CHARACTERIZTION OF OXIDE FILM ON FEEDER PIPE SSTEELS IN HIGH TEMPERATURE WATER

Teerapat Suthicharoen

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
For the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2006

ISBN 974-9937-80-5

Thesis Title:	Characterization of Oxide Film on Feeder Pipe Steels in High Temperature Water
By:	Teerapat Suthicharoen
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Prof. Frank R. Steward

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet ..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....
(Prof. Frank R. Steward)

.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chayadej)

.....
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

490377

ABSTRACT

4771029063: Petrochemical Technology Program
Teerapat Suthicharoen: Characterization of Oxide Film on Feeder Pipe Steels in High Temperature Water.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Frank R. Steward, 55 pp. ISBN 974-9937-80-5
Keywords: CANDU/Corrosion/FAC/Oxide film/Shear Stress

Flow-Assisted Corrosion (FAC) is caused by the relative velocity between a corrosive solution and a metal surface. Its combines mechanical force and chemical reactions to attack the metal surface. FAC can reduce the resistance of oxide films, mainly magnetite (Fe_3O_4) which protects the metal surface. Therefore, understanding FAC mechanisms improves corrosion protection. To study the effect of FAC on oxide film, an oxide film was formed under three different flow velocities, 5, 10, 20 m/s, in simulated CANDU reactor conditions. A bare metal probe was used for reference. Surface spectroscopes, Raman Spectroscope, Energy Dispersive X-ray Analyzer (EDX), Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM), were used to investigate the morphology, chemical compounds and the structure of oxide film. The oxide films show two layers, an inner layer of fine grain material which presumably has a low porosity and an outer layer of larger crystals. This type of oxide layer was not expected since the bulk solution is unsaturated in iron. The oxide layer formed with a 5 m/s velocity was also found to be thinner than the oxide layer formed with a 10 m/s velocity. These results indicate that additional experiments are required to improve our understanding of the mechanism of the oxide layer formation. Work is also being undertaken to relate the oxide layer formation to the nature of the flow within the feeder pipe geometry. The shear stress distribution on the wall is being calculated for the single bend outlet feeder pipe in CANDU reactor. After compare the simulated shear stress with the actual oxide thickness, the result indicated that oxide thickness increases inverse proportion to the shear stress exerted.

บทคัดย่อ

ธีรภัทร สุทธิเจริญ: การวิเคราะห์ลักษณะชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนท่อโลหะที่อยู่ในน้ำที่มีอุณหภูมิสูง (Characterization of Oxide Film on Feeder Pipe Steels in High Temperature Water) อ.ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ด็อกเตอร์ ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ศาสตราจารย์ แฟรงค์ อาร์ สจ๊วต 55 หน้า ISBN 974-9937-80-5

