MEASUREMENT OF THE HYDROGEN DIFFUSION THROUGH VARIOUS STEELS WITH AND WITHOUT OXIDE FILMS

Miss Chutima Leelasangsai

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
2009

522097

Thesis Title: Measurement of The Hydrogen Diffusion Through Various Steels With and Without Oxide Films

By: Chutima Leelasangsai

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon

Prof. Frank R. Steward

Mr. Andrew Justason

Prof. Derek H. Lister

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

.... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

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

.... (Prof. Derek H. Lister)

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

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

.... (Mr. Andrew Justason)

.... (Dr. Boonrod Sajjakulnukit)

ABSTRACT

5071009063: Petrochemical Technology Program

Chutima Leelasangsai: Measurement of The Hydrogen Diffusion Through Various Steels With and Without Oxide Films

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Frank R. Steward, Andrew Justason and Prof. Derek H. Lister, 132 pp.

Keywords: Flow-Accelerated Corrosion/ Oxide Films/ Platinum film/ Corrosion Monitoring/ Hydrogen Evolution

Hydrogen atoms are produced electrochemically when ferrous metal is exposed to high temperature water. The rate of hydrogen produced corresponds to the rate of corrosion which has been designated as Flow Accelerated Corrosion (FAC). In deaerated conditions, the atomic hydrogen enters the metallic lattice interstitially and permeates through the metal and recombines to form hydrogen gas at the outer surface of the metal. Due to the rapid diffusion of hydrogen through the metal at the temperature of interest, the total rate of hydrogen effusion from the metal is an indication of the instantaneous corrosion rate. The Hydrogen Effusion Probe (HEP) is being developed for on-line monitoring of FAC by measuring the through-wall hydrogen effusion. This study was carried out to better understand the fundamental principles of corrosion and transport of hydrogen through carbon steel associated with FAC. The coefficient of hydrogen diffusion in carbon steel was determined at various temperatures and found to obey Arrhenius Law. The effects of surface conditions on hydrogen permeation were studied by treating the surface to form an oxide film and by coating it with platinum in order to elucidate the diffusion barrier of hydrogen atoms and the kinetic barrier at the surface. The surface resistance due to an oxide layer on a carbon steel tube was determined on both the inside and outside of the tube.

บทคัดย่อ

ชุติมา ลีลาแสงสาย : ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ การวัดการแพร่ของไฮโดรเจนผ่านแผ่นเหล็กที่มีและไม่มีเหล็กออกไซด์ (Measurement of The Hydrogen Diffusion Through Various Steels With and Without Oxide Films) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ศ.ดร. แฟร้งค์ อาร์ สจ๊วต, แอนดรู จัสต์อะซัน และ ศ.ดร. ดีเรก เอช ลิสเตอร์, 132 หน้า

ไฮโดรเจนอะตอมเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกี่ยวกับอิเล็กตรอนเมื่อพื้นผิวของโลหะเหล็กสัมผัสกับน้ำที่อุณหภูมิสูงโดยอัตราการเกิดขึ้นของไฮโดรเจนอะตอมสัมพันธ์กับอัตราการกัดกร่อนของเหล็กที่เป็นผลมาจากการกัดกร่อนจากความเร็วของของไหลที่ไหลมาสัมผัสกับพื้นผิวของโลหะ (Flow Accelerated Corrosion, FAC) ในระบบของน้ำที่ปราศจากออกซิเจน ไฮโดรเจนอะตอมที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่เข้าสู่ช่องว่างของโลหะและแพร่ผ่านโลหะและจึงรวมตัวกันเป็นก๊าซไฮโดรเจนที่บริเวณพื้นผิวด้านนอกของโลหะนั้น เนื่องจากไฮโดรเจนอะตอมสามารถแพร่ผ่านเหล็กได้อย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิที่พิจารณา ดังนั้นอัตราการแพร่ออกมาทั้งหมดของไฮโดรเจนคือการวัดอัตราการกัดกร่อนในขณะนั้น เครื่องมือวัดการแพร่ผ่านของไฮโดรเจน (The Hydrogen Effusion Probe, HEP) ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้สำหรับตรวจวัดการกัดกร่อนจากความเร็วของของไหลที่ไหลมาสัมผัสกับพื้นผิวของโลหะอย่างเชื่อมตรงโดยการวัดปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นและแพร่ผ่านออกมายังผนังของโลหะ งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาหลักการพื้นฐานของการกัดกร่อนและพฤติกรรมการเคลื่อนย้ายของไฮโดรเจนผ่านโลหะคาร์บอนที่เกิดจากการกัดกร่อนจากความเร็วของของไหลที่ไหลมาสัมผัสกับพื้นผิวของโลหะเพื่อหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของไฮโดรเจนในเหล็กคาร์บอน สัมประสิทธิ์การแพร่ของไฮโดรเจนของโลหะคาร์บอนที่อุณหภูมิต่างๆ สัมพันธ์กับกฎของอาร์ฮีเนียส ผลของสภาพพื้นผิวที่มีต่อการแพร่ของไฮโดรเจนถูกศึกษาโดยการทำให้พื้นผิวเกิดเหล็กออกไซด์และถูกเคลือบด้วยโลหะแพลทินัมเพื่ออธิบายการขัดขวางการแพร่ของไฮโดรเจนอะตอมและการขัดขวางทางจลนศาสตร์ที่พื้นผิว นอกจากนี้ความต้านทานที่พื้นผิวด้านในและด้านนอกบนท่อเหล็กคาร์บอนเนื่องมาจากเหล็กออกไซด์ถูกกำหนด

ACKNOWLEDGEMENTS

It is my honor to study a master's degree at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. I would like to thank the college for giving me a full scholarship that covered the tuition fee.

