THE DEPOSITION OF NICKEL FERRITE ONTO HEATED ZIRCALOY-4 SURFACES IN HIGH-TEMPERATURE BOILING WATER: INTERACTIONS WITH DISSOLVED ZINC AND BORON

Piti Srisukvatananan

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
2005

ISBN 974-9651-77-4

Thesis Title:	The Deposition of Nickel Ferrite onto Heated Zircaloy-4 Surfaces in High-Temperature Boiling Water: Interactions with Dissolved Zinc and Boron
By:	Mr. Piti Srisukvatananan
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisor:	Prof. Derek H. Lister Prof. Frank R. Steward Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon

---

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

Nantaya Yanumet. .... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

D. H. Lister ....

(Prof. Derek H. Lister)

Frank R Steward ....

(Prof. Frank R. Steward)

....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Kitipat Siemanond ....

(Asst. Prof Kitipat Siemanond)

B. Kitiyanan ....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

บทคัดย่อ

ปิติ ศรีสุขวัฒนานันท์: การสะสมของนิเกิลเฟอร์ไรต์บนผิวหน้าแลกเปลี่ยนความร้อนเซอร์โคเนียมในน้ำเดือดอุณหภูมิสูง: ปฏิกิริยากับสารสะลายสังกะสีและโบรอน (The Deposition of Nickel Ferrite onto Heated Zircaloy-4 Surfaces in High Temperature Boiling Water: Interactions with Dissolved Zinc and Boron) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ศ. ดีเรค เอช ลิสเตอร์ และ ศ. แฟรงค์ อาร์ สจ๊วต 86 หน้า ISBN 974-9651-77-4

ในเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์แบบน้ำความดันสูง มีการใช้สารละลายสังกะสีเพื่อลดการสะสมของกัมมันตภาพรังสี แต่การศึกษาเพิ่มเติมยังคงมีความต้องการในแง่ของผลกระทบของสังกะสีต่อการสะสมของอนุภาคบนผิวหน้าแลกเปลี่ยนความร้อนในแกนของเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์ ซึ่งสามารถนำไปสู่ความผิดปกติในการทำงานของแกนในเตาปฏิกรณ์เนื่องจากการสะสมของโบรอนรวมกับอนุภาค การทดลองนี้ศึกษาการสะสมของอนุภาคบนผิวแลกเปลี่ยนความร้อน และผลกระทบจากพีเอชและการใช้สารละลายสังกะสีต่อการสะสมของอนุภาคในการจำลองลูปของเตาปฏิกรณ์นิวเคลียร์แบบน้ำความดันสูง ภายใต้สภาวะการเดือดแบบเย็นยิ่งยวด นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโบรอนที่เกี่ยวเนื่องกับการสะสมของอนุภาค อนุภาคที่ปรากฏในเตาปฏิกรณ์ทั่วไปได้ถูกสังเคราะห์และฉีดเข้าไปในระบบเพื่อให้ไปสะสมบนผิวแลกเปลี่ยนความร้อน การเปลี่ยนแปลงของโบรอนถูกศึกษาโดยใช้นิวตรอน ผลการศึกษาพบว่าอนุภาคจำนวนมากได้เกาะและสะสมอยู่บนผิวที่มีการเดือดเป็นรูปแบบปล่องไฟ และหนาประมาณ 10 ไมโครเมตร ในสภาวะพีเอชต่ำ (พีเอช 6.8) การสะสมของอนุภาคมีปริมาณน้อยมากบนผิวแลกเปลี่ยนความร้อนที่ไม่มีการเดือด พีเอชเป็นปัจจัยสำคัญในการสะสมของอนุภาค ในขณะที่สารละลายสังกะสีเพิ่มปริมาณของอนุภาคที่เกาะ ขอสรุปที่ชัดเจนสำหรับการปลี่ยนแปลงของโบรอนไม่สามารถทำได้ และความละเอียดของการวัดปริมาณโบรอนโดยนิวตรอนยังไม่เพียงพอ

ABSTRACT

4571018063: Petrochemical Technology Program

Piti Srisukvatananan: The Deposition of Nickel Ferrite onto Heated Zircaloy-4 Surfaces in High Temperature Boiling Water: Interactions with Dissolved Zinc and Boron.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Derek H. Lister, Prof. Frank R. Steward, 86 pp. ISBN 974-9651-77-4

