

KfK 2810
April 1979

Untersuchungen zur temperatur-transienten Dampfoxidation von Zircaloy 4-Hüllmaterial unter hypothetischen DWR-Kühlmittelverlust- Störfallbedingungen

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Nukleare Sicherheit

KfK 2810

Untersuchungen zur temperatur-transienten Dampfoxidation von
Zircaloy 4-Hüllmaterial unter hypothetischen DWR-Kühlmittel-
verlust-Störfallbedingungen

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Im Hinblick auf den Kühlmittelverluststörfall (KVS) des Druckwasserreaktors wurde die temperatur-transiente Dampf-Oxidation des Hüllmaterials Zircaloy 4 untersucht. Dazu wurden unter realistischen und pessimistischen Annahmen über den hypothetischen Störfallablauf oxidationskinetische Experimente an induktiv beheizten Rohrabschnitten während maximal 3 Minuten und bei maximal 1200 °C durchgeführt. Dabei konnte eine Vielzahl von KVS-Transienten in vereinfachter Form durchführen und in bezug auf das Ausmaß oxidativer Schädigung - auch in einzelnen Abschnitten des Gesamtverlaufs - überprüft werden.

Im Prinzip ist auch unter transienten Bedingungen die Sauerstoffaufnahme durch die Parameter Temperatur und Zeit bestimmt. Aufgrund verminderter Zeit bei Reaktionstemperatur ist der Umfang der Oxidation niedriger als in vergleichbaren Fällen isothermer Exposition. Die Übereinstimmung von Rechenwerten mit experimentellen Resultaten ist zufriedenstellend.

Abweichungen von einem nach einfachen Zeitgesetzen zu berechnenden KVS-Oxidationsverhalten traten häufig sowohl bei der Oxidation des metallischen als auch des vorkorrodieren Materials auf und sind im wesentlichen auf die im Zuge der Transienten durchlaufenen Phasenumwandlungen des oxidischen und metallischen Gitters zurückzuführen. Durch Änderungen in der Gitter- und Defektstruktur kann eine Beschleunigung oder Verzögerung (Anomalie-Effekte) der geschwindigkeitsbestimmenden Transportmechanismen auftreten.

Die gravimetrischen Ergebnisse werden durch metallographische Untersuchungen ergänzt, die sich auch den lokalen Formen des oxidativen Angriffs zuwenden.

Abstract

Investigations into the Temperature-Transient Steam Oxidation of Zircaloy 4 Cladding Material under Hypothetical PWR-Loss-of-Coolant Accident Conditions

With respect to the PWR Loss-of-Coolant Accident (LOCA) the temperature-transient steam oxidation of Zircaloy 4 cladding material has been investigated by exposure to steam of inductively heated tube sections under realistic and pessimistic assumptions about the hypothetical accident at temperatures up to 1200 °C and durations of 3 min or less. Thus, a variety of complete and partial LOCA-transients could be simulated in a simplified shape of their time-temperature sequences and evaluated with respect to the extent of oxidative attack.

In principle, also under temperature-transient conditions, the oxygen uptake was determined mainly by temperature and time. In all cases and due to the reduced time-at-temperature, the extent of transient oxidation was lower than under comparable isothermal conditions. The agreement of calculated and experimental results was acceptable.

Deviations from this kind of predictable LOCA oxidation behaviour were found in many cases during exposure of metallic or preoxidized material. Essentially, they are related to the phase transformations of the oxide and metal lattice during the temperature transients and to changes in the oxidation rate determining defect structure. Thus, anomalous effects, as higher or lower extent of oxidation, are observed.

The gravimetric results are complemented by metallographic evaluations, which concentrate also on the local pattern of oxidative attack.

Gliederung

	<u>Seite</u>	
1.	Einleitung	1
1.1	Die Hüllmaterial-Oxidation während eines Kühlmittelverlust-Störfalls (KVS)	1
1.2	Literaturübersicht über Untersuchungen zum transienten Oxidationsverhalten des Zircaloy	2
1.3	Eigene Untersuchungen zur Zircaloy 4/Dampf-Oxidation	4
2.	Versuchsdurchführung und Auswertung	6
2.1	Material und Probenvorbereitung	6
2.2	Versuchsapparaturen	6
2.3	Versuchsdurchführung	7
2.4	Versuchsauswertung	8
3.	Ergebnisse	8
3.1	Oxidationsuntersuchungen an Rohrproben im metallischen Ausgangszustand	8
3.2	Einflüsse verlangsamer Endabkühlung	10
3.3	Einfluß der Vorkorrosion auf die Oxidation während KVS-typischer Temperaturtransienten	11
3.4	Einflüsse der oxidischen Phasenumwandlung (tetragonales /monoklines ZrO_2) auf die Oxidationskinetik	15
3.5	Vergleichsrechnungen der Zircaloy-Oxidation mit dem Computercode SIMTRAN	18
4.	Diskussion	19
4.1	Oxidation des Zircaloy während KVS-typischer Temperaturtransienten	19
4.2	Einflüsse langsamer Abkühlung	20
4.3	Einflüsse der Vorkorrosion und Folgerungen für die Oxidation im KVS	21
4.4	Einflüsse der oxidischen Phasenumwandlung (tetragonales/monoklines ZrO_2)	22
4.5	Einflüsse weiterer Parameter	24
4.5.1	Metallische α/β -Umwandlung des Zircaloy	24
4.5.2	Temperaturwechsel	25
4.5.3	Dehnung	25
4.6	Oxidations-Modellrechnungen mit SIMTRAN	25
4.7	Literaturvergleich	26

	<u>Seite</u>
5. Zusammenfassung	26
6. Danksagung	29
7. Literatur	30

32 Seiten

8 Tabellen

20 Abbildungen

1. Einleitung

1.1 Die Hüllmaterial-Oxidation während eines Kühlmittelverlust-Störfalls (KVS)

Bei den wassergekühlten Kernreaktoren wird der Auslegungsstörfall meist als Bruch der größten kühlmittelführenden Rohrleitung definiert. Angesichts der Folgen ist es eine selbstverständliche Forderung, daß dieser Störfall ohne schädliche Auswirkungen sicher zu beherrschen ist (1). Die Beherrschbarkeit der Folgen für das Core wird durch das Notkühlsystem gewährleistet, das die nach dem Störfall in den Brennstäben noch gespeicherte Wärme und die trotz Schnellabschaltung des Reaktors noch freiwerdende Nachzerfallswärme abführt. Trotzdem kommt es zu einem zeitweiligen Anstieg von Temperatur und Innendruck des den Brennstoff umhüllenden Zircaloy 4-Rohrmaterials und einer oxidativen Wechselwirkung mit der es umgebenden, nur geringfügig bewegten Wasserdampf-Atmosphäre.

Der vorliegende Bericht beschäftigt sich mit Art und Ausmaß der im Kühlmittelverlust-Störfall (KVS) zu erwartenden Zircaloy 4-Wasserdampf-Oxidation, bei der es unter Konsum der metallischen Wandung des Hüllrohres zur Bildung von ZrO_2 und zweier sauerstoffhaltiger metallischer Phasen sowie zur Freisetzung von Wasserstoff und Reaktionswärme kommt. Indirekte Auswirkungen treten durch überlagerte Veränderungen der Wärmeübergangsverhältnisse aufgrund von Oxidschichtbildung und Kriechverformung (Bewegung der Hülle hinweg vom Brennstoff) auf.

Allgemeine Genehmigungskriterien, die auch im KVS-Fall nicht verletzt werden dürfen, sind die Gewährleistung der Integrität des Cores und seine Kühlbarkeit, auch bei langfristiger Nachkühlung. Speziell auf die Folgen der Oxidation des Zircaloy bezogene Kriterien sind die maximal zulässige Hülltemperatur $1200^\circ C$, die lokal höchstzulässige Oxidation im Hinblick auf Versprödung, die einem rechnerischen Umsatz von 17 % der Rohrwandstärke zu ZrO_2 entspricht, sowie eine integrale Wasserstoff-Freisetzung von 1 % der bei vollständiger Oxidation aller brennstoffhaltigen Zircaloy-Anteile des Cores theoretisch freigesetzten Menge.

Zur kinetischen Beschreibung der Oxidation des Zircaloy wird im Genehmigungsverfahren die von Baker und Just formulierte Beziehung verwendet, die als konservativ gilt (2). Wie im nächsten Kapitel noch dargelegt wird, erhält man durch einfache mathematische Integration der Baker-Just-Gleichung über den

Temperaturverlauf von Störfalltransienten die aufgenommene Sauerstoffmenge, aber auch Aussagen über die mit der oxidativen Wechselwirkung einhergehenden Versprödung (17%-Kriterium) des Hüllmaterials. Im Hinblick auf eine realistische Beschreibung des Störfalls und seiner Folgen, die weltweit angestrebt wird, ist jedoch das Bild der Oxidationskinetik für den transienten Fall weiter zu verfeinern.

1.2 Literaturübersicht über Untersuchungen zum transienten Oxidationsverhalten des Zircaloy

Im folgenden werden Arbeiten zur Oxidation während transientser Temperaturverläufe genannt und ihre Ergebnisse kurz beschrieben. Auf die in (3) gegebene Literaturübersicht über Arbeiten zum isothermen Oxidationsverhalten wird verwiesen.

Mathematische Methoden zur Behandlung der Oxidationskinetik von Zircaloy wurden von Scatena (4) sowie Hobson und Rittenhouse (5) angegeben und für den temperatur-transienten Fall benutzt.

In (4) wurden verschiedene bekannte Korrelationen zur Kinetik der isothermen Oxidation von Zircaloy und zur Definition eines Versprödungskriterium zusammengestellt und die formale mathematische Übertragung auf den transienten Fall dargelegt. Die Ergebnisse experimenteller KVS-Transienten, Einzelstab-Experimente des Argonne National Laboratory (ANL Quench Tests) und von General Electric (Time-Temperature-Environment =TTE-Tests) sowie Bündelexperimente von General Electric (FLECHT Zr-Tests) wurden mit Nachrechnungen verglichen. Die Baker-Just-Gleichung beschreibt die beobachtete Oxidation pessimistisch, in Verbindung mit dem 17%-Kriterium des Umsatzes zu ZrO_2 , auch die beobachtbare Versprödung. Andere Beziehungen (nach Hobson-Rittenhouse und Klepfer) erwiesen sich als realistisch.

Von Hobson und Rittenhouse (5) wurde die aus isothermen Oxidationsversuchen abgeleitete Beziehung für die Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Wachstums der Doppelschicht aus Oxid und α -Zr(O) über den Temperatur-Zeit-Verlauf verschiedener Transienten integriert. Die ausgewählten Transienten entsprachen errechneten bzw. pessimistisch modifizierten Störfallverläufen der Leichtwasserreakortypen. Von Hobson wurde jedoch einschränkend darauf hingewiesen (6), daß die einfache Integration die Abhängigkeit

des Systems von der Temperaturvorgeschichte vernachlässigt, die z.B. durch die Sauerstoffkonzentrations-Randbedingungen und die α/β -Umwandlung gegeben ist.

Pawel (7,8) ergänzte die mathematische Beschreibung der Zircaloy-Oxidation durch die Behandlung der Sauerstoffverteilung in der β -Phase und verbesserte auf dieser Basis die mathematische Beschreibung der Oxidation auch für den transienten Fall. Zunächst wurde die Oxidation gemäß Hobson und Ritzenhouse beschrieben. Ein Näherungsmodell für die Sauerstoffdiffusion in der β -Phase erlaubte die Berechnung des Sauerstoff-Konzentrationsprofils in β nach einer Differenzmethode. Mit dem daraus entwickelten Computercode BILD 5 war auch für transiente Verläufe die formale mathematische Behandlung des Systems möglich. Das Ergebnis wurde jedoch von folgenden experimentell nicht gesicherten Annahmen beeinflusst: Eine Randbedingung für die Sauerstoffkonzentration in der β -Phase an der α -Grenze war zu wählen; die Eigenschaften der Reaktionsprodukte wurden als unabhängig von ihrer Bildungstemperatur angenommen.

Sawatzky (9) überprüfte in verfeinerter Betrachtung die Temperatureinflüsse auf den Sauerstoff-Übergang an der α/β Phasengrenze. Aufbauend auf die obengenannten Arbeiten (5-8) wurden die Ursachen des Sauerstoffaustausches zwischen den beteiligten Phasen während transienter Oxidation diskutiert. Während langsamer Abkühlung kommt es zur Rückdiffusion von Sauerstoff aus der β - in die α -Zr(O)-Phase, bei rascher Abkühlung zur Ausbildung einer zweiphasigen $\alpha+\beta$ -Schicht zwischen α und β . Diese theoretischen Ergebnisse waren im Einklang mit Diffusionsrechnungen und wurden experimentell durch aufgenommene Mikrohärteprofile bestätigt. Auch die Rückumwandlung der β -Phase bei Abkühlung in die α -Struktur wurde hinsichtlich Morphologie und O_2 -Verteilung diskutiert.

Malang (10) entwickelte mit dem Computercode SIMTRAN ein geschlossenes mathematisches Verfahren zur gleichzeitigen Berechnung des Stoff- und Wärmetransports in einem eindimensionalen, endlichen System aus drei durch bewegliche Grenzen getrennten Phasen. Zur Berechnung der Oxidation des Zircaloy im isothermen oder transienten Fall werden die Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in diesen Phasen und die Sauerstoffkonzentrationen an den Phasengrenzen vorgegeben. Die Konzentrationsprofile und die Bewegung der Phasengrenzen sowie die integrale O_2 -Aufnahme werden berechnet.

Im folgenden werden experimentelle Untersuchungen des Verhaltens von Zircaloy während temperaturtransienter Oxidation zitiert. Cathcart et al. (11) bestätigten in einigen gezielten transienten Oxidationsversuchen eine von Biederman et al. (11) gefundene Anomalie einer für spezielle Transienten unerwartet geringen Oxidation. Sie wurde durch die stärkere Schutzwirkung des monoklinen im Vergleich zum tetragonalen Oxid und die Hysterese der Oxid-Phasenumwandlung erklärt; auf die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen wurde hingewiesen.

Biederman et al. (12,13) gaben - neben Ergebnissen isothermer oxidationskinetischer Untersuchungen zwischen 649 und 1482 °C - auch die einiger transienter Versuche an. KVS-typische Transienten und idealisierte Rampen (Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit 1,4-55 °C/sec, Haltezeiten 0 bis 100 sec bei den Maximaltemperaturen 982-1316 °C) wurden ausgewertet und mit den Computercodes TRANS I und ZORO I nachgerechnet. Die Übereinstimmung war generell zufriedenstellend. Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Abhängigkeit der Eigenschaften des Oxids von seiner Bildungstemperatur deutlich, sowie der Sauerstoffaustausch der beteiligten Phasen bei Temperaturwechseln. Diese Faktoren müssen bei der Übertragung isothermer Ergebnisse auf den transienten Fall berücksichtigt werden.

Im National Research Institute for Metals (NRIM), Japan, wurde - außer isothermen Untersuchungen zur Oxidation von Zircaloy 2 und zum Einfluß der Voroxidation - auch der Einfluß der Aufheizrate von Transienten ermittelt. Ergebnisse sind bisher nicht verfügbar.

1.3 Eigene Untersuchungen zur Zircaloy 4/Dampf-Oxidation

Im Rahmen des Projekts Nukleare Sicherheit, Bereich PNS 4230, "Untersuchung des Brennstabverhaltens bei Störfällen und der Auswirkungen von Brennstabschäden auf die Wirksamkeit der Kernnotkühlung", werden im Institut für Material- und Festkörperforschung des KfK Untersuchungen zum Oxidationsverhalten des Zircaloy 4 im KVS-Verlauf durchgeführt. In labormäßigen Modellversuchen sind, wie das Schema Abb. 1 zeigt, die Oxidationskinetik bei isothermer Reaktion bzw. temperaturtransienten Störfallverläufen, die Wechselwirkung zwischen Oxidation und plastischem Dehnungsverhalten sowie der Einfluß von im Normalbetrieb des Reaktors entstehenden Oxidschichten auf den oxidativen Umsatz im Störfall zu ermitteln. Zwischenergebnisse des Untersuchungsprogrammes zur Oxidationskinetik sind regelmäßig in den PNS-Halb-

jahresberichten veröffentlicht worden. In einem Abschlußbericht ist die isotherme Oxidation in Kinetik und Morphologie beschrieben worden (3). Damit stehen für ein weites Zeit-Temperatur-Parameterfeld eigene experimentelle Daten zur Verfügung, die in guter Übereinstimmung zu experimentellen Ergebnissen anderer Autoren sind. Auf den Bericht wird zu Vergleichszwecken mehrfach verwiesen.

Der Entschluß, eigene temperatur-transiente oxidationskinetische Versuche durchzuführen, fußte im wesentlichen auf

- dem spürbaren Mangel an systematischen oxidationskinetischen Ergebnissen in der Literatur,
- dem Mißtrauen gegenüber einer direkten Verwertbarkeit (Übertragbarkeit) der auch von uns gemessenen isotherm-kinetischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zur Berechnung der Sauerstoffaufnahme bei temperaturtransienten Verläufen (begründet durch die im System Metall/Oxid auftretenden Phasenumwandlungen, Wachstumsspannungen und von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturzyklen ausgehenden Spannungen und den sich daraus ergebenden kinetischen Konsequenzen),
- der Absicht, die Einflüsse einer Vielzahl verschiedener Temperatur-Zeit-Verläufe, wie sie von den Reaktorherstellern immer wieder berechnet und diskutiert werden, und betriebsbedingter Voroxidation zu erfassen,
- dem Versuch, einen rechnerischen Vergleich der transienten Ergebnisse mit den isothermen sowohl auf der Basis eigener Experimente sowie auf der existierender Rechencodes anzustellen.

Im folgenden wird über die Gesamtheit der experimentellen Untersuchungen zur Zircaloy 4/Wasserdampf-Oxidationskinetik unter temperatur-transienten Bedingungen berichtet. Teilergebnisse wurden bereits seit 1974 in den PNS-Halbjahresberichten (14) und anläßlich der OECD-LWR-Sicherheitstagung in Spatind, Norwegen, veröffentlicht (15).

2. Versuchsdurchführung und Auswertung

2.1 Material und Probenvorbereitung

Der Werkstoff Zircaloy 4 wurde als Rohrmaterial in druckwasserreaktor-spezifischer Abmessung (Außendurchmesser 10,75mm, Wandstärke 0,725mm) von der Fa. Sandvik Universal Tubes geliefert. Seine chemische Analyse geht aus Tab. 1 hervor. Vom Material wurden Rohrabschnitte von 30mm Länge abgedreht. Diese Rohrproben wurden entfettend gereinigt, einer Beizbehandlung von 2 min in 47% HNO₃, 3% HF, 50% H₂O unterworfen, 15 min in dest. Wasser gekocht, getrocknet und gewogen.

2.2 Versuchsapparaturen

Die temperatur-transienten Oxidationsversuche wurden in einer eigens für diesen Prüfzweck errichteten Apparatur durchgeführt, Abb. 2 zeigt Ansicht und Schema des Prüfstandes. Im folgenden werden seine wesentlichen Komponenten beschrieben.

Der Dampfkreislauf, bestehend aus Dampferzeuger, Dampfüberhitzungssystem, Teststrecke und Kondensator, war ein druckloses, abgeschlossenes System, das zum Zweck des Druckausgleiches eine Öffnung zur Atmosphäre nur im Bereich des zurückfließenden Kondensats besaß. Die Dampferzeugung erfolgte elektrisch nach dem Tauchsiederprinzip. Die Dampfüberhitzung im Rohrsystem wurde mit elektrisch beheizten Asbestbändern ausgeführt und diente auch der Vermeidung von Dampfkondensation. Ein vertikales Dampfleitungsrohr aus Quarz war die Teststrecke.

Der Dampfkreislauf wurde vor Versuchsbeginn mit Reinstargon gespült. Durch Dampf-Überangebot im Oxidationsversuch (Strömungsgeschwindigkeit ca. 1m/sec) wurde eine Begrenzung der Reaktion bzw. ihre Beeinflussung durch den freiwerdenden Wasserstoff vermieden.

Die Probenbeheizung wurde durch eine mit einem Hochfrequenzgenerator (335 kHz, 15 kW) verbundene wassergekühlte Induktionsspule aus Kupfer von 120mm Länge (13 Windungen) vorgenommen, die die Teststrecke eng umschloß. Eine elektronische Steuerung mit einem Pt-Pt10Rh-Thermoelement als Geber, ermöglichte es, die Probe einem vorprogrammierten Temperaturzyklus zu unterwerfen. Guter Wärmekontakt zwischen Thermoelement und Probe wurde durch eine Punktverschweißung

erreicht. Dazu wurde an einem Probenende das Rohr zur Verminderung des Wärmeverlusts über Ableitung und Abstrahlung durch Fräsen etwas abgeflacht (angefast); ein sodann aufgepunktetes Stückchen Iridiumfolie (ca. $2 \times 2 \times 0,1 \text{ mm}$) vermindert als Diffusionsbarriere die Bildung eines Pt-Zr-Eutektikums. Kalibrierungsversuche haben gezeigt, daß die Temperaturmessung verläßlich war; die Thermoelementperle koppelte im HF-Feld nicht an. Die Temperaturverteilung der Rohrproben in axialer und azimuthaler Richtung war jedoch nicht voll befriedigend. Azimutale Temperaturkonstanz erforderte sorgfältiges Zentrieren der Probe in der Induktionsspule durch eine Justiervorrichtung.