The completion of this research has been possible because of the assistance and support of many people in Thailand and Canada. The researcher would like to acknowledge the assistance and support of people who have cooperated in this research.

First of all, I would like to express my deep grateful appreciation and thanks to my advisors, Prof. Frank R. Steward and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon who gave me an opportunity to carry out my research at University of New Brunswick, Canada. It was such a priceless experience for me. I would like to thank them for their knowledge and advice as well.

The intensive suggestions, valuable guidance, and the endless help throughout this research work of Prof. Frank R. Steward, Mr. Andrew Justason, and Prof. Derek H. Lister will not be forgotten. I would not have completed this project without their assistance.

Next, I would like to extend my special thanks to Mr. Andrew Feicht and Mr. Piti Srisukvatananan for teaching me learn many things from their experience, and for making my work here easier, otherwise my project would not be completed.

Further, I would like to thank Ms. Kelly McKeen, Mr. Allan Scott and all the staff of the Centre for Nuclear Energy Research (CNER) especially the chemical research group for providing the laboratory facilities, and their enormous support and expertise.

Without the following persons, I could not have performed the many analyses, Dr. Lihui Liu and Dr. Suporn Boonsue, who helped me analyzed my samples and gave me useful information and suggestions about my results.

Much happiness came from my friends in Fredericton, Canada, I would like to thank them for always standing beside me, making me feel at home, and cheering me up.

Last but not the least, I wish to give my deepest gratitude to my beloved parents for their unconditional love, blessing, and constant encouragement throughout the successful completion of this research.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

AECL	Atomic Energy of Canada Limited
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCC	Body-Centered Cubic
CANDU	Canada Deuterium Uranium
CNER	Center for Nuclear Energy Research
COG	CANDU® Owners Group Inc
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
EFPY	Effective Full Power Years
FAC	Flow-Accelerated (Assisted) Corrosion
FCC	Face-Centered Cubic
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
FOLTM	Feeder On-Line Thickness Monitor
HE	Hydrogen Embrittlement
HEP	Hydrogen Effusion Probe
HMT	Hydrogen Microprint Technique
NTP	Normal temperature and pressure
PHWR	Pressurized Heavy Water Reactor
PLGS	Point Lepreau generating station
RPC	Research and Productivity
STP	Standard temperature and pressure
UNB	University of New Brunswick
XRD	X-Ray Diffraction

LIST OF SYMBOLS

Δ	Delta operator or difference operator
∇	Del operator or vector differential operator
ρ_{Fe}	Density of iron
a	Conversion of days to year (365 days/yr)
A_i	Internal area of pipe
C	Concentration of the diffusing substance
C_{H_2}	Concentration of molecular hydrogen in the metal
∇C	Concentration gradient
C	Concentration of the diffusing substance
C_r	Corrosion rate
D	Diffusion coefficient or diffusivity
D_{H_2}	Hydrogen diffusivity
D_0	Maximum diffusion coefficient (at infinite temperature)
E_A	Activation energy for diffusion
E_P	Activation energy for permeation
E_S	Activation energy for solubility
J	Diffusion flux
σk_1	Surface constants for the adsorption
σk_2	Surface constants for the release
K	Dissociative adsorption equilibrium constant
l	Thickness of the diffusion path
M	Relative resistance
M_1	Molar mass of gas 1
M_2	Molar mass of gas 2
M_{Fe}	Molar mass of iron
$\frac{dn}{dt}$	Change of hydrogen molecule with time

N	Relative position
P	Permeability
P_{∞}	Hydrogen permeation rate at steady-state
P_0	Maximum permeability (at infinite temperature)
P_{H_2}	Hydrogen pressure
$P_{H_{2,f}}$	Feed side partial pressures of hydrogen
$P_{H_{2,P}}$	Permeate side partial pressures of hydrogen
Q	Permeability of hydrogen through the membrane
R	Gas constant
$Rate_1$	Rate of effusion of the first gas
$Rate_2$	Rate of effusion of the second gas
S	Solubility
S_0	Maximum solubility (at infinite temperature)
T	Absolute temperature
$\frac{dP}{dt}$	Change of hydrogen pressure with time
P_1	Initial hydrogen pressure
P_2	Hydrogen pressure at the end
r_1	Inside radius of tube
r_2	Outside radius of tube
R_i	Inside surface resistance
R_m	Metal surface resistance
R_0	Outside surface resistance
R_t	Overall surface resistance
t	Time
T_{eff}	Effective temperature
V	Total volume of system
x	Coordinate chosen perpendicular to the reference surface

x_1	Characteristic length
X	Relative time
Y	Unaccomplished concentration change