

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **029900**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2018.05.31**

(51) Int. Cl. **C23C 22/00** (2006.01)  
**C23F 11/00** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201600416**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.12.08**

---

(54) **СПОСОБ ВНУТРИКОНТУРНОЙ ПАССИВАЦИИ СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ  
ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА**

---

(31) **2013154531**

(56) **RU-C1-2456686**

(32) **2013.12.10**

**RU-C1-2286401**

(33) **RU**

**RU-C1-2100480**

(43) **2016.09.30**

**RU-C1-2066710**

(86) **PCT/RU2014/000915**

**JPS-A-61199073**

(87) **WO 2015/088389 2015.06.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ  
ОБЩЕСТВО "АКМЭ-  
ИНЖИНИРИНГ" (RU)**

(72) Изобретатель:  
**Мартынов Петр Никифорович,  
Асхадуллин Радомир Шамильевич,  
Стороженко Алексей Николаевич,  
Иванов Константин Дмитриевич,  
Легких Александр Юрьевич,  
Шарикпулов Саид Мирфаисович,  
Филин Александр Иванович,  
Булавкин Сергей Викторович (RU)**

(74) Представитель:  
**Черных И.В. (RU)**

---

(57) Способ внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора заключается в заполнении первого контура ядерного реактора жидкометаллическим теплоносителем, введении в жидкометаллический теплоноситель реагента, взаимодействующего с материалом элементов первого контура с образованием защитной пленки, нагревании жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом до температуры, обеспечивающей условия образования защитной пленки. При этой температуре выдерживают жидкометаллический теплоноситель с введенным в него реагентом до образования на поверхности материала элементов первого контура сплошной защитной пленки. Нагрев жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом осуществляют за счет его трения о вращаемые лопатки лопаточного насоса, погружаемого в жидкометаллический теплоноситель. При этом обеспечивается упрощение процесса пассивации, более надежный режим пассивации, повышение его безопасности и упрощение контроля процесса пассивации стальных поверхностей.

---

**B1**

**029900**

**029900**

**B1**

Изобретение относится к атомной энергетике, а именно к способам защиты поверхности стальных конструкций быстрых реакторах с жидкометаллическим теплоносителем путем их внутриконтурной пассивации.

При эксплуатации быстрых реакторов с жидкометаллическим теплоносителем имеет место динамическая коррозия внутренних поверхностей первого контура, которая возникает и развивается вследствие циркуляции теплоносителя между участками контура, имеющими различную температуру. На высокотемпературном участке контура жидкометаллический теплоноситель растворяет компоненты сплава, из которого выполнена стенка контура, и переносит растворенные металлы вдоль контура. В холодной части контура компоненты раствора выпадают в осадок, который нарушает условия теплообмена и образует пробки, перекрывающие каналы с теплоносителем. Для предотвращения коррозии внутренних поверхностей первого контура реактора, контактирующих с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями, проводят их пассивацию, создавая на этих поверхностях оксидные пленки приемлемой толщины, сплошности, состава и прочности.

В настоящее время существуют различные способы пассивации поверхностей стальных конструкций ядерного реактора.

Известен способ пассивации поверхности трубопроводов ядерного реактора, изготовленных из нержавеющей стали, для замедления осаждения на поверхности изделий радиоактивных материалов (см. патент US 4636266, МПК C23C 08/10, C23C 08/14, опубликован 13.01.1987). По этому способу предварительно отполированную поверхность труб обрабатывают газообразным источником кислорода, например, воздухом с небольшим количеством водяного пара при температуре 150-450°C (преимущественно 250-350°C) в течение по меньшей мере 5 ч. Способ используют для предварительной обработки поверхности трубчатых изделий перед их монтажом в ядерный реактор.

Известен способ высокотемпературной пассивации аустенитных сплавов (см. патент US 6488783, МПК C23C 8/02, C23C 8/10, C23C 8/16, опубликован 03.12.2002), путем формирования пленки окиси хрома на поверхности изделия из сплава на основе никеля, содержащего хром. Способ включает нагрев обрабатываемого трубного изделия до температуры, достаточной для окисления хрома (примерно 1100°C) и выдержку поверхности изделия при этой температуре в среде смеси водяного пара и инертного газа в течение 3-5 мин. Содержание водяного пара в смеси составляет от 0,08 до 40%. В качестве инертного газа применяют водород, аргон, гелий или их смеси. Трубные изделия с обработанной таким образом поверхностью используют в первом контуре реакторов с водяным теплоносителем. Способ требует применения высоких температур нагрева изделий и достаточно дорогих газов.

Известен способ пассивации энергетического оборудования, изготовленного из перлитных сталей (см. патент RU 2195514, МПК C23C 22/00, C23F 11/00, опубликован 27.12.2002)? путем создания на поверхности оксидного покрытия растворами химических реагентов, содержащих гидразин. Обработку ведут раствором, содержащим 0,01-0,03 г/л гидразина с добавлением азотной кислоты до pH 3,0-4,5, в течение 1-5 ч при 80-100°C.