Zur Vorkorrosion einer Serie von Zircaloy 4-Rohrproben wurden jeweils mehrere Proben in einem aus Quarzglas bestehenden Kreislauf mit einer Dampfgeschwindigkeit von ca. 4 cm/sec in Langzeitversuchen oxidiert. Dabei durchströmte Dampf die durch einen Rohrofen beheizte Teststrecke.

2.3 Versuchsdurchführung

KVS-Transienten des Druckwasserreaktors, für die als Beispiel Abb. 3 einen errechneten Hüllmaterial-Temperaturverlauf zeigt, sind sowohl durch einen schnell erreichten Temperaturpeak gekennzeichnet, der während der Blowdown-Phase des Störfalls durchlaufen wird, als auch durch einen erneuten, langsameren Temperaturanstieg während der Refill- und Reflood-Phase. Die Funktion des Notkühlsystems begrenzt die Transiente auf die Dauer von höchstens wenigen Minuten und beendet sie durch einen Abschreckvorgang.

In Anlehnung an die derzeitigen Trends der Code-Vorausrechnungen von Störfallverläufen wurden idealisierte Transienten mit 1,5 bzw. 3 min Gesamtdauer und linearen Temperaturrampen durchgeführt. Nach einem Temperaturanstieg mit ca. $100 \text{ }^\circ\text{C/s}$ auf die Blowdown-Temperatur $950 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Zwischenabkühlung auf $750 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte mit ca. $5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ die Einstellung einer zwischen 700 und $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ variierenden Temperatur, bei der während ebenfalls variierender Zeiten gehalten wurde, und von der aus die Proben mit ca. $2-60 \text{ }^\circ\text{C/s}$ endgültig abgekühlt wurden. Dem Vergleich mit isothermer Oxidation dienten Versuche gleicher Gesamtdauer, aber mit einem die KVS-Transienten umhüllenden isothermen Verlauf.

Zum Studium des Einflusses der Vorkorrosion wurden auch voroxidierte Proben entsprechenden Transienten unterworfen. Die sog. Anomalieeffekte, die mit der Hysterese der Phasenumwandlung tetragonalen in monoklines Oxid zusammenhängen, wurden im Rahmen spezieller KVS-ähnlicher Temperaturtransienten und stufenweiser isothermer Versuche überprüft.

Nach Montage der mit dem Thermoelement versehenen Probe in der Teststrecke, der Spülung der Teststrecke, der Einstellung der Testparameter Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit sowie Haltezeit und Temperaturen wurde während der Versuche die Probentemperatur mittels Schreiber aufgezeichnet. Die nach dem Versuch entnommene Probe wurde zurückgewogen, nachdem Thermoelement und Iridiumfolie abgesprengt worden waren.

2.4 Versuchsauswertung

Da der bei der Hochtemperatur-Oxidation entstehende Wasserstoff praktisch quantitativ frei wurde, war die gemessene Gewichtszunahme der Probe mit dem Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs identisch. Die kinetische Größe "Sauerstoffaufnahme" wurde auf die ursprüngliche Probenoberfläche bezogen. Unter Benutzung von Umrechnungsfaktoren, die sich aus den Atomgewichten bzw. den Dichten von Metall und Oxid ableiten, erhält man unter der theoretischen Voraussetzung des vollständigen Sauerstoffumsatzes zu ZrO_2 die folgenden, einer aufgenommenen Menge von $100\text{mg}/\text{dm}^2$ Sauerstoff entsprechenden Größen:

$100\text{mg O}_2/\text{dm}^2 \hat{=} 12,5$	$[\text{mg}/\text{dm}^2]$	freigesetzter Wasserstoff
$\hat{=} 385$	$[\text{mg}/\text{dm}^2]$	gebildetes ZrO_2
$\hat{=} 285$	$[\text{mg}/\text{dm}^2]$	konsumiertes Zircaloy
$\hat{=} 6,7$	$[\mu\text{m}]$	ZrO_2 -Schichtdicke
$\hat{=} 4,34$	$[\mu\text{m}]$	Dicke des konsumierten Zircaloy

Ein repräsentativ ausgewählter Teil der Proben wurde metallographisch präpariert und im Querschliff untersucht. Die Dicke der Oxidschicht und der α -Zr(O)-Schicht wurde - bei Schwankungen der Schichtdicken auch planimetrisch - gemessen. Besonderheiten des Schichtaufbaus wurden registriert. Das α' -Grundgefüge, das bei der Abkühlung der β -Zirkonium-Phase entstand, wurde ebenfalls betrachtet, hauptsächlich hinsichtlich des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit.

3. Ergebnisse

3.1 Oxidationsuntersuchungen an Rohrproben im metallischen Ausgangszustand

Die Oxidationsversuche mit Proben im metallischen, d.h. nicht voroxidierten Zustand, sind als Hauptserie aller Versuche zu betrachten. Für jeden gewählten Zeit-Temperatur-Verlauf wurden jeweils 3-6 Parallelversuche durchgeführt, um gesicherte Mittelwerte und Streubereiche zu erhalten. Die Ergebnisse

dieser Versuchsserie sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie enthält für verschiedene Versuchsgruppen die Beschreibung des Temperatur-Zeit-Zyklus und die für jede einzelne Probe gemessene Sauerstoffaufnahme.

In einer Gruppe von Aufheizversuchen (Abb. 4) wurde mit ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ auf 950 , 1000 , 1100 und $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und nach einer berechneten KVS-Verläufen angepaßten Verzögerungszeit von ca. 4 s mit ca. $25\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ abgekühlt. Die Versuche simulierten damit den 1. Peak (Blowdown), ein wichtiges Teilstück von KVS-Verläufen, und wurden zum Vergleich mit vollständig durchlaufenen Transienten durchgeführt. Wie Tab. 2 zeigt, überdeckte die Streuung der Einzelergebnisse nahezu die Unterschiede zwischen 950 und $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ Peaktemperatur, während für $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ deutlich und für $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ wesentlich höhere Werte mit relativ geringer Streuung registriert wurden. Die Streuungen waren hauptsächlich auf Schwankungen der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten und der Peaktemperatur zurückzuführen.

In einer weiteren Versuchsgruppe wurde nach Durchlaufen des 1. Peaks $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem 2. Temperaturanstieg von $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ an mit ca. $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ sofort nach Erreichen von 1000 , 1100 bzw. $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgeschreckt. Auch diese Versuche betrafen Teilstücke des Gesamtverlaufs und dienten Vergleichszwecken. Die zusätzliche Oxidation während des 2. Anstiegs ist deutlich erkennbar (Tab.2).

In weiteren Versuchsgruppen wurden idealisierte,realistische und hypothetisch-pessimistische KVS-Transienten vollständig durchlaufen. Nach Erhitzung der Proben auf $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, Zwischenabkühlung auf $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Einstellung der gewünschten Haltetemperatur mit $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ wurden diese auf Temperaturen von 700 , 800 und $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zu einer Gesamt-Versuchsdauer von $1,5\text{ min}$ bzw. auf 700 , 750 , 800 , 850 , 900 , 1000 , 1100 , 1200 und $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zum Ablauf von 3 min Versuchsdauer gehalten. Entsprechend wurden Einzelproben nach dem Temperaturzyklus $900/600\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 1000 , 1100 und $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und bis zur Gesamt-Versuchsdauer von 5 min gehalten.

Die Haltezeit bei $700\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Versuchen von $1,5$ und 3 min Gesamtdauer ergab noch keinen statistisch nachweisbaren zusätzlichen Oxidationsbeitrag im Vergleich zu den nach dem 1. Peak 950 bzw. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgebrochenen Versuchen. Für die Versuche mit höherer Haltetemperatur war die Oxidation deutlich höher und systematisch abgestuft. Für diese Versuche überwog die Oxidation bei der konstanten Haltetemperatur.

Isotherme, durch einen transienten Anstieg mit ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ auf $1000\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingeleitete, den KVS-Verlauf umhüllende Vergleichsversuche von 3 bzw. 5 min Gesamtdauer erbrachten um etwa die Hälfte höhere Werte für die O_2 -Aufnahme als die entsprechenden KVS-Versuche gleicher Gesamtdauer. Dies erklärt sich logischerweise aus der für die KVS-Verläufe verkürzten Zeit bei Maximaltemperatur. In erster, konservativer Näherung kann die Oxidation in KVS-Verläufen daher gemäß entsprechenden isothermen Verläufen abgeschätzt werden, realistischer ist ein um etwa $1/3$ reduzierter Umsatz.

Abb. 5,6 zeigt Verläufe und Ergebnisse der beschriebenen KVS-Versuche und der den KVS-Verlauf umhüllenden isothermen Oxidation. Abb. 7 zeigt das Gefüge von Proben nach einer Serie von KVS-Versuchen von jeweils 3 min Gesamtdauer. Die Ergebnisse der metallographischen Gefügeuntersuchung sind auf der Basis der in isothermen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse verständlich (3).

Das Grundgefüge nach den Verläufen $950/750/800$ und $950//750/900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abb.7) ist das für etwa $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ typische und damit den 1. Peak repräsentierende zweiphasige ($\alpha+\beta$)-Zirkaloy-Gefüge, das Grundgefüge der anderen Proben ist das für höhere erreichte Temperaturen typische, durch Rücktransformation der β -Zirkaloy-Hochtemperaturphase entstandene α' -Gefüge (Widmanstätten-Gefüge). Tab. 3 faßt die Ergebnisse der metallographischen Untersuchung zusammen. Die Messung der Schichtdicken bestätigte im Rahmen der Genauigkeit der Messung bzw. der Mittelung über eine Probe die registrierte Sauerstoffaufnahme. Für die Proben zu den Halte Temperaturen $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde auf die Angabe einer α -Schichtdicke verzichtet, da die Abgrenzung zum $\alpha+\alpha'$ -Grundgefüge nur undeutlich ausgeprägt ist, damit entfällt auch die Angabe des Schichtverhältnisses.

3.2 Einflüsse verlangsamer Endabkühlung

In gezielten Oxidationsversuchen sollte der Einfluß der Endabkühlgeschwindigkeit auf die Sauerstoffaufnahme und das Gefüge untersucht werden.

KVS-Transienten des Typs $950/750/800$ bzw. 900 , 1000 und $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ von - ohne Berücksichtigung der Abkühlzeit - 3 min Gesamtdauer waren als Hauptserie von Versuchen mit einer Abschreckung von ca. $60\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ beendet worden. Im Vergleich dazu wurden entsprechende Versuche mit den programmgesteuerten Abkühlgeschwindigkeiten 25 , 10 bzw. $2,2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ durchgeführt (Abb. 8).

Die bei diesen Versuchen (Einzelversuche bzw. jeweils 3 Parallelversuche) registrierte O₂-Aufnahme ist ebenfalls aus Tab. 2 zu ersehen. Jeweils eine Probe der Serie wurde metallographisch untersucht (Tab. 3).

Der Vergleich der Sauerstoffaufnahme zeigte, daß die Verminderung der Abkühlgeschwindigkeit tendenziell mit einer Erhöhung der Sauerstoffaufnahme verbunden war. Dies war aufgrund der erhöhten Zeit bei Temperatur zu erwarten. Für die Versuche mit den Haltetemperaturen 800, 900 und 1000 °C war der Effekt gering und aufgrund der kleinen Versuchsanzahl statistisch kaum relevant. Ein deutlich stärkerer Effekt ergab sich für den Versuchstyp 950/750/1300 °C.

Die metallographische Untersuchung der Proben nach den Versuchen des Typs 950/750/800 bzw. 900 und 1000 °C ergab keinen deutlichen Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Oxidschicht, die α -Zr(O)-Schicht und das durch Rücktransformation der β -Phase entstandene Grundgefüge. Auf Gefügeabbildungen wird daher verzichtet. Ein deutlicher Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit wurde dagegen in den Versuchen des Typs 950/750/1300 °C registriert. Mit abnehmender Abkühlgeschwindigkeit wuchsen die Oxid- und die α -Zr(O)-Schicht, womit sich die für die Sauerstoffaufnahme registrierte Tendenz bestätigte. Das Verhältnis beider Schichten nahm geringfügig ab. Wie Abb. 9 zeigt, entstand bei Abschreckung ein Grundgefüge mit feinnadeliger Widmanstätten-Struktur infolge Überwiegens der martensit-ähnlichen Umwandlungsvorgänge. Mit zunehmender Dauer der Abkühlung, also abnehmender Abkühlgeschwindigkeit, entstanden vergrößerte, breitere α' -Platten und unregelmäßig bzw. gemäß kristallographischer Ausrichtung gebildete α -Einwachsungen, die in ein feineres Umwandlungsgefüge der restlichen ehemaligen β -Phase eingebettet waren.

3.3 Einfluß der Vorkorrosion auf die Oxidation während KVS-typischer Temperaturtransienten

Der Einfluß der Vorkorrosion während des Reaktorbetriebs auf die Dampf-Oxidation von Zircaloy 4-Hüllrohren während eines Kühlmittelverlust-Störfalls ist in Laborversuchen simuliert worden. Die Vorkorrosion der Rohrproben in Dampf bei 400, 450, 600 und 800 °C, die Oxidschichtstärken bis ca. 30µm ergeben sollte, wurde zur Kontrollwägung der Proben ggf. mehrfach unterbrochen. Die Proben wurden anschließend an einer vom Oxid

befreiten Stelle mit angepunktetem Thermoelement bestückt, sodann KVS-ty-
pischen, idealisierten Transienten von 3 min Gesamtdauer in Dampf unter-
worfen. Die Transienten bestanden aus dem Anstieg mit ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ auf
 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, der Zwischenabkühlung mit ca. $25\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ auf $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, den Anstieg mit
ca. $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ auf $1000, 1100$ bzw. $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, dem Halten bei dieser Temperatur
und der anschließenden raschen Abkühlung mit ca. $60\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. Die Sauerstoff-
aufnahme während dieser Versuche wurde durch Rückwägen bestimmt. Einige Pro-
ben wurden metallographisch untersucht.

Die Proben dieser Versuchsserie zeigten nach Oxidation unterschiedliche Ober-
flächenfärbungen. Entsprechendes war für vorkorrodierete und anschließend
in isothermen Versuchen oxidierte Proben registriert worden. Die Oxidfarben
wurden mit denen von Proben verglichen, die ohne Vorkorrosion isotherm oder
im KVS-transienten Versuch oxidiert wurden. Vorkorrosionsschichten von $1,2\mu\text{m}$
Dicke, die bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ entstanden sind (für isotherme Nachoxidation vorge-
sehen), waren dunkel, anthrazitfarbig ("schwarz"), bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebildete
etwa $10\mu\text{m}$ dicke Schichten hell graubraun, bei $450, 500$ und $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebildete
etwa $15-30\mu\text{m}$ dicke Schichten zeigten mit zunehmender Oxidationszeit und-
Temperatur den Übergang von hell graubraunen über hell cremeweiß-rosastichig
Färbung zu cremeweißen Farbtönen. Dünne (ca. $3-5\mu\text{m}$), bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebildete
Schichten waren demgegenüber anthrazitfarben. Die Färbung der Vorkorrosions-
schichten veränderte sich bei isothermer bzw. KVS-transienter Nachoxidation
in Richtung von dunklen über bräunliche zu hellen cremeweißen Tönen. Dabei
war die Färbung der einzelnen Probe teilweise nicht einheitlich. Die Bil-
dung hellerer Oxidbereiche begann an den Probenrändern und erfaßte fleckig
größere Oxidbereiche. Nach den KVS-Versuchen hatten die bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ voroxi-
dierten Proben bräunliche Färbung, teilweise mit hellen Flecken, die bei
 450 und $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ oxidierten Proben cremeweiße Färbung und die bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor-
korrodierten Proben ein grau-weiß geflecktes Aussehen. Im Gegensatz dazu
trat für nicht vorkorrodierete Proben nach isothermer Hochtemperaturoxidation
stets anthrazitfarbenes, für Proben nach KVS-Transienten außerdem dunkel-
graubraunes Oxid auf, und nur Proben zum Studium des Breakaway-Effekts haben
den Übergang in weißes Oxid gezeigt.

In Tab. 4 sind die Vor- und Nachbehandlung der Proben und die danach jeweils
gemessenen Werte der Sauerstoffaufnahme zusammengestellt. Abb. 10 macht als
Balkendiagramm deutlich, daß die Ergebnisse keinen systematischen Einfluß
der Vorkorrosionstemperatur erkennen lassen. Zum Vergleich mit der Sauer-

stoffaufnahme, die vorkorrodierte Proben während der KVS-Transienten ergaben, sind die für nicht vorkorrodierte Proben experimentell ermittelten Störfall-Umsätze ebenfalls eingetragen. Die Sauerstoffaufnahme im KVS-Versuch mit 1200 °C Halte­temperatur war generell unerwartet hoch und überstieg teilweise den Umsatz des nicht vorkorrodierten Materials. Für die Halte­temperaturen 1000 und 1100 °C war der Umsatz stets geringer als der des nicht vorkorrodierten Materials. Damit wurde eine Schutzwirkung der Vorkorrosionsschichten nachgewiesen, die offenbar bei Erhitzung auf 1200 °C verlorengelht. Ein entsprechendes Ergebnis hatte eine Versuchsserie zum Einfluß von Vorkorrosionsschichten auf den Umsatz bei isothermer Nachoxidation erbracht (3). Im Gegensatz zu den beschriebenen klaren Tendenzen standen jedoch starke Streuungen für die Sauerstoffaufnahme im transienten Versuch für einen Teil der Parallelproben und - ebenfalls für einen Teil der Proben - Abweichungen von einer systematischen Abstufung im Vergleich verschiedener Transienten.

Die metallographische Untersuchung bestätigte die für die O₂-Aufnahme registrierten Schwankungen durch unterschiedliche Schichtstärken des Oxids und der α -Zr(O)-Phase vergleichbarer Proben. Darüberhinaus wurde nachgewiesen, daß diese beiden Oxidationsschichten für eine Probe örtlich nicht gleichmäßig, sondern sehr unterschiedlich dick waren. Somit war offenbar die O₂-Aufnahme einer Probe örtlichen Schwankungen unterworfen. Als extremes Beispiel dafür zeigt Abb. 11 Gefügebilder des Querschlicfs einer Probe. In Tab. 5 sind die Schwankungsbereiche der Schichtstärken für alle untersuchten Proben zusammengestellt. Diese Schwankungen gestatten es, im Vergleich verschiedener Stellen einer Probe sowie verschiedener Proben untereinander, die Schichtwachstumsvorgänge zu diskutieren.

Im folgenden werden die Ergebnisse der metallographischen Gefügeuntersuchung für alle Proben gemeinsam besprochen, um allgemeingültige Eigenschaften und Besonderheiten der oxidierten Proben herauszuarbeiten. Dazu wird auf Abb. 11-13 verwiesen, ausgewählte Beispiele zu den beschriebenen Details. Zum Verständnis der Abbildungen sei darauf hingewiesen, daß das spröde Herausbrechen von Oxid-Stengelkristallen bzw. Teilen von α -Körnern während der metallographischen Präparation als Artefakt von echter Porosität unterschieden werden muß. (Die Präparation hat außerdem die geringe Haftfestigkeit zwischen primärem und sekundärem Oxid nachgewiesen.)

Das während der Vorkorrosion bei 400 °C aufgewachsene Oxid von ca. 10 - 15 µ war von feinen Tangentialrissen durchzogen, das bei 600 °C gebildete Oxid außerdem von radial ausgerichteten Rissen, während bei 800 °C gebildetes Oxid an ca. 14 - 20 µ dicken Stellen strukturlos dicht erschien. Während der KVS-Transienten mit 1000 und 1100 °C Haltetemperatur blieben die so voroxidierten Proben bereichsweise ohne erkennbare, wesentliche Nachoxidation (Abb. 12 a, e). Trotz der beschriebenen Rissigkeit des Oxids, ein Merkmal der Veränderung im Verlauf des Breakaway, konnte das Oxid zunächst, bzw. stellenweise, eine gute Schutzwirkung ausüben. Im Zusammenhang mit solchen Oxidbereichen von besonders hoher Schutzwirkung wurden Hohlräume an der Oxid/α -Zr(O)-Phasengrenze beobachtet. An diesen Stellen war offenbar der Kontakt des Oxids zum Metall und damit der Diffusionstransport des Sauerstoffs vermindert.

Wie an anderen Stellen zu erkennen, begann das Wachstum eines Hochtemperaturoxids, das während der transienten Nachoxidation gebildet wurde, und das an seinen stengelförmigen, in radialer Wachstumsrichtung orientierten Körnern identifiziert werden konnte, zunächst lokalisiert in linsenförmigen Bereichen (Abb. 12 b, c, f, g, Abb. 13 b, e). Später breitete sich dieses Oxid schichtförmig aus (Abb. 12 c, d, g, Abb. 13 a). (Es liegt unter der Vorkorrosionsschicht, da die Oxidation durch den Transport von Sauerstoff zustande kommt.) Die verlangsamte Nachoxidation unter Hohlräumen, wie sie oben beschrieben sind, die aber in diesem Stadium der Oxidation an der inneren Grenze der Voroxidationsschicht lagen, ist in Abb. 12 c, d, e, g zu erkennen. Selbst nach starker Nachoxidation im Verlauf der Transiente 950/750/1200 °C waren noch verstärkt schützende Stellen der Vorkorrosionsschicht an besonders geringer Nachoxidation zu erkennen.

