

J. Böhmert

Embrittlement of ZrNb1 at room temperature after high-temperature oxidation in steam atmosphere

Dedicated to Professor Werner Oldekop on his 65th birthday

The ductility of ZrNb1 claddings after exposure to steam between 700 and 1000 °C was determined by ring compression tests at room temperature and compared with the ductility behaviour of Zircaloy. The ductility of ZrNb1 is quickly reduced by steam exposure. Complete embrittlement of ZrNb1 is reached at a relative equivalent oxide-layer thickness of 5%, in contrast to Zircaloy, where a relative thickness of 17% is necessary to produce complete embrittlement. The different behaviour of the two alloys is caused by higher oxygen uptake and a more homogeneous oxygen distribution in ZrNb1 after cooling. Between 950 and 1000 °C, there is an additional effect of high hydrogen absorption. Validity of the 17% criterion for ZrNb1 can no longer be taken for granted in view of these experimental findings.

Versprödung von ZrNb1 bei Raumtemperatur durch Hochtemperaturoxidation in Wasserdampf-atmosphäre. Hüllrohre aus ZrNb1 und Zircaloy wurden einer Wasserdampf-atmosphäre von 700 bis 1000 °C ausgesetzt; anschließend wurde ihre Zähigkeit in Ringdruckversuchen bei Zimmertemperatur überprüft. Wasserdampf führt zu einer starken Abnahme der Zähigkeit von ZrNb1. Schon bei einer äquivalenten Oxidschichtdicke von 5% tritt vollständige Versprödung ein. Bei Zircaloy dagegen ist dies erst bei einer äquivalenten Oxidschichtdicke von 17% der Fall. Das verschiedene Verhalten beider Legierungen beruht darauf, daß ZrNb1 mehr Sauerstoff aufnimmt und dieser nach der Abkühlung homogener verteilt ist als im Fall von Zircaloy. Zwischen 950 und 1000 °C wirkt eine starke Absorption von Wasserdampf im gleichen Sinn. Eine Gültigkeit des 17%-Kriteriums für ZrNb1 kann angesichts dieser Ergebnisse nicht mehr angenommen werden.

1 Introduction

During a loss-of-coolant accident in a light water reactor the geometry of the reactor core must remain unchanged and the possibility of unloading the core must be maintained. A sufficient residual ductility of the cladding material is required in the low-temperature range so that the fuel elements can withstand the stress during core flooding and during unloading and transport manipulations.

Present legal specifications ensure such a behaviour only indirectly by limiting the maximum permissible oxide-layer thickness. This criterion is based on investigations by Hobson and Rittenhouse on embrittlement of Zircaloy by high-temperature oxidation in steam [1]. A complete embrittlement of

Zircaloy was found after double-sided oxidation if the equivalent oxide-layer thickness, calculated from the temperature-time relation according to Baker-Just's relation (quoted, e.g., in [2]), was equal to, or greater than, 17 per cent of the original cladding thickness. The 17 per cent criterion was introduced as one of the emergency core cooling system acceptance criteria in the United States.

Later it was found that a criterion which had been defined in such a way conservatively limited the behaviour at simulated core flooding and as regards sufficient fracture toughness [2-4].

In many countries, the 17 per cent criterion was introduced, at most slightly modified, into the national regulations for loss-of-coolant accidents. However, a well-defined relationship between oxide-layer thickness and embrittlement was not always found. Thus Kawasaki et al. [5] stated the influence of the oxidation temperature beside the oxide-layer thickness, whereas according to Furuta et al. [6-8] embrittlement does not correlate with the uptake of oxygen but rather with the uptake of hydrogen. Therefore, other authors [9-13] proposed the use of other criteria for limiting the permissible oxidation. Preferably, they considered the oxygen concentration in the metallic matrix as essential.

All these results were achieved for the alloy system Zircaloy. In this paper it is investigated to which extent the 17 per cent criterion is applicable to the ZrNb1 claddings which are used in VVER-type reactors. It depends on the results of these investigations whether the criterion has to be taken into con-

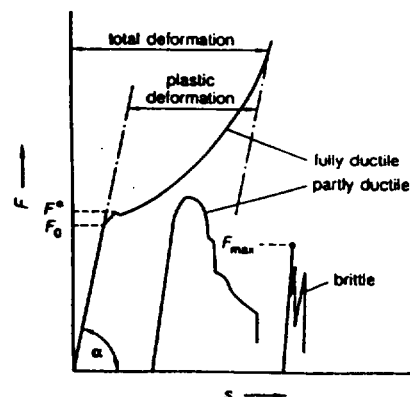


Fig. 1. Relationship between force F and relative displacement s during compression tests of materials with different ductilities. F_{max} maximum loading, F_0 beginning of plastic deformation, F^* yield point

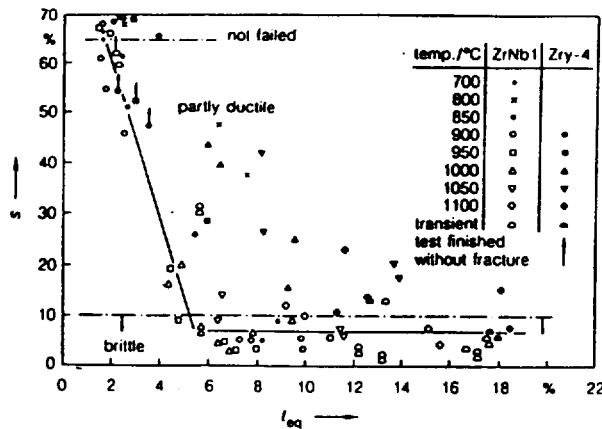


Fig. 2. Dependence of the relative displacement s on the relative equivalent oxide-layer thickness t_{eq} during ring compression tests of claddings of ZrNb1 and Zircaloy-4 after steam oxidation

sideration in the frame of legal regulations for VVER-type plants.

