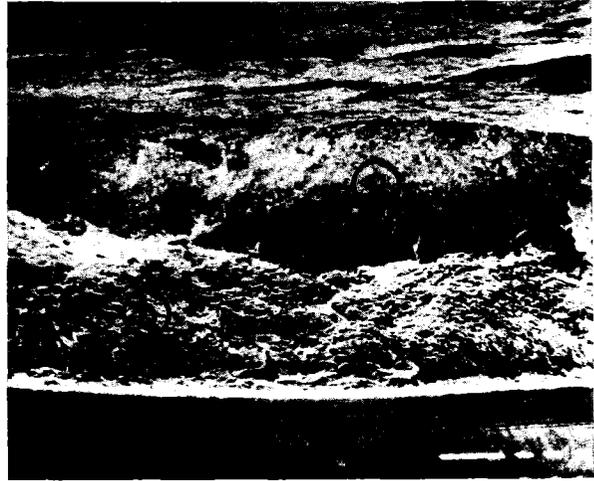


burst data of specimen 110 D: $T_B=808^\circ\text{C}$, $p_B=94\text{ bar}$, $t_B=95\text{ s}$, $\delta_B=9,6\%$
iodine concentration: 8 mg/cm^3 , $p_0=37\text{ bar}$

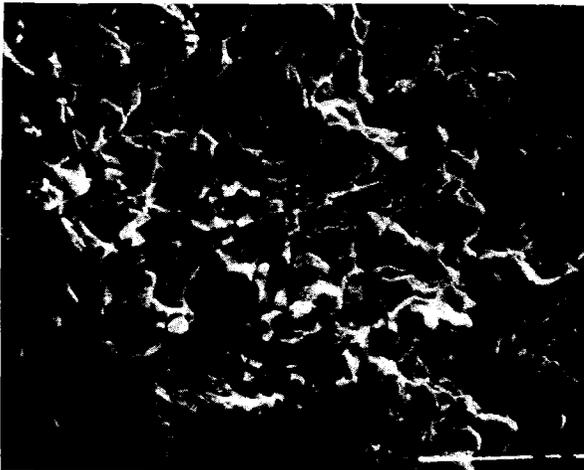
Abb.48: Zry-4-Hüllrohr-Aussenoberfläche einer jodhaltigen Rohrprobe in der Umgebung der Versagensstelle. Durch die Gegenwart des Jods kommt es zu einer starken Auflockerung des Gefüges.



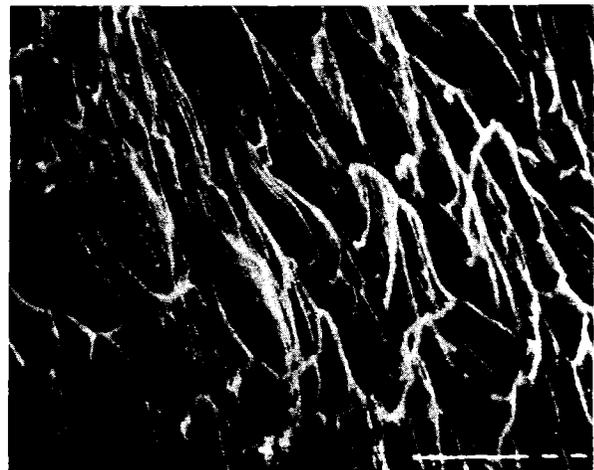
cladding tube inside surface
┆ 200 μm



fracture surface
a) intergran. crack starting zone
b) ductile shear
┆ 100 μm



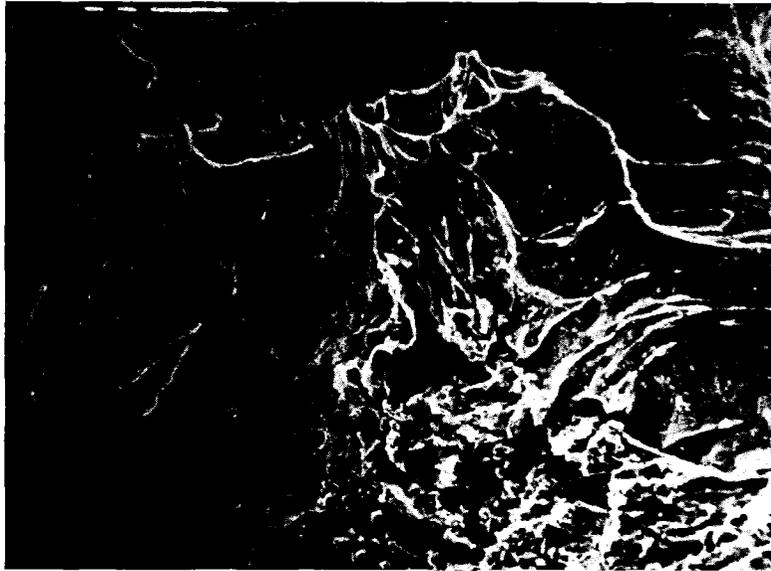
intergranular fracture surface
a)



ductile shear fracture surface
b)
┆ 5 μm

burst data, 123 D : $T_B \approx 757^\circ\text{C}$, $p_B \approx 138 \text{ bar}$, $t_B \approx 80 \text{ s}$, $\delta_B \approx 19,4\%$
iodine concentration : 4 mg/cm^3 , $p_0 \approx 58 \text{ bar}$

Abb.49: Hüllrohr-Innenoberfläche und Bruchfläche einer Zry-4-Rohrprobe nach dem Versagen infolge SRK durch Jod. Der Bruchverlauf ist hauptsächlich interkristallin bevor der duktile Restbruch des Hüllrohres erfolgt.