Im Gegensatz dazu kam es aus weniger schützenden bzw. radial aufgerissenen Stellen der Voroxidationsschichten zu einem beschleunigten Oxidwachstum während der KVS-Transiente. Die hier frühzeitig einsetzende Nachoxidation verstärkte offensichtlich die vorhandenen Schichtdefekte. Im Verlauf des starken Oxidwachstums und unter dem Einfluß der damit verbundenen Spannungen kam es zum Aufreißen des Oxids oder der Bildung durchgehender Porosität bzw. zu einem schollenförmigen Abheben der Vorkorrosionsschicht. An solchen Stellen mit stark gestörtem Schichtaufbau waren äußere Oxidbereiche an ihrer helleren Färbung auch im metallographischen Anschliff als weißes Oxid ohne Schutzwirkung zu erkennen.

Das während der KVS-Transiente 950/750/1200 °C entstandene stengelige Hochtemperaturoxid ließ meist die bekannte Zinn-reiche Partikel tragende Grenzlinie erkennen, war somit als Doppelschicht ausgebildet (Abb. 13 c, 11 a, c, e). An besonders starken Stellen lag diese Linie nicht in Oxidmitte, sondern war nach innen verschoben, was ein Hinweis auf Schichtdefekte auch im Hochtemperaturoxid ist.

An anderen Stellen schließlich hatte sich während der Nachoxidation zunächst ein deutlich rissiges Breakaway-Oxid gebildet, später stengeliges Oxid (Abb. 11 c, e). Auch die während der ganzen Nachoxidation fortgesetzte Bildung von Breakaway-Oxid wurde im Falle der KVS-Transiente 950/750/1200 °C beobachtet (Abb. 13 f, g). Die regelmäßige Rißstruktur im Oxid dieser Bereiche wies auf einen periodisch wiederholten Breakaway-Effekt hin.

Die Schicht der sauerstoffstabilisierten $\bar{\alpha}$ -Phase (α -Zr(O)) bestätigte die beobachteten Unterschiede der Schutzwirkung des Oxids. An Stellen mit verzögertem Oxidwachstum war die α -Zr(O)-Schicht, die während der Transiente diffusionskontrolliert weitergewachsen ist, besonders dick. Dies gilt auch für Bereiche mit dichtem, stengeligem Hochtemperaturoxid (Abb. 13 a, b, c). Dagegen waren mit Breakaway-Oxidation, besonders, wenn sich diese bis zum Ende der Transiente fortgesetzt hatte, besonders dünne α -Zr(O)-Schichten verbunden (Abb. 13 d, e, f, g). Insgesamt variierte das Schichtdickenverhältnis Oxid/ α -Zr(O) für eine Probe örtlich und im Vergleich verschiedener Proben besonders stark (s. Tab. 5).

3.4 Einflüsse der oxidischen Phasenumwandlung (tetragonales/monoklines ZrO₂) auf die Oxidationskinetik

In dem für den Kühlmittelverlust-Störfall interessanten Temperaturbereich sind zwei Modifikationen des Zirkonoxids bekannt, das tetragonale Hochtemperaturoxid und das monokline Tieftemperaturoxid. Ein Einfluß der Oxidphase auf die Oxidationskinetik ist gemäß dem Zustandsdiagramm Zirkon-Sauerstoff (Abb. 14) zu erwarten. Aufgrund der geringeren Unterstöchiometrie und damit Defektkonzentration des monoklinen Oxids sollte seine oxidationshemmende Schutzwirkung die des tetragonalen Oxids übertreffen.

In isothermen Versuchen bei 1000 °C und darunter war ein gegenüber der parabolischen Zeitabhängigkeit verzögertes Wachstum des Oxids registriert

worden (14 g). Zur Erklärung ist angenommen worden, daß sich auch bei niedrigen Oxidationstemperaturen zunächst das tetragonale Oxid bildet und sich im Verlauf der Oxidation in monoklines Oxid umwandelt. In transienten Versuchen war von Biederman et al. (12) gefunden und von Cathcart et al. (11) bestätigt und interpretiert worden, daß anomal geringe Oxidation aufgrund einer Hysterese der Umwandlung von monoklinem in tetragonales Oxid auftreten kann.

In einer Serie von Oxidationsversuchen mit speziellen temperaturtransienten Verläufen wurde nunmehr versucht, mit der Oxidumwandlung verbundene kinetische Anomalien gezielt zu erzeugen bzw. zu verstärken. Das Versuchsprogramm umfaßte insgesamt 22 Temperaturverläufe mit je 2 Versuchen. Die Versuchsdaten und die erzielte Sauerstoffaufnahme sind Tab. 6 zu entnehmen. Die Ergebnisse wurden mit theoretisch zu erwartenden Werten für die Sauerstoffaufnahme τ gemäß der auf den eigenen isothermen Daten (3) beruhenden Beziehung $\tau [\text{g/cm}^2] = 0,724 \sqrt{t} \cdot \exp(-10481/T)$ verglichen, die graphisch über den betreffenden T-t-Verlauf integriert wurde. Diese Werte sind in Tab. 6 ebenfalls eingetragen.

In stufenweise isothermen Versuchen wurde zunächst 2, 5 bzw. 15 min bei 800, 900 und 950 °C und anschließend jeweils 2 min bei 1100 °C oxidiert. Es wurde erwartet, daß ein von der ersten Versuchsphase abhängiger Anteil monoklinen Oxids gebildet wird und noch bei 1100 °C die Kinetik beeinflusst. Registriert wurde im Vergleich zu den theoretischen Werten anomal geringe Oxidation für die Versuche 15 min 900 °C + 2 min 1100 °C und 5 min 950 °C + 2 min 1100 °C (Abb. 15). Die übrigen Versuche ergaben normale (mit den theoretischen Werten vergleichbare) und teilweise höhere Ergebnisse, z. Tl. mit beträchtlicher Streuung der Parallelproben.

In KVS-ähnlichen Versuchen von 2 min Gesamtdauer mit 950 bzw. 1200 °C Peaktemperatur, Zwischenabkühlung auf 600 bzw. 750 °C und Haltetemperatur 1100 °C ergaben sich mit einer Ausnahme anomal niedrige Werte für die Sauerstoffaufnahme im Vergleich zu den theoretisch erwarteten Werten (s. Abb. 15).

Eine Serie weiterer Versuche wurde zunächst mit einer raschen Erhitzung auf 1000 °C begonnen und mit einem Halten bei 700, 800, 900, 1000 und 1100 °C abgeschlossen. Bei einem Teil der Versuche wurde eine Zwischenabkühlung auf

600 °C bzw. nach einer solchen eine Zwischenerhitzung auf 1200 °C eingeschaltet. Damit sollte eine Umwandlung in monoklines Oxid erzielt bzw. wieder rückgängig gemacht werden. Anomal niedrige Oxidation ergaben die Versuchsverläufe 1000/600/1100 °C und 1000/600/1000 °C (Abb. 15). Die Proben aus den übrigen Versuchen ergaben vergleichbare oder höhere Werte der Sauerstoffaufnahme, gemessen am Niveau der theoretisch erwarteten Oxidation.

Die Ergebnisse haben den Einfluß der Phasenumwandlung des Oxids auf die Oxidationskinetik bestätigt. Im Vergleich zu der vom tetragonalen Oxid bestimmten Hochtemperatur-Kinetik (theoretisch erwartete Sauerstoffaufnahme) wurde nur dann anomal geringe Oxidation registriert, wenn - wie als Erklärung angenommen werden kann - im Verlauf isothermer Oxidation oder durch Zwischenabkühlung monoklines Oxid gebildet wurde.

Von den in Tab. 6 gekennzeichneten Proben wurden metallographische Querschliffe angefertigt und auf Details in der Oxidschicht und der α -Zr(O)-Schicht, die Dicke der genannten Schichten und das Oxid/ α -Verhältnis ausgewertet. Dazu wurden Proben aus der Versuchsserie ausgewählt, die entsprechend der registrierten Sauerstoffaufnahme deutliche Unterschiede erwarten ließen.

Die Ergebnisse der Schichtvermessung sind in Tab. 7 zusammengestellt. Generell ergab sich, daß die Dicke der Schichten über den Umfang einer Probe recht einheitlich war. Die gemessenen Schichtdicken bestätigten die für die Proben jeweils registrierte Sauerstoffaufnahme.

Alle Proben, die das erwartete oder ein höheres Oxidationsausmaß erreicht hatten, zeigten Oxidschichten mit einer deutlichen Unterteilung durch eine metallische Partikel tragende Grenze und gleichmäßig glatter Grenze zur α -Zr(O)-Schicht. Diese Grenze mit Sn-reichen Partikeln wurde bereits mehrfach erwähnt. Das Oxid/ α -Verhältnis für diese Proben war relativ hoch. Wie der Vergleich der beiden Proben nach dem identischen Temperaturverlauf 5 min 900/2 min 1100 °C zeigte, konnte keine erkennbare Eigenschaft des Oxids als Ursache der unterschiedlichen Sauerstoffaufnahme nachgewiesen werden. Es ist jedoch trotzdem möglich, daß ein unterschied-

licher Grad der Umwandlung des tetragonalen in monoklines Oxid die Ursache war.

Im Gegensatz zu den oben behandelten Proben zeigten alle Proben, die anomal geringe Oxidation ergeben hatten, ein homogenes Oxid ohne metallische Partikel. Dickere Oxidschichten zeigten als weitere Gegensätze eine wellige Begrenzung zur α -Zr(O)-Phase und an Stellen mit örtlich dünnem Oxid Hohlräume an der Oxid/ α -Phasengrenze. Für das Oxid/ α -Schichtdickenverhältnis ergaben sich zu dem tendenziell kleine Werte. Beispiele für diese Merkmale normalen und anomalen Oxidationsverhaltens sind in Abb. 16 zusammengestellt.

Die Probe für den Temperaturverlauf 5 min 950/2 min 1100 °C, die anomal geringe Oxidation, aber ein hohes Schichtdickenverhältnis, ergeben hatte, zeigte für einen Teil der Oberfläche eine glatte Oxid/ α -Phasengrenze und für eine eng begrenzte Stelle eine Teilung des hier verhältnismäßig dicken Oxids durch metallische Partikel. Abb. 17 zeigt die Variation normal/anomal im Schichtaufbau dieser Probe.

Anomal geringe Oxidation dürfte also nach obigen Ergebnissen mit dem Fehlen metallischer Partikel und in späteren Stadien der Oxidation mit der Bildung von Hohlräumen an der wellig werdenden Oxid/ α -Grenze verbunden sein.

3.5 Vergleichsrechnungen der Zircaloy-Oxidation mit dem Computercode SIMTRAN

In Kap. 1.4 ist das Verfahren kurz beschrieben worden, nach dem mit dem Computercode SIMTRAN (10) die Oxidation des Zircaloy im isothermen und transienten Fall berechnet werden kann. Die Weiterentwicklung des Codes, gegenwärtig in Bearbeitung bei DI Malang, Institut für Reaktorbauelemente, KfK, gegenüber der ursprünglichen Version betraf die Bereitstellung neuerer Daten zur Sauerstoffdiffusion in der β -Zircaloy-Phase und zur α/β -Phasenumwandlung in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffkonzentration (Kassner et al., ANL; s. Abb. 14) sowie die Verfeinerung des Diffusionsmodells zur Berechnung der Oxidation des zweiphasigen $\alpha+\beta$ -Zircaloy und des α -Zircaloy durch Verwendung konzen-

trationsabhängiger Diffusionsdaten.

Zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen einiger ausgewählter Versuche zur transienten Zircaloy Oxidation wurden Computerrechnungen mit SIMTRAN durchgeführt. Dabei wurden der jeweilige experimentelle Temperatur-Zeit-Verlauf, die Rohrabmessungen und die Zircaloy-Materialdaten vorgegeben. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen, die kinetischen Daten Sauerstoffaufnahme und Schichtdicken, wurden mit den jeweils entsprechenden experimentell bestimmten Werten verglichen.

Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in (16) veröffentlicht. Die Modellrechnung konnte - auch für Zwischenzustände des KVS-Verlaufs die Sauerstoffaufnahme mit zufriedenstellender Genauigkeit beschreiben (Abb. 18). Die bestehenden Abweichungen waren mit den Streuungen der Meßdaten vergleichbar. Die Berechnung des Schichtwachstums erwies sich im Vergleich dazu als weniger übereinstimmend mit den Meßwerten. Insbesondere ergab die Modellrechnung ein rasches Wachstum der α -Zr(O)-Schicht, selbst während rascher Abkühlung von hohen Temperaturen (Abb. 18), während experimentell nachgewiesen ist, daß die α -Zr(O)-Phase vorwiegend in Form von Einwachsungen in der β -Phase gebildet wird. In Kap. 4.6 werden dieser Aspekt und weitere mögliche Verfeinerungen der Oxidations-Modellrechnung mit SIMTRAN diskutiert.

4. Diskussion

4.1 Oxidation des Zircaloy während KVS-typischer Temperaturtransienten

Die Hauptserie von Laborversuchen hat ergeben, daß in erster Linie die erreichte Temperatur und in zweiter Linie die Zeit bei Temperatur das Ausmaß der Oxidation bestimmen. Die Versuchsergebnisse sind in diesem Sinn logisch abgestuft (Abb. 19). Die versuchstechnisch und material-spezifisch bedingte Streuung der Ergebnisse überdeckt lediglich im Temperaturbereich unterhalb ca. 800 °C die Einflüsse der Temperaturführung.

Im Vergleich zu isothermen Versuchen gleicher Gesamtdauer, die eine Umhüllung der KVS-Transiente darstellen, werden im transienten Fall stets

niedrigere Werte für den Oxidations-Umsatz registriert (Abb. 20). Eine Beschreibung der KVS-Oxidation durch isotherme Verläufe ist somit als 1. Näherung möglich und konservativ. Bei Berücksichtigung der verkürzten Zeit bei Temperatur für transiente Verläufe ergibt sich in 2. Näherung die Möglichkeit, durch Integration von Zeit-Temperatur-Schritten auf der Basis isothermer Daten, die Oxidation während Transienten aufzusummieren. Dies ist versuchsweise durch graphische Integration erfolgreich getestet worden. Der Aufwand und die begrenzte Genauigkeit des Verfahrens lassen es jedoch als ungeeignet erscheinen. Eine maschinelle Integration mit dem einfachen Computercode "BILD 5" von ORNL (11) und insbesondere weitere Coderechnungen mit SIMTRAN (10) sind zum Vergleich mit den eigenen transienten und isothermen experimentellen Ergebnissen noch vorgesehen.

4.2 Einflüsse langsamer Abkühlung

Das α' -Widmanstättengefüge entsteht bei Abschreckung der β -Phase durch martensit-ähnliche Umwandlungsvorgänge. Mit zunehmend langsamerer Abkühlung ist in den Umwandlungsgefügen - besonders deutlich für Abkühlung von $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ - der Einfluß einer Sauerstoff-Umverteilung im Gefüge durch Diffusion und eine der martensitischen β/α' -Umwandlung überlagerte β/α -Umwandlung durch Keimbildung und Wachstum zu erkennen. Der während der Umwandlung in β -Anteilen des Gefüges transportierte Sauerstoff (Diffusionskoeffizient in β höher als in α) reichert sich in α -Keimen an und ermöglicht ihr Wachstum zu den sog. α -Einwachsungen. Im Verlauf der Abkühlung entstehen auf diese Weise α -Kristallite mit ausgeprägtem Sauerstoff-Konzentrationsprofil.

In der Abkühlphase nach durchlaufener KVS-Transiente treten in einem tatsächlichen Störfall hohe Belastungen der Brennstäbe während des Wiederbenetzens und Abschreckens auf. Eine Gefährdung der Stäbe in dieser Phase wäre gegeben, falls die Sauerstoff-Umverteilung im Hüllrohrgefüge die mechanischen Eigenschaften der Hüllrohre stark beeinträchtigen würde.

Der Einfluß der durch langsames Abkühlen bedingten Gefügeveränderungen auf das mechanische Verhalten dürfte nicht eindeutig abgeschätzt werden können. Einerseits bedeutet die Vergrößerung des Gefüges und die Bildung sauerstoffreicher α -Bereiche eine Versprödung. Andererseits sind diese

Gefügebestandteile in eine duktilere und sich durch Sauerstoffabgabe weiter entfestigende β -Phase eingebettet. In Japan durchgeführte Untersuchungen (17) haben ergeben, daß oberhalb 1260 °C bei vergleichbarem Oxidationsausmaß Festigkeit und Duktilität des Zircaloy abnehmen, eine Folge des hohen Sauerstoffgehalts im Grundmaterial. Im Vergleich zum Temperatureinfluß wird die für langsame Abkühlung registrierte Versprödung durch die Bildung von α -Gefügebestandteilen als weniger stark angegeben.

4.3 Einflüsse der Vorkorrosion und Folgerungen für die Oxidation im KVS

Die Messung der Sauerstoff-Aufnahme vorkorrodierter Proben während simulierter Störfall-Verläufe und insbesondere die metallographische Untersuchung haben gezeigt, daß die gegebene Schwankungsbreite der Eigenschaften von Vorkorrosionsschichten in transienten Störfallverläufen wesentlich verstärkt wird. Die Folge ist ein breites Spektrum für den lokalen Oxidationsumsatz im Störfall. Dieses Spektrum reicht von einem örtlich kaum nachweisbaren Störfallumsatz einerseits, wie er für die Störfall-Maximaltemperaturen 1000 und 1100 °C nachgewiesen wurde, bis zu einem normalen Umsatz des nicht vorkorrodieren Materials weit übersteigenden, örtlich begrenzten Breakaway-Oxidation andererseits, wie sie in einem Fall für die Störfalltemperatur 1200 °C registriert wurde. Schwankungen dieser Größenordnung sind ohne Vorkorrosion in keinem Fall beobachtet worden (Abb. 20).

Als Ursache dieses variablen Materialverhaltens ist einerseits die örtlich verstärkte Schutzwirkung der Vorkorrosionsschicht aufgrund oxidationshemmender Hohlräume zu betrachten. Diese unterbrechen offenbar örtlich den Kontakt des Oxids zum Metall und vermindern so den Diffusions-transport von Sauerstoff. Es ist anzunehmen, daß sie durch Kondensation von Anionenlücken im Oxidgitter entstehen, eine Interpretation von Pemsler (18) für in anderem Zusammenhang bei der Oxidation von Zirkonium beobachtete Hohlräume.

Andererseits ist der teilweise oder völlige Verlust der Schutzwirkung der Vorkorrosionsschichten durch eine Vorschädigung aufgrund des Breakaway-Effekts zu erklären, die sich während der transienten Nachoxidation

noch verstärkt. Die Ursachen dafür sind wahrscheinlich Wachstums-
spannungen im ungleichmäßig wachsenden Oxid zusammen mit Spannungen,
die sich im Verlauf der Temperaturwechsel aufbauen. Während für nicht
vorkorrodiertes Material in einer 1200 °C erreichenden Transiente kein
Breakaway registriert wurde, ist offenbar nach Vorkorrosion lokal ein
"induzierter" Breakaway möglich.

Unter der Voraussetzung, daß die in Laborversuchen erzeugten Vorkorro-
sionsschichten mit Schichten vergleichbar sind, die im Reaktorbetrieb
entstehen, ergeben sich für die Oxidation während eines tatsächlichen
Kühlmittelverlust-Störfalls folgende Erwartungen: Aufgrund des Breaka-
way-Effekts, der durch geeignete Wahl der Reaktorbetriebsbedingungen
(Temperatur) unterdrückt bzw. dessen Beginn verzögert wird, und diverser
Zyklen (Abschaltphasen) des Reaktors muß damit gerechnet werden, daß
zumindest dickere Oxidschichten örtlich geschädigt sind (19). In diesem
Fall sind für den lokalen Störfall-Oxidationsumsatz große Schwankungen
zu erwarten, während für den mittleren Umsatz die Übertragbarkeit iso-
thermer kinetischer Daten aufgrund des Zusammenwirkens oxidationsbe-
schleunigender und verzögernder Effekte kaum eingeschränkt ist. Außerdem
ist zu beachten, daß von den stärker vorkorrodierten Brennstäben des
Cores aufgrund ihres höheren Abbrandes nicht die höchsten Störfalltempe-
raturen erreicht werden.