2 Experimental

Experimental investigations were carried out with pressurized water reactor fuel claddings made of ZrNb1 (USSR) and Zry-4 (Sandvik, Sweden). The ZrNb1 tubes (nominal dimensions 9.1 mm diameter × 0.7 mm) and the Zry-4 tubes (nominal dimensions 10.75 mm diameter × 0.72 mm) were cut into 8 mm long sections. Samples of other lengths were used for reference investigations (weight gain and microstructure).

The alloys were used in their original state. After degreasing and pickling in aqueous HF/HNO₃ solution the following procedure were carried out: The samples were isothermally annealed in a tubular furnace under flowing steam (flow rate 90 ml/h) in the temperature range 700 to 1100°C for various times and subsequently quenched in water or cooled in air. The steam was produced in an external steam generator and preheated before entering the tubular furnace.

Reference investigations were carried out after temperature-transient steam oxidation (heating at a rate of 12 K/min up to 1200°C, quenching by premature sampling or cooling at a rate of 15 K/min), after homogeneous oxygen loading and after hydrogenation.

The ductility was determined by radial compression tests with tube sections at room temperature. The ring compression test is a frequently used method for evaluation of cladding embrittlement [2, 6-9]. Its special advantage is its simplicity. Yield stress, fracture stress, elastic modulus and deformation at break can be determined by this method [14]. Typical stress-strain diagrams for brittle, partly ductile, and fully ductile materials as well as the characteristic measuring data are shown in Fig. 1.

All samples were visually investigated and their weight gain was determined. The structure was evaluated by metallographically prepared cross sections. In addition, the thickness of oxide and alpha layers and the radial profile of microhardness (at a load of 245 N) were measured, the hydrogen concentration was determined by vacuum extraction, and the fracture surface was investigated with a micro probe and by scanning electron microscopy.

3 Results

The dependence of the relative displacement on the relative equivalent oxide-layer thickness t_{el} is shown in Fig. 2. The latter was calculated from the weight gain Δm with the formula

$$t_{eq} = \frac{A(Zr)}{M(O_2) \rho(Zr) O t_0} \cdot \Delta m \tag{1}$$

where
 $A(Zr)$ is the atomic weight of Zr,
 $\rho(Zr)$ is the density of Zr,
 $M(O_2)$ is the molecular weight of O₂,
 O is the surface,
 t_0 is the initial wall thickness of the cladding.

The ductility reduction with increasing oxide-layer thickness can be seen in Fig. 2. It corresponds with the expected behaviour. While the ductility of Zircaloy was reduced slowly, there was a rapid decrease for ZrNb1, which led to complete embrittlement at a relatively small oxide-layer thickness of about 5%. In addition, the effect of oxidation temperature cannot be disregarded for ZrNb1. Oxidation at 950 and 1000°C was especially critical.

The well-known three-layer structure formed during high-temperature oxidation, consisting of oxide, oxygen-stabilized α phase and β -backtransformed α' matrix, can be proved by fractographic investigation of the fracture surface. At deformation, the oxide and α layers will in any case brittly tear. So the sample ductility is determined by the ability of the α' ma-

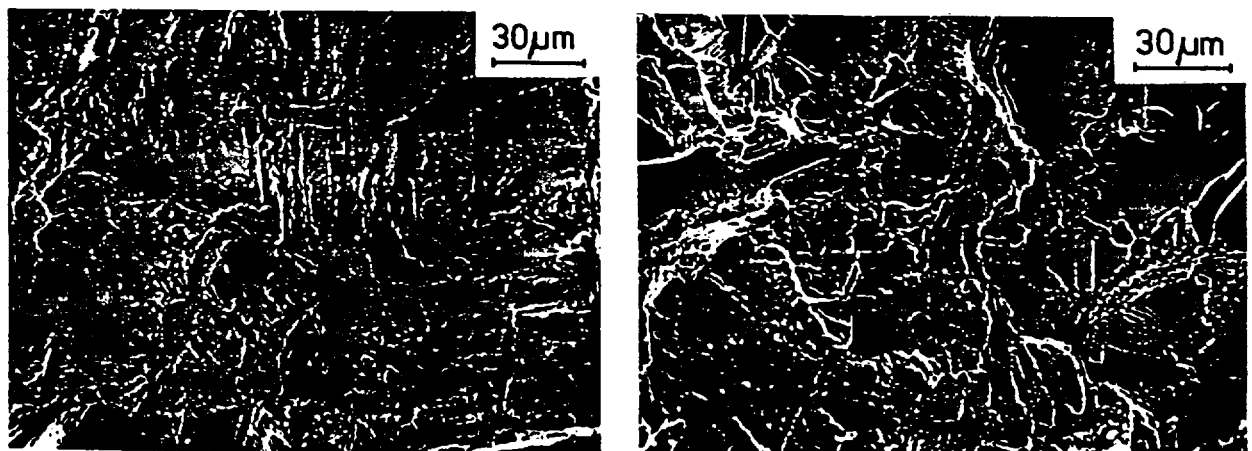


Fig. 3. Comparison of fracture surfaces in the α' matrix. Left: Zircaloy-4, oxidation by steam at 1100°C for 30 min. Right: ZrNb1, oxidation by steam at 1050°C for 30 min. Pictures taken by scanning electron microscopy

