

## ОБ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА КИСЛОРОДА В ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ

**Ю.А. Мусихин**

*ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск*



Рассмотрены основные положения контроля термодинамической активности кислорода в жидкометаллических теплоносителях методом ЭДС при помощи двухэлектродного электрохимического датчика кислорода с твердым кислородионным электролитом, контактирующим с теплоносителем, который одновременно является рабочим электродом датчика. ЭДС, развиваемая датчиком, пропорциональна логарифму активности кислорода. Отмечено, что адсорбция на электролите металлических примесей и окислов из теплоносителя приводит к поляризации рабочего электрода, вследствие чего уменьшается ЭДС и тем самым снижается точность контроля активности кислорода. Показано также, что процесс поляризации является многофакторным и локализован в пределах двойного электрического слоя, обусловленного разностью работ выхода контактирующих фаз. Приведены характеристики двойного слоя. Получены расчетные зависимости для работы выхода электрона из твердых электролитов и окислов металлов.

**Ключевые слова:** быстрый реактор, жидкометаллический теплоноситель, датчик кислорода, твердый электролит, электродная поляризация, работа выхода электрона.

**Key words:** fast reactor, liquid metal coolant, oxygen sensor, solid electrolyte, electrode polarization, electron work function.

Будущее ядерной энергетики в значительной степени определяется уровнем развития быстрых реакторов, охлаждаемых натрием, тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (ТЖМТ) свинцом, свинцом-висмутом [1].

Так в проектах перспективных быстрых реакторов БРЕСТ-300, БРЕСТ-1200 используется свинец [2], в реакторе СВБР-75/100 – свинец-висмут [3], а в проектах реакторов БН-800, 1200 и 1800 – натрий. Возможность использования свинца, свинца-висмута в качестве ТЖМТ в установках различного назначения (ядерные реакторы, электроядерные мишени, получение водяного пара и водорода, охлаждение термоядерных установок) была обоснована многолетними исследованиями на различных стендах и установках [4]. В основу проектов с натрием заложен

опыт успешной эксплуатации в течение 30-ти лет реактора БН-600 [5]. Для ТЖМТ было показано, что с целью обеспечения безаварийных режимов эксплуатации установок необходимо непрерывно контролировать термодинамическую активность кислорода в теплоносителе [6]. Целью контроля является поддержание в ТЖМТ такого кислородного режима, который обеспечивал бы формирование защитных окисных пленок на стенках проточных каналов, а также исключал бы образование окислов в теплоносителе [4, 7]. Термодинамическая активность кислорода в жидкометаллических теплоносителях (ЖМТ)  $a$  характеризует окислительную способность теплоносителя (окислительный потенциал) и выражается отношением

$$a = \frac{C}{C_n}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация растворенного кислорода в ЖМТ;  $C_n$  – концентрация насыщения. Активность кислорода в ТЖМТ контролируют методом электродвижущих сил (метод ЭДС) с помощью разработанных электрохимических датчиков кислорода, чувствительным элементом в которых является окисный керамический электролит с кислородионной проводимостью [8, 9]. Аналогичные датчики для натрия находятся в стадии разработки [10]. В датчиках используют электролиты, не подверженные коррозии в ЖМТ.

### **ТВЕРДЫЕ ОКИСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ: СОСТАВ, ИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА**

Окисные электролиты, которые в наибольшей степени используются на практике, являются твердыми растворами  $Me_xO_y \cdot Me_zO_q$  на основе простых окислов  $Me_xO_y$  ( $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $ThO_2$ ) с добавками компонентов  $Me_zO_q$  ( $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ScO_3$ ). Данные окисные добавки обеспечивают высокую ионную проводимость и механическую прочность электролитов за счет стабилизации в решетке кубической структуры типа флюорита  $CaF_2$  [11].

Наибольшая ионная проводимость в окисных электролитах достигается при концентрациях стабилизирующих добавок 7–15 мол.% [12]. Окисные компоненты электролитов в исходном состоянии обладают электронной проводимостью  $p$ -типа, которая сохраняется и в твердых растворах.