4.4 Einflüsse der oxidischen Phasenumwandlung (tetragonales/monoklines ZrO₂)

Die oxidische Phasenumwandlung tetragonal/monoklin ist in beiden Rich-
tungen vom martensitischen Transformationstyp und mit dem Aufbau innerer
Spannungen verbunden. Diese sind die Ursache einer Umwandlungshysterese
bei Temperaturwechseln und einer verzögerten Umwandlung im isothermen
Fall. Das Auftreten beider Phasen nebeneinander ist daher im Bereich
von etwa 800 - 1200 °C möglich. Die tetragonale Phase wird unterhalb
ihres normalen Existenzbereiches durch hohe Druckspannungen eine hohe
Defektkonzentration und Feinkörnigkeit stabilisiert (18). Da das Fort-
schreiten der Umwandlung von vielen Parametern abhängig ist und während
der Oxidation meßtechnisch nur äußerst schwierig, z. B. durch Hochtem-
peratur-Röntgenographie, zu verfolgen wäre, ist der Einfluß auf die Kine-
tik quantitativ gesetzmäßig kaum erfaßbar.

Die Ergebnisse der durchgeführten gezielten Untersuchung lassen folgende Tendenzen erkennen: Im Einklang mit früheren isothermen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, daß sich bei beginnender Hochtemperaturoxidation auch unterhalb 1000 °C zunächst spannungsstabilisiert das tetragonale Oxid bildet. Nach isothermer Oxidation von 15 min bei 900 °C bzw. 5 min bei 950 °C muß eine Umwandlung in monoklines Oxid stattgefunden haben, das auch eine anschließende Erhitzung auf 1100 °C übersteht. Die für diese Versuche registrierte, anomal niedrige Oxidation spiegelt nach dieser Interpretation die Eigenschaft der stärkeren Schutzwirkung des monoklinen Oxids wider. In anderen Versuchen mit normalem Ergebnis hat sich dagegen das tetragonale Oxid nicht umgewandelt. Beobachtete Streuungen und relativ hohe Werte der Sauerstoffaufnahme könnten einerseits die Folge einer unbefriedigenden Temperaturkonstanz aufgrund der HF-Heizung sein. Andererseits ist jedoch denkbar, daß zweiphasige (tetragonal und monoklin) Oxidgemische hohe Defektkonzentrationen und entsprechend geringe Schutzwirkung besitzen. Damit läge eine Parallele zu japanischen Untersuchungen vor (20), nach denen unter Dampfdruck gebildete zweiphasige Oxidschichten (tetragonal und monoklin) aufgrund porösen Aufbaus verringerte Schutzwirkung aufweisen.

Die KVS-typische Versuchsserie mit ihren bis auf eine Ausnahme anomal geringen Umsätzen läßt den Schluß zu, daß das während des 1. Peaks gebildete tetragonale Oxid durch die Zwischenabkühlung auf 600 bzw. 750 °C (für 750 °C evtl. nur unvollständig) in monoklines Oxid übergeht. Eine Rückumwandlung findet bei 1100 °C innerhalb einer Minute nicht statt, dagegen offenbar schon nach wenigen Sekunden während einer Zwischenerhitzung auf 1200 °C.

Wie die metallographische Untersuchung nachgewiesen hat, zeigen Proben, die in speziellen Versuchsverläufen anomal geringe Oxidation ergeben hatten als deutliche Merkmale das Fehlen einer Unterteilung des Oxids (Sn-reiche Partikel) und in späteren Stadien die Bildung von Hohlräumen an einer wellig werdenden Grenze zur α -Zr(O)-Phase. Diese Merkmale waren auch in der Versuchsserie zur transienten Oxidation voroxidierten Proben an Stellen mit besonders guter Schutzwirkung des Oxids nachgewiesen worden. Als Ursache der Hohlraumbildung war in jenem Zusammenhang die Kondensation von Anionenlücken im Oxidgitter angenommen worden. Nunmehr

liegt die Interpretation nahe, daß die Umwandlung in das monokline Oxid, das gemäß Zr-O-Zustandsdiagramm eine geringere Unterstöchiometrie im Vergleich zum tetragonalen Oxid erlaubt, zunächst mit einer Anionenleerstellen-Übersättigung dieses Oxids verbunden ist, die durch ihre Kondensation zu Hohlräumen abgebaut wird. Aus dieser Interpretation folgt, daß die oxidische Phasenumwandlung auch die Ergebnisse der Versuchsserie zur transienten Oxidation vorkorrodiierter Proben beeinflusst. In diesem Sinn ergibt sich auch für die mit voroxidierten Proben im KVS-Versuch bei 1200 °C Haltetemperatur beobachtete starke Oxidation eine vertiefte Interpretation: Bei 1200 °C ist durch Rückumwandlung in das tetragonale Oxid die oxidationshemmende Wirkung des monoklinen Oxids aufgehoben worden.

Im Vergleich zu der vom tetragonalen Oxid bestimmten Hochtemperatur-Oxidationskinetik kann als Einfluß der oxidischen Phasenumwandlung folgendes summarische Ergebnis formuliert werden: Die Oxidation kann durch Anteile monoklinen Oxids beschleunigt werden, während sie beim Überwiegen des monoklinen Oxids deutlich verzögert wird.

4.5 Einflüsse weiterer Parameter

4.5.1 Metallische α/β -Umwandlung des Zircaloy

Im Hochtemperaturbereich werden auf dem oxidierenden β -Zircaloy die Oxidschicht und die sauerstoffstabilisierte α -Schicht (α -Zr(O)) gebildet. Während Temperaturtransienten kann sich zwischen α und β vorübergehend eine zweiphasige $\alpha+\beta$ -Schicht ausbilden (9). Im Temperaturbereich 820 - 970 °C, in dem wenig sauerstoffhaltiges Zircaloy mit zweiphasigem $\alpha+\beta$ -Gefüge stabil ist, werden ebenfalls die Oxidschicht und die α -Zr(O)-Schicht gebildet. Im Tieftemperaturbereich bildet sich bei Oxidation des α -Zircaloy nur die Oxidschicht. Ein Einfluß des Grundgefüges auf die Oxidationskinetik ist daher zu erwarten. Im folgenden jedoch wird begründet, weshalb dieser Einfluß als gering beurteilt wird.

Die Sauerstoffaufnahme als Maß für den Oxidationsumsatz wird vom Sauerstofftransport durch das Oxid bestimmt, der wiederum von der Schichtdicke und den Konzentrations-Randbedingungen abhängt. Im Kontakt mit Oxid steht in jedem Fall der Dampfraum einerseits und die sauerstoff-

gesättigte α -Zr(O)-Phase andererseits, weshalb die Randbedingungen als systembedingt unveränderlich gegeben zu betrachten sind. Der Transport von Sauerstoff im Grundgefüge ist für β und $\alpha+\beta$ -Gefüge stärker als für α -Gefüge, da der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient für β höher als für α -Zircaloy ist. Die Rückwirkung auf das Wachstum des Oxids ist jedoch gering, da der überwiegende Anteil des aufgenommenen Sauerstoffs das Grundgefüge nicht erreicht, sondern im Oxid gebunden wird. Somit besteht ein Einfluß hauptsächlich auf die Verteilung des aufgenommenen Sauerstoffs.

4.5.2 Temperaturwechsel

Im Zusammenhang mit der oxidischen und metallischen Phasenumwandlung des Zircaloy wurde bereits auf indirekte Einflüsse von Temperaturwechseln auf die Oxidationskinetik hingewiesen. Als ursächliche Einflußfaktoren sind Größe, Richtung und Frequenz der Temperaturwechsel zu betrachten. Die Auswirkungen auf die Kinetik der Oxidation werden durch Geometrie, Menge, Gefüge und Verteilung der beteiligten Phasen bestimmt, sowie durch ihre physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Eine Detailbeschreibung und Wertung der Einzelmechanismen ist aufgrund der bestehenden vielfältigen Wechselbeziehungen nicht möglich.

4.5.3 Dehnung

Die Aufblähung der Hüllrohre, die sich während eines KVS-Verlaufs der Oxidation überlagert, wirkt über die Dehnung (durch Anrisse gebildete neue Oberflächenanteile) und die Spannung (veränderter Eigenspannungszustand vor allem des Oxids) auf die Oxidation zurück. Ergebnisse zu diesem Thema werden im Zusammenhang mit Kurzzeitstand- und Berst-Experimenten an Rohrkapseln gesondert behandelt.

4.6 Oxidations-Modellrechnungen mit SIMTRAN

Die bisher durchgeführten Vergleichsrechnungen zu experimentellen KVS-Transienten haben gezeigt, daß eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von SIMTRAN-Coderechnungen und dem Experiment bereits erreicht worden ist. Weitere Fortschritte werden von einer verfeinerten Coderechnung erwartet. Zur Bestätigung bzw. Verbesserung der im Code verwendeten Literaturdaten der Sauerstoffdiffusion

in den beteiligten Zircaloy-Phasen ist deren Optimierung mit dem Algorithmus OPAL [gegenwärtig in Bearbeitung durch DI Raff, Institut für Reaktorentwicklung, KfK] auch für tiefere Temperaturen vorgesehen. Nachdem damit eine verbesserte Übereinstimmung zwischen Experiment und SIMTRAN-Rechnung für den isothermen Fall erreicht ist, sollen weitere Vergleichsrechnungen zur transienten Oxidation durchgeführt werden. Mit diesen Verifikationsrechnungen ist das physikalische Modell des SIMTRAN-Codes zu prüfen, das eine realistische Erfassung des Sauerstofftransports bei Temperaturwechseln und des kinetischen Einflusses der oxidischen Phasenumwandlung gestatten soll.

4.7 Literaturvergleich

Der Vergleich der eigenen experimentellen Ergebnisse zur transienten Oxidation von Zircaloy mit Ergebnissen anderer Autoren wird durch die begrenzte Vergleichbarkeit der jeweils gewählten Transienten und zum Teil fehlende Parameterangaben zu den Versuchsverläufen eingeschränkt. Tab. 8 zeigt den Vergleich zu Ergebnissen von ORNL (11) für einige Versuchsverläufe, die durch einen 1. Temperaturpeak, Zwischenabkühlung und erneuten Anstieg auf eine Haltetemperatur gekennzeichnet sind. Die Versuche sind nach Temperatur und Zeit der Halteperiode geordnet. Der nur für die Oxidschichtdicke mögliche Vergleich zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung beider Datensätze.

5. Zusammenfassung

Unsere bisherigen Untersuchungen betrafen im wesentlichen die Kinetik der isothermen Wasserdampf-Oxidation von Zircaloy 4-Hüllrohren. Der nicht-isotherme Verlauf von Druckwasserreaktor-Kühlmittelverlust-Störfallabläufen gab Veranlassung, die verfügbare Literatur auf aussagekräftige Publikationen zu prüfen und danach die erkannten Wissenslücken durch eigene experimentelle Untersuchungen zu schließen.

Das geschah im Prinzip durch Anwendung einer elektronisch gesteuerten Induktionsheizung, mit der die Rohrproben zuerst zu Eichzwecken isothermen, sodann temperaturtransienten oxidationskinetischen Untersuchungen in Dampf unterworfen wurden. Dabei entsprachen die angewandten

Zeit-Temperatur-Verläufe einerseits realistischen Rechnungen über den hypothetischen Störfallablauf, andererseits pessimistischen Annahmen bis an die Grenze des gemäß RSK-Leitlinien zulässigen Temperaturbereichs. Besonderes Augenmerk kam dabei den Fragen zu, welchen Einfluß im transienten Temperaturverlauf die mechanischen Spannungen im System Metall/Oxid (durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten sowie metallische und oxidische Phasentransformationen verstärkt) auf die Kinetik der Sauerstoffaufnahme ausüben, und ob sich nicht doch das dabei auftretende Ausmaß oxidativer Wechselwirkung auf der Basis der verfügbaren isothermen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch geeignete Integrationsverfahren berechnen ließe.

Es ergab sich, daß - analog zu den isothermen Versuchen - in erster Linie die erreichte Maximal- resp. Haltetemperatur und die Zeit-bei-Temperatur das Ausmaß der Sauerstoffaufnahme bestimmen. Für pessimistisch angenommene Störfallverläufe mit 3 bzw. 5 min Gesamtdauer und 1200 °C Haltetemperatur ergaben sich Werte der Sauerstoffaufnahme von 623 bzw. 911 mg/dm², der Oxidschichtdicke von 34 bzw. 43 µm und der α-Zr(O)-Schichtdicke von 43 bzw. 63 µm. Dies entspricht bei doppelseitiger Oxidation des Hüllrohrs einem theoretischen Wandstärkekonsum von 7,5 bzw. 10,9 %, liegt also noch innerhalb der durch die RSK-Leitlinien für Druckwasserreaktoren gesetzten 17 % Begrenzung. Da die Sauerstoffaufnahme für die Störfalltransienten stets kleiner ist als im isothermen Fall, kann die Kinetik der isothermen Oxidation in erster Näherung zu einer konservativen Beschreibung der Störfalloxidation herangezogen werden.

Eine zum Abschluß der Transiente vorgenommene, geregelt-verzögerte Abkühlung hatte - gegenüber der sonst angewandten Abschreckung von Halte-temperatur - einen bemerkenswerten Zugewinn an Sauerstoff, eine vergrößerte Gefügestruktur und Sauerstoffumverteilung zur Folge.

Weitere die Oxidation im transienten Fall beeinflussende Faktoren sind Temperaturwechsel und die damit verbundenen inneren Spannungen im oxidierenden Material, Phasenumwandlungen des Grundmaterials und des Oxids, der Vorkorrosionszustand des Materials und der Oxidation überlagerte Dehnung. Die aufgrund von Temperaturwechseln entstandenen Risse sind,

wie hauptsächlich die Untersuchung der Vorkorrosionseffekte ergeben hat, als Ursache verstärkter lokaler Oxidation anzunehmen. Der Einfluß der α/β -Umwandlung des Zircaloy auf den Oxidationsumsatz wird als geringfügig beurteilt. Die Umwandlung des zunächst gebildeten tetragonalen Oxids in monoklines Oxid, die mit zeitlicher- bzw. mit Temperaturhysterese abläuft, ist wahrscheinlich die Ursache zweier gegensätzlicher Einflüsse: Einerseits kann ein verminderter Oxidationsumsatz durch die verminderte Sauerstoffdiffusion im monoklinen Oxid verursacht werden. Andererseits muß die Möglichkeit eines verstärkten Oxidationsumsatzes beachtet werden, der durch verminderte Schutzwirkung von Oxidgemischen (tetragonal und monoklin) bzw. Schichtdefekte verursacht werden kann.

Bei gravimetrischer Prüfung der im Störfallverlauf insgesamt aufgenommenen Sauerstoffmenge von vorkorrodierten Proben ergab sich gegenüber dem Verhalten im metallischen Ausgangszustand unter vergleichbaren Bedingungen, wie

- isotherm über gleiche Zeiten
- temperatur-transient bei Haltetemperaturen von 1000 und 1100 °C über gleiche Verläufe,

eine insgesamt geringere Sauerstoffaufnahme. Erst bei Transienten mit 1200 °C Haltetemperatur entfällt die reaktionshemmende Wirkung der Vorkorrosion. Das entspricht auch den Beobachtungen bei isothermer "Nachoxidation" 1200 °C.

Der metallographisch bestimmte, lokale Einfluß der Vorkorrosion auf die Oxidation im transienten Störfallverlauf bewegt sich zwischen den Extremen eines stark verminderten Umsatzes und eines lokalen Breakaway-Effekts mit erhöhtem Umsatz im Vergleich zum metallischen Material. Zu den Parametern dieses Verhaltens gehören lokale Eigenschaften der Vorkorrosionsschichten (Risse, Hohlräume, Struktur, Fehlstellen, Spannungen) und ihr mechanisches Verhalten, sowie ggf. ihre Strukturumwandlung bei Temperaturwechseln und ihr Einfluß auf die Eigenschaften des neu gebildeten Oxids. Eine deterministische Beschreibung des Sachverhalts und seine Erfassung mit Modellrechnungen erscheint nicht möglich zu sein.

Während das lokale Ausmaß der Oxidation aus den genannten Gründen systembedingten, starken Schwankungen unterworfen sein kann, wird also bei der gravimetrischen Analyse durch Mittelung der Oxidation über größere Oberflächenbereiche eine weitgehende Kompensation der Einflüsse der verschiedenen Parameter beobachtet.

Die modellmäßige Computerberechnung der transienten Oxidation von Hüllrohren im metallischen Ausgangszustand mit dem Code SIMTRAN hat sich als erfolgreich erwiesen. Verfeinerte Verifikationsrechnungen sind vorgesehen. Für den voroxidierten Zustand wird gegenwärtig wenig Chance gesehen, reaktorbetriebstypische Bezugszustände zu definieren und rechnerische Vorhersagen zu treffen.

6. Danksagung

Für entscheidende technische Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit, vor allem bei der Ertüchtigung, Anwendung und Steuerung der induktiven Beheizung, sei den Herren Ing. R. Kraft und Ing. D. Jennert vielmals gedankt; gleicher Dank gilt auch Frau B. Bennek-Kammerichs für die metallographischen Untersuchungen.

7. Literatur

- (1) Mayinger, F.: Beherrschung des Kühlmittelverlust-Unfalles und Probleme der Notkühlung.
Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Informationstagung über die Sicherheit von Kernkraftwerken, Zürich 25/26. Nov. 1974, S. VII/1-16.
- (2) 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).
- (3) Leistikow, S.; Schanz, G.; v. Berg, H.: Kinetik and Morphologie der isothermen Dampf-Oxidation von Zircaloy 4 bei 700 - 1300 °C.
KfK 2587, Mrz. 1978.
- (4) Scatená, G.J.: Fuel Cladding Embrittlement During a Loss of Coolant Accident.
NEDO - 10674, Okt. 1972.
- (5) Hobson, D.O.; Rittenhouse, P.L.: Embrittlement of Zircaloy-Clad Fuel Rods by Steam During LOCA Transients.
ORNL 4758, Jan. 1972.
- (6) Hobson, D.O.: Ductile-Brittle Behaviour of Zircaloy Fuel Cladding.
Proc. Topical Meeting on Water Reactor Safety, Salt Lake City, Utah, USA, 26. - 28. März 1973.
- (7) Pawel, R.E.: Diffusion in a Finite System with a Moving Boundary.
Journal of Nuclear Materials 49 (1973/74) S. 281 - 290.
- (8) Pawel, R.E.: Oxygen Diffusion in Beta Zircaloy During Steam Oxidation.
Journal of Nuclear Materials 50 (1974) S. 247 - 258.
- (9) Sawatzky, A.; Ledoux, G.A.; Jones, S.: The Oxidation of Zirconium During a High-Temperature Transient.
ASTM Conference on Zirconium in the Nuclear Industry, Quebec City, Kanada, Aug. 1976.
- (10) 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.

- (11) Cathcart, J.V. et al.: Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics IV. Reaction Rate Studies.
ORNL/NUREG - 17, Aug. 1977.
- (12) Biederman, R.R.; Ballinger, R.G.; Dobson, W.G.: A Study of Zircaloy 4- Steam Oxidation Reaction Kinetics.
EPRI NP - 225, Sept. 1976.
- (13) Biederman, R.R.; Sisson Jr., R.D.; Jones, J.K.; Dobson, W.G.:
A Study of Zircaloy 4-Steam Oxidation Reaction Kinetics.
EPRI NP - 734, Apr. 1978.
- (14) Leistikow, S.; v. Berg, H.; Jennert, D.; Kraft, R.; Pott, E.; Schanz, G.: Untersuchungen zur Hochtemperatur-Wasserdampf-Oxidation von Zircaloy 4-Hüllrohren.
In: Projekt Nukleare Sicherheit, Halbjahresberichte 1974/2 - 1978/2
KfK - 2130 (1975) S. 183 - 189
KfK - 2195 (1975) S. 219 - 238
KfK - 2262 (1976) S. 233 - 260
KfK - 2375 (1976) S. 284 - 315
KfK - 2435 (1977) S. 261 - 305
KfK - 2500 (1977) S. 306 - 344
KfK - 2600 (1978) S. 324 - 342
KfK - 2700 (1978) S. 4200/47 - 4200/63
KfK - 2750 (1979)
- (15) 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 Nr.13, Session 1, Paper No. 2.
- (16) 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, Session 1, Paper No. 3.
- (17) Komatsu, K.; Takada, Y.; Mizuta, M.; Takahashi, S.: The Effects of Oxidation Temperature and Slow-Cooldown on Ductile-Brittle Behaviour of Zircaloy Fuel Cladding; MAPI - TM - 525.
In: Proceedings of Specialist Meeting on the Behaviour of Water Reactor Fuel Elements under Accident Conditions.
Spätind, Norway, Sept. 1976, CSNI Report Nr. 13, Session 1, Paper No. 7.

- (18) Pemsler, J.P.: The Kinetics and Mechanism of Oxide Film Growth of Zirconium.
Electrochemical Technology 4 (1966), S. 128 - 131. .
- (19) Stehle, H.; Kaden, W.; Manzel, R.: External Corrosion of Cladding in PWRs.
Nuclear Engineering and Design 33 (1975) S. 155 - 169.
- (20) 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.

