

**CHARACTERIZATION OF OXIDE FILM ON CANDU REACTOR  
FEEDER PIPE STEELS IN HIGH TEMPERATURE WATER**

. Mr. Teerarat Pattanaparadee

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

2007

**501979**

**Thesis Title:** Characterization of Oxide Film on CANDU Reactor Feeder  
Pipe Steels in High Temperature Water  
**By:** Teerarat Pattanaparadee  
**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:**

.....*T. Rirksomboon*.....  
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

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

.....*Pramoch Rangsunvigit*.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....*Anuvat Sirivat*.....  
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

**ABSTRACT**

4871027063: Petrochemical Technology Program

Teerarat Pattanaparadee: Characterization of Oxide Film on  
CANDU Reactor Feeder Pipe Steels in High Temperature Water

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Prof. Frank  
R. Steward, 127 pp.

Keywords: Corrosion/ Oxide Films/ CANDU Reactor Feeder Pipe/ Magnetite/  
Ilmenite/ High Temperature Water

Corrosion is a well-known concern for all nuclear plants. The wall thinning of feeder pipes observed in CANDU reactors has been attributed to "Flow-Accelerated Corrosion (FAC)". In previous work, it was shown that the stability of the oxide film is important for maintaining the integrity of the feeder pipes. This study investigated the effects of coolant velocity and exposure time on the oxide film properties. The FAC model developed from previous studies was applied to the experimental conditions of this work. There were two sets of experiments, the static experiment (0 m/s coolant velocity) and the flow experiment (5 m/s coolant velocity). Each set of experiments was conducted with different exposure times. All prepared samples were subjected to visual inspection and surface characterization techniques, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Analysis (EDXA), and Raman Spectroscopy. Some results from previous studies at CNER were used for comparison with the present study. The results showed that there were two types of oxide particles formed on carbon steel surface – fine grain particles, mainly magnetite, and crystalline particles, magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) or ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ). The presence of titanium or nickel in the system can affect the formation of the oxide film. Longer exposure times resulted in a thicker oxide film. High velocity coolant can erode the oxide film formed on the surface and limit its thickness. The FAC Model developed can be applied only to the high velocity coolant system of the plant at this time.

## บทคัดย่อ

ธีรรัตน์ พัฒนาภรณ์ : ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ การวิเคราะห์ลักษณะชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนท่อโลหะที่อยู่ในน้ำที่มีอุณหภูมิสูง (Characterization of Oxide Film on CANDU Reactor Feeder Pipe Steels in High Temperature Water) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ศ.ดร. แฟรงค์ อาร์ สจีวิต 127 หน้า

การกัดกร่อนนับเป็นปัญหาหนึ่งที่พบในโรงงานนิวเคลียร์ โดยแคนดู (CANDU) เป็นเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ประเภทหนึ่งซึ่งพบปัญหานี้เช่นกัน การลดลงของความหนาของท่อโลหะนี้เป็นผลมาจากการกัดกร่อนจากความเร็วของของไหลที่ไหลมาสัมผัสกับพื้นผิวของโลหะ (Flow-Accelerated Corrosion, FAC) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เสถียรภาพของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวท่อมีความสำคัญต่อความคงทนของท่อในระบบ โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของความเร็วยุทธศาสตร์ที่ไหลผ่านผิวท่อและระยะเวลาที่ผิวท่อสัมผัสกับสารหล่อเย็น ต่อคุณสมบัติของชั้นออกไซด์ที่สร้างขึ้น นอกจากนี้ได้มีการประยุกต์ใช้แบบจำลอง FAC กับสถานะของการทดลองอีกด้วย การทดลองแบ่งออกเป็น 2 ชุด ชุดแรกศึกษาภายใต้สถานะที่ไม่มีไหลของสารหล่อเย็น (ความเร็วมีค่าเท่ากับศูนย์) ส่วนอีกชุดทำการศึกษาภายใต้สถานะที่มีการไหลของสารหล่อเย็นที่อัตราเร็ว 5 เมตรต่อวินาที แต่ละชุดการทดลองมีการเปลี่ยนแปลงค่าระยะเวลาสัมผัส การสังเกตเบื้องต้น และการใช้เทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิว ได้แก่ การใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกราด (SEM) และ รามานสเปกโทรสโกปีถูกนำมาใช้ในการศึกษาคุณสมบัติของชั้นออกไซด์ฟิล์ม นอกจากนี้ผลจากการศึกษาในอดีตได้นำมาพิจารณาประกอบการศึกษาในครั้งนี้เช่นกัน ผลการศึกษาพบว่าเมื่อออกไซด์สองประเภทเกิดขึ้นที่ผิวของเหล็กกล้าชนิด A106B ประเภทแรกเป็นออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก มีองค์ประกอบหลักคือแมกนีไทต์ (magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) และอีกประเภทเป็นออกไซด์ที่มีอนุภาคเป็นโครงสร้างผลึกมีองค์ประกอบหลักเป็นแมกนีไทต์หรืออิลมีไนต์ (ilmenite,  $\text{FeTiO}_3$ ) การที่ระบบมีการสะสมของไทเทเนียมส่งผลต่อการสร้างตัวของชั้นออกไซด์ทั้งชนิดและลักษณะ และยังพบว่าชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีความหนาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาสัมผัส ส่วนความเร็วของสารหล่อเย็น หากมีค่าสูงจะสามารถชะชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นได้ นอกจากนี้การประยุกต์ใช้แบบจำลอง FAC ภายใต้สถานะการทดลอง พบว่าแบบจำลองนี้สามารถประยุกต์ใช้กับความเร็วยุทธศาสตร์ที่ไหลผ่านผิวท่อที่มีค่าสูงบางช่วงเท่านั้น