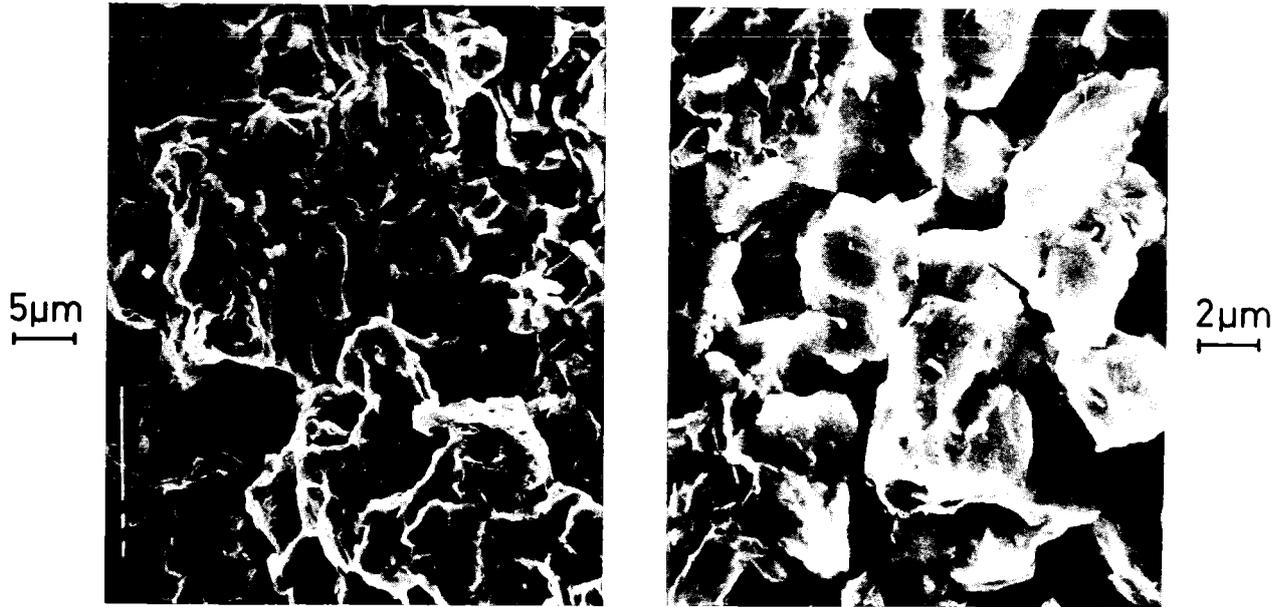
10µm

Change from intergranular SCC to ductile shear

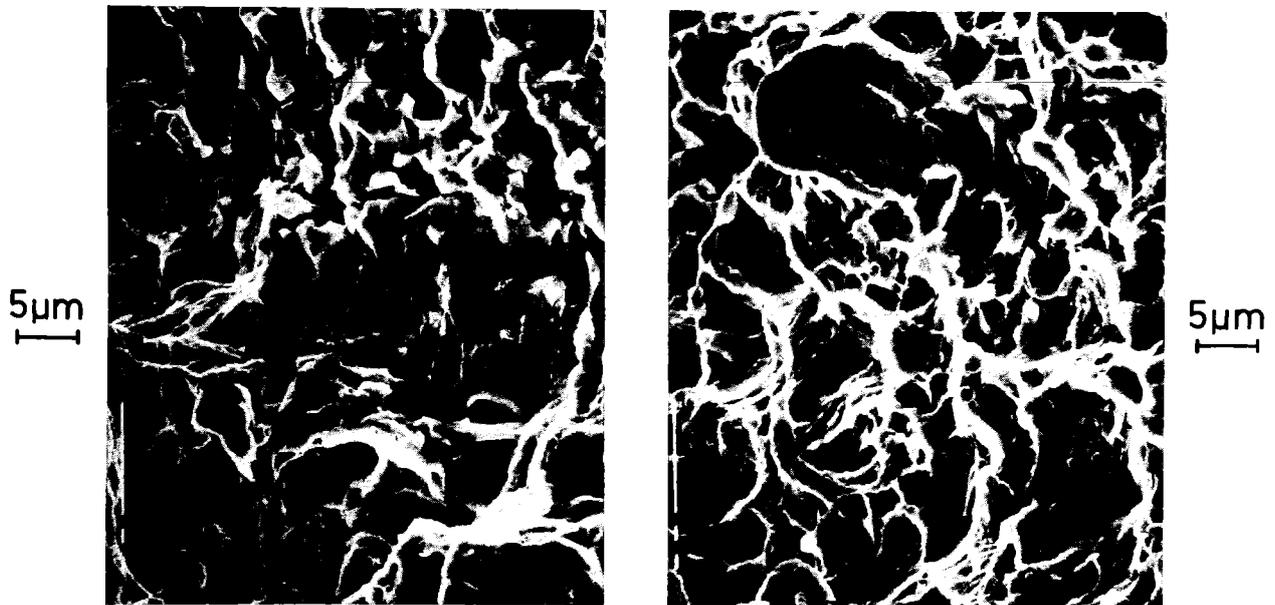


1230

Abb. 50: Übergangsbereich der Bruchfläche interkristallin/duktile einer jodhaltigen Zry-4-Rohrprobe. Gleiche Versuchsproben wie in Abb. 49.



intergranular crack starting zone



intergran. and ductile fract. surface

ductile fracture surface

burst data; 110 D : $T_B \approx 808^\circ\text{C}$, $p_B \approx 94\text{ bar}$, $t_B \approx 95\text{ s}$, $\delta_B \approx 9,6\%$

iodine concentration : 8 mg/cm^3 , $p_0 \approx 37\text{ bar}$

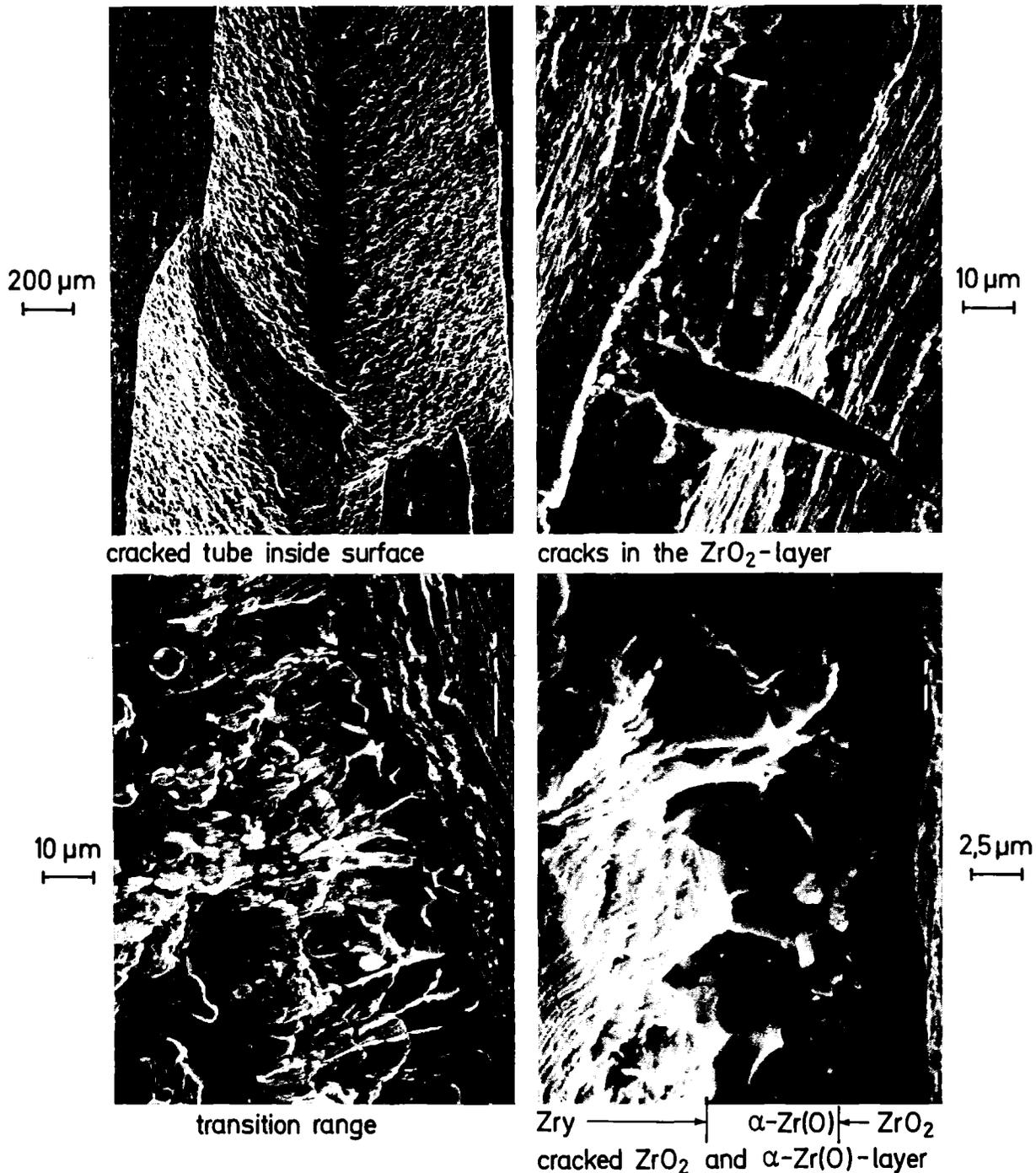
Abb.51: Details der Bruchfläche einer Jod enthaltenden Zry-4-Rohrprobe. Das Gefüge ist durch die Einwirkung von Jod stark aufgelockert.