Tabelle 1: Versuchsmaterial und seine chemische Zusammensetzung

Zircaloy 4 - Rohrmaterial, Sandvik Universal Tubes

Abmessungen ($\pm 0,05$ mm) : \emptyset , außen 10,75 mm
Wandstärke 0,725 mm

Proben (Rohrabschnitte): Länge 30 mm

Probenbehandlung: Entfetten

Beizen, 2 min in 47 % HNO₃, 3 % HF, 50 % H₂O

Kochen, 15 min in dest. Wasser

Trocknen

Wiegen

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

Tabelle 2: Zircaloy 4/Dampf-Hochtemperatur-Oxidation, Sauerstoffaufnahme im Verlauf von Temperaturtransienten (1. Temperaturanstieg ca. 100 °C/s, Abkühlung v. 1. Peak ca. 25 °C/s, 2. Temperaturanstieg ca. 5 °C/s, Endabschreckung ca. 60 °C/s bzw. Abkühlung mit ca. 25, 10 bzw. 2,2 °C/s). Insgesamt 100 Versuche (21⁺).

Temperaturverlauf [°C] Versuchsdauer [min]	Sauerstoffaufnahme [mg/dm ²] Ergebnisse der einzelnen Versuche
Aufheizversuche, nur 1. Peak:	
950	61,9 / 49,3 / 46,2
1000	56,4 / 73,1 / 65,4 / 47,3
1100	119 / 122 / 115
1200	203 / 191 / 191
1. Peak +2. Anstieg, Abbruch ohne Haltezeit.	
950/750/1000	91,2 / 81,6 / 73,2 / 82,2
/1100	148 / 147 / 146 / 144
/1200	271 / 231 / 289 / 228 / 215
KVS-Verlauf, 1,5 min	
950/750/ 700	43,8 / 42,0 / 46,9
/ 800	51,5 / 68,9 / 58,9 / 41,6 / 41,2 / 47,7
/ 900	74,5 / 67,9 / 80,0 / 75,7
KVS-Verlauf, 3 min Endabschreckung 60 °C/s	
950/750/ 700	44,3 / 65,3 / 49,8 / 59,7
/ 750	44,7 / 68,9 / 55,4 / 49,5
/ 800	66,2 ⁺ / 74,7 / 62,4 / 52,7
/ 850	102 / 73,9 / 108 / 108
/ 900	105 ⁺ / 106 / 96,9
/1000	190 / 214 / 208 ⁺ / 182
/1100	412 / 349 ⁺ / 305 / 325
/1200	514 / 544 / 623 ⁺ / 571 / 501
/1300	741 / 645 / 765 ⁺

Fortsetzung Tabelle 2

Temperaturverlauf [$^{\circ}\text{C}$] Versuchsdauer [min]	Sauerstoffaufnahme [mg/dm^2] Ergebnisse der einzelnen Versuche
Endabkühlung 25 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$	
950/750/ 800	55,0 ⁺
/ 900	97,8 ⁺
/1000	168 ⁺
/1300	817 ⁺
Endabkühlung 10 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$	
950/750/ 800	61,1 / 64,9 ⁺ / 68,7
/ 900	104 ⁺
/1000	180 ⁺
/1300	909 ⁺
Endabkühlung 2,2 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$	
950/750/ 800	63,0 ⁺ / 71,4 / 62,5
/ 900	107 ⁺ / 121 / 106
/1000	191 / 214 / 210 ⁺
/1300	1000 ⁺ / 1118 / 1046
KVS-Verlauf, 5 min	
900/600/1000	240 ⁺
/1100	514 ⁺
/1200	911 ⁺

⁺Proben wurden metallographisch untersucht.

Tabelle 3: Ergebnisse der metallographischen Untersuchung ausgewählter Proben nach KVS-typischen Temperaturverläufen (s. Tab. 2)

Temp.Verlauf [°C] (s.Tab.2)	O ₂ -Aufnahme [mg/dm ²]	Oxid [µm] Min./Mittel/Max.	α-Zr(O) [µm] Min./Mittel/Max.	Ox/α-Verhältnis Min./Mittel/Max.
3 min KVS, Abschreckung 950/750/1300	765	35/37/40	46/50/54	0,69/0,74/0,82
/1200	623	31/32/34	39/41/43	0,76/0,79/0,83
/1100	349	16/17/19	25/26/27	0,59/0,63/0,71
/1000	208	10,5/11,0/11,9	14,7/15,8/16,5	0,65/0,70/0,76
/ 900	105	4,6/5,0/5,6	7,1/7,7/8,3	0,58/0,66/0,75
/ 800	66,2	2,5/2,7/2,8		
Abkühlg. 25 ⁰ C/s 950/750/1300	817	37/39/42	52/54/56	0,67/0,72/0,77
/1000	168	6,4/7,6/8,2	9,8/11,5/14,1	0,48/0,68/0,84
/ 900	97,8	3,5/4,1/4,5	5,7/7,5/8,2	0,43/0,55/0,67
/ 800	55,0	2,4/2,6/2,8		
Abkühlg. 10 ⁰ C/s 950/750/1300	909	40/42/44	57/63/67	0,64/0,67/0,71
/1000	180	8,7/9,1/9,5	11,3/11,7/12,1	0,73/0,78/0,81
/ 900	104	4,5/5,0/5,2	7,5/8,0/8,2	0,61/0,63/0,65
/ 800	64,9	2,9/3,1/3,3		
Abkühlg. 2,2 ⁰ C/s 950/750/1300	1000	49/50/53	69/73/76	0,67/0,69/0,71
/1000	210	9,2/10,1/11,2	12,4/13,7/15,0	0,67/0,74/0,80
/ 900	107	4,9/5,2/5,6	5,0/6,8/7,9	0,70/0,78/0,98
/ 800	63,0	2,9/3,1/3,5		
5 min KVS 900/600/1200	911	39/41/43	50/56/63	0,69/0,73/0,78
/1100	514	22/24/26	29/31/33	0,71/0,79/0,85
/1000	240	11,1/11,5/12,1	14,9/16,1/17,6	0,68/0,71/0,77

Tabelle 4:

Sauerstoffaufnahme von Zircaloy 4 Rohrproben während Voroxidation und KVS-transienter Nachoxidation für die Verläufe 950/750/1000°C, 950/750/1100°C u. 950/750/1200°C. Insgesamt 35 Versuche (10⁺).

Voroxidation				Nachoxidation		Bemerkungen
T [°C]	t [h]	Unterbrechungen	O ₂ -Aufn. [mg/dm ²]	T _{max} [°C]	O ₂ -Aufn. [mg/dm ²]	
400	4008	5	201,8	1000	135,7 ⁺	
"	"	"	206,4	"	53,6	
"	6675	8	226,7	"	46,2	
"	4008	5	194,4	1100	172,1	
"	"	"	187,6	"	94,3	
"	5902	7	196,8	"	51,2 ⁺	
"	"	"	205,2	1200	543,6 ⁺	
"	6675	8	212,6	"	781,6	
450	2418	3	504,9	1000	69,4	abgepl. Ox.grau
"	"	"	551,5	"	40,2	"
"	2768	4	469,1	"	115,4	"
"	2418	3	532,3	1100	64,3	"
"	2768	4	474,9	"	268,9	"
"	2692	3	522,9	1200	642,5	Oxid grau
"	"	"	511,1	"	259,8	abgepl. Ox.grau
600	26	-	509,9	1000	100,5 ⁺	KVS nur 1 3/4 min
"	"	-	533,7	"	90,7	
"	29	1	502,4	"	86,1	
"	"	"	457,7	"	114,9	
"	26	-	437,4	1100	244,5 ⁺	
"	"	-	537,3	"	54,5	
"	51	4	539,5	"	223,6	
"	26	-	608,5	1200	664	
"	"	-	520	"	758,9	
"	"	-	500	"	520 ⁺	
800	6,5	-	493,8	1000	94,8 ⁺	
"	6h50min	2	514,3	"	130,6	
"	8	-	531,3	"	109,6	
"	7	-	460,3	1100	97,1	
"	"	-	449,1	"	149,0	
"	"	-	460,8	"	106,3	
"	7,5	-	461,1	"	74,7 ⁺	
"	8	-	456,3	"	149,8 ⁺	
"	5h20min	-	496,3	1200	700,7 ⁺	
"	"	2	525,9	"	695,8	

⁺ Proben wurden metallographisch untersucht.

Tabelle 5:

Ergebnisse der metallographischen Untersuchung ausgewählter Rohrproben aus einer Versuchsserie zur KVS-transienten Oxidation (NO) nach Voroxidation (VO) (Tab. 4)

Versuchsverlauf $T_{VO} [^{\circ}C] / T_{NO,Max} [^{\circ}C]$ s. Tab. 4	Oxidschichtstärke [μm] insges.		\angle -Ph. [μm]	Verhältnis Oxid/ \angle -Ph.	Bemerkungen
		Anteil d. VO			
400/1000	12-45	10-15	25-40	0,4-1,9	Oberfläche graubraun teilw. abblätternde Voroxidationsschicht
400/1100	12-28	11-15	19-24	0,6-1,4	Oberfläche schwarz
400/1200	28-60	8-12	48-61	0,5-1,0	Oberfl. braun glänzend mit weiß berandeten mattgrauen Flecken; VO-Schicht teilw. abgebrös.
600/1000	29-68	26-37	13-20	1,7-3,9	} Oberfl. weiß; VO-Schicht tangential- und radialrissig
600/1100	30-63	22-33	21-29	1,2-2,2	
600/1200	49-66	25-35	34-39	1,1-1,9	
800/1000	14-115	$\geq 14^+$	14-47	0,4-7,1	} einzelne Stellen d. Oberfl. mit weißem Oxid
800/1100	16-65	$\approx 16^+$	17-44	0,4-3,8	
800/1100	17-80	$\approx 17^+$	32-55	0,4-2,4	
800/1200	37-130	$\approx 14^+$	38-70	0,8-2,8	

⁺ Höchstwerte unsicher, da Abgrenzung teilweise undeutlich.

Das bei Nachoxidation entstandene Hochtemperaturoxid weist, wo es als Doppelschicht ausgebildet ist, eine ca. 6 - 17 μm starke innere Teilschicht auf.

Tabelle 6: Versuche zum Anomalie-Einfluß der oxidischen Phasenumwandlung (tetragonales in monoklines ZrO_2) auf die Oxidationskinetik von Zircaloy 4. Insgesamt 44 Versuche (10⁺).

Temperaturverlauf [°C]	Sauerstoffaufn. [mg/dm ²]	theor. O ₂ -Aufnahme [mg/dm ²]
Aufheizungen ca. 100°C/s Endabkühlung ca. 60°C/s		
2 min 950 / 2 min 1100	437 466	419
5 min 950 / 2 min 1100	329 ⁺ 441	453
15 min 950 / 2 min 1100	525 576	520
2 min 900 / 2 min 1100	588 ⁺ 468	400
5 min 900 / 2 min 1100	733 ⁺ 416 ⁺	417
15 min 900 / 2 min 1100	376 ⁺ 386	458
2 min 800 / 2 min 1100	497 472	387
5 min 800 / 2 min 1100	494 451	389
15 min 800 / 2 min 1100	405 550	396
1. Aufheizung ca. 100°C/s Zwischenabkühlungen ca. 25°C/s 2. Aufheizung ca. 25°C/s Endabkühlung ca. 60°C/s		
16 s 950 / 4 s 600/60 s 1100	260 242	299
16 s 950 /16 s 750/60 s 1100	327 ⁺ 243 ^{+,1}	300
4 s 1200 / 4 s 600/60 s 1100	251 286	347
4 s 1200 /16 s 750/60 s 1100	249 311	348
4 s 1000 / 4 s 600/85 s 700	68,4 47,2 ²	69
4 s 1000 / 4 s 600/81 s 800	85,4 83,1	79
4 s 1000 / 4 s 600/77 s 900	109 84,2	105
4 s 1000 / 4 s 600/73 s 1000	128 124 ⁺	177
4 s 1000 / 4 s 600/ 4 s 1200/ 53 s 1000	319 241 ³	248 176 ³
113 s 1000	298 ⁺ 226	210
4 s 1000 / 4 s 600/69 s 1100	337 263	307
4 s 1000 / 4 s 600/ 4 s 1200/ 57 s 1100	379 439	328
40 s 1000 /69 s 1100	460 ⁺ 436	326

+ Proben wurden metallographisch untersucht

1 Haltezeit bei 750 °C; 8 s

2 keine Haltezeit bei 1000 °C

3 von 1200 °C abgekühlt, nicht bei 1000 °C gehalten

Tabelle 7: Ergebnisse der metallographischen Untersuchung ausgewählter Rohrproben aus einer Versuchsserie zum Anomalieeffekt (Tab. 6)

T-t-Verlauf [°C] (s.Tab. 6)	Sauerstoff- Aufnahme [mg/dm ²]	Oxidschicht [µm] Min./Mittelw./Max.	äußere Ox-Teilschicht ¹ [µm] Min./Mittelw./Max.	α-Zr(O)-Schicht [µm] Min./Mittelw./Max.	Oxid/α-Zr(O)-Verhältnis Min./Mittelw./Max.
2 min 900/2 min 1100	588	26,5/30,8/33,6	19,7/20,0/20,2	29,5/34,2/36,5	0,87/0,90/0,92
5 min 900/2 min 1100	733	38,6/41,0/43,2	26,1/26,6/27,6	41,2/46,8/51,2	0,84/0,88/0,93
5 min 900/2 min 1100	416	20,5/27,4/32,1	18,8/19,8/20,5	26,8/30,4/33,0	0,76/0,90/0,97
15 min 900/2 min 1100	376	16,8/19,0/21,1 ^{2,3}	-	33,9/35,9/38,2	0,48/0,53/0,59
5 min 950/2 min 1100	329	15,3/19,3/22,4 ^{2,3}	-	20,6/23,5/27,4	0,73/0,82/0,86
2 min,950/750/1100	327	20,2/20,5/20,9	12,1/12,5/12,7	22,6/23,3/24,1	0,84/0,88/0,91
2 min,950/750/1100	243	9,4/10,1/10,8 ²	-	20,5/20,8/21,7	0,45/0,48/0,53
2 min,1000/1100	460	26,1/27,2/28,6	15,8/16,4/17,0	32,7/34,1/34,5	0,75/0,80/0,84
2 min,1000/600/1000	124	3,3/3,6/3,9	-	15,8/16,2/16,8	0,21/0,22/0,25
2 min 1000	298	14,4/15,5/16,4	9,1/9,9/10,5	18,0/18,9/19,5	0,74/0,83/0,89

1: äußerer Teil der Oxid-Doppelschicht (bis zur Grenzschicht mit Sn-reichen Partikeln)

2: wellige Oxid/α-Zr(O)-Grenze

3: Hohlräume an Oxid/α-Zr(O)-Grenze

Tabelle 8: Vergleich der Ergebnisse von ORNL-Versuchen und KfK-Versuchen zur Oxidation des Zircaloy 4 während transienter Temperaturverläufe

1. Peak [°C] Maximal/Minimaltemp.	2. Aufheizung [°C/s]	Haltetemp., [°C]	-zeit [s]	O ₂ -Aufnahme [mg/dm ²]	Oxid [µm]	α-Zr(O) [µm]
ORNL: 1400/650	?	1200	110		36,3	
1400/650	"	1090	165		10,5	
1400/650	"	1050	210		12,6	
1050/650	"	1050	210		12,2	
KfK: 4 s 900/4 s 600	5	1200	154	911	39,2 - 43,2	50,4 - 63,4
4 s 950/4 s 750	5	1200	68	623	31 - 35	43 - 47
4 s 900/4 s 600	5	1100	174	514	22,3 - 26,1	29,0 - 33,1
4 s 950/4 s 750	5	1100	88	349	17 - 21	26 - 31
16 s 950/16s 750	25	1100	60	243 , 327	9,4 - 20,9	20,5 - 24,1
4 s 900/4 s 600	5	1000	194	240	11,1 - 12,1	14,9 - 17,6
4 s 950/4 s 750	5	1000	108	208	10 - 13	15 - 19

ORNL: Dauer d. 1. Peaks: Aufheizung und Abkühlung je ca. 10 s.
Keine Angaben zur Geschwindigkeit d. 2. Aufheizung.

KfK: 1. Peak: Aufheizgeschwindigkeit 100 °C/s, Abkühlgeschwindigkeit 25 °C/s; kurze Haltezeiten bei Maximal- und Minimaltemperatur.

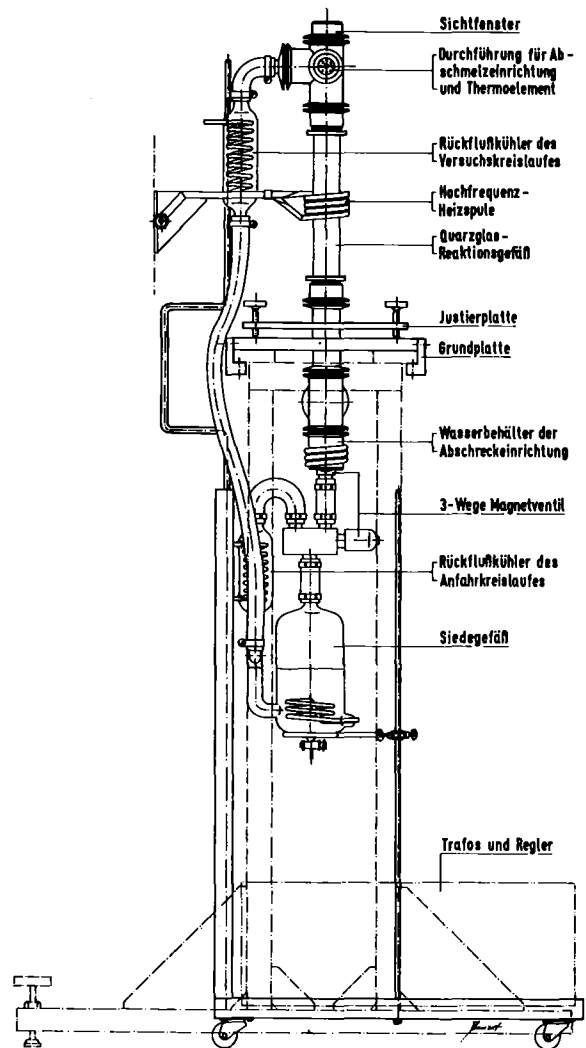
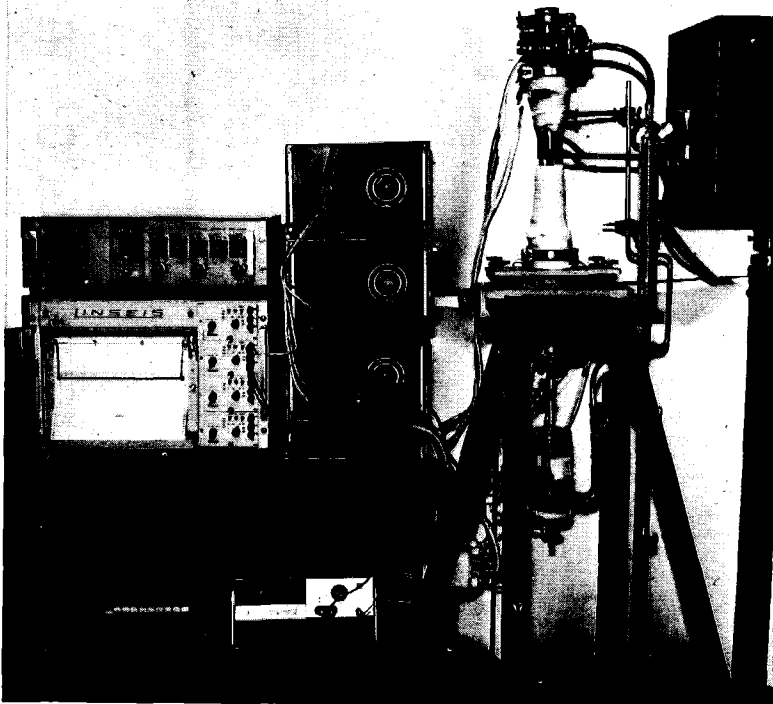
Ziele der Untersuchung	Oxidationskinetik Sauerstoffverteilung Morphologie	Einfluß von - Sauerstoffaufnahme auf Verformung - Verformung auf Sauerstoffaufnahme
Proben	Rohrabschnitte	Rohrkapseln
Versuchsführung	isotherm temperatur-transient	isobar druck-transient isotherm temp.-trans. temp.-transient
Parameter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