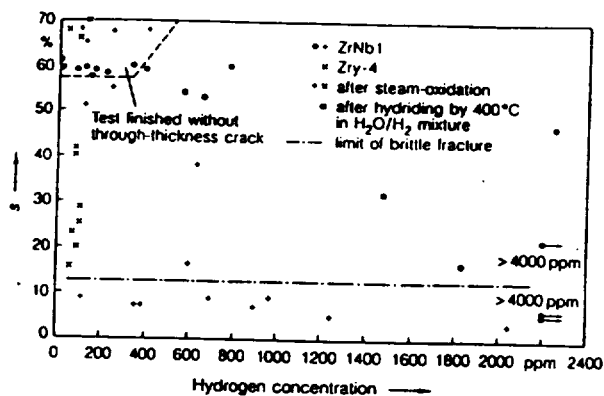


Fig. 4. Effect of hydrogen concentration on room-temperature ductility of ZrNb1 and Zircaloy-4. *s* relative displacement

trix to deform. The two alloys behaved differently in this respect, too. Zircaloy showed residues of a well-developed deformation fracture, which occurred together with areas of brittle failures (Fig. 3, left part). The higher the share of areas with dimple formation, the higher was the deformation before break. A mixed fracture of this type was not obtained for ZrNb 1. Here the ductile dimple fracture sharply changed to brittle failure, generally plate-shaped; generally a faint formation of flat dimples could be noticed (Fig. 3, right part).

Causes for embrittlement in the α' matrix are

- formation of the α' structure after cooling from oxidation temperature,
- hydride formation by hydrogen absorption,
- oxygen uptake.

The morphology of the α' structure depends in a complex way on annealing temperature, cooling rate, and oxygen concentration. The α' structure causes reduced ductility but not complete embrittlement. Samples which were annealed in the β area under vacuum thus showed a partially plastic behaviour.

The relations between hydrogen absorption and reduced ductility were particularly investigated in Japan [6-8]. The hydrogen concentration can be considerably increased by oxidation in steam. In the author's investigations, lower hydrogen concentrations (below or within the 100 ppm range) were found for Zircaloy, whereas ZrNb 1 showed low hydrogen uptake only if firmly adherent and crackless oxide layers were

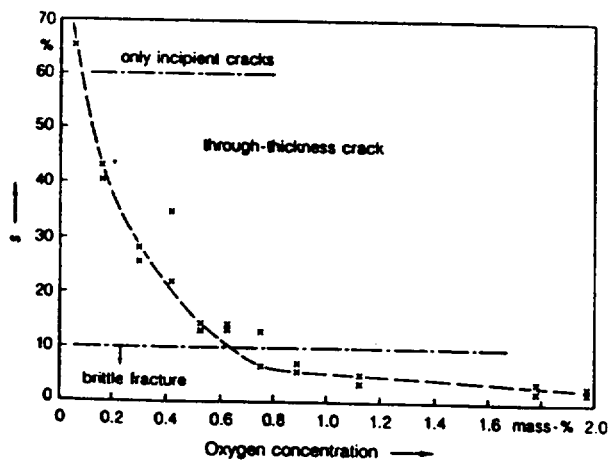


Fig. 5. Effect of oxygen concentration on room-temperature ductility of ZrNb 1. *s* relative displacement

formed. Otherwise there was high hydrogen absorption, with a maximum at 2000 ppm.

The results of ring compression tests are plotted in Fig. 4 in order to check the correlation between hydrogen concentration and ductility at room temperature. Deformations of samples hydrogenated at 400°C are also shown in this Figure. Although a relation between ductility and hydrogen concentration can be recognized, the test results cannot be unambiguously interpreted on the basis of this parameter.

The effect of oxygen concentration on the ductility was determined for preoxidized and homogenized samples. As is shown in Fig. 5, the ductility decreases with increased oxygen concentration. Fracture occurs, without macroscopically plastic deformation, in the 0.7 per cent range.

It is known from investigations with Zircaloy that the microhardness increases with increasing oxygen concentration [15]. The same can be shown to be true for ZrNb 1. Thus a correlation between microhardness and ductility at room temperature can be expected. Indeed, Fig. 6 shows such a correlation, which does not essentially differ for Zircaloy and ZrNb 1 when samples with high hydride concentrations are disregarded.

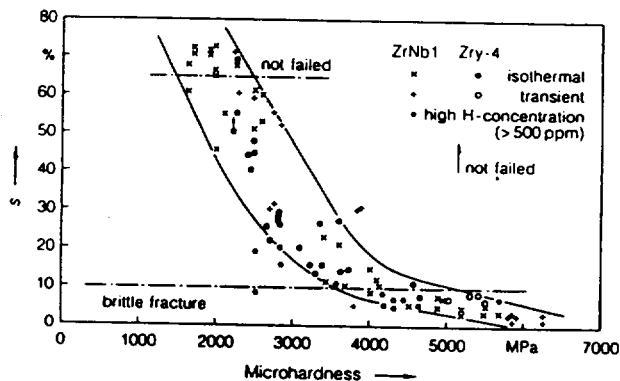


Fig. 6. Dependence of room-temperature ductility on microhardness after high-temperature steam oxidation. *s* relative displacement

Measurements of the microhardness of ZrNb1 in the α' matrix after oxidation at and above 1000°C resulted in higher and more homogeneously distributed values, whereas Zircaloy showed a well-developed heterogeneity in the radial profile of the microhardness. Areas of high micro hardness can metallographically be identified as α inclusions in the microstructure.