REM-Untersuchungen von jodfreien, bei 900°C unter Schutzgas geborstenen, voroxidierten bzw. UO_{2+x} -Pulver gefüllten Zry-4-Rohrproben zeigen sehr deutlich die Rissbildung in der spröden ZrO_2 -Schicht und der sauerstoffstabilisierten α -Zr(O)-Phase sowie das freigelegte Zry unterhalb diesen Oberflächenschichten (Abb. 52, 53). Durch die spröden Oxidphasen verlaufen darüber hinaus z.T. sehr feine Risse (Abb. 53), die in Gegenwart von Jod zum beschleunigten, verformungsarmen Versagen der Hüllrohre infolge SRK führen können. Während es in Abwesenheit von Jod bei 900°C nur zu einigen wenigen Rissen in der Oxidschicht auf der Hüllrohrinnenoberfläche kommt (Abb. 52, 53), ist bei 700°C die Anzahl der Risse erheblich grösser (Abb. 54). Abgesehen von der Oxidschicht, erfolgt der Bruch der Hüllrohres bei den jodfreien Proben duktil (Abb. 52, 54). Der Bruchverlauf bei den voroxidierten Jod enthaltenden Rohrproben entspricht - nach dem spröden Aufreissen der Oxidschicht- der as-received Rohrproben mit interkristallinem Bruchbeginn und duktilem Restbruch (Abb. 55).

Bei den vorgeschädigten Rohrproben ist in Gegenwart von Jod die Bruchfläche zum überwiegenden Teil interkristallin und umfasst nahezu die komplette Wandstärke; der duktile Restbruchanteil ist sehr schmal (Abb. 56). In Abb. 57 sind Einzelheiten der Bruchfläche dargestellt. Neben der starken Auflockerung des Gefügeverbandes im Bereich des interkristallinen Bruches, erkennt man im Übergangsbereich zwischen dem interkristallinen und duktilen Bruchbereich auch transkristalline Spaltbrüche.

5. Diskussion

Sowohl die temperatur- und drucktransienten Berstversuche als auch die isobaren, isothermen Zeitstanduntersuchungen zeigen eindeutig, dass es im LOCA-typischen Temperatur- und Druckbereich ($<850^{\circ}C$, >45 bar) zu einem spröden Versagen des Zry-Hüllrohres infolge SRK durch Jod kommen kann. Die Berstdehnungen der Rohrproben die Jod enthalten, sind unter diesen Bedingungen deutlich kleiner als die der jodfreien Versuchsproben. Die Berstdehnung der Jodproben geht mit fallender Temperatur und damit verbundenem steigendem Berstdruck stark zurück. Ermittelt man den Quotient der Berstdehnung der Jodproben zu der Berstdehnung der jodfreien Vergleichsproben $\epsilon_B(I)/\epsilon_B$ (Duktilitätsfaktor) in Abhängigkeit der Temperatur, wie das für die Zeitstanduntersuchung in Abb. 58 gemacht wurde, so erkennt man diese Duktilitätsminderung. Werte <1 bedeuten eine Duktilitätsminderung, Werte >1 eine Duktilitätssteigerung des Zry-4-Hüllmaterials in Anwesenheit von Jod. Diese Ab-