Abb.1

Zircaloy 4 / Dampf-Hochtemperatur-Oxidation

Abb. 2

VERSUCHSANORDNUNG FÜR HOCHTEMPERATUR-DAMPF- OXIDATIONSREAKTION UNTER INDUKTIVER BEHEIZUNG



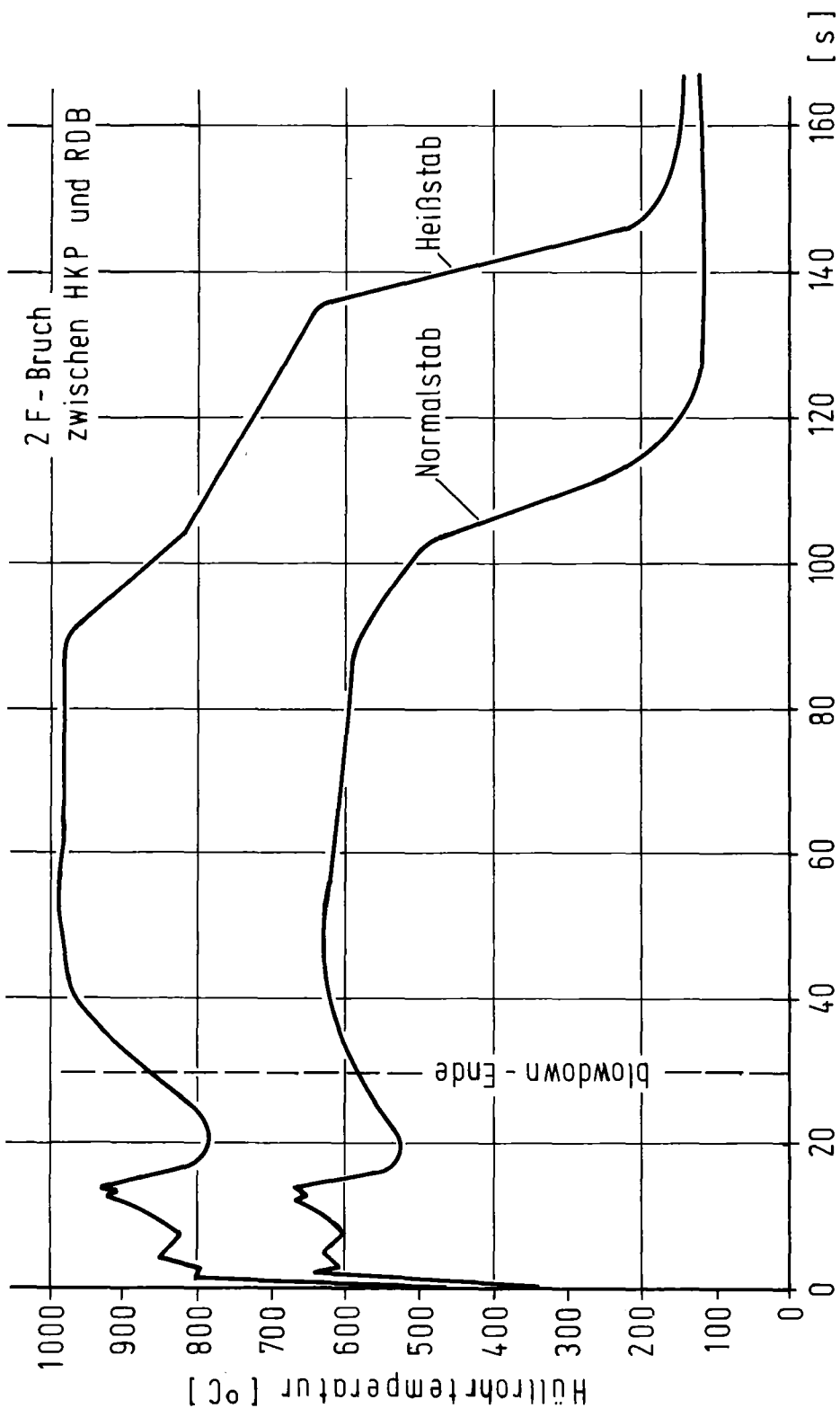


Abb. 3 Berechnete DWR - KVS - Transienten

Abb. 4

ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

TRANSIENTE ZEIT-TEMPERATUR-VERLÄUFE MIT ANGABE DER GEWICHTS-
ZUNAHME NACH DURCHLAUFEN UNTERSCHIEDLICHER BLOWDOWN-PEAKS
(950-1200°C) MITTELWERTE AUS 3 MESSUNGEN

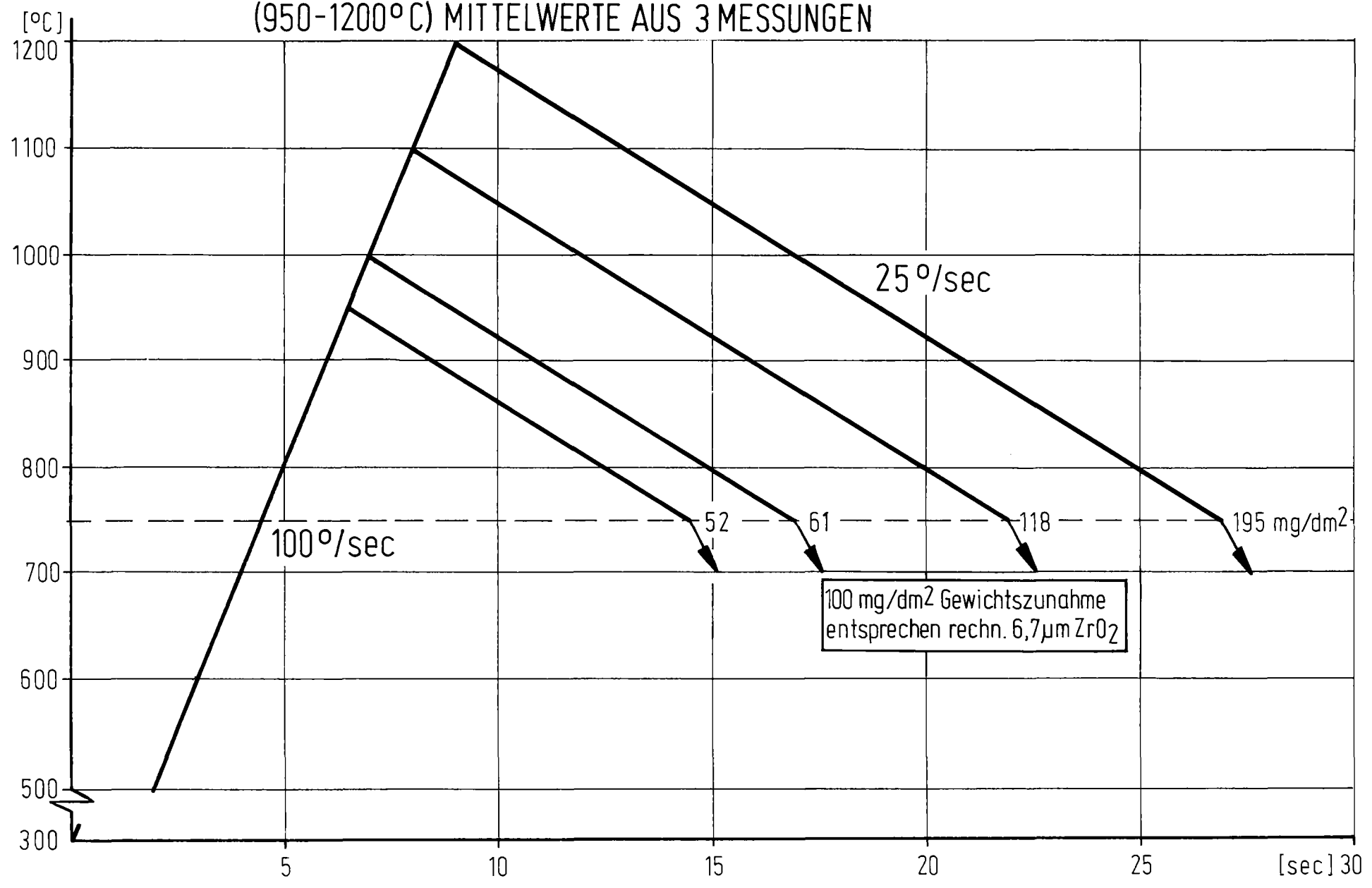


Abb. 5 ZIRCALLOY 4 / DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

ANGENÄHERT ISOTHERME UND TRANSIENTE ZEIT - TEMPERATUR - VERLÄUFE
 MIT ANGABE DER GEWICHTSZUNAHMEN NACH VERSUCHSABBRUCH RESP. -ENDE
 (1m/s, 1at) MITTELWERTE AUS 3-6 MESSUNGEN,

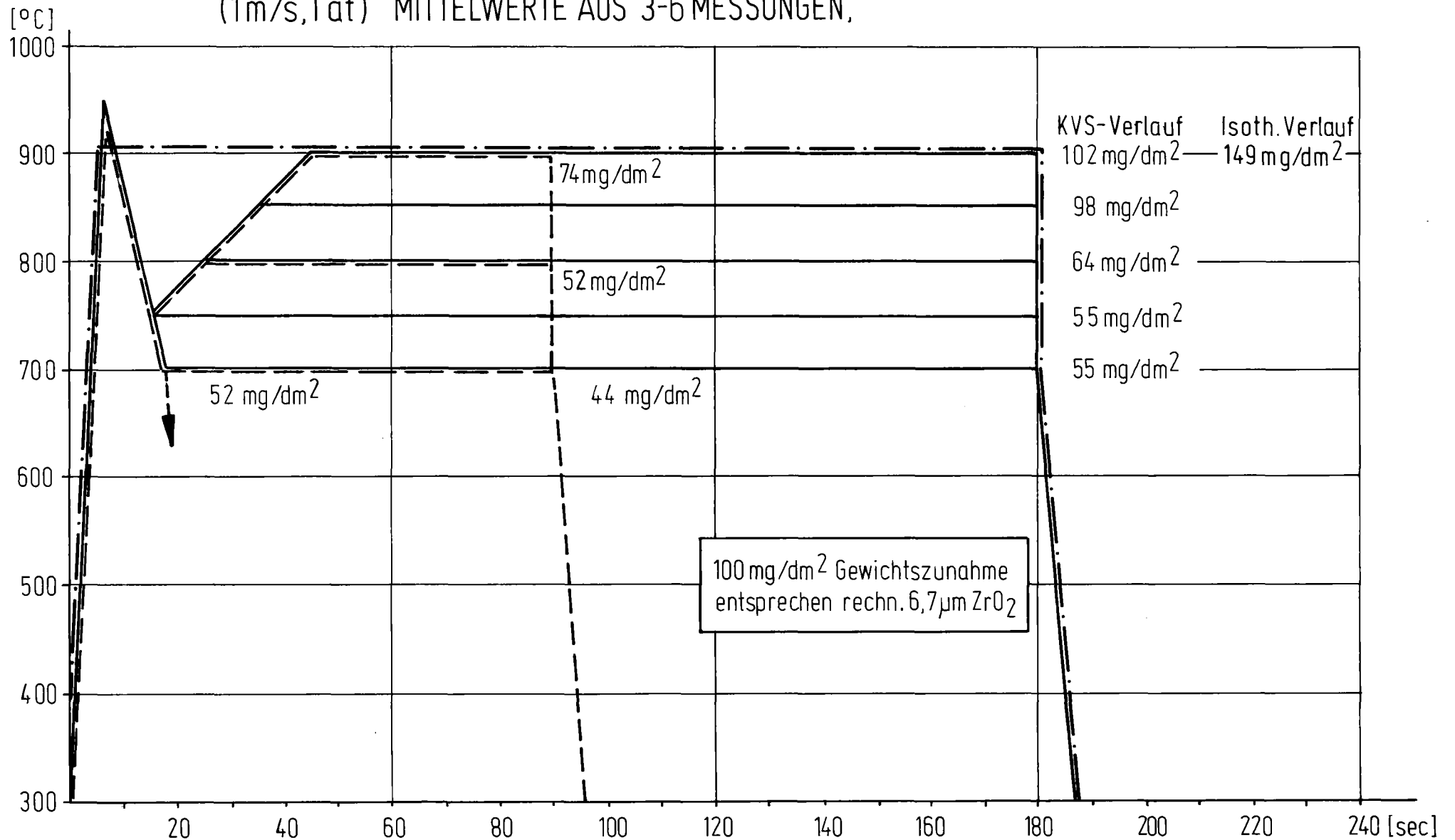
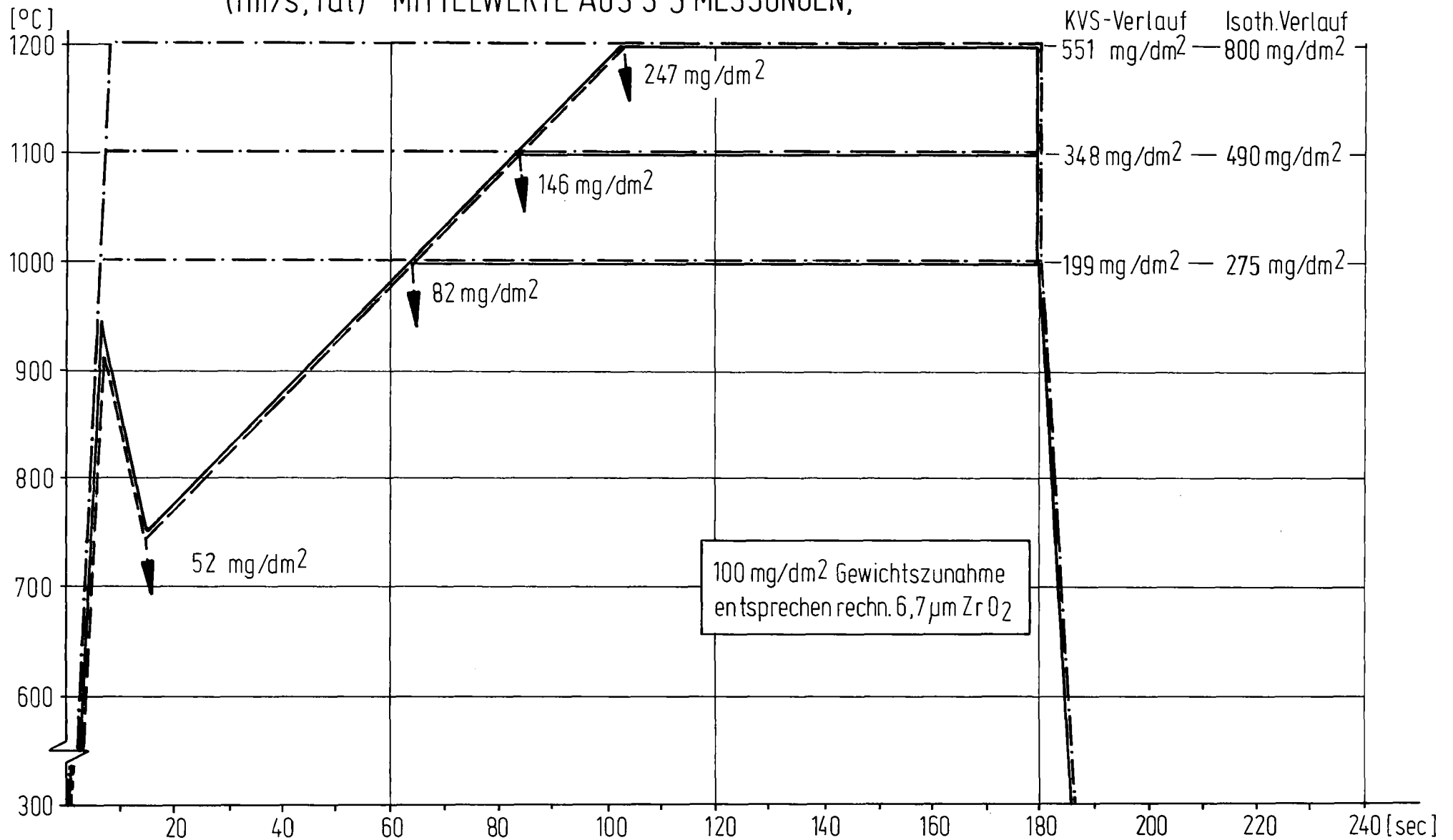


Abb. 6 ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

ANGENÄHERT ISOTHERME UND TRANSIENTE ZEIT-TEMPERATUR-VERLÄUFE
 MIT ANGABE DER GEWICHTSZUNAHMEN NACH VERSUCHSABBRUCH RESP.-ENDE
 (1m/s, 1at) MITTELWERTE AUS 3-5 MESSUNGEN,



ZIRCALOY 4 / DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION Abb. 7

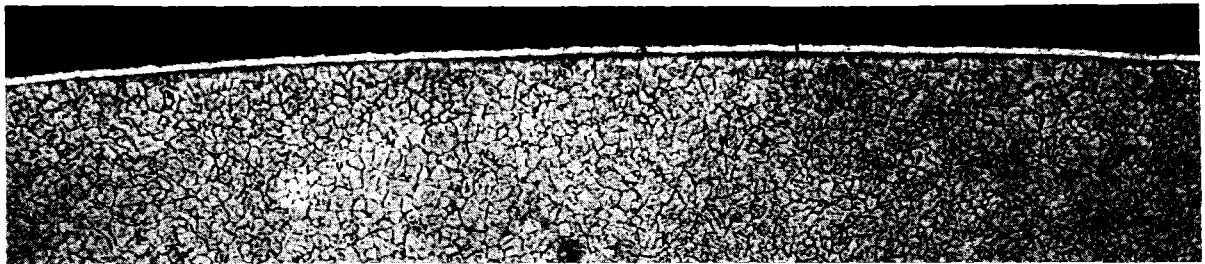
METALLOGRAPHISCHE QUERSCHLIFFE DOPPELSEITIG OXIDIERTER ROHRE
PROBEN NACH TRANSIENTEN ZEIT-TEMPERATUR VERLÄUFEN

3min, 950 - 750 - 800/900/1000/1100/1200°C

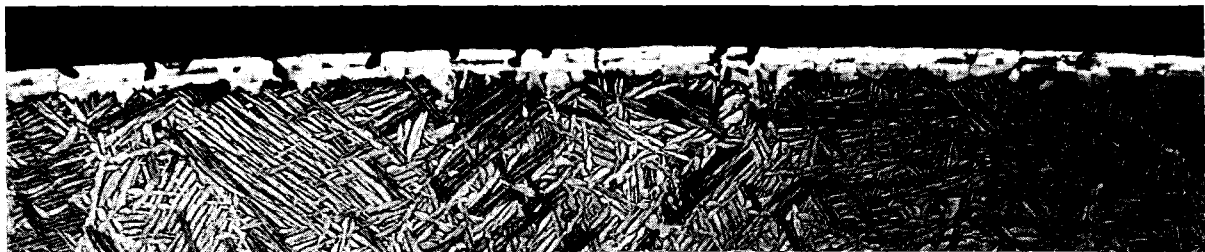
50 μm \longleftarrow



800°C



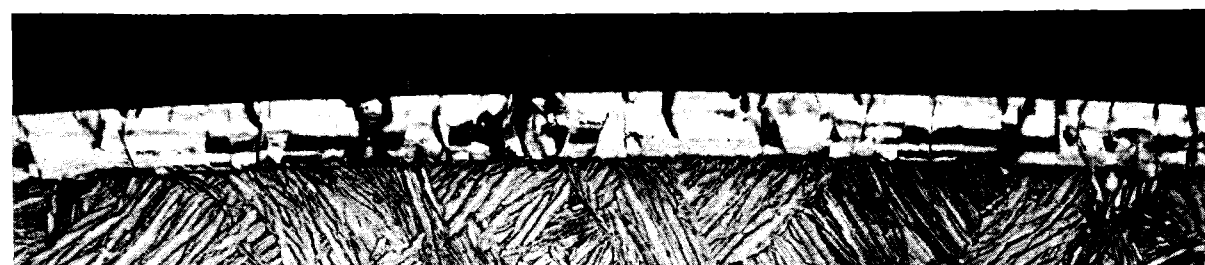
900°C



1000°C



1100°C



1200°C

Abb. 8 ZIRCALOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

ISOTHERMER UND TRANSIENTE ZEIT-TEMPERATUR-VERLÄUFE UNTER VARIATION DER ABKÜHLGESCHWINDIGKEIT MIT ANGABE DER GEWICHTSÄNDERUNGEN

