OXIDE FILM CHARACTERISTICS UNDER PWR PRIMARY COOLANT CONDITIONS

Angkana Luttikul

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
2010

Thesis Title: Oxide Film Characteristics under PWR Primary Coolant Conditions

By: Angkana Luttikul

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon

Prof. Derek H. Lister

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.

.... Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

....

(Prof. Derek H. Lister)

....

(Prof. Frank R. Steward)

....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

....

(Dr. Janit Pongpuak)

ABSTRACT

5171001063: Petrochemical Technology Program

Angkana Luttikul: Oxide Film Characteristics under PWR Primary Coolant Conditions

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Derek H. Lister, and Prof. Frank R. Steward, 201 pp.

Keywords: Crud-Induced Power Shift/ Alloy 600/ Alloy690/Alloy 800/ Corrosion Product/ Heat Treatment/ Oxide Film

In pressurized water reactors (PWRs), the deposition of corrosion products (crud) on the fuel cladding surface causes Crud-Induced Power Shift (CIPS), which shifts the neutron flux distribution. Since corrosion products found on the cladding are rich in Ni, the Ni-based alloy steam generator (SG) tubing is the primary concern for corrosion product inventory that has led to the development of CIPS. This study was carried out to study the effects of SG alloy composition and heat treatment, boron concentration and zinc addition on oxide film formation under PWR primary coolant conditions. The corrosion tests were performed on specimens of Alloy 600, Alloy 690, Alloy 800, 304 stainless steel and Zirc-4 in an autoclave (titanium autoclave and stainless steel autoclave), simulating PWR primary coolant conditions. After exposure for several days, the oxides on the samples were characterized with several techniques. The results revealed that nickel-based alloys and SS304 were covered with Fe-rich crystallites overlaying an amorphous Cr-rich layer, while Zircaloy-4 was covered with a ZrO_2 layer. For the same heat treatment, the higher-Cr alloys apparently produced more protective oxide (finer and more compact crystallites) than the lower-Cr alloys. The heat treatment effects were observed on all alloys, but were overshadowed by effects of alloy composition. The compactness of the oxide films was strongly boron dependent; the compact oxides were formed in the coolant containing boron. In addition, the oxides on Ni-based alloys and SS304 seem to be more protective by the addition of 20 ppb Zn in the coolant.

บทคัดย่อ

อังคณา ลัทธิกุล : การศึกษาลักษณะของออกไซด์ที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะของน้ำหล่อเย็นในเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์แบบน้ำความดันสูง (Oxide Film Characteristics under PWR Primary Coolant Conditions) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ศ.ดร. ดีเรค เอช ลิสเตอร์ และ ศ.ดร. แฟรงค์ อาร์ สจ๊วต, 201 หน้า

ในเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์แบบน้ำความดันสูง การสะสมของอนุภาคออกไซด์บนผิวหน้าแลกเปลี่ยนความร้อนในแกนของเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์เป็นสาเหตุให้เกิดความผิดปกติในการทำงานของแกนในเตาปฏิกรณ์ พบว่าอนุภาคของออกไซด์ส่วนใหญ่ที่สะสมบนผิวหน้าแลกเปลี่ยนความร้อนในแกนของเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์เป็นนิกเกิลออกไซด์ซึ่งเกิดมาจากการกัดกร่อนของโลหะผสมนิกเกิลที่ใช้ทำเป็นท่อแลกเปลี่ยนความร้อนในเครื่องผลิตไอน้ำ ดังนั้นท่อแลกเปลี่ยนความร้อนเหล่านี้จึงเป็นแหล่งกำเนิดที่สำคัญของอนุภาคออกไซด์ที่จะนำไปสู่การเกิดความผิดปกติในการทำงานของแกนในเตาปฏิกรณ์ การทดลองนี้ศึกษาผลกระทบจากองค์ประกอบที่แตกต่างกันของโลหะผสมนิกเกิล, กระบวนการบำบัดโลหะด้วยความร้อน (Heat Treatment) บนโลหะผสมนิกเกิลที่แตกต่างกัน, การใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโบรอนแตกต่างกัน และการเติมสารละลายสังกะสีต่อการเกิดออกไซด์ภายใต้สภาวะของน้ำหล่อเย็นในเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์แบบน้ำความดันสูง ในการทดลอง ตัวอย่างของโลหะผสมนิกเกิลที่มีองค์ประกอบต่างกัน (Alloy 600, Alloy 690 and Alloy 800), เหล็ก (304 stainless steel) และ โลหะผสมของเซอร์โคเนียม (Zircaloy-4) ได้ถูกใส่เข้าไปในภาชนะที่ทนต่ออุณหภูมิและความดันสูง (Autoclave) เพื่อให้เกิดการกัดกร่อนในน้ำที่จำลองสภาวะของน้ำหล่อเย็นดังกล่าวเป็นเวลาหลายวัน หลังจากนั้นได้ทำการวิเคราะห์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนชิ้นตัวอย่างด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ทางพื้นผิวหลายประเภท ผลการศึกษาพบว่าออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโลหะผสมนิกเกิลและบนเหล็กมีลักษณะเป็นออกไซด์สองชั้นที่ประกอบขึ้นด้วยชั้นผลึกของเหล็กออกไซด์บนชั้นของโครเมียมออกไซด์ ในขณะที่ออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโลหะผสมของเซอร์โคเนียมเป็นเซอร์โคเนียมออกไซด์เพียงชั้นเดียว ความแข็งแรงของออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโลหะผสมนิกเกิลเพิ่มขึ้นตามปริมาณของโครเมียมที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในโลหะผสมนิกเกิล โลหะผสมนิกเกิลที่ผ่านกระบวนการบำบัดโลหะด้วยความร้อนที่ต่างกันก่อให้เกิดออกไซด์ที่ต่างกัน อย่างไรก็ตามผลกระทบจากองค์ประกอบของโลหะผสมนิกเกิลต่อการเกิดออกไซด์บนโลหะผสมนิกเกิลเห็นได้ชัดเจนกว่าผลกระทบจากกระบวนการบำบัดโลหะด้วยความร้อน โบรอนเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดออกไซด์ที่แน่นและแข็งแรง นอกจากนี้ยังพบว่า