Поэтому твердые электролиты в датчиках кислорода обладают смешанной ионно-электронной проводимостью. Данное обстоятельство учитывают на практике с помощью средних чисел переноса – ионного  $\bar{t}_i$  и электронного  $\bar{t}_e$  [11]. При этом данные числа равны ионной и электронной долям от общей проводимости, поэтому в твердых электролитах выполняется соотношение

$$\bar{t}_i + \bar{t}_e = 1. \quad (2)$$

Ионное число переноса  $\bar{t}_i$  электролита в составе датчика кислорода определяют экспериментально из метрологических измерений методом ЭДС характеристик датчика и заносят в паспорт на датчик. Принято считать кондиционным такой датчик, в котором  $\bar{t}_i = 0,95-1$ . С целью уменьшения доли электронной проводимости в электролитах используют при их изготовлении вещества и материалы особой чистоты.

Твердые электролиты получают по двум различным технологиям. По одной технологии [9, 13, 14] получают поликристаллические электролиты методами литья под давлением и шликерного литья с последующим обжигом при температурах выше 1273 К. В этом случае получают электролиты заданных размеров и форм. По другой технологии [15] получают монокристаллические электролиты – фианиты,

выращенные из расплавленной смеси окислов в виде бесформенных кристаллов, из которых механической обработкой изготавливают электролиты нужных форм и размеров. При рабочих температурах датчика фианитовые электролиты по сравнению с поликристаллическими обладают повышенной прочностью, теплопроводностью, ионной проводимостью, отсутствием открытой пористости. Данные преимущества очевидны для использования в датчиках кислорода фианитов вместо применяемых в настоящее время поликристаллических электролитов [8, 9].

### ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ И КОНСТРУКТИВНАЯ СХЕМЫ ДАТЧИКА КИСЛОРОДА. РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДАТЧИКА

Электрохимический датчик кислорода работает по принципу гальванического концентрационного элемента (ГКЭ) с двумя жидкометаллическими электродами, разделенными твердым электролитом и окисным керамическим изолятором.

Один электрод является электродом сравнения с заданной активностью кислорода  $a = 1$ , а вторым электродом – рабочим – служит теплоноситель с активностью кислорода  $a \leq 1$ . Функциональная схема датчика приведена на рис. 1.

Видно, что при работе датчика протекает на электроде сравнения реакция ионизации атомов кислорода с последующим переносом анионов через электролит к рабочему электроду, где анионы разряжаются и переходят в теплоноситель.

При этом расчетная термодинамическая ЭДС датчика  $E_T$  определяется зависимостью

$$E_T = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2F}, \quad (3)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея.

Вследствие частичного шунтирования измерительной цепи электронной проводимостью электролита максимальная измеряемая ЭДС датчика  $E_0$  определяется произведением

$$E_0 = \bar{\epsilon}_i E_T. \quad (4)$$

Здесь отметим, что при условии  $\mu_1 < \mu_2$  электродные реакции (рис. 1) меняются местами, а направление движения зарядов изменится на противоположное.

Электродом сравнения в датчиках [8, 9] является система  $\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$  (температура плавления 544 К). Однако для расширения области рабочих температур датчика кислорода, что важно для свинца висмута и натрия, может быть использована система  $\text{In-In}_2\text{O}_3$  [16] (температура плавления 433 К) и система  $\text{Ga-Ga}_2\text{O}_3$  [17] (температура плавления 303 К). В указанных электродах сравнения химический потенциал кислорода равен  $\mu_1 = \Delta G_{\text{M}_2\text{O}_3}^0$ , где  $\Delta G_{\text{M}_2\text{O}_3}^0$  – стандартная свободная энергия образования соответствующего окисла. Для рабочего электрода справедливо ра-

