

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202100124** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.01.31

(51) Int. Cl. **G01N 17/00** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.04.23

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

(31) **2020125911**

(32) **2020.07.29**

(33) **RU**

(71) Заявитель:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НАУЧНО-
ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ "ЛУЧ" (ФГУП
"НИИ НПО "ЛУЧ") (RU)**

(72) Изобретатель:

**Киселёв Дмитрий Сергеевич, Кузма-
Кичта Юрий Альфредович, Полунин
Кирилл Константинович, Исаков
Виктор Павлович (RU)**

(57) Изобретение относится к области испытаний материалов и может быть использовано для определения скорости коррозии переходных металлов в кислородосодержащих средах, в случае, когда продукты коррозии находятся в твердом агрегатном состоянии. Способ заключается в том, что образец размещают в коррозионной среде, выдерживают в ней в течение времени t , а после извлечения образца из коррозионной среды на нем выбирают участок вдоль фронта окисления образца без отслоений продуктов коррозии и осуществляют его локальный количественный спектральный анализ. При помощи анализа находят распределение весового содержания интегрированной массовой доли металла, химически связанного с кислородом, и массы кислорода, вступившего в химическое взаимодействие с металлом, а среднюю скорость коррозии K вычисляют по формуле

$$K=[n \cdot m_{O_2}/(1-n)]/t \cdot S,$$

где n - распределение весового содержания интегрированной массовой доли металла, химически связанного с кислородом; m_{O_2} - распределение массы кислорода, вступившего в химическое взаимодействие с металлом; S - площадь поверхности образца; t - время выдержки образца в кислородосодержащей среде. Изобретение позволяет с высокой степенью достоверности определить скорость коррозии переходных металлов в кислородосодержащих средах.

A1

202100124

202100124

A1

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Изобретение относится к области испытаний материалов и может быть использовано для определения скорости коррозии переходных металлов кислородсодержащих средах в случае, когда продукты коррозии находятся в твердом агрегатном состоянии.

В настоящее время в связи с активной эксплуатацией высокоэнергетических установок, использующих в своей работе кислородсодержащие среды, остро возникают вопросы прогнозирования и обоснования безопасности эксплуатации металлических узлов и элементов, функционирующих в таких агрессивных средах при высоких давлениях и температурах (например, работа твэлов ядерных энергетических установок с водяным теплоносителем). Ключевой характеристикой взаимодействия «металл-среда» является скорость коррозии, определение которой является важной задачей, требующей нетривиального решения. Существует ряд способов определения скорости коррозии, однако не все они применимы к условиям работы высокоэнергетических установок.

Известен способ определения скорости коррозии [патент RU 2159929, МПК G01N 17/00, опубл. 27.11.2000], состоящий в том, что измеряют поляризационное сопротивление R_{pb} двух электродов, выполненных из одного основного металла, и двух электродов, выполненных из разнородных металлов R_{po} , одним из которых является основной металл (вспомогательный электрод), вторым - контролируемый металл (рабочий электрод), и определяют скорость коррозии контролируемого металла по формуле:

$$i = K/(S \cdot (R_{po} - R_{pb})),$$

где i – скорость коррозии контролируемого металла;

K – коэффициент пропорциональности;

S – площадь поверхности электрода.

Основным недостатком данного способа является невозможность его использования при повышенных значениях давления коррозионной среды.

Известен способ измерения скорости коррозии металлов и сплавов [патент RU 2185612, МПК G01N 17/00, опубл. 20.07.2002], заключающийся в размещении образца в коррозионной среде, измерении потенциала коррозии, наложение на образец постоянного потенциала, равного потенциалу коррозии, изменении скорости сопряженной катодной реакции, выдержке образца в коррозионной среде до установившегося значения тока и его