4 Discussion

ZrNb 1 is considerably more susceptible to embrittlement than Zircaloy. This is caused, apart from higher hydrogen absorption in ZrNb 1 between 950 and 1000°C, by higher oxygen absorption and more homogeneous distribution of oxygen in the matrix of ZrNb 1, as can be concluded from microhardness measurements. Three facts are predominantly responsible for this behaviour.

1. ZrNb 1 prematurely forms laterally structured oxide layers. The thickness of the essentially intact inner oxide layer is rate-controlling. Radial cracks in the outer (white) oxide layer enable direct access of steam. The real oxidation process takes place on the tangential boundary layer of the inner oxide and under conditions of steam Saturation and high hydrogen concentration in the steam. The result is a higher hydrogen absorption. This corresponds to the in-

fluence of steam supply on the oxidation behaviour of Zircaloy as reported in Refs. [6, 8, 16].

2. The ternary system Zr-Nb-O tends to decomposition where Nb is enriched in the β phase and oxygen is enriched in the α phase. Thus an irregular, only roughly structured boundary layer is formed, which generates tracks with high diffusion rate (grain boundary, β phase). In this way oxygen can be quickly absorbed in the basic structure. In contrast, a flat growth front with a sharp concentration change, acting as a diffusion barrier, is formed in Zircaloy.
3. The dependence of the free enthalpy on oxygen concentration is different for the systems ZrNb1-O and Zircaloy-O. Thus there is a retransformation of the β phase into the α phase without diffusion during cooling of ZrNb1, whereas Zircaloy shows diffusion-controlled decomposition during cooling. Zircaloy therefore forms α inclusions with high oxygen concentration and α' areas with low oxygen concentrations. The latter areas, in accordance with fractographic findings, act as ductile zones which can stop cracks and thus ensure partial macroscopic plasticity. A given integral oxygen concentration will therefore be less critical for Zircaloy than for ZrNb1.

5 Evaluation of the equivalent oxide-layer thickness criterion

An acceptable range of oxidation is defined by the criterion of equivalent oxide-layer thickness, but an acceptable loss of ductility is actually meant. The correlation between oxidation kinetics and embrittlement is specific for each alloy. It can therefore be expected that the criterion describes facts correctly only when it is used for the alloy for which it was established or for an alloy with similar characteristics as regards oxidation and ductility. According to the results presented in this paper, similar oxidation and ductility characteristics cannot be assumed for ZrNb1 and Zircaloy.

However, the procedure used for these investigations is only an indirect method for safety assurance. Although there are relations between the behaviour during ring compression test, during thermoshock treatment, and during unloading and transport manipulations, these types of behaviour are not completely equivalent. Therefore it cannot be definitely concluded that the 17 per cent criterion must be declined in the case of ZrNb1.

There remains the question whether the criterion is appropriate for providing sufficient safety at a loss-of-coolant accident. Attempts to replace the criterion by more sophisticated algorithms are reported in Refs. [9-13]; obviously the problem has been noticed elsewhere too. Although these attempts enable toughness or thermoshock behaviour to be described more precisely, they still refer to alloy-specific material properties. Moreover, they are more difficult in handling and thus more difficult to verify.

A fundamentally new approach is obviously required. The criterion of equivalent oxide-layer thickness was developed when simulation of the temperature-time response of fuel elements under conditions of insufficient core cooling had become a possibility. Material properties were then not taken into account, or considered only in a very limited approximation. Meanwhile, qualified computer programs have been developed and verified which are able to describe material

properties. It is therefore recommended to revise the criterion in such a way that the fundamental safety-related parameters are directly introduced, i.e., that limits for material properties are defined which ensure that the fuel elements withstand the stress during core flooding and unloading and transport manipulations. This is a task of structural mechanics analysis.

Acknowledgment

The author is grateful to Mrs. V. Vrtílková, Zbraslav, Czechoslovakia, for providing part of the samples.

(Received on March 18, 1991; in English version on July 1, 1991)