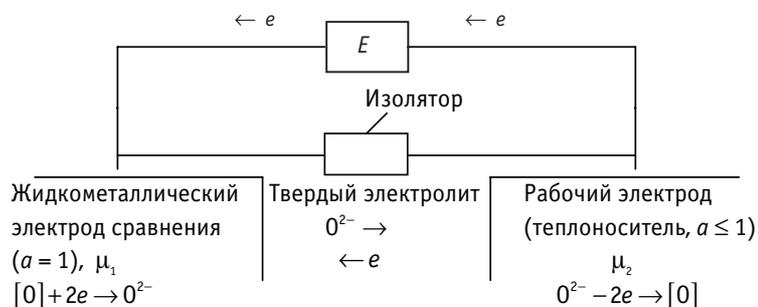


Рис. 1. Функциональная схема датчика кислорода ( $\mu_1 > \mu_2$ ), где  $\mu_1, \mu_2$  – химический потенциал растворенного кислорода  $[O]$  в жидких металлах

венство  $\mu_2 = \Delta G_{\text{окт}}^0 + RT \ln a$ , где  $\Delta G_{\text{окт}}^0$  – аналогичная энергия для окислов, образующихся в ЖМТ при активности кислорода  $a = 1$ . С учетом найденных выражений получаем из (3), (4) следующую зависимость для измеряемой ЭДС датчика:

$$E_0 = \frac{\bar{t}_i}{2F} (\Delta G_{\text{M}_2\text{O}_3}^0 - \Delta G_{\text{окт}}^0 - RT \ln a). \quad (5)$$

Данная зависимость является рабочей характеристикой датчика кислорода и позволяет определять активность кислорода в ЖМТ методом ЭДС. Так, например, для свинцово-висмутового теплоносителя характеристика (5) датчика с висмутовым электродом сравнения [8] имеет вид

$$E_0 = \bar{t}_i [0,088 - 9,91 \cdot 10^{-5} T(0,18 + \lg a)], \text{ В}, \quad (6)$$

где  $T$  – термодинамическая температура теплоносителя в зоне датчика.

С целью иллюстрации конструкций датчиков кислорода для ТЖМТ на рис. 2 приведена схема конструкции промышленного датчика [8], а на рис. 3 – схема датчика упрощенной конструкции [9]. В датчиках использован поликристаллический твердый электролит 90 мол.%  $\text{ZrO}_2 \cdot 10$  мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

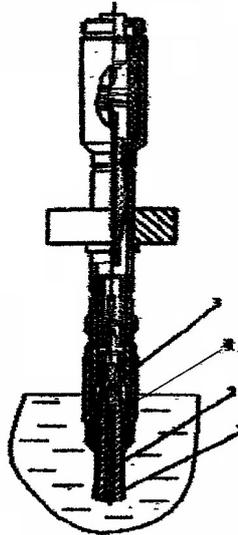


Рис. 2. Промышленный датчик кислорода для ТЖМТ: 1 – твердый электролит; 2 – висмутовый электрод сравнения; 3 – внутренний потенциальный вывод; 4 – керамический изолятор

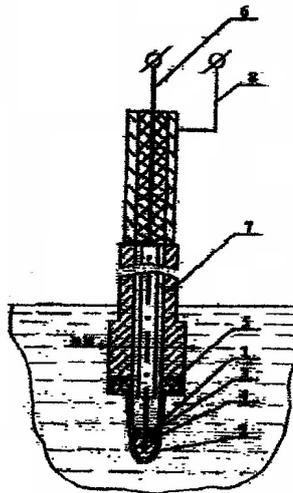


Рис. 3. Упрощенный датчик кислорода для ТЖМТ: 1 – твердый электролит; 2 – висмут; 3 – окись висмута; 4, 6 – внутренний потенциальный вывод; 5 – изолятор из ситалла; 7 – корпус; 8 – наружный потенциальный вывод

Из данных рисунков следует, что принципиально датчики отличаются лишь нижней (рабочей) частью. Верхняя часть содержит запорный блок из окисных материалов и высокоомный разъем для подключения к измерительному прибору. Наружным потенциальным выводом датчиков служит корпус. Твердый электролит в промышленном датчике изготовлен в форме цилиндра диаметром 4 мм и высотой 5 мм, запрессованного в керамический изолятор в виде трубки диаметрами 4, 10 и высотой 50 мм. Верхняя часть трубки заглушена стальной пробкой, а нижняя часть содержит электрод сравнения и герметично обжата корпусом датчика. Торцевая (рабочая) поверхность датчика обработана как единое целое. В упрощенном датчике электролит выполнен в форме пробирки высотой 15, наружным диаметром 10 и внутренним диаметром 4 мм. Пробирка герметично соединена с корпусом датчика при помощи ситалла.

### ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ ФАКТОРЫ НА РАБОЧЕМ ЭЛЕКТРОДЕ ДАТЧИКА КИСЛОРОДА. РАСЧЕТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

Приведенные выше расчетные соотношения для датчика кислорода справедливы при наличии лишь одной потенциалопределяющей реакции на рабочем электроде (рис. 1), что характерно для чистых металлов и при отсутствии загрязнений рабочей поверхности электролита продуктами каких-либо дополнительных химических реакций. При этом на рабочем электроде отсутствуют какие-либо ограничения по разряду ионов кислорода и диффузионному переносу атомов с поверхности электролита в объем теплоносителя. В результате устанавливается на электроде электродный потенциал  $\varphi_{рЭ} = \varphi_0$ , в электролите – ионный ток обмена  $I_0$ , пропорциональный диффузионному потоку, а на поверхности электролита активность кислорода  $a_s$ , близкая активности кислорода в объеме теплоносителя  $a_v$ . В отличие от этого, как видно из рис. 2 и 3, на рабочем электроде датчика могут быть реализованы следующие факторы поляризации, изменяющие электродный потенциал:

- отложения окислов на поверхности электролита;
- адсорбция металлических примесей на электролите;
- образование микротрещин на поверхности электролита;
- уменьшение сопротивления межэлектродного изолятора;
- наличие открытых микропор на поверхности электролита.

Очевидно, что при длительной эксплуатации датчика кислорода в ЖМТ количество и степень влияния поляризующих факторов на электродный потенциал зависят от технологических режимов, проводимых в циркуляционном контуре.

Поэтому процесс поляризации рабочего электрода датчика кислорода в ЖМТ является многофакторным и нестационарным в плане доминирования во времени либо одного, либо нескольких факторов. При этом могут быть реализованы следующие основные типы поляризации:

- поляризация замедленного разряда ионов кислорода;
- поляризация диффузии, обусловленная уменьшением характеристик диффузионного переноса кислорода с поверхности электролита в объем теплоносителя;
- поляризация химических реакций, обусловленная взаимодействием кислорода с металлическими примесями на поверхности электролита.

Поляризующие факторы увеличивают ионный ток в цепи датчика ( $I > I_0$ ) и активность кислорода на поверхности электролита ( $a_s > a_v$ ), что приводит к увеличению электродного потенциала на величину поляризации  $\eta$  ( $\varphi_{рЭ} = \varphi_0 + \eta$ ). Поэтому измеряемая ЭДС датчика кислорода уменьшается на эту же величину и составляет

$$E = E_0 - \eta. \quad (7)$$

В первом приближении поляризация определяется зависимостями [18–20]

$$\eta = \sum \eta_{I,C,X}, \eta_I = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{I}{I_0} \right), \eta_C = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{C_s}{C_v} \right), \eta_X = - \frac{\sum \Delta G}{2F}, \quad (8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\Delta G$  – энергия Гиббса дополнительных химических реакций.

Из выражений (5), (7) следует, что поляризация рабочего электрода датчика кислорода может снизить точность определения активности кислорода в ЖМТ. Данное обстоятельство приводит к необходимости разработки методов и средств контроля поляризации. Очевидно, что для решения этой задачи требуется такая обобщенная модель поляризации, которая включала бы в себя характеристики электрода, удовлетворяющие указанным типам поляризации. Такими характерис-

тиками являются структурные элементы двойного электрического слоя, который формируется на контакте электролит-среда и в котором протекают процессы поляризации [21]. Согласно зонной теории твердого тела [22], силовой характеристикой двойного слоя является контактная разность потенциалов  $\Delta\varphi_k$ , определяемая выражением

$$\Delta\varphi_k = \frac{W_1 - W_2}{e}, \quad (9)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $W_1, W_2$  – работа выхода электрона из контактирующих фаз (работа выхода фаз).