измерении, изменение сопряженной катодной реакции за счет изменения скорости обтекания образца коррозионной средой при постоянной концентрации деполяризатора, приложении к образцу потенциала величиной равной -0,55 В НВЭ (в переводе для нормального водородного электрода сравнения), измерении основного значения предельных токов при измененном и исходном режимах обтекания образца коррозионной средой, определении тока коррозии по измеренным трем значениям токов по формуле:

$$I_{\text{кор}} = 0,5 \cdot \Delta i \cdot (1 \pm (1 - 4 / (\Delta i \cdot (1/i_{d2} - 1/i_{d1})))^{1/2}),$$

где $I_{\text{кор}}$ - ток коррозии, А;

Δi – установившееся значение тока при потенциале коррозии при изменении условий обтекания образца коррозионной среды, А;

i_{d1} - предельный диффузионный ток восстановления деполяризатора при исходном режиме обтекания образца коррозионной средой, А;

i_{d2} - предельный диффузионный ток при измененном режиме перемешивания среды, А;

знак «-» следует брать при увеличении скорости перемешивании по отношению к исходной;

знак «+» следует брать при уменьшении скорости обтекания образца коррозионной средой,

и по величине тока коррозии судят о скорости коррозии образца.

Недостатком данного способа является невозможность измерения обтекания образца коррозионной средой при высоких температурах окисления.

Как видно из приведенных аналогов, электролитические способы определения скорости коррозии не применимы при работе агрессивных сред при высоких давлениях и температурах. В таких случаях требуется предварительное окисление образца в этих условиях с последующим определением скорости коррозии.

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности является способ определения скорости коррозии в процессе полиагрегатной коррозии [патент SU 1516896, МПК G01N 17/00, опубл. 23.10.1989], основанный на том, что образец размещают в коррозионной среде, выдерживают в течение времени t , определяют изменение массы образца Δm и вычисляют массу m_1 компонентов, удаленных из образца в процессе испытаний по формуле $m_1 = m_2 + m_3 - \Delta m$, где m_2 и m_3 – массы компонентов среды, вступивших в химическое взаимодействие с образцом и внедренных в материал образца, а скорость K коррозии определяют по формуле $K = 1/tS[nm_2/(1-n) + m_1]/t \cdot S$, где S – площадь поверхности образца, а n - массовая доля компонентов образца, химически связанных с компонентами среды.

Недостатком этого способа является сложность нахождения масс компонентов среды, вступивших в химическое взаимодействие с образцом, что кардинально сказывается на достоверности результатов определения скорости коррозии.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разработка способа, позволяющего с высокой степенью достоверности определить скорость коррозии переходных металлов в кислородсодержащих средах.

Поставленная задача решается тем, что в способе определения скорости коррозии переходных металлов в кислородсодержащих средах, включающем в себя размещение образца в коррозионной среде и выдерживание в ней в течение времени t , согласно изобретению, после извлечения образца из коррозионной среды на нем выбирают участок вдоль фронта окисления образца без отслоений продуктов коррозии и осуществляют его локальный количественный спектральный анализ, при помощи которого находят распределение весового содержания интегрированной массовой доли металла, химически связанного с кислородом, и массы кислорода, вступившего в химическое взаимодействие с металлом, а среднюю скорость коррозии K вычисляют по формуле:

$$K = [n \cdot m_{O_2} / (1 - n)] / t \cdot S, \text{ где}$$

n – распределение весового содержания интегрированной массовой доли металла, химически связанного с кислородом;

m_{O_2} – распределение массы кислорода, вступившего в химическое взаимодействие с металлом;

S – площадь поверхности образца;

t – время выдержки образца в кислородсодержащей среде.

В качестве локального количественного спектрального анализа могут применяться рентгеноспектральный микроанализ, фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, спектрометрия характеристических потерь электронов, рентгеноспектральный анализ с протонным зондом, вторичная ионная масс-спектрометрия, индуктивно-связанная плазма и т.д.

Достижение технического результата (определение скорости коррозии с высокой степенью достоверности) обусловлено выбором параметров, по которым судят о скорости коррозии, и в качестве которых выступают распределение весового содержания интегрированной массовой доли металла, химически связанного с кислородом, и распределение массы кислорода, вступившего в химическое взаимодействие с металлом, а также выбором области исследования вдоль фронта окисления образца, которая не должна иметь отслоений продуктов коррозии. Высокая достоверность результатов также

обусловлена использованием в локальных количественных спектральных анализах эталонов высокой чистоты.