References

- 1 Hobson, D. O.; Rittenhouse, P. L.: Embrittlement of Zircaloy Clad Fuel Rods by Steam During LOCA Transients. ORNL 4758, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge 1972
- 2 Williford, R. E.: Safety Margins in Zircaloy Oxidation and Embrittlement Criteria for Emergency Core Cooling System Acceptance. Nucl. Techn. 74 (1986) 333
- 3 Chung, H. M.; Kasner, T. F.: Embrittlement Criteria for Zircaloy Fuel Cladding Applicable to Accident Conditions in Light-Water Reactors: Summary Report. NUREG/CR-1344 US Nuclear Regulatory Commission, Argonne 1980
- 4 Kawasaki, S.; Saito, S.; Uchida, M.; Suzuki, M.; Ichikawa, M.: Review of the JAERI's Studies on the Fuel Behaviour During LOCA. IAEA Specialists' Meeting on Fuel Behaviour Under Accident Conditions and Acceptance Criteria, Warsaw 1985
- 5 Kawasaki, S.; Furuta, T.; Suzuki, M.: Oxidation of Zircaloy-4 Under High Temperature Steam Atmosphere and Its Effect on Ductility of Cladding. Nucl. Sci. Technol. 15 (1978) 589
- 6 Furuta, T.; Uetsuka, H.; Kawasaki, S.: Ductility Loss of Zircaloy Cladding by Inner-Surface Oxidation During High Temperature Transient. Nucl. Sci. Technol. 18 (1981) 802
- 7 Uetsuka, H.; Furuta, T.; Kawasaki, S.: Zircaloy-4 Cladding Embrittlement due to Inner-Surface Oxidation Under Simulated Loss-of-Coolant Condition. J. Nucl. Sci. Technol. 18 (1981) 705
- 8 Furuta, T.; Kawasaki, S.: Reaction Behaviour of Zircaloy-4 in Steam-Hydrogen Mixtures at High Temperature. J. Nucl. Mat. 105 (1982) 119
- 9 Bentley, M. J.; Mowat, J. A. S.: Oxidation of Zircaloy-2 under Simulated Loss-of-Coolant Accident Conditions and its Effect on Room-Temperature Ductility of SGHWR Cladding. Proc. Int. Conf. of the British Nuclear Energy Society on Nuclear Fuel Performance, London 1973
- 10 Scatena, G. J.: Fuel Cladding Embrittlement During Loss-of-Coolant Accident. NEDO-10674, General Electric, San Jose 1972
- 11 Sawatzky, A.: A Proposed Criterion for the Oxygen Embrittlement of Zircaloy-4 Cladding. 4th Int. Conf. on Zirconium in the Nuclear Industry, Stratford 1978
- 12 Pawel, R. E.: Oxygen Diffusion in Beta Zircaloy During Steam Oxidation. J. Nucl. Mater. 50 (1974) 247
- 13 Erbacher, F. J.; Leistikow, S.: A Review of Zircaloy Fuel Cladding Behavior in a Loss-of-Coolant Accident. KfK 3973, Karlsruhe 1985
- 14 Timoshenko, S.: Strength of Materials. D. van Nostrand Comp., New York 1955, p. 379
- 15 Leistikow, S.; Berg, H. v.; Kraft, R.; Pot, E.; Schanz, G.: Untersuchungen zur Hochtemperatur-Wasserdampf-Oxidation von Zircaloy-4 Hüllrohren. KfK 2500, Karlsruhe 1977, p. 306
- 16 Furuta, T.; Kawasaki, S.; Hashimoto, M.; Otomo, T.: Zircaloy Clad Fuel Rod Burst Behavior Under Simulated Loss-of-Coolant Condition in Pressurized Water Reactors. J. Nucl. Sci. Technol. 15 (1978) 736

The author of this contribution

Dr.-Ing. Jürgen Böhmert, Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf, Rossendorf, Federal Republic of Germany.

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ZUR HOCHTEMPERATUR-KORROSION VON
ZrNb1 UND ZIRCALOY-4

J. Böhmert, M. Dietrich*, J. Linek

Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf, PF 19, O-8051 Dresden

*Z.ZT. Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Material- und Festkörperforschung II, PF 3640, W-7500 Karlsruhe

1. Einleitung

Mit Zircaloy und ZrNb1 haben sich, historisch bedingt, zwei unterschiedliche Zirkoniumlegierungstypen als Hüllenwerkstoff für Brennelemente von wassergekühlten Reaktoren durchgesetzt und unter Reaktorbetriebsbedingungen gleichermaßen bewährt.

Für eine vollständige Bewertung der Eignung der Legierungen ist es nicht ohne Belang, eine vergleichende Beurteilung des Hochtemperatur-Verhaltens bei störfalltypischen Randbedingungen vorzunehmen. Ein Aspekt eines solchen Vergleiches umfaßt das HT-Korrosionsverhalten in Wasserdampf-Atmosphäre und deren Auswirkung auf die Duktilität bei Raumtemperatur.

2. Experimentelles

Material: Originalhüllrohre im Anlieferungszustand
ZrNb1 (UdSSR) 9,10x0,70 mm
Zry-4 (Sandvik) 10,75x0,72 mm

Glühung: 900 - 1100°C / 10 und 30 min
(Standardbedingungen) im strömenden Wasserdampf
(für ZrNb1 zusätzlich: 700°C / 250 min ...
950°C / 75 min)

Auswertung: Visuelle Bewertung
Bestimmung der Massezunahme
Gefügebewertung
metallografische Bestimmung der Schichtdicken

**Messung von Mikrohärteprofilen
Nachweis der Versprödung durch Ringdruckversuche**

3. Ergebnisse

- Vergleichbare, durch die Massezunahme bzw. durch die Oxidschichtdicke ausgewiesene Oxidationskinetik mit einem (näherungsweise) parabolischen Zeitgesetz (Abb. 1);
- ZrNb1 besitzt im Untersuchungsbereich eine etwas geringere Oxidationsgeschwindigkeit (Abb. 1);
- Trotz ähnlicher Oxidationskinetik zeigen das Oxidationsverhalten und die aus der Oxidation resultierenden Eigenschaftsänderungen deutliche Unterschiede. Sie sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

4. Diskussion

Das wesentliche Ergebnis der Studie ist, daß trotz vergleichbarer Massezunahme die aus der Oxidation resultierenden Eigenschaftsänderungen, insbesondere das Duktilitätsverhalten, bemerkenswert verschieden sind. Abb. 2 veranschaulicht den raschen Abfall der RT-Duktilität bei ZrNb1. Aus dem Verlauf der Mikrohärteprofile kann gefolgert werden, daß ZrNb1 bei der Oxidation einen höheren O-Anteil im Kerngefüge aufnimmt und dieser nach Abkühlung gleichmäßiger verteilt ist. Damit beeinträchtigt die Oxidation bei ZrNb1 die Duktilität nachteiliger als bei Zircaloy-4. Aus dieser Sicht ist die allgemeine Akzeptanz des 17%-Kriteriums als Auslegungsvorschrift des Notkühlsystems für den Auslegungsstörfall zu überdenken. Die Unterschiede in der O-Verteilung im α' -Kerngefüge können aus der O-Abhängigkeit der freien Enthalpie hypothetisch erklärt werden.