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to acknowledge all help and support that I have received during my work in Thailand and Canada.

First of all, I would like to thank Prof. Frank R. Steward, my advisor, for his endless help and guidance in my work. I also would like to thank his family for their warm welcome when I stayed there.

I am also thankful for being the student under the supervision of Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, who gave me an opportunity for doing my thesis in Canada and supported me when I had problems about my work.

This thesis work could not be completed if I did not have assistance from these persons: Josphine Bullerwell, Allan Scott, and Orawee Silpsrikul.

Without these persons, I could not get my analysis results: Dr. Douglas Hall, Mr. Steven Cogswell, Mr. Ancel Murphy, Dr. Lihui Liu, Dr. Suporn Boonsue, who helped me analyzed my samples and gave me useful information and suggestions about my results.

My thanks are also extending to all CNER Staff: Andy, Jennie, Bob, Jo, Allan, Kelly, Jennifer, Scott, Marienna, Mike, Rod, Sabtain, Matt, Steven, Vicki, Dave, Richard, and Leon who made CNER as my second house in Fredericton.

I might not have a happy life in my office if I did not have Ms. Orawee Silpsrikul and Mr. Ming Haw Leong, both of them always took care me and invite me to join many activities in Fredericton.

Much happiness came from my friends in Fredericton: P Suporn, P Justin, P Pan, P Ming, P Pond, P Nuie, P Toei, P Naid, P Pit, Ming, Nook, Tong, N Aim, N Wawaa, Francois, Bewann, Pilar, Murray, and friends who I did not mention here.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Finally, I would like to express my grateful thanks to my family, all my friends in Thailand for their love, understanding, encouragement, and for standing beside me.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
 <b>III EXPERIMENTS</b>	 <b>30</b>
3.1 Materials	30
3.2 Equipment	31
3.2.1 Sample Filming	31
3.2.2 Sample Characterization	33
3.3 Methodology	34
3.3.1 Static Experiment	34
3.3.2 Flow Experiment	36
3.3.3 Sample Characterization	38

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>IV</b>	<b>MODELS</b>	39
	4.1 Model Assumptions	39
	4.2 Modelling	40
	4.2.1 Concentration Calculation	42
	4.2.2 Electrochemical Equations	44
	4.2.3 Computation for Corrosion Rate	47
	4.2.4 The Effect of Electrochemical Potential	48
	4.2.5 Spalling of Oxide	49
	4.3 Parameters in the Model	51
	4.4 Nomenclature	51
<b>V</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	54
	5.1 Visual Inspection	54
	5.1.1 Visual Surface Image of Samples	54
	5.1.2 Surface Color of Samples	55
	5.2 Scanning Electron Microscope (SEM)	56
	5.2.1 SEM Surface Micrograph	56
	5.2.2 SEM Cross-sectional Micrograph	63
	5.2.3 Energy-Dispersive X-ray Analysis (EDXA)	69
	5.3 Raman Spectroscopy	77
<b>VI</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	80
	<b>REFERENCES</b>	82