Осуществление изобретения.

Трубчатые образцы циркония длиной 10 ± 1 мм, внутренним диаметром 7,93 мм, внешним диаметром 9,10 мм и хрома длиной 10 ± 1 мм, внутренним диаметром 8,8 мм, внешним диаметром 9,6 мм разместили в кислородосодержащей среде, выдерживали в течение времени t при 1200°C .

Затем образцы извлекали из коррозионной среды и визуально определяли участки вдоль фронта окисления образцов без видимых отслоений продуктов коррозии. Участок исследования вдоль фронта окисления образца получали путем изготовления шлифа. Затем проводили исследование полученных шлифов методом рентгеноспектрального микроанализа. Находили распределение содержания интегрированной массовой доли металла, химически связанного с кислородом (n), и массу кислорода, вступившего в химическое взаимодействие с металлом (m_{O_2}). После чего скорость коррозии определяли по формуле $K = [n \cdot m_{\text{O}_2} / (1 - n)] / t \cdot S$, где S – площадь поверхности образца.

В таблице представлены режимы и результаты испытаний трубчатых образцов циркония и хрома при 1200°C с целью определения скорости коррозии.

Таблица

Металл	Время выдержки образца в коррозионной среде, t , с	Высота образцов, h , мм	Площадь поверхности образца S , мм^2	Масса кислорода, вступившего в химическое взаимодействие с металлом m_{O_2} , мг	Интегрированная массовая доля металла, химически связанного с кислородом (n)	Скорость коррозии K , $\text{мкг}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$
Zr	300	10,1	565,5	56,551	0,45	27,7
Zr	1000	10,0	559,2	100,647	0,58	25,1
Zr	1500	9,0	508,8	116,515	0,61	24,4
Cr	300	10,1	607,0	4,61335	0,07	0,19
Cr	1000	9,7	585,1	6,43562	0,14	0,18
Cr	1500	9,5	573,5	7,28340	0,17	0,17

Как видно из полученных данных при температуре окисления 1200°C средняя скорость коррозии для циркония оставляет $25,7 \text{ мкг}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$, для хрома $0,18 \text{ мкг}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$.

Полученные результаты можно использовать в проведении расчетов для прогнозирования поведения материалов в агрессивных средах при высоких температурах.

Помимо этого, для подтверждения достоверности исследований требуется сопоставлять полученные результаты расчетов скорости коррозии (или других аналогичных величин), полученных различными способами.

В частности, по полученным данным скорости коррозии циркониевого образца в примере представленного изобретения можно определить удельное изменение массы, полученное в результате окисления, и сравнить эти величины с результатами, полученными методом взвешивания на лабораторных весах.

Результаты сравнения представлены в виде графика зависимости удельного привеса циркониевого образца от времени окисления при 1200°C, на котором сплошной линией представлены результаты удельного изменения массы согласно представляемому способу, прерывистой линией представлены результаты взвешивания.

Из графика видно, что с увеличением времени окисления результаты удельного изменения массы двух методов расходятся. Наиболее вероятной причиной расхождения является отслоение окисленного материала при длительной выдержке, что проявляется в заниженном значении удельного изменения массы циркониевого образца, померенного методом взвешивания.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Формула изобретения

1. Способ определения скорости коррозии переходных металлов в кислородсодержащих средах, включающий в себя размещение образца в коррозионной среде и выдерживание в ней в течение времени t , отличающийся тем, что после извлечения образца из коррозионной среды на нем выбирают участок вдоль фронта окисления образца без отслоений продуктов коррозии и осуществляют его локальный количественный спектральный анализ, при помощи которого находят распределение весового содержания интегрированной массовой доли металла, химически связанного с кислородом, и массы кислорода, вступившего в химическое взаимодействие с металлом, а среднюю скорость коррозии K вычисляют по формуле:

$$K = [n \cdot m_{O_2} / (1 - n)] / t \cdot S, \text{ где}$$

n – распределение весового содержания интегрированной массовой доли металла, химически связанного с кислородом;