Известен способ пассивации и очистки стальных труб (см. заявка RU 2000130144, МПК C23G 5/00, C23F 11/02, F28G 13/00, опубликована 27.12.2002), по которому внутреннюю поверхность труб обрабатывают кислородсодержащим агентом, в качестве которого используют воздух с добавлением кислорода или азота до концентрации не более 1,2 г/л, а обработку производят в течение 0,5-50 мин при скорости потока агента 50-200 м/с и температуре 300-500°C. Способ предназначен для предварительной внеконтурной пассивации поверхности стальных труб.

Известен способ безотходной пассивации и консервации энергетического оборудования из перлитных сталей (см. патент RU 2182193, МПК C23F 11/02, опубликован 10.05.2002). Способ заключается в создании на поверхностях оксидного покрытия обработкой аммонием азотисто-кислым в водной или паровой среде при 95-140°C в течение 1,5-3 ч и концентрации 60-150 мг/кг. Способ позволяет повысить эффективность защиты оборудования от коррозии и полностью устранить образование отходов, так как при выводе энергетической установки на номинальный режим аммоний азотисто-кислый разлагается на азот и воду. Однако способ имеет ограниченное применение, так как предназначен для обработки трубопроводов ядерных реакторов с водяным теплоносителем.

Известен способ пассивации углеродистых сталей трубопроводов ядерного реактора (см. патент TW M347407, МПК C23C 16/44, опубликован 21.12.2008), по которому внутреннюю поверхность трубопроводов первого контура ядерной электростанции обрабатывают водой с высокой концентрацией растворенного в ней кислорода и заданной величиной pH. Способ пассивации используют в предоперационный период тестирования, в период запуска или в период обслуживания/ремонта и отключения ядерного реактора. Следует отметить, что известный способ предназначен для пассивации трубопроводов из углеродистой стали ядерных реакторов с водяным теплоносителем. К тому же реализация способа требует применения дополнительного оборудования, такого как фильтр/деминерализатор реакторной воды, резервуар для хранения и подачи реагента, поддерживающего заданную величину pH, насос очищенной реакторной воды и электрохимический монитор.

Известен способ пассивации поверхности трубопроводов ядерного реактора (см. заявка JPS 61199073, МПК C23C 22/68; C23F 14/00; C23F 14/02, опубликована 03.09.1986), в соответствии с кото-

рым заполняют водой первый контур, нагревают нагревателем воду до температуры, превышающей температуру пассивации трубопроводов, и поднимают ее давление выше давления парообразования, насосом первого контура осуществляют циркуляцию нагретой нагревателем воды в первом контуре для образования пассивирующей пленки на поверхности трубопровода. Способ имеет ограниченное применение, он не подходит для пассивации стальных элементов ядерной установки с жидкометаллическим теплоносителем, так как температурные режимы, а также материалы, используемые в конструкции этих реакторах, принципиально различаются.

Известен способ защиты конструкционных материалов от коррозии в свинце, висмуте и их сплавах (см. заявка RU 93013041, МПК C23F 11/00 опубликована 27.06.1995). Способ включает формирование защитной оксидной пленки на основе шпинели  $\text{Me}_3\text{O}_4$  толщиной 1-50 мкм посредством обработки материала в жидкометаллической среде с низким парциальным давлением  $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-17}$  атм, например, в  $\text{Pb}(\text{Bi})\text{-O}$  и их сплаве с термодинамической активностью кислорода в растворе на уровне  $\alpha_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$  при температуре 330-800°C в течение 1-100 ч. В опубликованной информации по заявке отсутствует описание средств нагрева жидкометаллической среды.

Как показала практика, предварительная обработка стальных поверхностей конструкций первого контура быстрого ядерного реактора с жидкометаллическим теплоносителем не может гарантировать достаточный уровень пассивации, при котором при взаимодействии поверхностей конструкций первого контура с жидкометаллическим теплоносителем, например, свинцом или эвтектикой свинец-висмут, на этих поверхностях будут минимизированы окислительные процессы. Поэтому для стальных конструкций ядерных реакторов с жидкометаллическим теплоносителем проводят, помимо заводской (внеконтурной), еще и внутриконтурную пассивацию стальных поверхностей, производимую в начальный период эксплуатации ядерного реактора. Для реализации режима пассивации стальных элементов "свежей" активной зоны в жидкометаллическом теплоносителе за приемлемое время необходимо повысить температуру жидкометаллического теплоносителя до более высокого значения, чем то, которое он имеет перед загрузкой "свежей" активной зоны в реактор. Для повышения температуры жидкометаллического теплоносителя, необходимой для создания условий пассивации, обычно используют внешние нагреватели или выводят реакторную установку на необходимый уровень мощности. Однако внешние нагреватели использовать затруднительно, поскольку их использование связано с необходимостью использования довольно сложной и дорогой системы нагрева, что приводит к существенным дополнительным капитальным вложениям. Вывод реакторной установки на определенный уровень мощности возможно использовать для увеличения температуры теплоносителя с целью дальнейшей пассивации. Однако элементы первого контура, контактирующие с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем, обычно выполняют из разных марок сталей: часто для оболочек ТВЭЛов нужны более низкие активности кислорода для образования на них качественных защитных оксидных пленок, для остальных поверхностей - более высокие.

