



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 188 253** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) МПК⁷ **C 23 C 22/50, G 21 C 3/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001128056/06, 17.10.2001
 (24) Дата начала действия патента: 17.10.2001
 (43) Дата публикации заявки: 27.03.2002
 (46) Дата публикации: 27.08.2002
 (56) Ссылки: US 5581588 A, 03.12.1996. RU 2105084 C1, 20.02.1998. RU 1805695, A1, 27.06.1995. RU 2153202 C2, 20.07.2000. US 4610732 A, 09.09.1986. EP 0902103 A1, 17.03.1999.
 (98) Адрес для переписки:
 129278, Москва, Рижский пр., 11, кв.1, Б.С. Мельникову

(71) Заявитель:
 Горбатов Валерий Павлович,
 Дубар Ахмад
 (72) Изобретатель: Горбатов В.П.,
 Дубар Ахмад
 (73) Патентообладатель:
 Горбатов Валерий Павлович,
 Дубар Ахмад

(54) СПОСОБ ОСЛАБЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ МЕТАЛЛА

(57)
 Изобретение относится к энергетике и может быть использовано в ядерных энергетических установках или в аналогичном оборудовании. Задачей изобретения является обеспечение сплошности защитного покрытия для уменьшения коррозионного растрескивания металлических элементов ядерных энергетических установок в воде. Сущность изобретения: на поверхности металла образуют защитное покрытие из электроизоляционного материала в виде пленки керамической структуры феррита лития. Покрытие наносят посредством "мокрой" консервации с коррекцией водородного показателя консервирующего

раствора до уровня 10,0 <math>pH < 10,5</math> и добавкой гидразин-гидрата и гидрооксида лития. В процессе эксплуатации поддерживают сплошность этой пленки посредством микродозировок гидрооксида лития при 8,0 <math>pH < 9,6</math> и концентрации
$$(2+d)C_{Li} > C_{SO_4}^{2-}$$
 при $0 < \alpha < 1$. Технический результат состоит в увеличении инкубационного периода процесса коррозионного растрескивания, а также в поддержании сплошности защитного покрытия при отсутствии щелочного охрупчивания в течение всего периода эксплуатации.

RU 2 1 8 8 2 5 3 C 2

RU 2 1 8 8 2 5 3 C 2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 188 253** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 23 C 22/50, G 21 C 3/00**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001128056/06, 17.10.2001
 (24) Effective date for property rights: 17.10.2001
 (43) Application published: 27.03.2002
 (46) Date of publication: 27.08.2002
 (98) Mail address:
 129278, Moskva, Rizhskij pr., 11, kv.1, B.S.
 Mel'nikovu

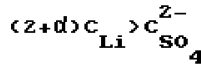
(71) Applicant:
 Gorbatykh Valerij Pavlovich,
 Dubar Akhmad
 (72) Inventor: Gorbatykh V.P.,
 Dubar Akhmad
 (73) Proprietor:
 Gorbatykh Valerij Pavlovich,
 Dubar Akhmad

(54) **METHOD FOR REDUCING CORROSIVE CRACKING OF METAL**

(57) Abstract:

FIELD: power engineering; nuclear reactor units and the like. SUBSTANCE: invention is aimed at providing continuity of protective coating to reduce corrosive cracking of reactor metal parts operating in water. Metal surfaces are covered with insulating material in the form of ceramic-structure film of lithium ferrite. Coating is applied by wet preservation method with preservation solution pH corrected between 10.0 <pH <0.5 including addition of hydrazine-hydrate and

lithium hydroxide. In the course of operation continuity of said film is maintained by doping microscopic doses of lithium hydroxide at 6.9 <pH <9.6 and concentration of



EFFECT: enlarged incubation period of corrosive cracking process ; provision for maintaining continuous coating throughout entire service period in absence of alkaline embrittlement.

RU 2 188 253 C 2

RU 2 188 253 C 2

Изобретение относится к области энергетики и может быть использовано в ядерных энергетических установках или в аналогичном оборудовании.

Известен способ ослабления коррозионного растрескивания металлических деталей в воде при высоких температурах, по которому используют покрытие из металлического сплава (Патент WO 9702576, A1, G 21 C 3/07, 1997 г.), имеющее электроизолированный наружный слой, причем в качестве покрытия использован циркониевый сплав, а наружный слой покрытия выполнен из чистого циркония.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является способ ослабления коррозионного растрескивания, по которому используют изолирующее защитное покрытие с присадкой благородного металла (Патент US 5581588 A, G 21 C 9/00, 1996 г.), выполненное из электроизоляционного материала с присадкой благородного металла.

Недостатками способов эксплуатации защитных покрытий по указанным аналогам является ограниченная продолжительность эффективной защиты от коррозионного растрескивания металлических элементов ядерных энергетических установок в воде, связанная с постепенным нарушением сплошности покрытия в течение периода эксплуатации.

Задачей изобретения является обеспечение сплошности защитного покрытия для уменьшения коррозионного растрескивания металлических элементов ядерных энергетических установок в воде.