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>	85
<b>Appendix A</b> Method for Thin Section Preparation	85
<b>Appendix B</b> The Standard Color of Some Iron Oxides	87
<b>Appendix C</b> Energy-Dispersive X-ray Analysis Results	88
<b>Appendix D</b> FAC Model Program Code	91
<b>CURRICULUM VITAE</b>	127

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Types of corrosion	4
2.2 Various units for corrosion rates	6
2.3 Some physical methods used in corrosion investigation	9
2.4 Material construction of components in CANDU primary coolant loop	14
3.1 Chemical composition of carbon steel ASME SA106 Grade B	30
3.2 Loop filming parameters	37
4.1 Operating condition in outlet feeder S08	41
4.2 Parameters used in the model	51
5.1 Elemental analysis of bare metal samples	70
5.2 Normalized concentration of Fe, Ni, and Cr to O ratio (fine grain particles)	73
5.3 Normalized concentration of Fe, Ni, and Cr to O ratio (octahedral crystalline particles)	74
5.4 Normalized concentration of Fe and Ti to O ratio (hexagonal crystalline particles)	77
C.1 Energy-Dispersive X-ray analysis results for static experiment samples	89
C.2 Energy-Dispersive X-ray analysis results for flow experiment samples	90

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Metallurgy in reverse	3
2.2 Schematic of a CANDU nuclear reactor	12
2.3 Schematic of the primary coolant system of CANDU reactor	13
2.4 Arrangement of feeders and header	16
2.5 Feeder thinning rate (metal loss rate) at extrados of first bend on 2 inches and 2.5 inches feeders at Point Lepreau	18
2.6 Scalloping on the inner surface of a carbon steel feeder pipe	20
2.7 Schematic view of the formation mechanism of magnetite on the steel surface in high temperature water	23
2.8 SEM surface micrographs of oxide film formed on different steels at 10,000X magnification	24
2.9 SEM surface micrographs of oxide film formed under different coolant velocities at 10,000X magnification	25
2.10 Measured solubility of titanium from rutite	27
2.11 Measured solubility of iron and titanium from ilmenite	27
2.12 Schematic of carbon steel corroding in coolant under-saturated in dissolved iron	28
3.1 Carbon steel samples used in the experiment	31
3.2 Schematic diagram for static experiments	31
3.3 Schematic diagram of the CNER Test Loop 1 for flow experiments	32
3.4 The summarized methodology for experiments	34
3.5 Detail of purge/vent assembly	35
3.6 Schematic of the experimental setup for acid cleaning	36
3.7 Schematic of the assembled probe	37
3.8 Probe configuration	37

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
5.1 Visual surface images of samples	55
5.2 Visual surface color of samples	56
5.3 SEM surface micrographs of oxide film formed under static condition with different exposure times at 1,000X magnification	57
5.4 SEM surface micrographs of oxide film formed under static condition with different exposure times at 10,000X magnification	59
5.5 SEM surface micrographs of oxide film formed under flow condition with different exposure times and coolant velocities at 1,000X magnification	60
5.6 SEM surface micrograph of oxide film formed under flow condition with different exposure times and coolant velocities at 10,000X magnification	62
5.7 SEM cross-sectional micrographs of oxide film formed under static condition with different exposure times at 10,000X magnification	64
5.8 SEM cross-sectional micrographs of oxide film formed under flow condition with different exposure times and coolant velocities at 10,000X magnification	66
5.9 Comparative SEM cross-sectional micrographs of oxide films formed under static and flow conditions with different exposure times and coolant velocities at 10,000X magnification	67
5.10 Oxide film thickness of the oxide layers obtained from the experiment and FAC model	69
5.11 Selected area of bare metal samples for EDX analysis on SEM surface micrograph at 10,000X magnification	70

FIGURE	PAGE
5.12 Selected fine grain particle areas of samples for EDX analysis on SEM surface micrograph at 10,000X magnification	71
5.13 Elemental analysis of fine grain particles on samples	72
5.14 Selected octahedral crystalline particle areas of samples for EDX analysis on SEM surface micrograph at 10,000X magnification	73
5.15 Elemental analysis of octahedral crystalline particles on samples	74
5.16 Selected hexagonal crystalline particle areas of samples for EDX analysis on SEM surface micrograph at 5,000X magnification	75
5.17 Elemental analysis of hexagonal crystalline particles on samples	76
5.18 Raman spectra of samples compared with the reference magnetite spectrum	78
5.19 Raman spectra of hexagonal crystalline particles compared with the reference magnetite and ilmenite spectra	79
B.1 The standard color of some iron oxides	87