Literatur

- [1] V. Vrtilkova, L. Molin
Report UJP 599, 1986
- [2] S. Leistikow
Hochtemperaturoxidation von Zircaloy-Hüllrohren in Wasserdampf, Abschlußkolloquium PNS, Report KfK 4170 (1986) 201

Tab. 1 Charakteristische Unterschiede des Oxidationsverhaltens von Zircaloy-4 und ZrNb1

Parameter	Zircaloy-4	ZrNb1
1. Phänomenologie der Oxidschicht	homogen, festhaftend; Einschichtstruktur	heterogen, Neigung zum Abplatzen der äußeren Randschicht, Mehrschichtstruktur
2. Struktur der O-stabilisierten α -Randschicht	gleichachsig; deutlich, ebene Grenzflächen	schmale gleichachsige Randschicht, die feder- bzw. lanzettartig in β -Kerngefüge hineinwächst; dadurch unregelmäßige Grenzfläche
3. Breite der α -Schicht bei $T \geq 1000^\circ\text{C}$	schmäler	breiter
4. β -Kerngefüge	klare, korbgeflechtartige Struktur, bei hohen Temperaturen α -Inseln	unregelmäßige Widmannstättenische Struktur mit schwach konturierten Latten, kaum α -Inseln
5. Härteverlauf	deutlicher Härtesprung an Grenzfläche α/β ; niedrigere Kernhärte	Härtesprung stark streuend, teilweise nicht eindeutig nachweisbar, höhere Kernhärte
6. Wasserstoffaufnahme	niedrig (≤ 100 ppm)	teilweise sehr hohe H-Aufnahme (... 2000 ppm)
7. RT-Duktilität	allmählicher Duktilitätsabfall, vollständige Versprödung bei relativen äquivalenten Oxidschichtdicken von 17 %	steiler Duktilitätsabfall, vollständige Versprödung bei relativen äquivalenten Oxidschichtdicken von 5 %
8. Fraktographie nach RT-Verformung	Rißbildung bis α - β -Grenze Mischbruch mit duktilen u. spröden Bereichen	Rißbildung nicht scharf begrenzt, Sprödbruch

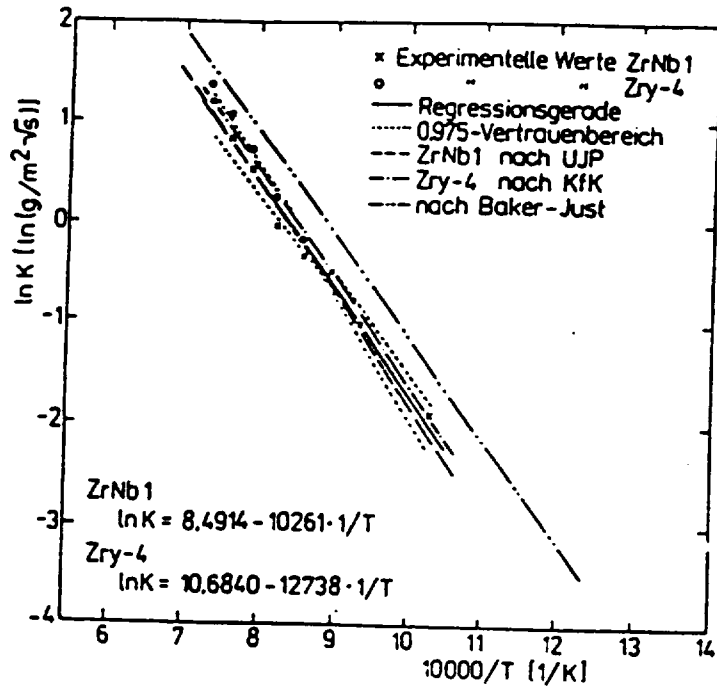


Abb. 1 Hochtemperaturoxidation für ZrNb1 und Zry-4
 Massezunahme
 Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit Ergebnissen vom UJP/ČSFR (ZrNb1) [1] und KfK/BRD (Zry-4) [2]

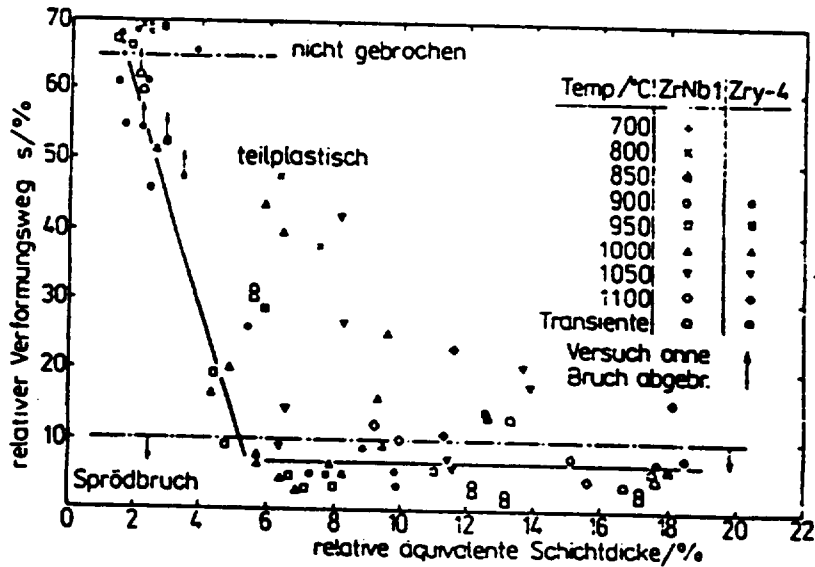


Abb. 2 Abhängigkeit des relativen Verformungsweges von der äquivalenten Schichtdicke beim Ringdruckversuch für ZrNb1- und Zry-4-Rohr nach Dampfoxidation

