ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF OXIDE FILM ON FEEDER PIPE STEELS IN HIGH TEMPERATURE WATER

Teerapong Taenumtrakul

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 974-9937-32-5

Thesis Title:	Electrochemical Characterization of Oxide Film on Feeder Pipe Steels in High Temperature Water
By:	Teerapong Taenumtrakul
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. Anuvat Sirivat)

.....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitityanan)

ABSTRACT

4671020063: Petrochemical Technology Program
Teerapong Taenumtrakul: Electrochemical Characterization of Oxide Film on Feeder Pipe Steels in High Temperature Water.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Prof. Frank R. Steward, 118 pp. ISBN 974-9937-32-5
Keywords: CANDU/Corrosion/Chromium/ EIS/ Outlet Feeder Pipes/ Oxide Film

Surface characterization including Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM) and Electrochemical characterization including Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Polarization Curve Analysis were performed on four steels with different chromium (Cr) contents, i.e., A106B Carbon Steel (0.03%Cr), Qinshan Steel (0.33%Cr), 2.5%Cr / 1.0%Mo Steel and 304SS (19.1%Cr). All oxide films were developed under the simulated outlet feeder pipes condition of the primary heat transfer system of a CANDU reactor. Based on the distribution of the oxidized alloying constituents and the electron diffraction pattern with respect to depth, it was found that the oxide film consists of two spinel oxide layers, i.e., an iron rich outer layer covering a chromium rich inner layer. Steel with a higher Cr content has a smaller particle size and a higher packing density. Polarization curves and EIS were obtained at room temperature. The anodic current density from the polarization curve decreases with increasing Cr content. The impedance spectra of oxide film coated steel exhibit two capacitance loops. The film resistance (R_f) and charge transfer resistance (R_{ct}) increase with increasing Cr content in the steel.

บทคัดย่อ

ธีรพงษ์ แต้นำตระกูล : การศึกษาลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มออกไซด์บนผิวท่อในน้ำที่มีอุณหภูมิสูง (Electrochemical Characterization of Oxide Film on Feeder Pipe Steels in High Temperature Water) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ศ. ดร.แฟรงค์ อาร์ สจ๊วต (Prof. Frank R. Steward) 118 หน้า ISBN 974-9937-32-5

การศึกษาลักษณะของฟิล์มออกไซด์ในงานนี้ประกอบด้วย 2 วิธี 1) การศึกษาพื้นผิวของฟิล์มออกไซด์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) 2) การศึกษาคุณลักษณะทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้ เทคนิคอิเลคโตรเคมิคอลอิมพีแดนซ์สเปคโตรสโคปีและการวิเคราะห์เส้นโค้งโพลาไรเซชัน โดยทำการศึกษาบนฟิล์มออกไซด์ซึ่งก่อตัวภายใต้สภาวะจำลองในท่อทางออกของเตาปฏิกรณ์CANDU เหล็กกล้าที่ใช้เป็นวัสดุของท่อในการศึกษามีปริมาณของธาตุโครเมียมต่างๆกัน 4 ชนิดประกอบด้วย เหล็กกล้าชนิด A106B (โครเมียม 0.03%), เหล็กกล้าควินแชน (โครเมียม 0.33%), เหล็กกล้าที่มีองค์ประกอบของโครเมียม 2.5% กับ โมลิบดูนัม 1.0% และ เหล็กกล้าไร้สนิม ชนิด 304 (โครเมียม 19.1%) โดยจากผลการศึกษาการกระจายตัวขององค์ประกอบและ แผนภาพการแทรกสอดของอิเลคตรอนที่ระดับความลึกต่างๆกัน พบว่าฟิล์มออกไซด์มีลักษณะการเรียงตัวแบบสองชั้นประกอบด้วย ฟิล์มออกไซด์ชั้นนอกที่มีธาตุเหล็กเป็นองค์ประกอบหลักปกคลุมอยู่บนฟิล์มออกไซด์ชั้นในซึ่งสามารถตรวจพบธาตุโครเมียมได้ในชั้นนี้โดยฟิล์มออกไซด์ทั้งสองชั้นมีโครงสร้างแบบ spinel นอกจากนี้ยังพบว่า เหล็กกล้าที่มีปริมาณโครเมียมมากจะมีขนาดอนุภาคของฟิล์มออกไซด์เล็กและความหนาแน่นในการจัดเรียงตัวสูง ส่วนการศึกษาคุณลักษณะทางเคมีไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเหล็กกล้าที่มีธาตุโครเมียมเป็นองค์ประกอบมากจะให้ค่าความหนาแน่นของกระแสแอโนดิคในเส้นโค้งโพลาไรเซชันต่ำ สำหรับผลการศึกษาโดยเทคนิคอิเลคโตรเคมิคอลอิมพีแดนซ์ พบว่าค่าอิมพีแดนซ์ที่ได้มีลักษณะเช่นเดียวกันกับวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยตัวเก็บประจุสองตัว โดยเหล็กกล้าที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบมากจะมีค่าความต้านทานของฟิล์มออกไซด์ (R_f) และความต้านทานในการถ่ายเทประจุ (R_{ct}) สูงกว่าเหล็กกล้าที่มีโครเมียมน้อย