การเติมสารละลายสังกะสีช่วยให้ออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโลหะผสมนิกเกิลและบนเหล็กมีความแข็งแรงมากขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand for giving me an opportunity to study a master's degree and giving me a full scholarship, which covered the tuition fee.

My research work would not be completed well without the assistance and support of people in Thailand and in Canada. Thus, I would like to acknowledge the assistance and support of people who have cooperated in this research.

First of all, I would like to thank to my advisors, Prof. Derek H. Lister, Prof. Frank R. Steward and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon for giving me an opportunity to carry out my research at University of New Brunswick, Canada. It gave me a lot of valuable experience that I have never gotten before.

The valuable guidance, the intensive support, patience and the endless help throughout this research work of Prof. Derek H. Lister will never be forgotten. My research work cannot be completed without his assistance. I am very appreciative of all his advice and it is my honor to have him as my advisor.

Next, I would like to extend my special thanks to Mr. Piti Srisukvatananan for teaching me many things from his experience and for all good advice and technical supports throughout this research work, which made my work here easier. Mr. Andrew Feicht is thankful for all good advice and technical supports as well.

Further, I would like to thank Dr. Lihui Liu, Dr. Suporn Boonsue, Dr. Louise Weaver, Mr. Steven Cogswell and Dr. Douglas Hall for helping me analyse my samples and giving me useful information and suggestions about my results.

Without the following persons, I could not have the samples for my research work, Keith Rollins and Aden Briggs, who cut all samples in this work for me.

Moreover, I would like to give a special thanks to Prof. Frank R. Steward and his wife (Jacky) who have helped and taken care of me during I stayed in Canada and to P'Naid, P'Pit, P'Kate, R'Suporn, R'Justin and all Thai students for their friendship, standing beside me and cheering me up. I will never forget our times in every events, trips and parties.

Finally, I would like to give my deepest gratitude to my beloved family in Thailand for their unconditional love, blessing, constant encouragement and cheering me up.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE

TABLE PAGE

TABLE		PAGE

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE PAGE

FIGURE **PAGE**

FIGURE PAGE

FIGURE PAGE

ABBREVIATIONS

AOA	Axial Offset Anomaly
BE	Binding Energy
CD	Cold Drawing
CIPS	Crud-Induced Power Shift
CPS	Count Per Second
EBA	Enriched Boric Acid
EDX	Electron Dispersive X-ray spectroscopy
ICP-OES	Inductively-Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy
IGSCC	Intergranular Stress Corrosion Cracking
MA	Mill Annealing
mdd	$mg/(dm^2.day)$
PWR	Pressurized Water Reactor
PWSCC	Primary Water Stress Corrosion Cracking
SCC	Stress Corrosion Cracking
SEM	Scanning Electron Microscope
SG	Steam Generator
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SNB	Sub-cooled Nucleate Boiling
SP	Shot Peening
SS304	304 Stainless Steel
TT	Thermal Treatment
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
Zirc-4	Zircaloy-4