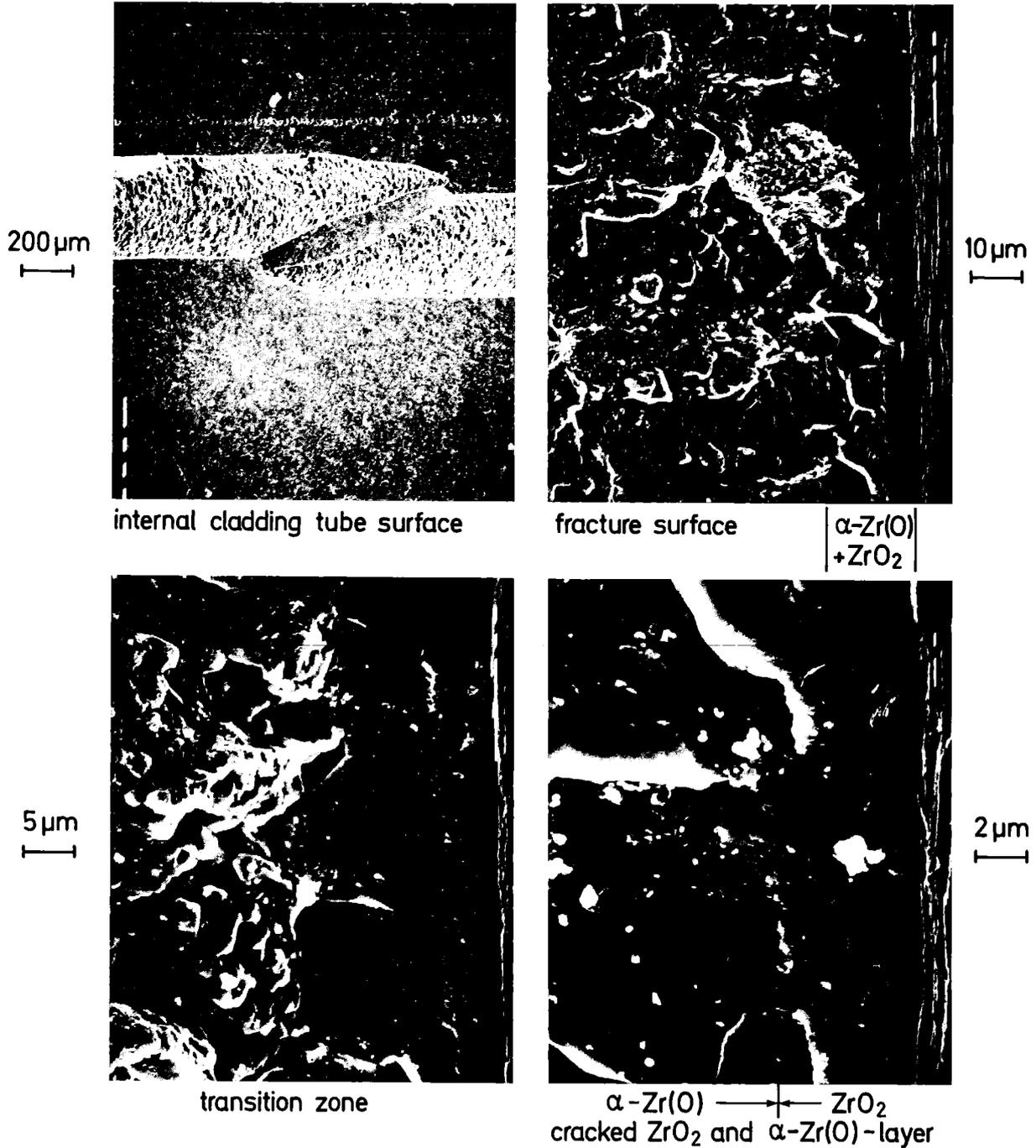


221 D: $T_B = 900^\circ\text{C}$, $p_B = 16 \text{ bar}$, $t_B = 480 \text{ s}$, $\epsilon_B = 26\%$

pre-oxidized , no iodine



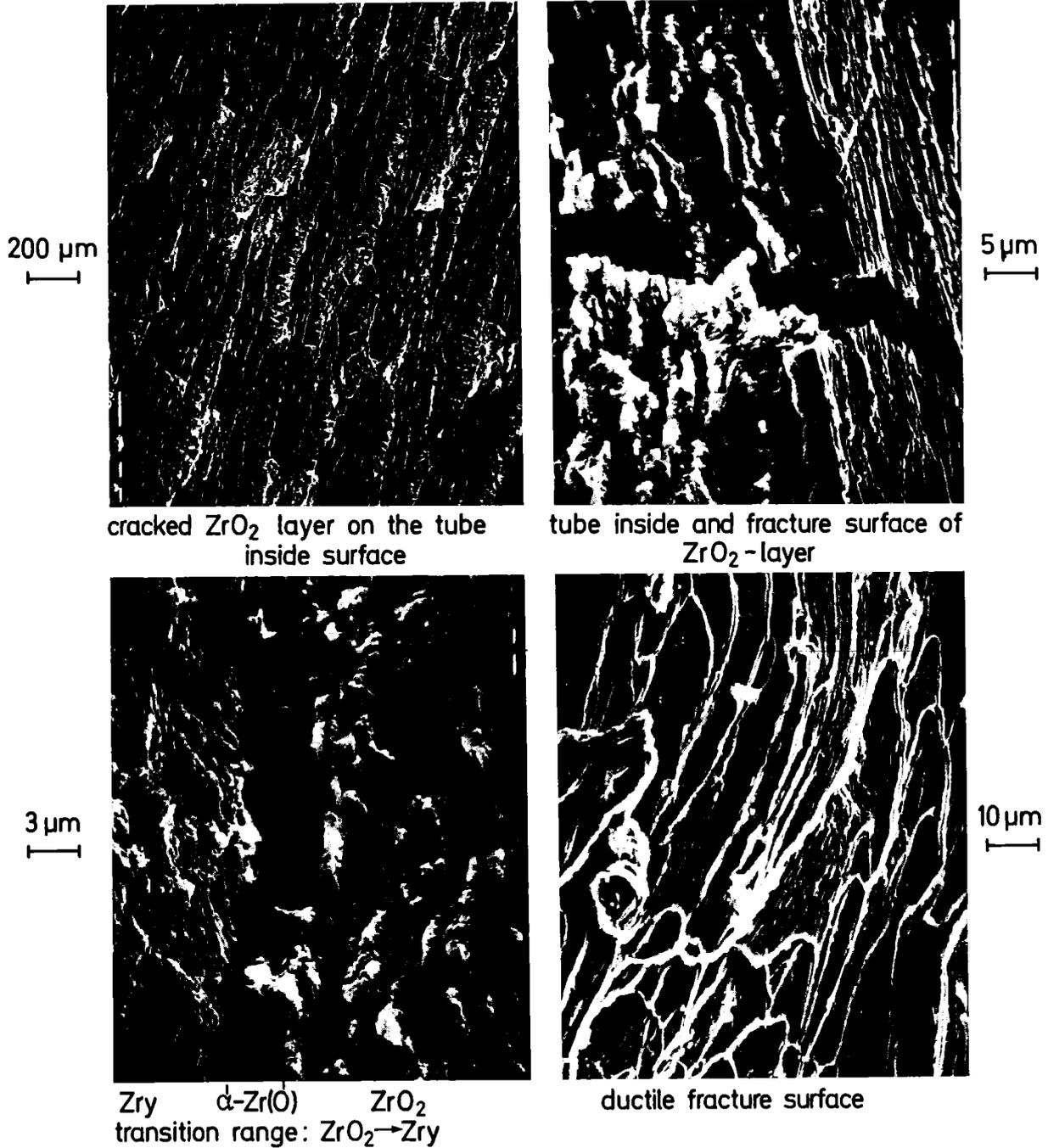
Abb. 52: Zry-4-Hüllrohr-Innenoberfläche und Bruchfläche einer innen vor-oxidierten, jodfreien Rohrprobe nach dem Bersten bei 900°C unter Schutzgas. Durch die spröde sauerstoffstabilisierte $\alpha\text{-Zr(O)}$ - und ZrO_2 -Phase verlaufen z.T. feine Risse, die in Gegenwart von Jod zum beschleunigten Versagen des Hüllrohres infolge SRK führen.



280 D : $T_B=900^\circ\text{C}$, $p_B=16\text{ bar}$, $t_B=380\text{ s}$, $\epsilon_B=26\%$

$\text{UO}_{2,03}$ -powder containing specimen ; no iodine

Abb. 53: Zry-4-Hüllrohr-Innenoberfläche und Bruchfläche einer mit $\text{UO}_{2,03}$, Pulver gefüllten, jodfreien Rohrprobe nach dem Bersten bei 900°C unter Schutzgas. Durch die spröde ZrO_2 -Schicht und sauerstoffstabilisierte $\alpha\text{-Zr(O)}$ -Phase verlaufen z.T. feine Risse, die in Gegenwart von Jod zum beschleunigten Versagen des Hüllrohres infolge SRK führen.