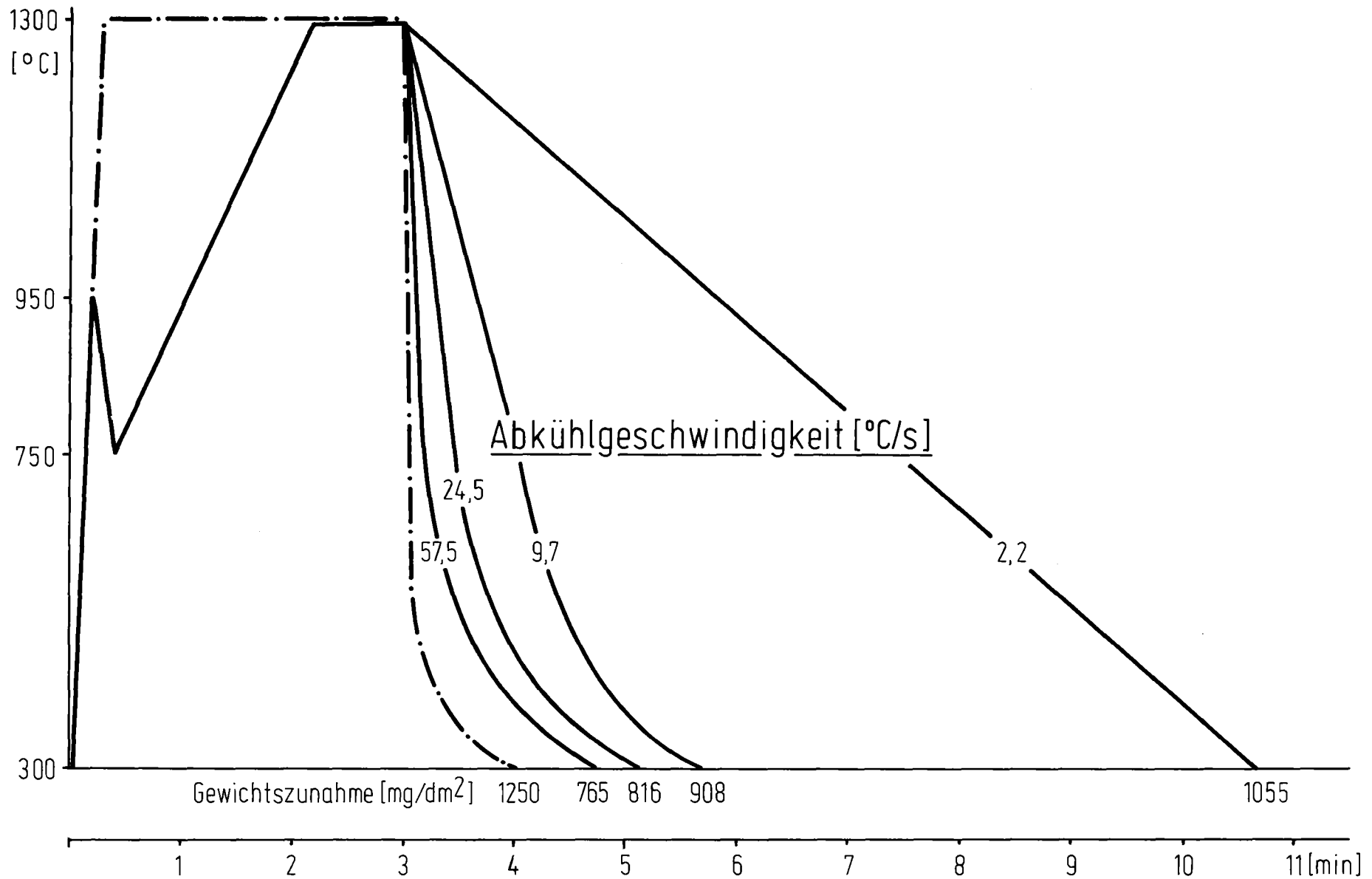
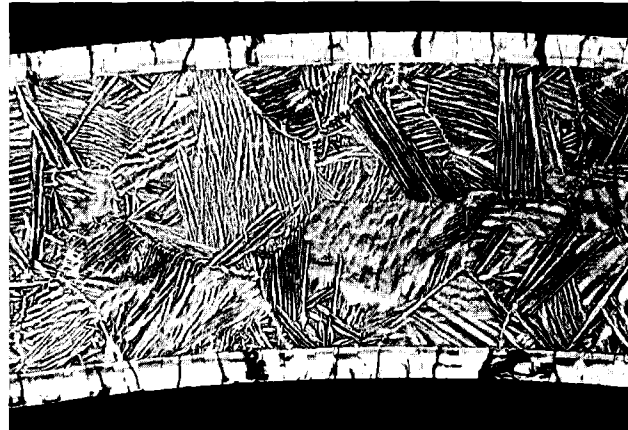


Abb. 9

ZIRCALLOY 4/DAMPF-HOCHTEMPERATUR-OXIDATION

QUERSCHLIFFE VON ROHRPROBEN NACH TEMPERATUR-TRANSIENTEN
VERLÄUFEN (3min, 950-750-1300°C, GEFOLGT VON UNTERSCHIED-
LICHEN ABKÜHLZEITEN

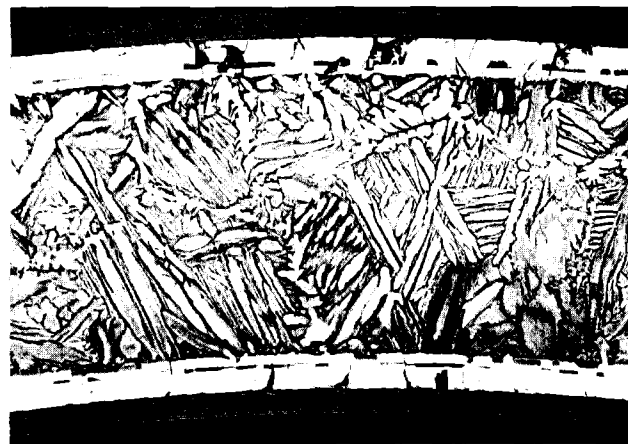
→ 100 μm



Abkühlgeschw./Ges.Versuchsdauer/O₂-Aufnahme 58 °C/s, 3 + 1,75 min, 765 mg/dm² O₂



25 °C/s, 3 + 2,15 min, 816 mg/dm² O₂



Abkühlgeschw./Ges.Versuchsdauer/O₂-Aufnahme 10 °C/s, 3 + 2,75 min, 908 mg/dm² O₂



2 °C/s, 3 + 7,7 min, 1000 mg/dm² O₂

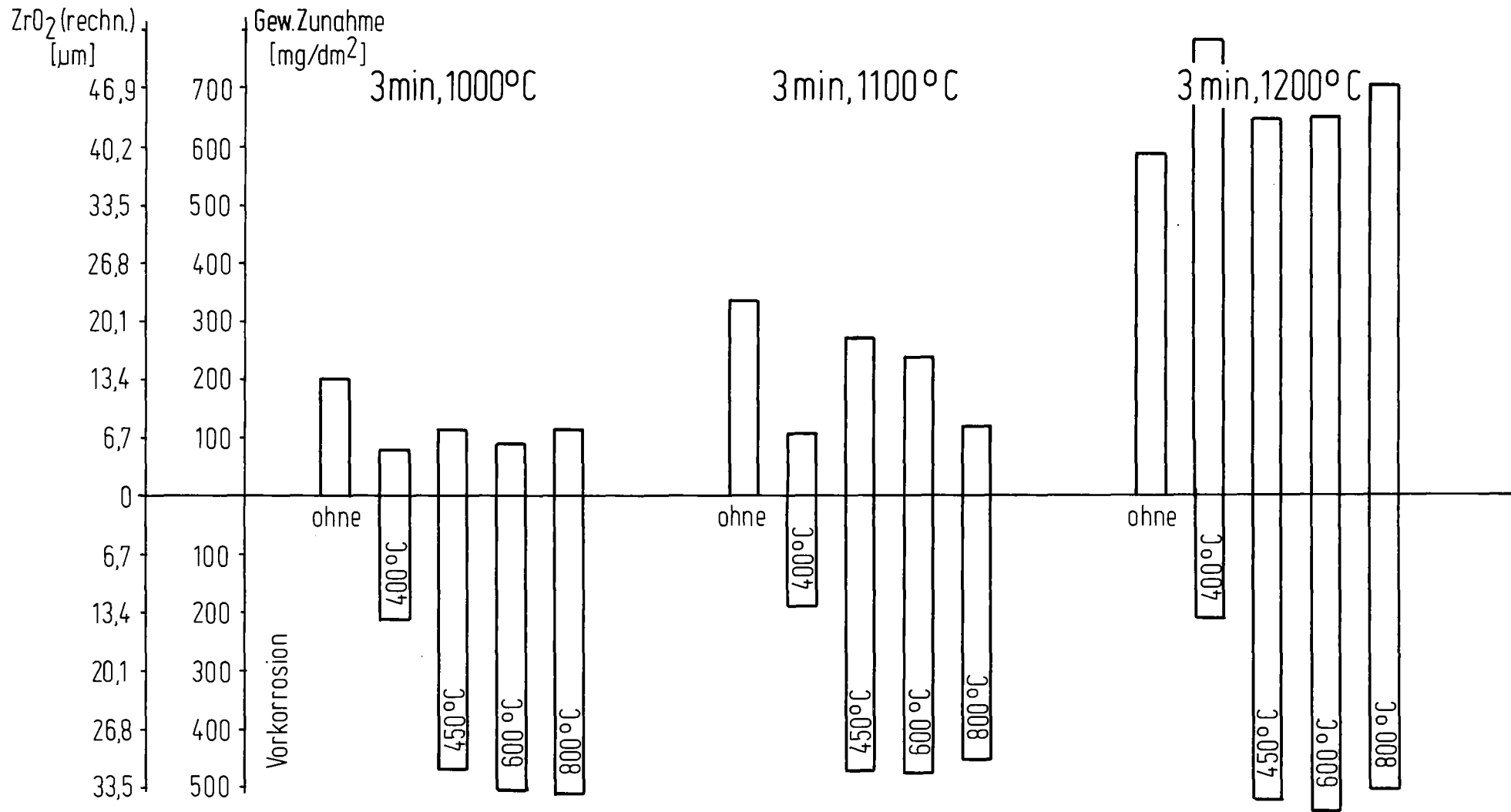


Abb.10 Dampf-Oxidation vorkorrodierter Zircaloy 4-Proben unter KVS-Bedingungen (1m/s,1bar,3min,1000-1200°C).Mittelwerte aus 2-5 Messungen.



Oxid
 α -Phase

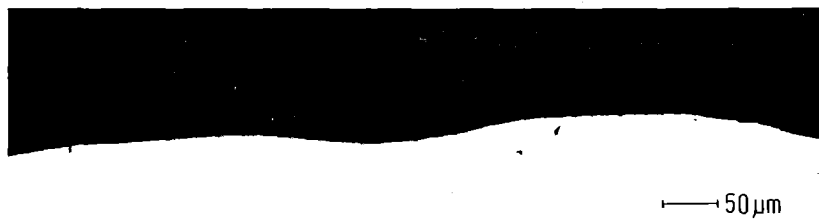
α' -Phase

a



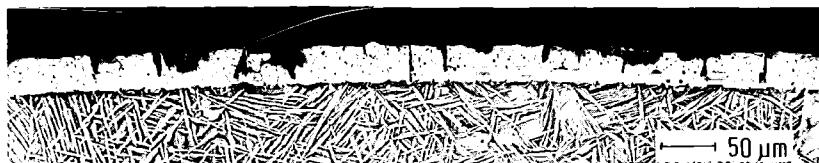
Oxid

b



Oxid

c



Oxid
 α -Phase

d



Oxid

α -Phase

e

Abb.11 Zircaloy 4/Dampf Hochtemperatur-Oxidation
 Schwankung der Oxid- und α -Schichtdicken für die voroxidierte und
 KVS-transient nachoxidierte Probe nach 6,5h 800°C + 3min KVS-
 Verlauf 950/750/1000°C

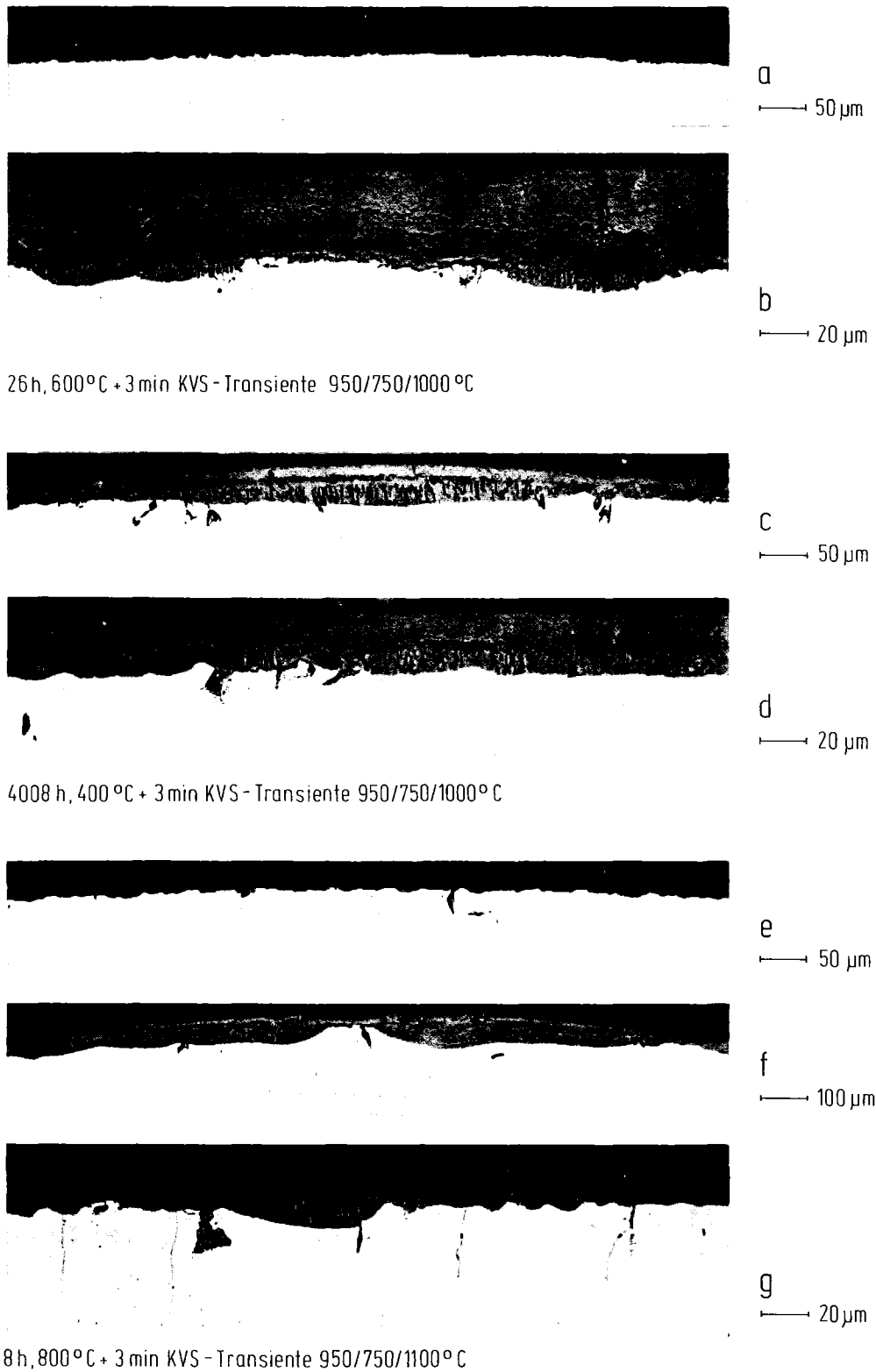
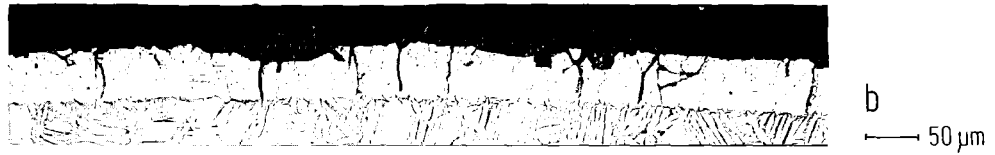


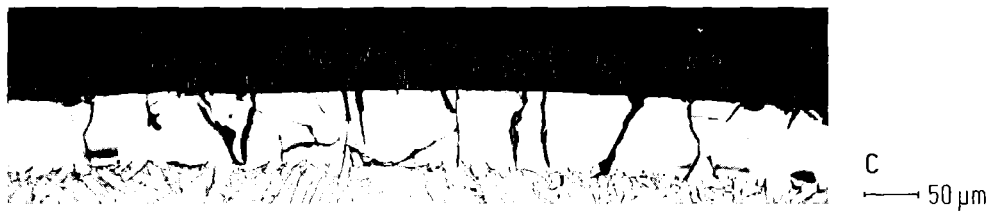
Abb.12 Zircaloy 4/Dampf Hochtemperatur-Oxidation
Morphologische Besonderheiten bei beginnender transienter
Nachoxidation



5902 h, 400 °C + 3 min KVS-Transiente 950/750/1200 °C



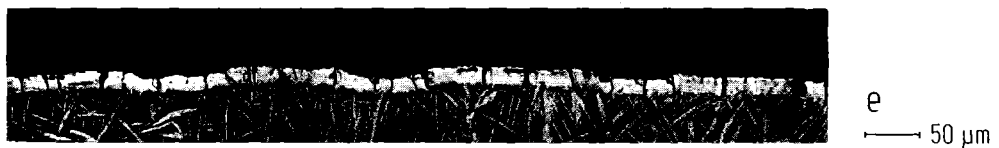
8 h, 800 °C + 3 min KVS-Transiente 950/750/1100 °C



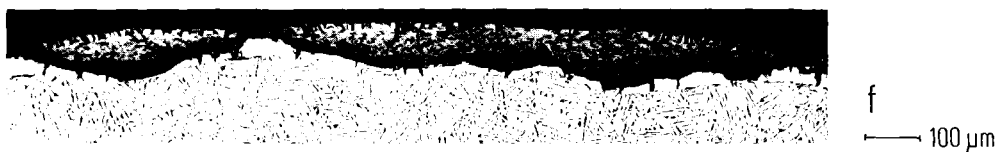
5 h 20 min, 800 °C + 3 min KVS-Transiente 950/750/1200 °C



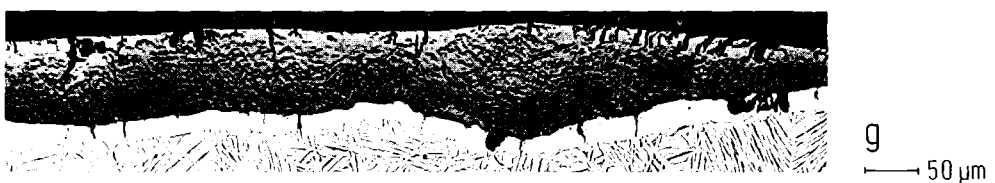
26 h, 600 °C + 3 min KVS-Transiente 950/750/1000 °C



26 h, 600 °C + 3 min KVS-Transiente 950/750/1000 °C



6,5 h, 800 °C + 3 min KVS-Transiente 950/750/1000 °C

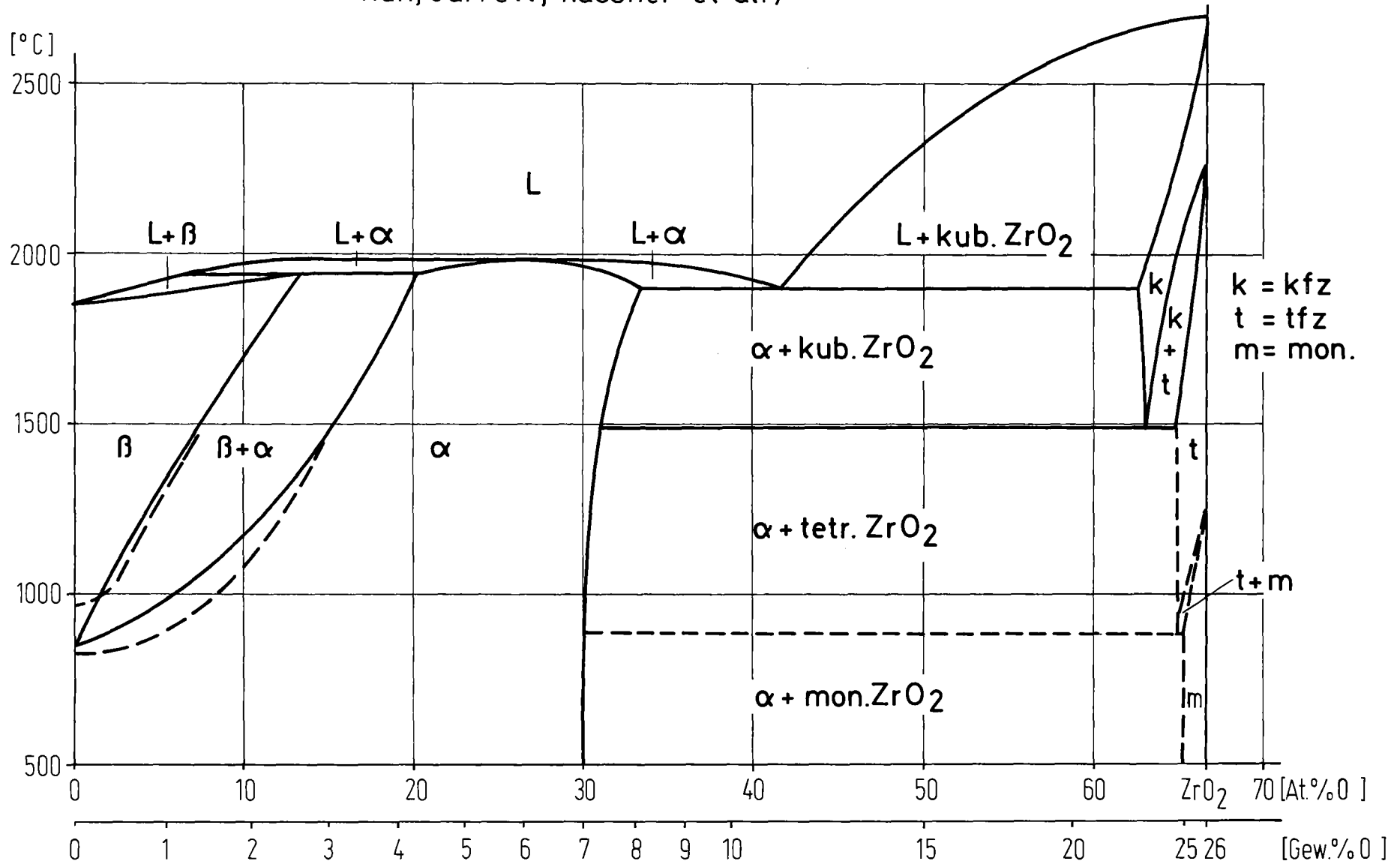


6,5 h, 800 °C + 3 min KVS-Transiente 950/750/1000 °C

Abb.13 Zircaloy 4/Dampf Hochtemperatur-Oxidation
Abhängigkeit des Oxid/ α -Phase Schichtdickenverhältnisses von der
Schutzwirkung des Oxides

Abb.14 ZIRKON-SAUERSTOFF-TEILDIAGRAMM

(nach Gebhardt, Seghezzi, Dürrschnabel;
Ruh, Garrett; Kassner et al.)