Keywords: Deposition/ Nickel ferrite/ Boron hideout/ Boron measurement

Zinc addition has been implemented and shown to have a beneficial effect in Pressurized Water Reactors (PWRs) in terms of radiation field reduction in nuclear power plants. However, more studies are required to investigate the effect of zinc addition on in-core crud deposition, which is linked to the possibility of an unexpected shift of power, referred to as Axial Offset Anomaly (AOA). The neutron flux depression is caused by boron that may be sequestered in deposits of corrosion products that accumulate on the heated surfaces. In this work, the deposition of corrosion product, and the effect of pH and 10-ppb zinc addition on deposition were studied. In addition, the boron hideout phenomenon was investigated. The corrosion product, non-stoichiometric nickel ferrite, was synthesized and injected into a recirculating water loop operating under PWR subcooled boiling conditions, where it deposited on heated Zircaloy-4 surfaces in an autoclave. Boron sequestration was estimated by sampling the coolant from the autoclave, after it had been isolated from the main loop and allowed to cool. Attempts were also made to estimate sequestration by neutron-based techniques. The deposit morphology on the boiling surfaces indicated "chimneys", typical of wick boiling, and the deposit thickness under low pH condition ($pH_{300°C}$ 6.8) was about 10 μm. Very small amounts of deposits were observed on non-boiling surfaces. The pH plays an important role in deposition, while zinc addition increases the amount of deposit. Concrete conclusions could not be made from the boron hideout-return results, while the sensitivity of boron measurement by neutron-based techniques was not sufficient.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to gracefully thank the following people for their advice, assistance and expertise contributed in this thesis:

My supervisors, Dr. Derek Lister, Dr. Frank Steward, and Dr. Thirasak Rirksomboon, whose intellect, influence and generosity have guided me to complete this thesis.

Dr. Esam Hussein, Chair in Mechanical Engineering Department, UNB, whose advice in neutron experiments was invaluable.

Dr. Santhanam Ranganathan, post-doctoral research fellow in Nuclear Engineering UNB, for his countless hours of work and discussion.

Mr. William Cook, laboratory manager, and Mr. Norman Arbeau, research assistant, in Nuclear Engineering, UNB, for their help in designing and assembling apparatuses used in this work, and in finding research materials.

Dr. Suporn Boonsue, analytical technician, Geology Department, UNB, for X-Ray Diffraction and Inductively Coupled Plasma analysis and lessons learned.

Dr. Douglas Hall, Electron Microscopy Unit, Biology Department, UNB, for Scanning Electron Microscopy and Electron Probe Micro-Analysis work.

Mr. Jody Chessie, Mr. Keith Rollins, and Mr. Karl Murdock for their help when needed.

Finally, I would like to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and CANDU Owners Group for financial support.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE PAGE

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

AO	Axial Offset
AOA	Axial Offset Anomaly
BWR	Boiling Water Reactor
ICP-OES	Inductively-Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy
MCA	Multichannel Analyzer
PWR	Pressurized Water Reactor
PGAA	Prompt Gamma-ray Activation Analysis
SCA	Single Channel Analyzer

LIST OF SYMBOLS

a_0	Lattice parameter (Å)
d	d-spacing (Å)
h, k, l	Planar indices
$\overline{C}_0$	Mean count in the absence of boron
$\overline{C}_b$	Mean count in the presence of boron
$\overline{C}_{b,min}$	Minimum mean count in the presence of boron
σ	Standard deviation
$\overline{\sigma}_0$	Standard deviation in the absence of boron
$\overline{\sigma}_b$	Standard deviation in the presence of boron
n	Order of reflection
λ	An x-ray wavelength (Å)
θ	Angle beam incident x-ray beam and crystal plane (h, k, l)
σ^2	Variance
$\overline{\sigma}_0^2$	Variance of mean count in the absence of boron
$\overline{\sigma}_b^2$	Variance of mean count in the presence of boron
C	Count
R	Ratio of counts
Σ	Macroscopic cross section (m^{-1})
ϕ	Neutron flux
V	Volume of substance (cm^3)
N_i	Atomic density of isotope i
σ_i	Microscopic cross section of isotope i (barn)
w_i	Weight fraction of isotope i
ρ	Density of substance (kg/m^3)
A_i	Atomic weight of isotope i
u	Atomic mass unit, 1.66×10^{-27} kg

m Number of measurements