224 D: $T_B = 700^\circ\text{C}$, $p_B = 97,2 \text{ bar}$, $t_B = 210 \text{ s}$, $\epsilon_B = 73\%$

pre-oxidized ; no iodine

Abb. 54: Zry-4-Hüllrohr-Innenoberfläche und Bruchfläche einer innen vor-oxidierten, jodfreien Probe nach dem Bersten bei 700°C unter Schutzgas. Es kommt zu zahlreichen Anrissen in der spröden Oxidschicht, wodurch das metallische Zry freigelegt wird. Abgesehen von den spröden $\alpha\text{-Zr(O)}$ - und ZrO_2 -Phasen verhält sich das Zry duktil.

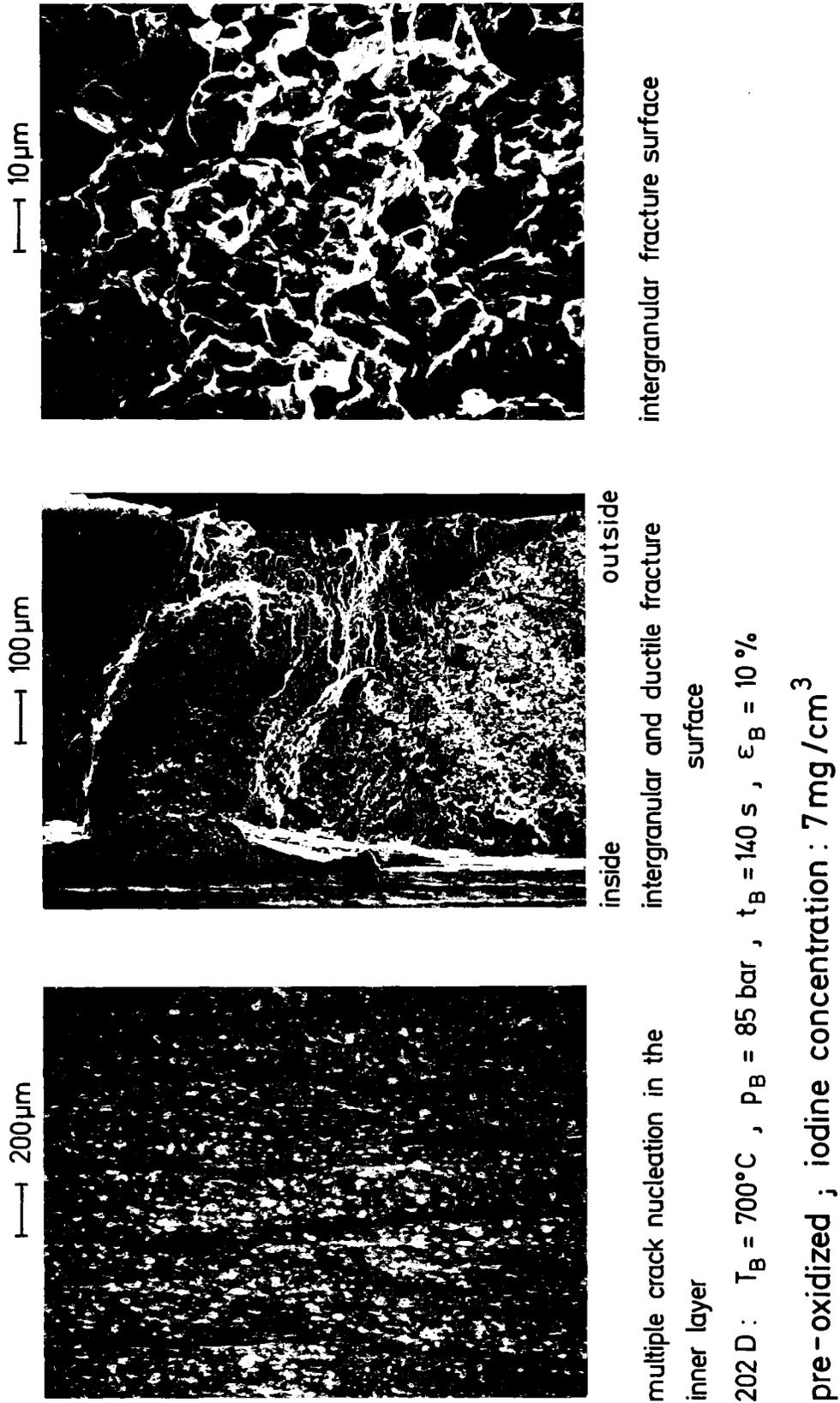


Abb. 55: Zry-4-Hüllrohr-Innenoberfläche und Bruchfläche einer jodhaltigen innen voroxidierten Rohrprobe nach dem Bersten bei 700°C unter Schutzgas. Der Bruch der ZrO_2 -Schicht erfolgt spröde. Der Bruchverlauf im Zry ist dann zunächst interkristallin bevor der duktile Restbruch erfolgt.