Оксиды металлов обладают либо электронной проводимостью n-типа, либо дырочной проводимостью p-типа [23] и при этом имеют широкую запрещенную зону энергий электронов [24], что позволяет использовать для оксидов электронные свойства полупроводников. Данное положение означает, что при образовании контакта двух фаз на рабочем электроде датчика кислорода (электролит-металл, электролит-окисел, окисел-металл) электроны проводимости переходят из фазы с меньшей работой выхода в фазу с большей работой выхода. В результате приконтактная область первой фазы заряжается положительно, а второй отрицательно, формируя тем самым двойной электрический слой, который можно представить в виде плоского конденсатора с контактной емкостью  $C_k$ , контактной площадью  $S_k$  и напряженностью контактного электрического поля  $H_k$ . Причем контактное поле проникает в каждую фазу лишь на длину экранирования Дебая  $L_d$ , обусловленную областью локализации объемных зарядов двойного слоя. Указанные характеристики двойного слоя определяются зависимостями [25, 26] в виде

$$L_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0|\Delta\varphi_k|}{[n]\cdot e^2}}, \quad H_k = \frac{\Delta\varphi_k}{L_{d1} + L_{d2}}, \quad C_k = \frac{S_k}{\frac{L_{d1}}{\varepsilon_1} + \frac{L_{d2}}{\varepsilon_2}}, \quad (10)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость фазы;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $|\Delta\varphi_k|$  – модуль контактной разности потенциалов;  $[n]$  – концентрация электронов проводимости в фазе до образования контакта.

Для металлов  $L_d = 0$  вследствие высокой концентрации электронов проводимости. Поэтому при контакте металла с окисным электролитом либо с окислом контактное электрическое поле локализуется в приконтактном слое окисных фаз.

Из выражений (9), (10) следует, что для практического использования характеристик двойного слоя на рабочем электроде датчика кислорода необходимы данные по значениям работы выхода твердого окисного электролита и оксидов, встречающихся в технологиях ЖМТ. Такие данные отсутствуют в справочной литературе. Поэтому определим расчетные зависимости, позволяющие использовать характеристики двойного электрического слоя для моделирования процессов поляризации на рабочем электроде датчика кислорода.

В [27] приведены данные по работе выхода металлов и оксидов для различных методов определения. Нами были использованы средние арифметические значения работы выхода оксидов и рекомендованные значения работы выхода металлов (табл. 1–3).

В таблице 3 работа выхода  $W_{ок}^M$  равна меньшей, а работа  $W_{ок}^B$  – большей из величин  $W_{ок1}, W_{ок2}$ .

Данные табл. 1–3 приведены на рис. 4, 5, 7.

Из рисунков 4 и 5 следует, что между работой выхода простых оксидов и металлов наблюдаются линейные корреляционные зависимости, которые описываются выражениями

Таблица 1

**Работа выхода металлов и простых окислов с проводимостью n-типа**

Металл	Окись	Работа выхода, эВ	
		$W_M$	$W_{OK}$
Ca	CaO	2,80	2,06
Dy	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,25	2,64
Nd	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20	2,80
Zr	ZrO <sub>2</sub>	3,90	4,45
Th	ThO <sub>2</sub>	3,30	3,18
Be	BeO	3,92	4,25
Ti	TiO <sub>2</sub>	3,95	3,87
Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,12	4,65
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,25	4,25
Zn	ZnO	4,24	4,45
W	WO <sub>2</sub>	4,54	4,96
Mo	MoO <sub>3</sub>	4,30	4,25
Lu	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,14	3,08

Таблица 2

**Работа выхода металлов и простых окислов с проводимостью p-типа**

Металл	Окись	Работа выхода, эВ	
		$W_M$	$W_{OK}$
Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,30	3,10
Er	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,25	3,05
Gd	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	2,91
Ho	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,22	3,18
La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,30	3,50
Co	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,41	5,65
Ni	NiO	4,50	5,25
Cu	Cu <sub>2</sub> O	4,40	5,03

$$W_{OK}(n) = -2.10 + 1.56W_M, \text{ эВ}, \quad (11)$$

$$W_{OK}(p) = -2.65 + 1.79W_M, \text{ эВ}. \quad (12)$$

Зависимости (11), (12) приведены на рис. 6.