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deep gratitude to Dr. Frank R. Steward and Dr. Thirasak Rirksomboon, my supervisors. Without them, I would not have an opportunity to carry out research at University of New Brunswick, Canada. I would like to thank them for their valuable advice, knowledge and support.

I would like to express sincere gratitude to Dr. Y.F. Cheng for his truthfully help and every suggestions.

I would like to thank staff of the Centre for Nuclear Energy Research (CNER).

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would to thank Ms. Sudprathana Tetanun, my best and very important friend for her encouragement, understanding and comfort when the times got rough.

Many thanks are due to my friends in Fredericton, Canada and in Thailand for the valuable encouragement.

Last but not least, I would like to deeply thank my parents for the important support, love and everything throughout this work.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVATIONS

Ag	Silver
CANDU	Canada Deuterium Uranium
Cr	Chromium
C	Carbon
Co	Cobalt
D_2O	Heavy water
CE	Counter electrode
ECP	Electrochemical corrosion potential
EDXA	Energy dispersive X-ray analysis
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
FAC	Flow-assisted corrosion
Fe	Iron
FRA	Frequency response analyzer
Ga	Gallium
HWC	Hydrogen water condition
Mn	Manganese
Nb	Niobium
Ni	Nickel
NWC	Normal water condition
O	Oxygen
Ox	Oxidized species
PHTS	Primary heat transfer system
Pt	Platinum
RE	Reference electrode
Re	Reduced species
SEM	Scanning electron microscope
STEM	Scanning transmission electron microscope
TEM	Transmission electron microscope
UO_2	Natural uranium
V	Vanadium

WE	Working electrode
Zr	Zirconium

LIST OF SYMBOLS

A	Exposed area
a	Atomic weight
E	Potential
E'	Real part of potential
E"	Imaginary of potential
I'	Real part of current
I"	Imaginary part of current
E_{corr}	Corrosion potential
E_{oc}	Open circuit potential
F	Faraday's constant (96,480 coulombs/mole)
f	Frequency
Fe_3O_4	Magnetite
I	Current
I_o	Exchange current density
i_o	Exchange current density
m	Mass reacted
n	Moles of transferred electron
r	Reaction rate
r_f	Forward reaction rate
r_r	Reverse reaction rate
t	Reaction time
Z	Impedance
Z'	Real part of impedance
Z"	Imaginary part of impedance
R	Resistance
C	Capacitance
R_f	Film resistance
R_{ct}	Charge transfer resistance
R_s	Solution resistance
C_f	Film capacitance

C_{dl}	Double layer capacitance
R	Gas constant
T	Absolute Temperature
ε_o	8.85×10^{-14} F/cm
ε	Dielectric constant
d	Coating thickness
V	Volt
γ- Fe_2O_3	Maghemite
α- Fe_2O_3	Hematite
η	Over-potential or Over-voltage
Φ	Phase angle shift
ω	Angular velocity