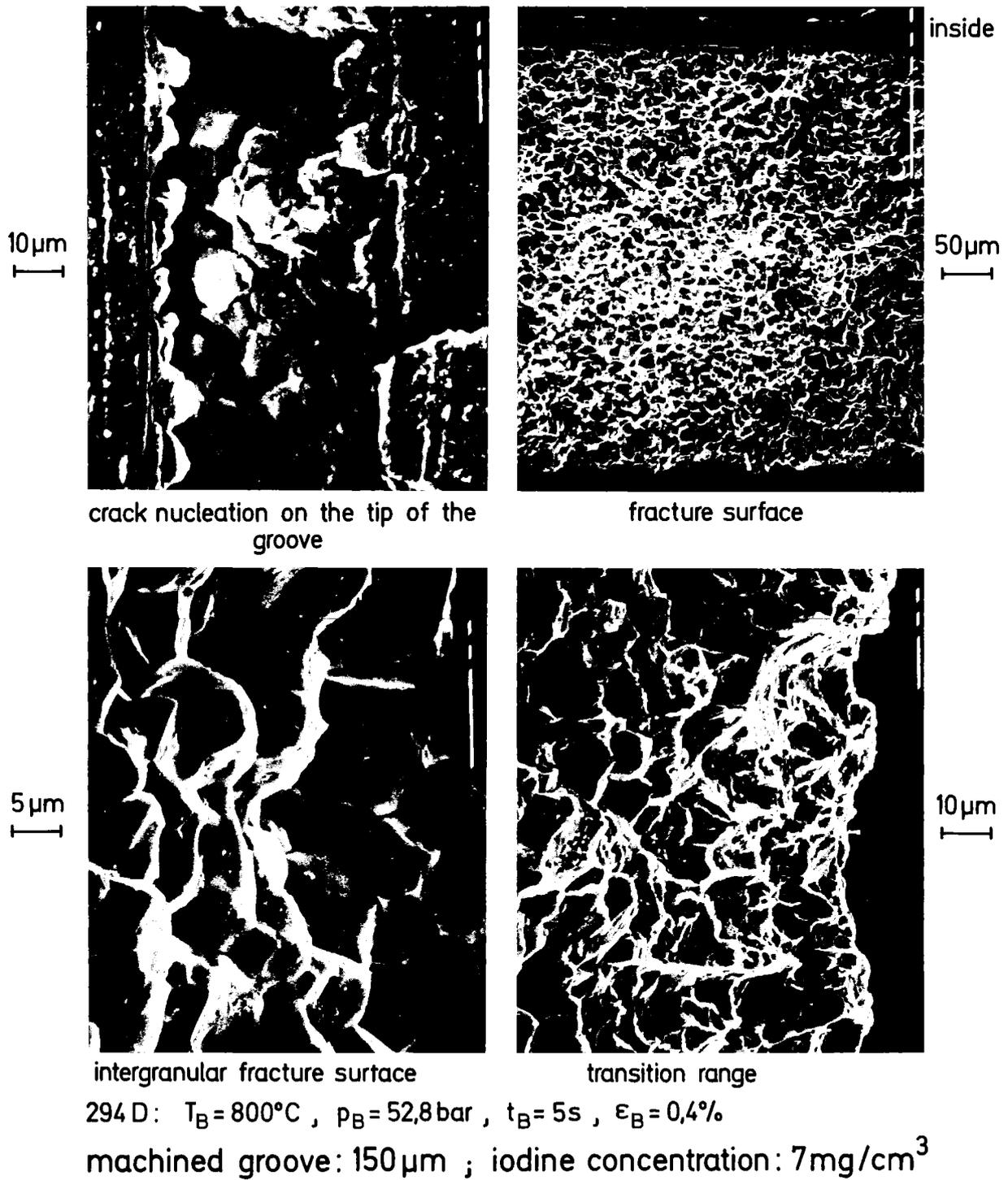
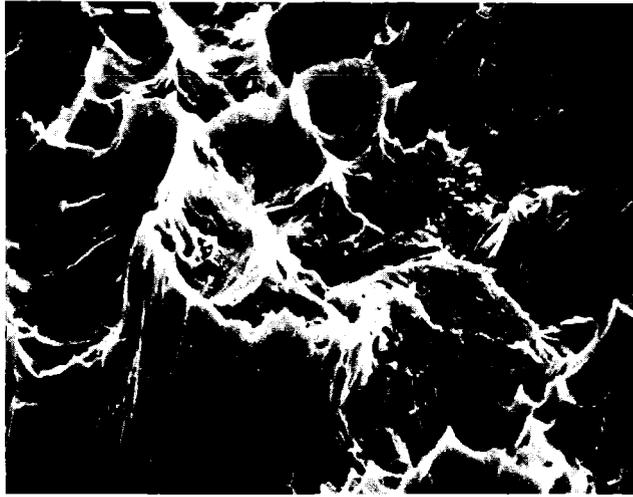
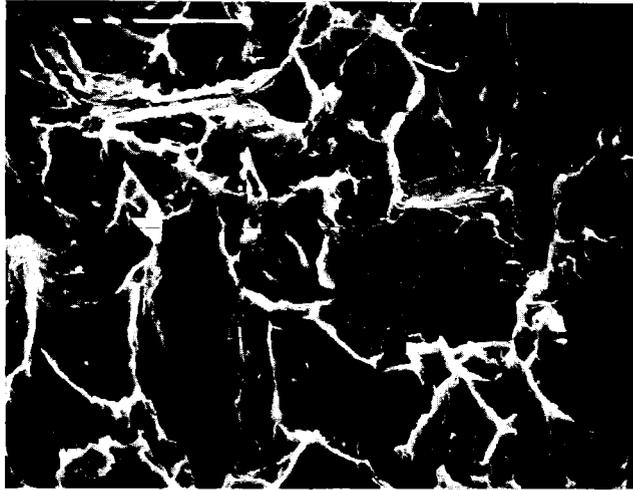


Abb. 56: Bruchfläche einer vorgeschädigten Zry-4-Rohrprobe nach dem Versagen infolge SRK durch Jod bei 800°C - Kerbtiefe: $150 \mu\text{m}$; Versuchsatmosphäre: Argon



3 μm

ductile fracture surface



5 μm

transition range



2 μm

intergranular fracture surface

294 D : $T_B = 800^\circ\text{C}$, $P_B = 52,8 \text{ bar}$, $t_B = 4 \text{ s}$, $\epsilon_B = 0,4\%$

pre-cracked specimen (machined groove : $150 \mu\text{m}$) ; iodine concentration : 7 mg/cm^3

Abb.57: Details der Bruchfläche einer vorgeschädigten Zry-4-Rohrprobe nach dem Bersten bei 800°C gleiche Probe wie in Abb.56.