Flow-Accelerated Corrosion (FAC) เป็นการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นจากความเร็วที่แตกต่างกันระหว่างพื้นผิวโลหะกับของไหลที่มาสัมผัส การเกิดกัดกรอนประเภทนี้สามารถทำลายชั้นโลหะออกไซด์ซึ่งช่วยปกป้องพื้นผิวโลหะจากการกัดกร่อนให้บางลงได้ ดังนั้นการเข้าใจถึงผลกระทบของ FAC ต่อคุณสมบัติของโลหะออกไซด์จึงมีความสำคัญสำหรับป้องกันการกัดกร่อนบนผิวโลหะ โลหะออกไซด์ที่เกิดขึ้นในสารหล่อเย็นที่มีความเร็วต่างๆกัน (5, 10 และ 20 เมตรต่อวินาที) ภายใต้สภาวะจำลองของท่อส่งสารหล่อเย็นที่ออกจากเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์และของท่อส่งที่ไม่เคยใช้งานด้วยเครื่อง SEM/EDX และ TEM เพื่อศึกษาถึงลักษณะพื้นผิวภายนอก องค์ประกอบทางเคมี และ โครงสร้างผลึกของโลหะออกไซด์ จากการศึกษาพบว่าลักษณะของโลหะออกไซด์ที่เกิดขึ้นที่ความเร็วของของไหลต่างๆแบ่งออกเป็นสองชั้นอย่างชัดเจน กล่าวคือ ชั้นใน (inner layer) ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของโลหะออกไซด์ขนาดเล็กและชั้นนอก (outer layer) ซึ่งประกอบด้วยโลหะออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่และเป็นที่น่าประหลาดใจว่าโลหะออกไซด์ชั้นนอกนั้นไม่ควรจะเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่สารหล่อเย็นยังไม่อิ่มตัวด้วยไอออนของโลหะเช่นนี้ นอกจากนี้ยังพบว่าชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นภายใต้สารหล่อเย็นที่มีความเร็ว 5 เมตรต่อวินาที นั้นบางกว่าชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นภายใต้ความเร็ว 10 เมตรต่อวินาที จึงมีความจำเป็นในการศึกษาเพิ่มเติม เนื่องจากยังไม่มีทฤษฎีใดที่สามรถใช้อธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวได้อย่างชัดเจน งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงผลกระทบของความเครียดเฉือน (shear stress) ที่เกิดจากความเร็วของสารหล่อเย็นต่ออัตราการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นกับท่อส่งสารหล่อเย็นในโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ด้วย เมื่อนำค่าความเครียดเฉือนที่ได้จากการคำนวณมาเปรียบเทียบกับความหนาของโลหะออกไซด์ที่เกิดขึ้นจริงบนจุดต่างๆของท่อส่งสารหล่อเย็นในโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ พบว่าความสัมพันธ์ของอัตราการกัดกร่อนของโลหะเป็นปฏิภาคกับความเครียดเฉือน

ACKNOWLEDGEMENTS

My most gratitude goes to my advisor Dr. Thirasak Rirksomboon, my supervisor, Dr. Frank R. Steward. Without their guidance and generously help, this thesis will not be accomplished.

I would like to show my appreciation to Andy Justason, the director in Centre for Nuclear Energy Research (CNER) and all other staffs who provided the excellent laboratory facilities with enormous support and expertise.

A very special thank goes to Dr. Derek Lister and Dr. William G. Cook who provided a great suggestions and recommendations through out this work.

My gigantic thankfulness must go to Dr. Hall and Dr. Weaver for SEM and TEM expert respectively. With their suggestions and expertise, this work was magnificently analyzed.

As this thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium), I would like to thank them for all financial supports.

Last but not least, I would like to thank the Thai Community and friends whom made my stay in CANADA lively and enjoyable.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
	Abbreviations	xi
	List of Symbols	xii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 CANDU Primary Coolant Loop	3
	2.2 Corrosion Mechanism	4
	2.3 Mechanism of Oxide Film Growth	6
	2.4 Oxide Film Characterization	7
	2.4.1 Structure and Morphology	7
	2.4.2 pH Effect	9
	2.4.3 Temperature Effect	9
	2.4.4 Alloying Effect	10
	2.4.5 Flow-Assisted Corrosion (FAC)	11
	2.5 Fluid Flow Modeling	13
	2.5.1 Introduction to Computational Fluid Dynamic (CFD)	13
	2.5.2 Computational Fluid Dynamic by Fluent	15
	2.5.3 Grid Generation	15

CHAPTER		PAGE
III	**EXPERIMENTAL**	18
	3.1 Materials	18
	3.2 Equipment	20
	3.3 Methodology	20
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	21
	4.1 Surface Characterization	21
	4.1.1 SEM/EDX Analysis	21
	4.1.2 TEM Analysis	25
	4.2 Wall Shear Stress Simulation	46
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	53
	5.1 Conclusions	53
	5.2 Recommendations for the Future Work	53
	REFERENCES	54
	CURRICULUM VITAE	55

