

**(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)**

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности

Международное бюро

(43) Дата международной публикации
04 августа 2022 (04.08.2022)



(10) Номер международной публикации

WO 2022/164340 A1

(51) Международная патентная классификация:

G01N 23/223 (2006.01)

ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2021/050264

(22) Дата международной подачи:

16 августа 2021 (16.08.2021)

(25) Язык подачи:

Русский

(26) Язык публикации:

Русский

(30) Данные о приоритете:

2021102186 01 февраля 2021 (01.02.2021) RU

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Заявитель: АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД"
(AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO "CHEPETSKIY
MEKHANICHESKIJ ZAVOD") [RU/RU]; Белова, 7
Глазов, 427622, Glazov (RU).

Опубликована:
— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

(72) Изобретатели: КАРАВАЕВА, Ольга Алексеевна
(KARAVAeva, Olga Alekseevna); Первомайская, 1, кв.
210 Глазов, 427628, Glazov (RU). ВАРКЕНТИН, Николай Яковлевич (VARKENTIN, Nikolaj Yakovlevich);
Карла Маркса, 8, кв. 110 Глазов, 427628, Glazov (RU).

(74) Агент: МОХОВ, Андрей Владиславович (МОКНОВ,
Andrej Vladislavovich); Белова, 7 Глазов, 427622,
Glazov (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

(54) Title: METHOD OF DETERMINING HAFNIUM CONTENT IN METALLIC ZIRCONIUM AND ALLOYS BASED THEREON

(54) Название изобретения: СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГАФНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЦИРКОНИИ И СПЛАВАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

(57) Abstract: The invention relates to the field of analytical chemistry and physical methods of analysis, and can be used to determine the hafnium content in metallic zirconium and alloys based thereon. The problem addressed by the proposed invention is to separate the overlapping lines of zirconium in the second order of reflection and hafnium. The proposed method includes plotting a calibration curve for the dependence of the fluorescence intensity of lines of hafnium on its concentration in samples with established hafnium content, preparing samples to a template, the dimensions of which correspond to the sample receptacle of a spectrometer, collimating the emission with a fine collimator with an angular divergence of 14-17 degrees, and separating the spectral range of the hafnium line using an LiF220 crystal analyzer so as to establish thresholds of an amplitude discriminator in a narrow range sufficient for cutting off impulses with high voltage generated by more high-energy zirconium quanta.

(57) Реферат: Изобретение относится к области аналитической химии и физическим методам анализа и может быть использовано для определения концентрации гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе. Задачей изобретения является разделение налагающихся линий циркония во втором порядке отражения и гафния. Предлагаемый способ включает построение градиуровочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линий гафния от его концентрации в пробах с установленными содержаниями гафния, подготовку пробы в темплет, размеры которого соответствуют пробоприемнику спектрометра, коллимации излучения тонким коллиматором с угловым расхождением 14-17 градусов, выделение спектрального интервала линии гафния кристалл-анализатором LiF220 с установкой порогов амплитудного дискриминатора в узком интервале, достаточном для отсечения импульсов с высоким напряжением, генерируемых более высокоэнергетическими квантами циркония.

WO 2022/164340 A1

**Способ определения содержания гафния в металлическом цирконии
и сплавах на его основе**

Изобретение относится к области аналитической химии и физическим методам анализа и может быть использовано для определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе.

Тепловыделяющие сборки энергетических реакторов состоят из циркониевых комплектующих, поэтому сплавы циркония занимают место важнейших конструкционных материалов атомной энергетики. В силу высокого сходства физико-химических свойств цирконию всегда сопутствует изоморфная примесь гафния, который является нежелательным элементом вследствие большого сечения захвата нейтронов. Данное обстоятельство определяет актуальность задачи по определению содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе. Содержание гафния в цирконии ядерного сорта (nuclear grade zirconium по ASTM B 349-01) и зарубежных сплавах на его основе, а также российских сплавах, должно быть не более 0,01 и 0,05 % соответственно.