Influence of Iodine on the Deformation Behavior of Zry-4 Tubing in Argon

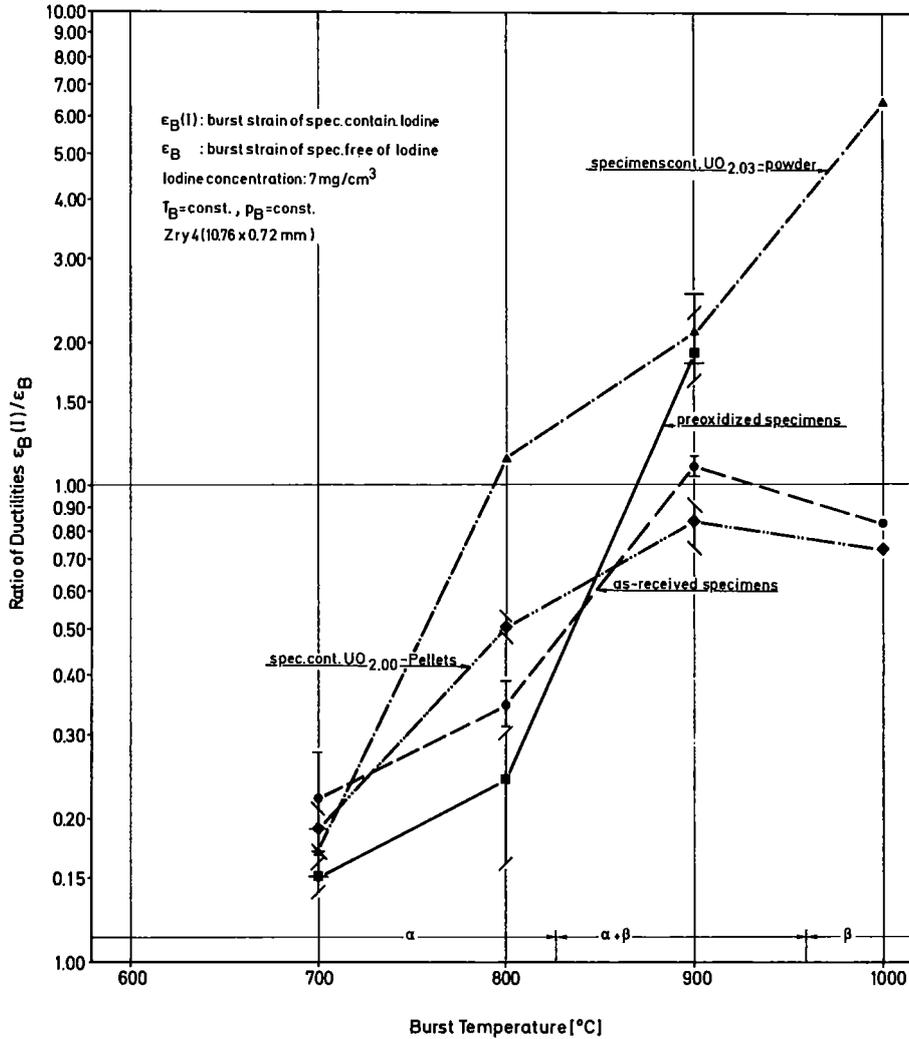


Abb. 58: Duktilitätsfaktor von as-received, innen voroxidierten und UO₂-haltigen Zry-4-Rohrproben in Abhängigkeit der Temperatur. Versuchsatmosphäre: Argon. Während bei niedrigen Temperaturen ($\leq 800^\circ\text{C}$) die Gegenwart von Jod i.a. zu einem verformungsarmen Versagen des Hüllrohres führt, kommt es oberhalb 800°C teilweise zu einer Duktilitätszunahme der Rohrproben, besonders bei den innen voroxidierten und/oder UO₂-haltigen Rohrproben.

bildung zeigt auch sehr deutlich, dass die voroxidierten und/oder $UO_{2,O3}$ -pulvergefüllten Rohrproben ab 900 bzw. 800°C in Gegenwart von Jod duktiler werden. Dieser Einfluss des Jods kann z.Zt. noch nicht plausibel gedeutet werden. Möglicherweise wird die Sauerstoffdiffusion im Zry durch Jod beeinflusst. Da die Duktilitätszunahme besonders im Zweiphasengebiet des Zry auftritt, wo die Verformung bevorzugt über Korngrenzgleitung stattfindet, ist im besonderen eine Beeinflussung der Korngrenzen durch das Jod denkbar.

Im Hinblick auf die Zeit bis zum Bersten sind bei den transienten Experimenten praktisch keine Unterschiede zwischen den Rohrproben die Jod enthalten und den jodfreien Rohrproben festzustellen (Abb.3), während bei den isothermen, isobaren Zeitstanduntersuchungen die Gegenwart von Jod zu einem beschleunigten Versagen der Zry-Rohrproben infolge SRK führt (Abb.9). Offenbar wird bei den Zeitstanduntersuchungen das Zry durch das Jod während der drucklosen Aufheizperiode bereits so stark angegriffen, dass bei der anschliessenden mechanischen Beanspruchung des Hüllrohres die Rissbildungsphase (Inkubationszeit) stark verkürzt wird, während bei den transienten Berstexperimenten diese Vorgänge parallel ablaufen. Beim LOCA ist daher nicht mit diesem Jod-Einfluss auf die Standzeit zu rechnen.

Die SRK-Versuche wurden generell mit nicht vorgeschädigten, d.h. fehlerfreien Zry-Hüllrohren durchgeführt. Bei schadhafte Hüllrohren ist mit einem noch stärkeren Einfluss des Jods auf das Verformungs- und Bruchverhalten des Zry sowie die Zeit bis zum Bersten der Hüllrohre zu rechnen. Erste out-of-pile Experimente mit pre-cracked Zry-Hüllrohren bestätigen diese Vermutung. Dabei ist neben der Risstiefe auch die Rissform, speziell an der Risspitze von entscheidender Bedeutung, da beide Grössen die lokale Spannungserhöhung an der Risspitze bestimmen.

Das Erscheinungsbild des SRK-Bruches gleicht weitgehend dem eines Sprödbrechens, der sich unter verringerter Bruchspannung verformungsarm senkrecht zur Richtung der grössten Zugspannung durch das sonst duktile Zircaloy ausbreitet. Zur Deutung der SRK des Zry durch Jod wird dabei angenommen, dass durch Absorption des Jods an den neu ent-

stehenden Metalloberflächen am Rissgrund die Oberflächenenergie herabgesetzt wird, die bei der Entstehung und Ausbreitung eines Sprödbruches aufgebracht werden muss /49/. Eine atomistische Betrachtungsweise ist die, dass die wesentliche Rolle des Jods darin liegt, dass es direkten Zugang zur Rissspitze selbst hat und dort die Energie der ungebrochenen Bindung der Atome, die die Rissspitze bilden, herabsetzt /49/. Die Abnahme der Bindungskraft zwischen den Atomen wird dabei durch Chemiesorption des Jods bewirkt. Durch diesen Vorgang kann sich ein Riss bei verminderter Spannung spröde ausbreiten und zum Versagen des Materials führen. Die Abb.8 und 34 zeigen deutlich, dass etwa unterhalb 850°C die Spannung im Hüllmaterial, die in Gegenwart von Jod zum Bruch führt, deutlich kleiner ist als bei den jodfreien Vergleichsproben.

Da die Experimente unter Schutzgas durchgeführt werden, erhebt sich die Frage, ob die SRK-Versuchsergebnisse auch auf oxidierende Versuchsbedingungen zu übertragen sind. Dies ist sicherlich für den LOCA-typischen Temperaturbereich $<850^{\circ}\text{C}$ ohne grössere Einschränkung möglich, da der Wasserdampf bei diesen Temperaturen nur einen geringen Einfluss auf das Verformungs- und Bruchverhalten der Zry-Rohrproben besitzt/40,41,46/. Bei Temperaturen $>900^{\circ}\text{C}$ wird das mechanische Verhalten der Zry-Hüllrohre jedoch sehr wahrscheinlich durch die Aussenoxidation bestimmt. Insofern ist auch die erwähnte duktilitätserhöhende Wirkung von Jod in voroxidierten Hüllrohren in diesem Temperaturbereich von geringer Bedeutung.

6. Schlussfolgerungen

- Die Versuchsergebnisse zeigen, dass auch bei Hüllmaterialtemperaturen oberhalb 350°C , wie sie bei LWR-Störfällen zu erwarten sind, Jod einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Zry-4-Hüllrohre besitzt, insbesondere auf die Hüllrohrverformung.
- Bei as-received Zry-Hüllrohren kommt es unterhalb 850°C in Gegenwart von Jod zu einer Abnahme der Duktilität gegenüber den Argon-Vergleichsproben. Die Berstdehnungen der Rohrproben die Jod enthalten sind deutlich kleiner (10 - 20%) als die der jodfreien

Vergleichsproben (60 - 100%). Oberhalb 850°C ist praktisch kein Jodeinfluss mehr auf das Verformungs- und Bruchverhalten der as-received Zry-Hüllrohre feststellbar.