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Chemical compositions of A106B carbon steel	18
4.1	EDX analysis of bare meta and oxide film in different velocities	24
4.2	d-spacing value and refection plane indices (h, k, l) of Fe_3O_4	30
4.3	Measured d-spacing values of selected area in inner oxide layer formed under 5 m/s coolant velocity	30
4.4	Measured d-spacing values of selected area in outer oxide layer formed under 5 m/s coolant velocity	31
4.5	Measured d-spacing values of selected area in inner oxide layer formed under 10 m/s coolant velocity	37
4.6	Measured d-spacing values of selected area in outer oxide layer formed under 10 m/s coolant velocity	38
4.7	Measured d-spacing values of selected area in inner oxide layer formed under 20 m/s coolant velocity	43
4.8	Measured d-spacing values of selected area in outer oxide layer formed under 20 m/s coolant velocity	44
4.9	Oxide thickness formed in each coolant velocity	45
4.10	The oxide thickness measured from S08 pipe in Point Lepreau	50

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Primary coolant system of CANDU reactor	3
2.2	Pourbaix Diagram for Iron-Water system	5
2.3	Schematic diagram of the magnetite formation on the steel surface in high temperature	7
2.4	Inverse-spinel structure of magnetite	8
2.5	Duplex structure of magnetite or Potter and Mann layer	9
2.6	Effect of temperature on corrosion of iron in water containing dissolved oxygen	10
2.7	Feeder thinning correlation developed at Point Lepreau nuclear generating station	12
2.8	S08 feeder pipe in CANDU reactor	14
2.9	Cell type in Gambit	16
2.10	3D grid structure of S08 feeder pipe in CANDU reactor	17
3.1	The schematic diagram of simulated primary coolant system of CANDU reactor	19
4.1	SEM micrograph of the oxide surface formed under different coolant velocities at 1,000X magnification	22
4.2	SEM micrograph of the oxide surface formed under different coolant velocities at 10,00X magnifications	23
4.3	TEM micrograph of oxide film formed under 5 m/s coolant velocity	25
4.4	TEM line scanning of oxide film formed under 5 m/s coolant velocity	27
4.5	EDX mapping of 5 m/s sample	28
4.6	TEM micrograph of inner oxide layer, which developed under 5 m/s coolant velocity, with its electron diffraction pattern	29

FIGURE **PAGE**

4.7	TEM micrograph of outer oxide layer, which developed under 5 m/s coolant velocity, with its electron diffraction pattern	31
4.8	TEM micrograph of oxide film formed under 10 m/s coolant velocity	32
4.9	TEM line scanning of oxide film formed under 10 m/s coolant velocity	34
4.10	EDX mapping of 10 m/s sample	35
4.11	TEM micrograph of inner oxide layer, which developed under 10 m/s coolant velocity, with its electron diffraction pattern	36
4.12	TEM micrograph of outer oxide layer, which developed under 10 m/s coolant velocity, with its electron diffraction pattern	37
4.13	TEM micrograph of oxide film formed under 10 m/s coolant velocity	39
4.14	TEM line scanning of oxide film formed under 10 m/s coolant velocity	40
4.15	EDX mapping of 20 m/s sample	41
4.16	TEM micrograph of inner oxide layer, which developed under 20 m/s coolant velocity, with its electron diffraction pattern	42
4.17	TEM micrograph of outer oxide layer, which developed under 20 m/s coolant velocity, with its electron diffraction pattern	43
4.18	Simulated wall shear stress distributions on S08 outlet feeder	48
4.19	S08 outlet feeder pipe in CANDU reactor	49
4.20	The relations between oxide thickness and the local shear stress	51
4.21	Relationship of metal loss rate and shear stress	52

ABBREVIATIONS

CAD	Computation aided design
CANDU	Canada deuterium uranium
CFD	Computation fluid dynamic
D_2O	Deuterium oxide (heavy water)
EDX	Energy dispersive X-ray analyzer
FAC	Flow-assisted corrosion
Fe_3O_4	Magnetite
$Fe(OH)_2$	Ferrous hydroxide
$Fe(OH)_3$	Rust
LiOH	Lithium hydroxide
$NiFe_2O_4$	Nickel ferrite
PHTS	Primary heat transfer system
SEM	Scanning electron microscope
TEM	Transmission electron microscope
U_2O	Natural uranium
UT	Ultrasonic probe

LIST OF SYMBOLS

m	Corrosion rate (micron/yr)
τ	Shear stress (Pa)