Одним из физических методов анализа, применяющихся в практике аналитической химии, является метод рентгеновской флуоресценции. Данный метод основан на облучении пробы рентгеновским излучением, генерируемым анодом рентгеновской трубы; разложении в спектр вторичного рентгеновского излучения и выделении заданного спектрального интервала; измерении интенсивности характеристического излучения аналита с последующим расчетом его содержания по градуировочному графику зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации. При применении волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров сложность реализации метода рентгеновской флуоресценции для определения содержания гафния в материалах с матричным элементом цирконием связана с наложением более интенсивной линии циркония ZrK β 2_II во втором порядке отражения на менее интенсивную линию гафния HfL β 1. При этом следует отметить, что чем больше отношение массовой доли циркония к гафию в материале, тем сильнее наложение линий.

Наиболее близким по техническому решению является способ рентгенофлуоресцентного определения содержания гафния в оксиде циркония [Hasany S.M., Rashid F., Rashid A. Determination of traces of hafnium in zirconium oxide by wavelength dispersive X-Ray fluorescence spectrometry / S.M. Hasany // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1990. V.142. №2. P.505-514.]. Измерение осуществляется с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра: линия гафния HfL β 1 выделяется кристалл-анализатором LiF220, излучение коллимируется тонким коллиматором, интенсивность излучения детектируется сцинтилляционным детектором, содержание гафния измеряется методом внешнего стандарта, предусматривающего построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции

линий гафния $HfL\beta 1$ от его концентрации в искусственных смесях оксидов циркония и гафния.

Известный способ реализован применительно к диоксиду циркония, в котором стехиометрическое содержание матричного элемента циркония составляет не более 56,2 %. В виду того, что происходит подавление аналитического сигнала гафния, заключающееся в наложении более интенсивных линий циркония $ZrK\beta 2_II$ во втором порядке отражения на менее интенсивную линию гафния $HfL\beta 1$, то увеличение содержания матричного элемента циркония приведет к невозможности разделения линий спектра циркония и гафния, а, следовательно, к некорректным результатам (фиг.1). Таким образом, известный способ не применим для определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе, поскольку содержание матричного элемента циркония в них составляет от 90 до 100%.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разделение налагающихся линий циркония $ZrK\beta 2_II$ во втором порядке отражения и гафния $HfL\beta 1$ для определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе методом рентгеновской флуоресценции с использованием волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Для достижения технического результата в предлагаемом способе, включающем построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линий гафния $HfL\beta 1$ от его концентрации в пробах с установленными содержаниями гафния, подготовку пробы в темплет, размеры которого соответствуют пробоприемнику спектрометра, коллимации излучения тонким коллиматором с угловым расхождением 14-17°, выделение спектрального интервала линии гафния $HfL\beta 1$ кристалл-анализатором $LiF220$ с установкой порогов амплитудного дискриминатора в узком интервале, достаточном для отсечения импульсов с высоким напряжением, генерируемых более высокоэнергетическими квантами циркония.

В отличие от наиболее близкого технического решения в предложенном способе определение содержания гафния проводят в металлическом цирконии и сплавах на его основе, а установка порогов импульсного дискриминатора позволяет наиболее полно освободиться от наложения со стороны линии циркония $ZrK\beta 2_II$ во втором порядке отражения и выделить самостоятельную линию гафния $HfL\beta 1$ (фиг. 2).

Построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния $HfL\beta 1$ от его концентрации проводят с использованием проб металлического циркония с установленным содержанием гафния.

Допускается построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния $HfL\beta 1$ от его концентрации проводить с использованием смесей оксидов циркония и гафния с известными

содержаниями гафния с учетом пересчетных коэффициентов, учитывающих различие в степени поглощения градуировочного материала и материала пробы.

Подготовка пробы в темплет осуществляется прессованием стружки, порошка или кусочков неправильной формы.

Реализация предложенного способа определения гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе осуществляется следующими примерами.

Пример 1.