- Dünne Oxidschichten auf der Hüllrohrinnenoberfläche haben im Zusammenwirken mit Jod unterhalb 850°C eine weitere Abnahme der Duktilität der Zry-Hüllrohre zur Folge. Die Berstdehnungen variieren im LOCA-typischen Temperatur- und Druckbereich zwischen 5 und 10%. Oberhalb 850°C kommt es bei diesen Rohrproben sowie bei den Versuchsproben die $UO_{2,O3}$ -Pulver enthalten in Gegenwart von Jod zu einer Duktilitätszunahme des Zry-4. Die Gründe dafür sind z.Zt. noch nicht bekannt.
- Erste transiente Berstexperimente zur Bestimmung der kritischen Jodkonzentration zeigen, dass diese von der Hüllmaterialtemperatur abhängt. Bei ca. 780°C beträgt sie nach diesen vorläufigen Versuchen für as-received Zry-4-Hüllrohre etwa 1 mg/cm^3 , bei innen voroxidierten Rohren ca. $0,1 \text{ mg/cm}^3$.
- Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Rohrproben mit Bersttemperaturen $<850^\circ\text{C}$ zeigen sehr deutlich, dass es in Gegenwart von Jod bereits bei dem as-received Zry-Hüllmaterial zu zahlreichen Anrissen in der Rohrinneoberfläche kommt, nicht dagegen bei Bersttemperaturen $>850^\circ\text{C}$ oder bei jodfreien Proben. Die Risse im Zry verlaufen zunächst interkristallin, danach kommt ein Bereich mit inter- und transkristallinem Rissverlauf, anschliessend erfolgt der duktile Restbruch des Zry-Hüllrohres.

Danksagung

Herrn Prof.Dr. W.Dienst möchte ich hiermit für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und seine wertvollen Anregungen danken. Ausserdem möchte ich Herrn cand.mach D.Weber für die Mithilfe bei der Durchführung und Auswertung eines Teils der Experimente dank sagen.

7. Literatur

- /1/ F.Garzarolli et al.; Kerntechnik No.1 (1978) p.27
- /2/ J.H.Davis et al.; Enlarged Halden Programme Group Meeting on Water Reactor Fuel Performance, Sanderstølen, Norway, March 1977
- /3/ I.Ruyter, J.Markgraf, W.Vogl; *ibid.*
- /4/ E.Rolstad, K.Svanholm; *ibid.*
- /5/ K.O.Vilpponen, K.Haugset; *ibid.*
- /6/ O.Värnhild; *ibid.*
- /7/ J.T.A. Roberts et al.; *ibid.*
- /8/ S.Aas, K.D.Olshausen, K.Videm; Proceedings of the International Conference on Nuclear Fuel Performance, BNES-Conf., London, October 1973, paper 55
- /9/ G.Lysell, G.Valli; *ibid.*, paper 73
- /10/ A.S.Bain, J.C.Wood, C.E.Coleman; *ibid.*, paper 56
- /11/ K.Videm, L.Lunde; ANS Topical Meeting on Water Reactor Fuel Performance, St.Charles, Illinois, May 1977
- /12/ A.Garlick, J.G.Gravenor; *ibid.*
- /13/ J.C.Wood, D.G.Hardy; *ibid.*
- /14/ W.T.Grubb, M.H.Morgan; *ibid.*
- /15/ D.Cubiciotti et al.; *ibid.*
- /16/ J.C.Wood; AECL - 5850 (1977)
- /17/ K.Videm; Enlarged Halden Programme Group Meeting on Water Reactor Fuel Performance, Sanderstølen, Norway, March 1976, HPR - 195
- /18/ D.Cubiciotti, J.H.Davies; Nucl.Science and Engin. Vol.60 (1976) p. 314
- /19/ D.S.Tomalin; Proceedings of the Third International Conf. "Zirconium in the Nuclear Industry", Quebec City, Canada, Aug.1976
- /20/ B.C.Syrett, D.Cubiciotti, R.L.Jones; *ibid.*

- /21/ B.Cox, J.C.Wood; The Electrochemical Soc.Symp. on Corrosion Problems, Corr.Div., New York (1974) pp.275-321
- /22/ J.C.Wood et al.; Journ. of Nucl.Mat.57 (1975) p.155
- /23/ K.Videm, L.Lunde; Annals of Nucl.Energ., Vol.3 (1976) p.305
- /24/ C.C.Busby, R.R.Tucker, J.E.McCauly; WAPD-TM-1149 (1974)
- /25/ R.P.Tucker, P.H.Kreyns, J.J.Kearns; WAPD-TM-1248 (1976)
- /26/ J.G.Weinberg; WAPD-TM-1048 (1974)
- /27/ J.C.Wood; Nucl.Techn.Vol.23 (1974) p.63
- /28/ J.C.Wood; Journ. of Nucl.Mat.45 (1972/73) p.105
- /29/ D.O.Pickmann; Nucl.Eng.and Design 33 (1975) p. 141
- /30/ L.Lunde; Enlarged Halden Programme Group Meeting on Water Reactor Fuel Performance, Geilo, Norway, 1975, HPR - 190
- /31/ A.Garlick, P.D.Wolfenden; Journ. of Nucl.Mat.41 (1971) p.274
- /32/ A.Garlick; Journ. of Nucl.Mat.49 (1973/74) p. 209
- /33/ C.C.Busby, R.P.Tucker, J.E.McCauly; Journ. of Nucl.Mat.55 (1975) p. 64
- /34/ P.H.Kreyns; G.L.Spahr, J.E.McCauley; Journ. of Nucl.Mat.61 (1976) p. 203
- /35/ H.S.Rosenbaum; Electrochem.Techn. 4 (1966) p.153
- /36/ H.S.Rosenbaum et al.; GEAP 51005 (1966)
- /37/ B.Cox; Reviews on Coatings and Corrosion, Vol.I, No.4 (1975) pp.365-422, Freund Publishing House, Tel-Aviv, Israel
- /38/ J.C.Wood; Nucl.Techn.Vol.23 (1974) p. 63
- /39/ W.T.Grubb; Nature Vol.265 (1977) p.36
- /40/ S.Leistikow et al.; 2nd Semianual Report of the PNS 1976, KFK 2435 (1977) pp. 261 - 305
- /41/ H.M. Chung, A.M.Garde, T.F.Kassner; Thermal Reactor Safety Meeting of the ANS, Sun Valley, Idaho, USA, Aug. 1977, CONF - 770708, Vol.3

- /42/ P.Hofmann; KFK 1831 (1974)
- /43/ O.Göztmann, P.Hofmann, F.Thümmeler; Journ. of Nucl.Mat.52, No.1
(1974) p.33
- /44/ P.Hofmann; KFK-Ext. 6/70-2 (1970)
- /45/ H.Holleck, H.Kleykamp; KFK-1188 (1970)
- /46/ P.Hofmann, C.Politis; Thermal Safety Meeting of the ANS, Sun
Valley, Idaho, USA, Aug.1977; CONF-770708, Vol. 3
- /47/ P.Hofmann; Enlarged Halden Programme Group Meeting on Water
Reactor Fuel Performance, Loen, Norway, June 1978
- /48/ P.Hofmann et al.; 2nd Semianual Report of the PNS 1977,
KFK 2600 (1978)
- /49/ H.J. Engell, M.O.Speidel; Korrosion 22, Verlag Chemie GmbH,
Weinheim (1969)
- /50/ F.Felgen, P.Hofmann; unveröffentlichte Ergebnisse