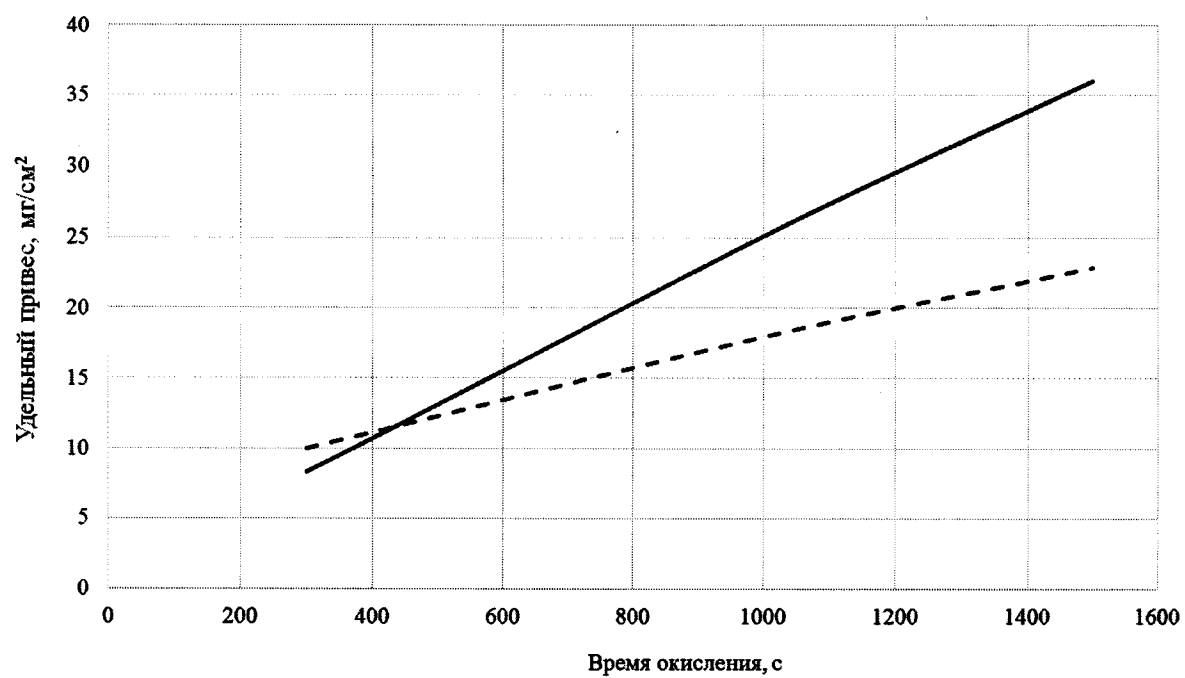
m_{O_2} – распределение массы кислорода, вступившего в химическое взаимодействие с металлом;

S – площадь поверхности образца;

t – время выдержки образца в кислородсодержащей среде.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве локального количественного спектрального анализа используют рентгеноспектральный микроанализ.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ



ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202100124

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

G01N 17/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

G01N 17/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EA 201991826 A1 (КАЛМЫКОВ Р.А. и др.) 2019-12-30 весь документ	1, 2
A	SU 1516896 A1 (ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ АН БССР) 1989-10-23 весь документ	1, 2
A	RU 2159929 C1 (УРЕНГОЙСКОЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ ИМ. С.А. ОРУДЖЕВА «УРЕНГОЙГАЗПРОМ») 2000-11-27 весь документ	1, 2
A	US 4978506 A1 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 1990-12-18 весь документ	1, 2
A	EP 0150552 C1 (SSL LTD) 1985-08-07 весь документ	1, 2
A	JP 03218452 (HITACHI LTD) 1991-09-26 весь документ	1, 2

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

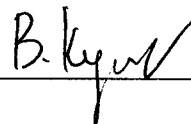
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **04/08/2021**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины



А.В. Чебан