KRIECHBERSTUNTERSUCHUNGEN VON ZrNb1-HÖLLROHREN UND
DEREN VERGLEICH MIT Zry4-HÖLLROHREN

R. Häusler, E. Adam, L. Wetzel
Technische Universität Dresden

F.-J. Erbacher, H. Schmidt
Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK)

J. Böhmert, L. Lübke
Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf

*gehört Forschungszentrum
Rossendorf*

Einleitung

Die Beurteilung der Sicherheit der WWR-Reaktoren (Druckwasserreaktor sowjetischer Bauart) erfordert unter anderem eine detaillierte Untersuchung des Materialverhaltens der Zirkon-Niobl (ZrNb1)- Brennelementhüllrohre beim Kühlmittelverluststörfall. Dazu wurden 115 temperaturtransiente Einzelstab-Kriechberst-Experimente unter Druckbelastung und in einem Parameterbereich, der den Untersuchungen an Zircaloy-4 (Zry4)- Hüllrohren adäquat ist, durchgeführt. Die Ergebnisse erlauben erstmals einen fundierten Vergleich zwischen dem Berstverhalten von Zry4- und ZrNb1- Hüllrohren.

Versuchsdurchführung

Zur Durchführung der Experimente stand die REBEKA-Einzelstabversuchsanlage des KfK /1/ zur Verfügung. Dies ermöglichte die Durchführung der Experimente unter gleichen Versuchsbedingungen wie die der Zry4-Experimente.

Die Brennstabhülle wurde bis zum Bersten unter konstanter Innendruckbelastung (Helium) linear mit einer Temperaturtransiente aufgeheizt. Ein parallel beheiztes Umgebungsrohr diente der besseren (annähernd adiabaten) Umgebungstemperatursimulation. Die Starttemperatur bei Druckbelastung und bei Beginn der Temperaturtransiente betrug ca. 300 °C. Die Außenatmosphäre der Brennstabhülle stellte überhitzter Wasserdampf von ca. 130 °C dar.

Von den Versuchen wurden 56 mit einer Aufheizrate von 1 K/s im Druckbereich von 0,8 bis 17,1 MPa und 53 mit einer Aufheizrate von 10 K/s im Druckbereich von 1,1 bis 15,7 MPa durchgeführt. Ein Teil der Versuche erfolgte ohne beheiztes Umgebungsrohr, um größere azimutale Temperaturdifferenzen zu erzeugen. Sie sind aus der Betrachtung der Bersttemperaturen herausgelassen. Die wichtigsten Meßgrößen waren die Bersttemperatur, der Innendruck, die Umfangsdehnung und die azimutale Temperaturdifferenz. Aus dem aufgelasteten Innendruck ergibt sich die Initialspannung (Kesselformel). Die Umfangsdehnung ist prozentual auf den Außendurchmesser im Ausgangszustand bezogen. Von jedem Versuchspunkt wurden jeweils an einer Probe vielfältige metallografische Nachuntersuchungen durchgeführt.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt die Bersttemperatur über der Initialspannung bei einer Aufheizrate von 1 K/s. Dazu ist der Verlauf der Rechenwerte des REBEKA- Deformationsmodells (REMOD) für Zry4 eingetragen. Die ZrNbl- Bersttemperaturen sind im unteren Spannungsbereich bis ca. 30 MPa deutlich niedriger als die von Zry4-Hüllrohren. Im oberen Spannungsbereich ist der Verlauf annähernd identisch.

Bei einem Vergleich der Verläufe bei 10 K/s Aufheizrate (Abb.2) sind die niedrigeren Bersttemperaturen bis ca. 50 MPa Initialspannung ausgeprägt.

Eine Abhängigkeit der Bersttemperatur von der Aufheizrate für ZrNbl (die Bersttemperaturen bei 10 K/s liegen höher als bei 1 K/s) wird erst ab ca. 40 MPa Initialspannung deutlich, während sie bei Zry4 fast über den gesamten Spannungsbereich besteht.

In Abb. 3 ist die Berstumfangsdehnung über der Bersttemperatur von ZrNbl dargestellt und mit dem REBEKA-Deformationsmodell für Zry4 verglichen. Die Berstdehnungen der ZrNbl-Hüllrohre sind (auch unter Berücksichtigung, daß REMOD die obere Einhüllende der Zry4-Experimente darstellt) wesentlich niedriger (40-50%). Das im Übergangsbereich ((α · β)- Phase) des Hüllrohrmaterials auftretende Minimum der Berstdehnung liegt beim ZrNbl ca. 60 - 80 K niedriger. Bis zu diesem Minimum bei ca. 860 °C

sind die Berstumfangsdehnungen von 1 K/s - Versuchen höher als der von 10 K/s - Versuchen. Im oberen Temperaturbereich kann aufgrund der wenigen Versuche keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Eine Abhängigkeit der Berstdehnung von der azimutalen Temperaturdifferenz konnte im untersuchten Bersttemperaturbereich nicht gefunden werden.

Wie die metallografische Gefügeauswertung zeigt, beginnt ab 720°C die α - β -Umwandlung. Diese Umwandlung läuft bis über 800°C nur sehr zögernd ab, erst im Bereich von 820 - 860 °C ist deutlich (α · β) - Mischgefüge nachzuweisen. Die Umwandlung ist unabhängig von der Aufheizrate bei 870 - 875 °C beendet. Mit dem Ende der Umwandlung setzt ein auffälliger Anstieg der Mikrohärtigkeit ein, gleichzeitig zeigen die radialen Verläufe der Mikrohärtigkeit stärkere Niveauschwankungen. Beides ist auf eine stärkere Sauerstoffaufnahme im β -Temperaturbereich zurückzuführen.