Стружку металлического циркония прессуют в темплет с помощью пресса. Для построения градуировочного графика и проведения дальнейших измерений в настройках волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра выбирали линию гафния HfL β 1, кристалл-анализатор LiF220 и узкий коллиматор. Установили интервал порогов амплитудного дискриминатора 400-900 мВ, для отсечения импульсов циркония с напряжением более 900 мВ (на примере использования спектрометра ARL Advant'X ThermoTechno). Построили градуировочный график зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния HfL β 1 от его концентрации в диапазоне установленных содержаний гафния от 0,001 до 0,5 % в пробах металлического циркония. Провели измерение интенсивности линии гафния HfL β 1 пробы в течение 10-100 сек. Определили содержание гафния в пробе металлического циркония по градуировочному графику. Результаты параллельных измерений проверили с использованием норматива контроля точности, вычислили среднее значение.

Пример 2.

Отличающийся от примера 1 тем, что градуировочный график зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния HfL β 1 от его концентрации в диапазоне установленных содержаний гафния от 0,001 до 0,5 % построили с использованием проб из смесей оксидов циркония и гафния. После чего содержание гафния в пробе сплава циркония определили по градуировочному графику с учетом пересчетных коэффициентов, учитывающих различие в степени поглощения флуоресценции смесей оксидов циркония и гафния и сплава циркония.

Для осуществления контроля точности выполнения измерений определили содержания гафния в стандартных образцах сплавов циркония с аттестованными содержаниями гафния, предложенным способом, результаты представлены в таблице I.

Таблица 1 - Результаты определения содержания гафния в стандартных образцах предложенным способом

Стандартный образец	Материал стандартного образца	Аттестованное содержание гафния, %	Результат определения предложенным способом
SRM 360b (NIST)*	Сплав циркония с оловом, железом, хромом (Сплав Zircaloy)	0,00785 ± 0,00026	0,0080
ОСО 95 1313-2011 (АО ВНИИНМ)**	Сплав циркония с ниобием (Э110)	0,0112 ± 0,0003	0,0112

ОСО 95 1157-2017П (АО ВНИИНМ)**	Сплав циркония с ниобием, оловом, железом (Э635)	$0,0331 \pm 0,0004$	0,0332
------------------------------------	---	---------------------	--------

* аттестован методами масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и искровой оптической эмиссионной спектрометрией

** аттестован методом атомно-эмиссионным с индуктивно связанный плазмой

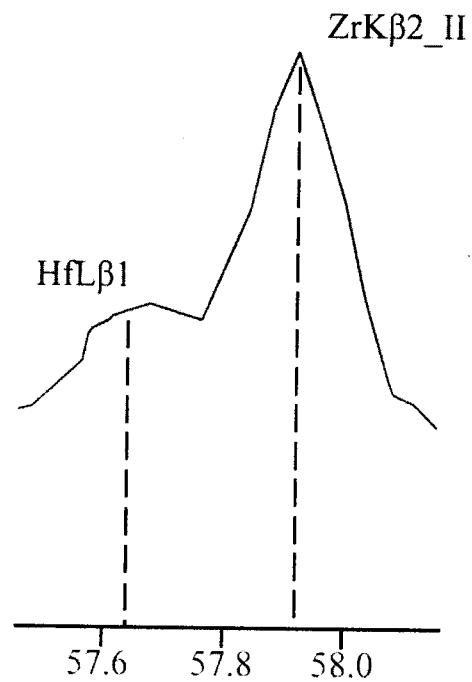
Из данных таблицы следует, что предложенный способ обеспечивает достижение технического результата, состоящего в возможности определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе методом рентгеновской флуоресценции.

Формула изобретения

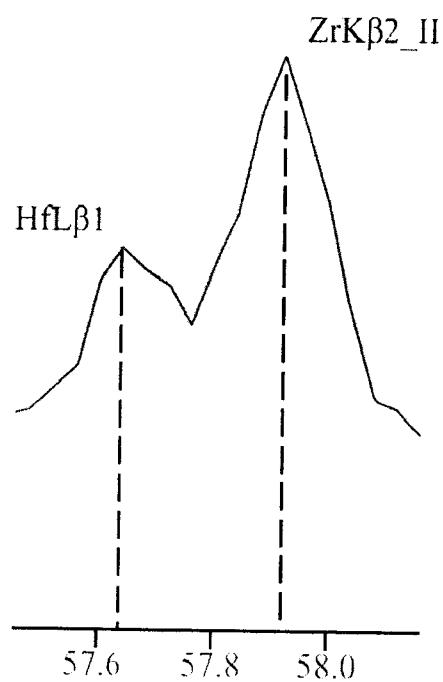
1. Способ определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе, включающий построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния HfL β 1 от его концентрации в пробах с установленными содержаниями гафния, прессование анализируемой пробы в темплет, размеры которого соответствуют пробоприемнику спектрометра, коллимацию излучения тонким коллиматором с угловым расхождением 14-17°, выделение спектрального интервала линии гафния HfL β 1 кристалл-анализатором LiF220, отличающийся тем, что установку порогов амплитудного дискриминатора проводят в узком интервале, достаточном для отсечения импульсов с высоким напряжением, генерируемых более высокоэнергетическими квантами циркония.