Известен способ внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора (см. патент RU 2456686, МПК G21C 1/03, опубликован 20.07.2012), совпадающий с настоящим техническим решением по наибольшему числу существенных признаков и принятый за прототип.

Способ-прототип включает заполнение первого контура ядерного реактора жидкометаллическим теплоносителем, введение в жидкометаллический теплоноситель реагента, взаимодействующего с материалом элементов первого контура с образованием защитной пленки, нагревание жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом до температуры, обеспечивающей условия образованием защитной пленки, и выдержку при этой температуре жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом до образования на поверхности материала элементов первого контура сплошной защитной пленки. В качестве реагента, взаимодействующего с материалом элементов первого контура, используют углерод, атомная доля которого в свинце составляет от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  при рабочей температуре жидкометаллического теплоносителя. Нагрев жидкометаллического теплоносителя до требуемой для пассивации температуры осуществляют выведением ядерного реактора на необходимый уровень мощности.

Необходимость выведения ядерного реактора на требуемый для пассивации уровень мощности в способе-прототипе усложняет реализацию режима пассивации, снижает его безопасность и усложняет контроль процесса пассивации стальных поверхностей, так как выход на мощность связан с поведением ядерно-опасных работ. Кроме того это дорогостоящая процедура, поскольку требует работы всей реакторной установки, при этом работы в неоптимальном режиме. Более того, известный способ-прототип имеет ограниченное применение, поскольку предполагает использование ТВЭЛов, в состав которых входит не только герметичный корпус, но и защитная оболочка, выполненная из ванадия или ниобия, либо из сплава на основе ванадия и/или ниобия, а в качестве теплоносителя используется свинец. При этом карбидная пленка создается, в основном, на поверхности защитной оболочки ТВЭЛов, а пассивация остальных элементов первого контура ядерного реактора (насосов, поверхности парогенераторов и др.), по видимому, происходит менее интенсивно, так как в описании способа-прототипа нет сведений, что материал этих конструкций содержит ванадий, ниобий либо сплав на их основе.

Задачей настоящего изобретения являлась разработка такого способа внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора, который бы обеспечивал упрощение процесса пассивации,

более надежный режим пассивации, повышение его безопасности и упрощение контроля процесса пассивации стальных поверхностей.

Поставленная задача решается тем, что способ внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора включает заполнение первого контура ядерного реактора жидкометаллическим теплоносителем, введение в жидкометаллический теплоноситель реагента, взаимодействующего с материалом элементов первого контура с образованием защитной пленки, нагревание жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом до температуры, обеспечивающей условия образованием защитной пленки, и выдержку при этой температуре жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом до образования на поверхности материала элементов первого контура сплошной защитной пленки. Новым в способе является нагрев жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом за счет трения жидкометаллического теплоносителя о вращаемые лопатки лопаточного насоса, погруженного жидкометаллический теплоноситель с реагентом. При вращении лопаток насоса часть их энергии за счет сил трения диссипируется в жидкометаллический теплоноситель, повышая его температуру.

Упрощение режима пассивации обеспечивается благодаря использованию штатных систем реакторной установки, при этом нет необходимости в выводе реакторной установки на требуемый уровень мощности, упрощается реализация раздельной пассивации первого контура и ТВЭЛов (сначала проводят пассивацию первого контура без активной зоны (с ее имитатором), а затем осуществляют пассивацию активной зоны).

В качестве погружаемого жидкометаллический теплоноситель лопаточного насоса может быть использован главный циркуляционный насос первого контура.

При нагревании жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом может быть ограничен теплоотвод от первого контура путем отключения одного или всех теплообменных аппаратов.

Может быть проведена предварительная внеконтурная (например, заводская) пассивация элементов первого контура ядерного реактора.

Для подавления коррозии стенок первого контура, выполненных, как правило, из хромистых сталей, в теплоноситель, в качестве которого используют сплав свинца и висмута, может быть введен реагент в виде кислорода с целью пассивации поверхностного слоя стенок за счет образования на них плотной пленки шпинели  $\text{FeO} \cdot (\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ .

Выдержку жидкометаллического теплоносителя в виде сплава свинца и висмута с введенным в него кислородом предпочтительно осуществлять при температуре 370-500°C в течение 2-10 суток, при этом термодинамическая активность  $\alpha$  кислорода в жидкометаллическом теплоносителе может поддерживаться на уровне  $5 \times 10^{-6}$ - $5 \times 10^{-5}$ .

Настоящий способ внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора осуществляют следующим образом. Заполняют первый контур ядерного реактора жидкометаллическим теплоносителем, например, сплавом свинца и висмута. Вводят в жидкометаллический теплоноситель реагент, взаимодействующий с материалом элементов первого контура с образованием защитной пленки, например, кислород. Термодинамическая активность  $\alpha$  кислорода в жидкометаллическом теплоносителе поддерживается, например, на уровне  $5 \times 10^{-6}$ - $5 \times 10^{-5}$ . Нагревают жидкометаллический теплоноситель с введенным в него реагентом до температуры, преимущественно 370-500°C вращением погруженных в жидкометаллический теплоноситель лопаток лопаточного насоса, например, главного циркуляционного насоса. Выдерживают при этой температуре жидкометаллический теплоноситель с введенным в него реагентом в течение 2-10 суток до образования на поверхности материала элементов первого контура сплошной защитной пленки.

Может быть проведена предварительная (внеконтурная, например, заводская) пассивация таких элементов первого контура, как активная зона и парогенераторы. Предварительная пассивация позволяет снизить интенсивность потребления кислорода примерно на 50% при работе в штатном режиме, при этом наибольший эффект достигается при пассивации парогенераторов (~30%) за счет того, что они имеют большую площадь поверхности, контактирующую с жидкометаллическим теплоносителем. Существенным преимуществом настоящего способа является то, что при соблюдении указанных режимов формируются тонкие сплошные и прочные защитные (от коррозии) оксидные пленки.

В обоснование настоящего способа внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора был выполнен значительный комплекс экспериментальных исследований. В частности, применительно к наиболее ответственным элементам первого контура - твэлам (сталь ЭП-823), при повышенных температурах ( $t = 620$ - $650^\circ\text{C}$ ), на базе 1000-5000 ч с хорошей статистикой (десятки кампаний) было показано, что оксидирование (пассивация поверхности) в расплаве обеспечивает надёжную антикоррозионную защиту всей поверхности стали. Последнее обстоятельство является существенным, поскольку на образцах-свидетелях, выполненных без какой-либо защиты, в том числе без оксидирования в ходе этих же испытаний время от времени со статистическим разбросом обнаруживались очаги коррозии питтингового характера.

Настоящий способ внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора был

экспериментально проверен при пассивации конструктивных элементов первого контура свинцово-висмутового быстрого реактора эквивалентной электрической мощностью 100 МВт (СВБР-100). Нагрев жидкометаллического теплоносителя осуществляли главным циркуляционным насосом мощностью 700 кВт. Тепловые потери при этом составляли 51 кВт. Как показали результаты экспериментальной проверки, была обеспечена коррозионная стойкость стальных элементов первого контура, не подвергавшихся какой-либо предварительной специальной подготовке к эксплуатации в среде тяжелого жидкометаллического теплоносителя.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ внутриконтурной пассивации стальных поверхностей ядерного реактора, включающий заполнение первого контура ядерного реактора жидкометаллическим теплоносителем, введение в жидкометаллический теплоноситель реагента, взаимодействующего с материалом элементов первого контура с образованием защитной пленки, нагревание жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом до температуры, обеспечивающей условия образования защитной пленки, и выдержку при этой температуре жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом до образования на поверхности материала элементов первого контура сплошной защитной пленки, при этом в жидкометаллический теплоноситель погружают лопаточный насос, и нагрев жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом осуществляют за счет его трения о вращаемые лопатки упомянутого насоса.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве погружаемого жидкометаллический теплоноситель лопаточного насоса используют главный циркуляционный насос первого контура.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что при нагревании жидкометаллического теплоносителя с введенным в него реагентом ограничивают теплоотвод от первого контура путем отключения по меньшей мере одного теплообменного аппарата.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что проводят предварительную внеконтурную пассивацию элементов первого контура ядерного реактора.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве жидкометаллического теплоносителя используют сплав свинца и висмута.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что в качестве реагента вводят кислород.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что выдержку жидкометаллического теплоносителя с введенным в него кислородом ведут при температуре 370-500°C.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что выдержку жидкометаллического теплоносителя с введенным в него кислородом ведут в течение 2-10 суток.

9. Способ по п.6, отличающийся тем, что термодинамическую активность  $\alpha$  кислорода в жидкометаллическом теплоносителе поддерживают на уровне  $5 \times 10^{-6}$ - $5 \times 10^{-5}$ .