Решение задачи достигается тем, что образуют на поверхности металла защитное покрытие из электроизоляционного материала в виде пленки керамической структуры феррита лития в процессе консервации посредством "мокрой" консервации с коррекцией водородного показателя консервирующего раствора до уровня 10,0 <math>pH < 10,5</math> и добавкой гидразин-гидрата и гидроксида лития, а в процессе эксплуатации поддерживают сплошность этой пленки посредством микродозировок гидроксида лития при 8,0 <math>pH < 9,6</math> и

концентрации $(z+d)c_{Li} > c_{SO_4}^{z-}$ при $0 < \alpha < 1$.

Технический результат состоит в увеличении инкубационного периода процесса коррозионного растрескивания, а также в поддержании сплошности защитного покрытия при отсутствии щелочного охрупчивания в течение всего периода эксплуатации.

Создают защитную пленку покрытия в процессе консервации контуров атомных станций (в стояночном режиме) посредством "мокрой" консервации с коррекцией водородного показателя консервирующего раствора и добавкой гидразин-гидрата и гидроксида лития. Выбирают водородный показатель в интервале значений $10,0 < pH < 10,5$, так как при $pH < 10,0$ повышается скорость перехода продуктов коррозии в воду, а при $pH > 10,5$ появляется возможность возникновения эффекта щелочного охрупчивания. Добавка

гидразин-гидрата обеспечивает химическое связывание кислорода в воде, а добавка гидроксида лития определяет процесс взаимодействия с чистой поверхностью сплавов на основе железа по следующим стадиям.

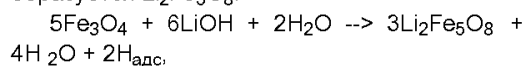
1. Образование феррита лития и водорода при одновременном нарушении пассивного состояния сплава:



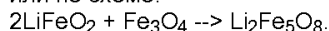
2. Образование на поверхности металла покрытия из нерастворимого феррита лития.

3. Формирование сплошного покрытия из Fe_3O_4 и $LiFeO_2$. При этом скорость реакции 1-ой стадии становится минимальной. Соотношение Li/Fe в покрытии зависит от концентрации лития в воде.

4. В результате взаимодействия магнетита с гидрооксидом лития при $C_{LiOH} > 1\%$ образуется $Li_2Fe_5O_8$:



или по схеме:



По мере образования $Li_2Fe_5O_8$ расходуется LiOH, концентрация которого падает до тех пор, пока не закончится формирование стабильной пленки Fe_3O_4 и скорость коррозии не станет минимальной по причине нерастворимости пленки феррита лития в воде, так как она имеет структуру керамики и обладает высоким диффузионным сопротивлением на пути миграции водорода, кислорода, железа и других атомов и ионов. В силу этого пленка обладает высокими защитными свойствами и снижает скорость процесса коррозии, в том числе коррозионного растрескивания, на несколько порядков.

В течение периода эксплуатации в процессе термогидравлических циклических нагрузок при пуске, переходе с одного уровня мощности на другой и останове ядерного реактора возникают нарушения сплошности защитного покрытия.

В процессе эксплуатации сплошность обеспечивают посредством введения в воду и поддержания микродозировок гидроксида лития при уровне водородного показателя 8,0 <math>pH < 9,6</math> и концентрации в $\bullet_{ион}/литр$

$(z+d)c_{Li} > c_{SO_4}^{z-}$ при $0 < \alpha < 1$, так как

сульфат-ион SO_4^{2-} двухвалентен и связывает два катиона Li^+ , образуя нерастворимое соединение Li_2SO_4 .

Гидрооксид лития, являясь сильным пленкообразующим неорганическим ингибитором, обеспечивает восстановление сплошности защитного покрытия, поэтому щелочная коррозия, щелочное и водородное охрупчивания не идут благодаря восстановлению нерастворимой пленки ферритов лития.

Изобретение может быть реализовано в проектируемых и действующих энергетических системах, в частности парогенераторах ядерных энергетических установок, например, ПГВ-1000 М, особенно для повышения ресурса коллекторов и трубных пучков, при использовании штатных технических средств и типовых технологий обслуживания.

Формула изобретения:

Способ ослабления коррозионного растрескивания металла, заключающийся в образовании на поверхности металла защитного покрытия, выполненного из электроизоляционного материала, отличающийся тем, что покрытие образуют в виде пленки керамической структуры феррита лития посредством "мокрой" консервации с коррекцией водородного показателя

консервирующего раствора до уровня $10,0 < \text{pH} < 10,5$ и добавкой гидразин-гидрата и гидроксида лития, а в процессе эксплуатации поддерживают сплошность этой пленки посредством микродозировок гидроксида лития при $8,0 < \text{pH} < 9,6$ и концентрации $(2+\alpha)\text{C}_{\text{Li}}^{\text{z-}}\text{SO}_4$ при $0 < \alpha < 1$.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-4-

RU 2188253 C2

RU 2188253 C2