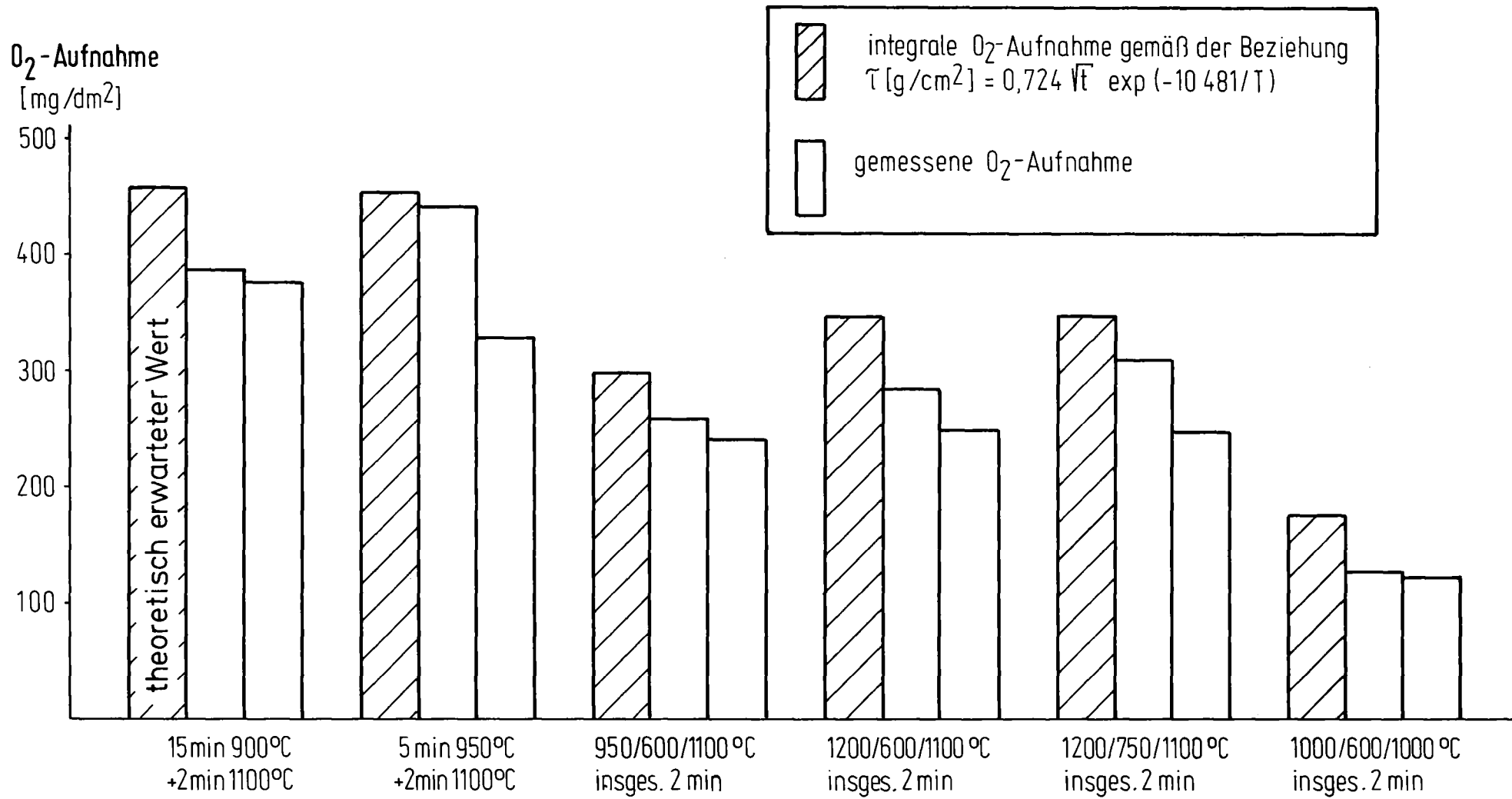
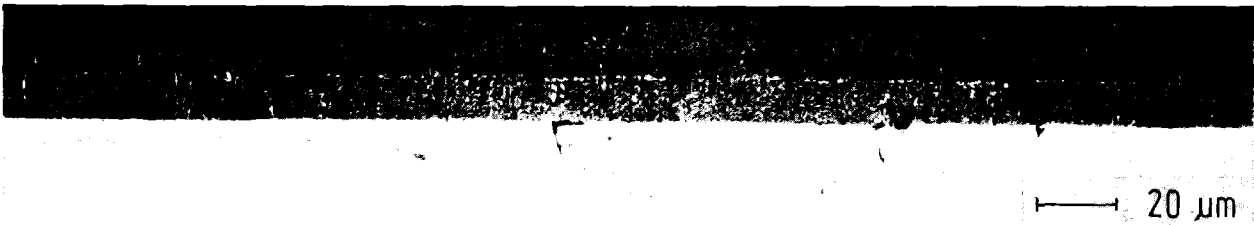
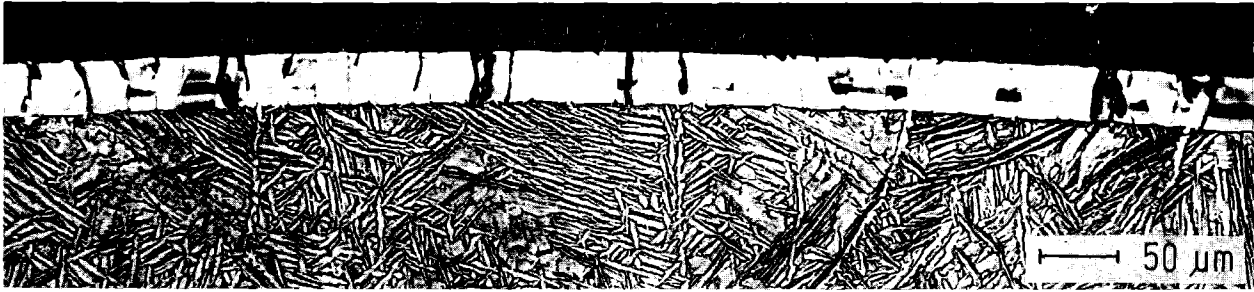


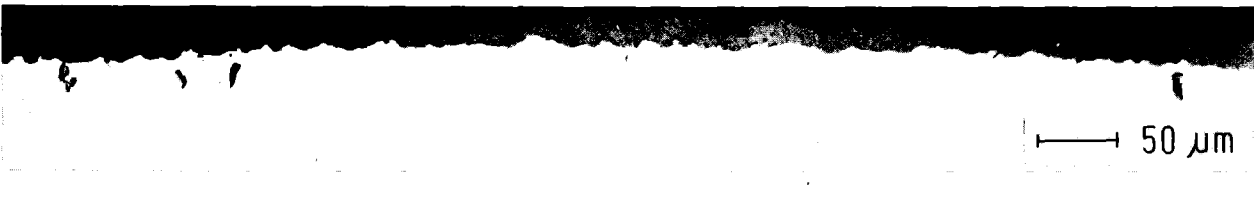
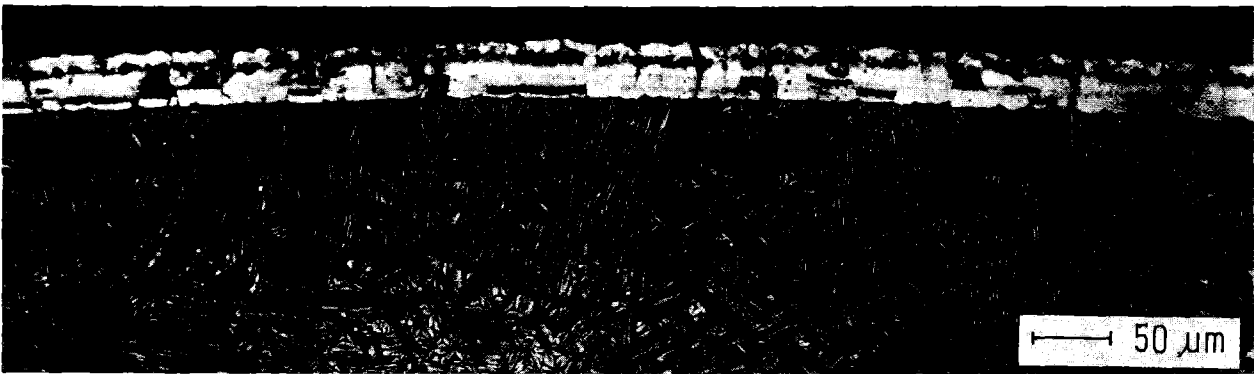
Abb.15

Zircaloy 4 - Dampf Hochtemperatur - Oxidation. Anomal geringe Oxidation aufgrund der Hysterese der Phasenumwandlung tetragonal \rightarrow monoklin des ZrO₂



normale Oxidation

2 min:40 s 1000°C / 69 s 1100°C



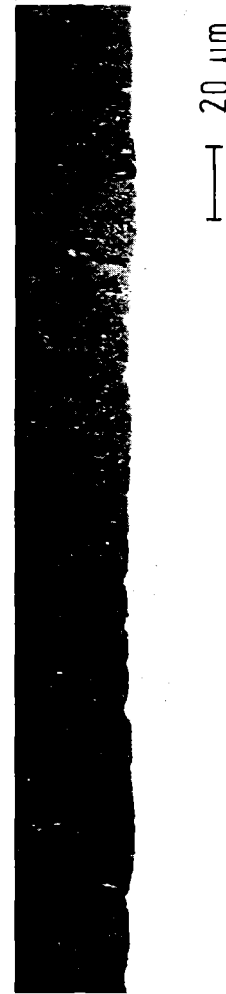
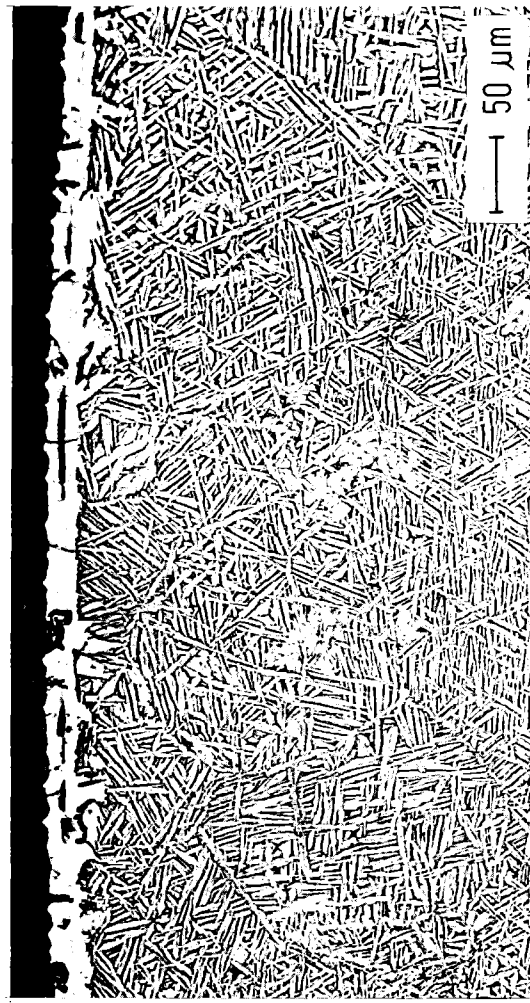
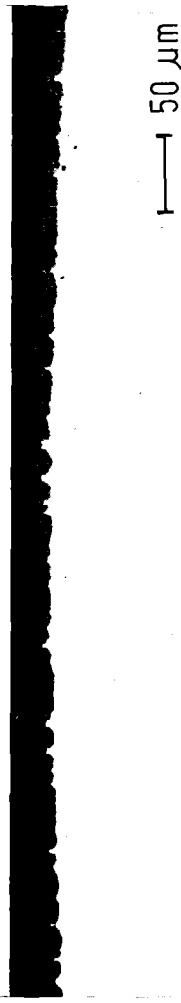
anomale Oxidation

15 min 900°C / 2 min 1100°C



Abb.16

Gefüge von Proben mit normalem und anomalem Oxidationsverhalten
(s. Tab. 7)



normale Oxidation

anomale Oxidation

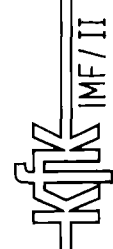


Abb.17 Gefüge einer Probe mit teilweise normalem, teilweise anomalem Oxidationsverhalten
5 min 950°C / 2 min 1100°C (s. Tab.7)

Abb.18 SIMTRAN I PLOT: OXIDATION WÄHREND EINER SPEZIELLEN LOCA-TRANSIENTE UND VERGLEICH MIT EXPERIMENTELLEN DATEN

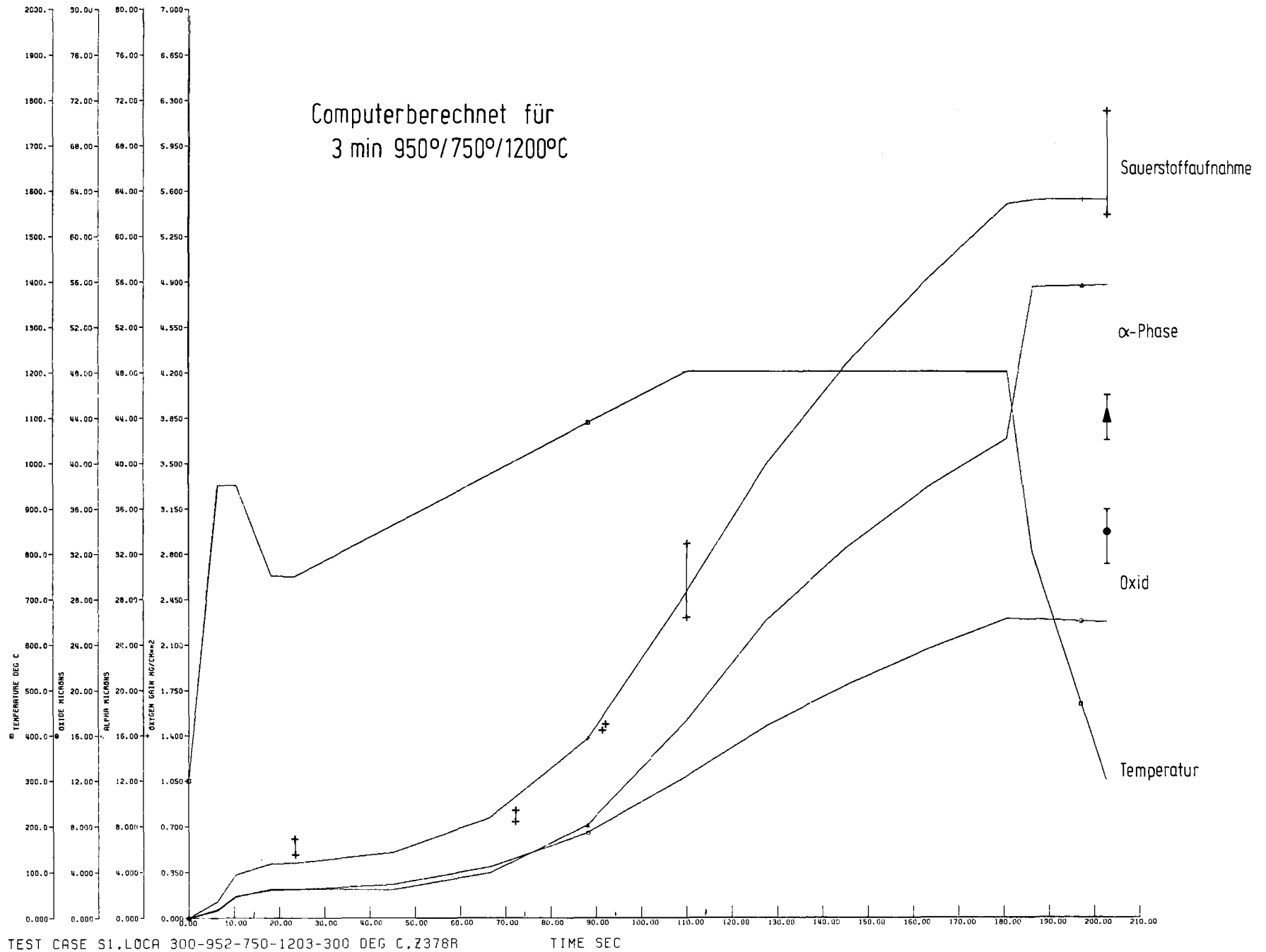


Abb.19

ZIRCALOY 4 / DAMPF - HOCHTEMPERATUR - OXIDATION

Sauerstoffaufnahme nach störfalltypischen Temperaturrampen und
 KVS-Transienten von 1,5-5 min Gesamtdauer.
 800°-1300°C Maximaltemperatur bzw. Haltetemperatur

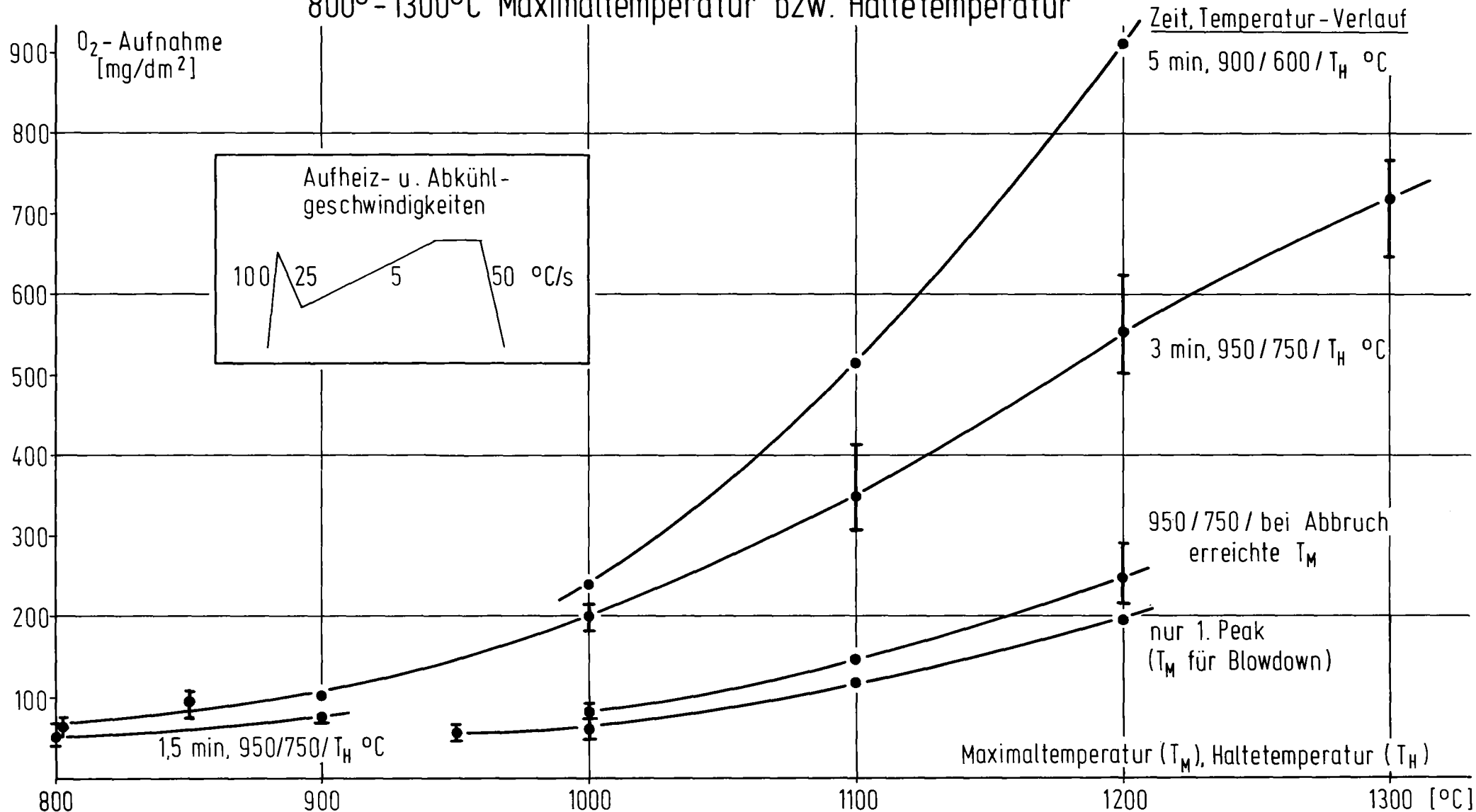


Abb.20 ZIRCALOY 4 / DAMPF - HOCHTEMPERATUR - OXIDATION

Sauerstoffaufnahme nach isothermer und störfalltypischer Reaktionsführung.
Halttemperaturen 800°-1300°C, Gesamt-Reaktionszeit 3 min (1 m/s, 1 bar)