2. Способ определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе по п. 1, отличающийся тем, что построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния HfL β 1 от его концентрации проводят с использованием металлического циркония с установленными содержаниями гафния.

3. Способ определения содержания гафния в металлическом цирконии и сплавах на его основе по п. 1, отличающийся тем, что построение градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресценции линии гафния HfL β 1 от его концентрации проводят с использованием смесей оксидов циркония и гафния с установленными содержаниями гафния с учетом пересчетных коэффициентов, учитывающих различие в степени поглощения градуировочного материала и материала пробы.



Фиг.1



Фиг.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2021/050264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N 23/223 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 23/223, G01N 23/00, G01N 21/00, G01N 21/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A, D	HASANY S.M. et al. DETERMINATION OF TRACES OF HAFNIUM IN ZIRCONIUM OXIDE BY WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY. JOURNAL OF RADIO ANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY, V. 142. N 2. PP. 505-514, 1990	1-3
A	DURANI SMEER et al. DETERMINATION OF HAFNIUM IN ZIRCON BY WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY AND INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY. THE INDIAN MINERALOGIST, V. 45. PP. 217-226, 2011	1-3
A	WO 2005/116618 A1 (MATSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 03.04.2008	1-3
A	KR 20060098511 A (KOREA BASIC SCIENCE INSTITUTE NANOLAB. INC.) 19.09.2006	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2022 (10.01.2022)

Date of mailing of the international search report

13 January 2022 (13.01.2022)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2021/050264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111239173 A (HEBEI SITONG NOVEL METAL MATERIALS CO) 05.06.2020	1-3

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2021/050264

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ

G01N 23/223 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации МПК

B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА

Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)

G01N 23/223, G01N 23/00, G01N 21/00, G01N 21/64

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки

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

PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A, D	HASANY S.M. et al. DETERMINATION OF TRACES OF HAFNIUM IN ZIRCONIUM OXIDE BY WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY. JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY, V. 142. N 2. PP. 505-514, 1990	1-3
A	DURANI SMEER et al. DETERMINATION OF HAFNIUM IN ZIRCON BY WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY AND INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY. THE INDIAN MINERALOGIST, V. 45. PP. 217-226, 2011	1-3
A	WO 2005/116618 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 03.04.2008	1-3
A	KR 20060098511 A (KOREA BASIC SCIENCE INSTITUTE NANOLAB. INC.) 19.09.2006	1-3

 последующие документы указаны в продолжении графы С. данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:	
“A”	документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным
“D”	документ, цитируемый заявителем в международной заявке
“E”	более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее
“L”	документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)
“O”	документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.
“P”	документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета
“T”	более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение
“X”	документ, имеющий наибольшее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности
“Y”	документ, имеющий наибольшее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста
“&”	документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска

10 января 2022 (10.01.2022)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске

13 января 2022 (13.01.2022)

Наименование и адрес ISA/RU:
Федеральный институт промышленной собственности,
Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59,
ГСП-3, Россия, 125993
Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37Уполномоченное лицо:
Плеханова Н.А.
Телефон № (499) 240-25-91

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2021/050264

C. (Продолжение). ДОКУМЕНТЫ СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕВАЛЕНТНЫМИ

Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	CN 111239173 A (HEBEI SITONG NOVEL METAL MATERIALS CO) 05.06.2020	1-3