Schlußfolgerungen

In den Abhängigkeiten von Bersttemperatur zu Initialspannung und von Berstdehnung zu Bersttemperatur treten Unterschiede im Verhalten der Werkstoffe ZrNb1 und Zry4 hauptsächlich im quantitativen Verlauf auf. Die festgestellten Unterschiede können im Wesentlichen mit den unterschiedlichen Phasenübergangstemperaturen und -bereichen begründet werden.

Der Einfluß der Ergebnisse (in bestimmten Bereichen niedrigere Bersttemperaturen; niedrigere Berstumfangsdehnungen) auf das Störfallverhalten muß durch komplexe Rechnungen nachgewiesen werden.

Literatur

- /1/ K. Wiehr, H. Schmidt; "Out-of-pile-Versuche zum Aufblähvorgang von Zircaloy-Hüllen"; KfK-Bericht 2345; Okt. 77.

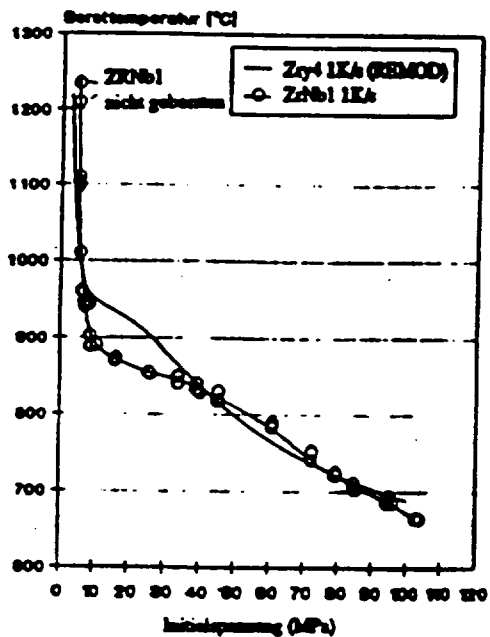


Abb. 1

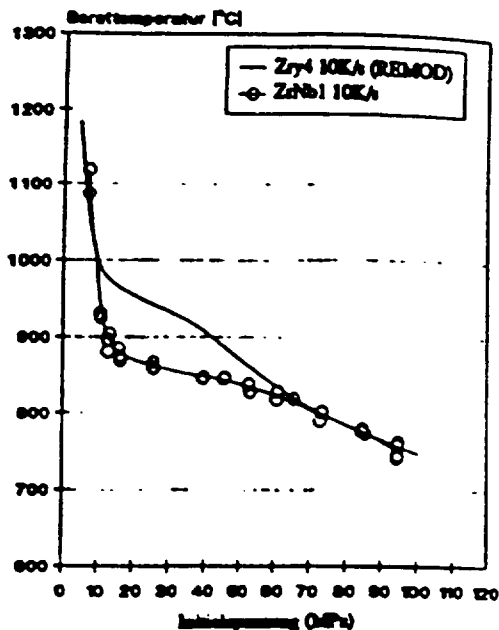


Abb. 2

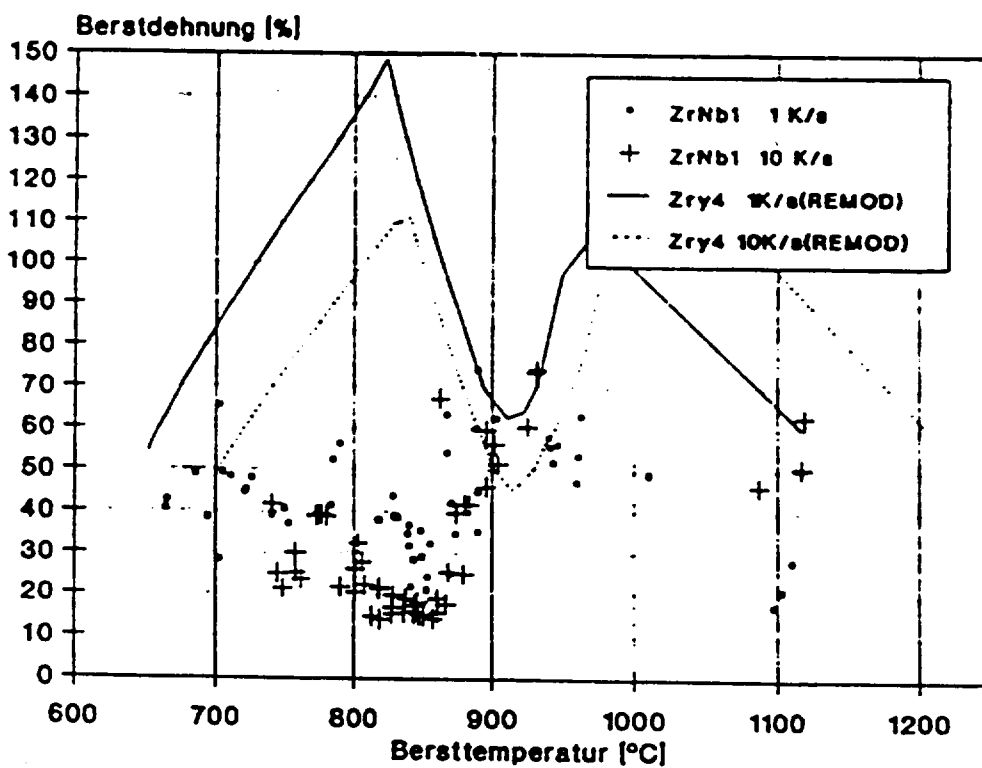


Abb. 3