Из рисунка 6 следует, что зависимость  $W_{OK}(p)$  расположена выше зависимости  $W_{OK}(n)$ . Данное положение ха-

рактерно для полупроводниковых структур [25].

Как видно из рис. 6, средняя разность между зависимостями  $W_{OK}(p)$  и  $W_{OK}(n)$  равна 0,3 эВ, что составляет 7% на уровне  $W_{OK} = 4$  эВ. Поскольку не всегда может быть установлен тип проводимости окислов, то целесообразно использовать для практических расчетов среднюю зависимость 3 рис. 6 в виде

$$W_{OK} = -2.37 + 1.67W_M, \text{ эВ}. \quad (13)$$

На рисунке 7 приведены данные по работе выхода двойных окислов. Эти данные обобщаются линейной зависимостью, которую следует использовать для определения работы выхода окисных электролитов в виде

Таблица 3

**Работа выхода простых и двойных окислов**

Двойные окислы OK1·OK2	Работа выхода, эВ			$\frac{2W_{OK}^M + W_{OK}^B}{2}, \text{ эВ}$
	$W_{OK1 \cdot OK2}$	$W_{OK1}$	$W_{OK2}$	
BaO·SrO	1,26	1,70	1,65	2,50
BaO·Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,18	1,70	4,65	4,03
BaO·WO <sub>3</sub>	2,81	1,70	6,15	4,77
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,96	2,91	3,50	4,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub>	4,58	3,60	3,87	5,54
ZnO·TiO <sub>2</sub>	4,37	4,45	3,87	6,09
CaO·SrO	1,60	2,06	1,65	2,68

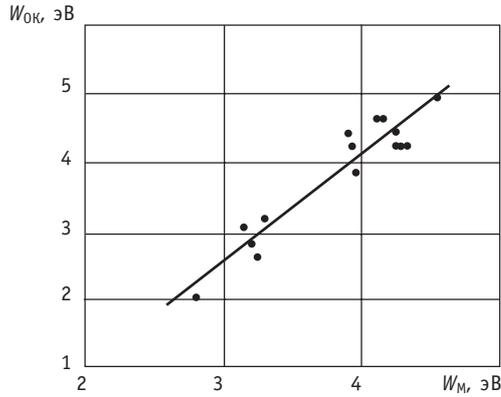


Рис. 4. Работа выхода простых окислов с проводимостью n-типа

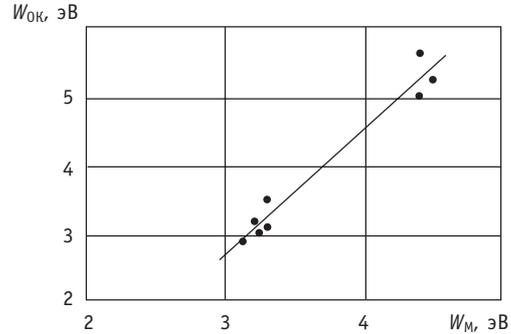


Рис. 5. Работа выхода простых окислов с проводимостью p-типа

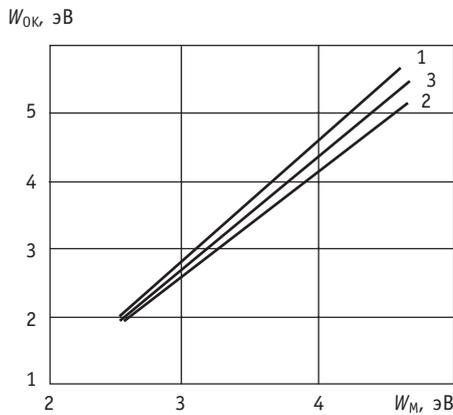


Рис. 6. 1 – работа выхода  $W_{окк}(p)$ ; 2 – работа выхода  $W_{окк}(n)$ ; 3 – усредненная зависимость  $W_{окк}$

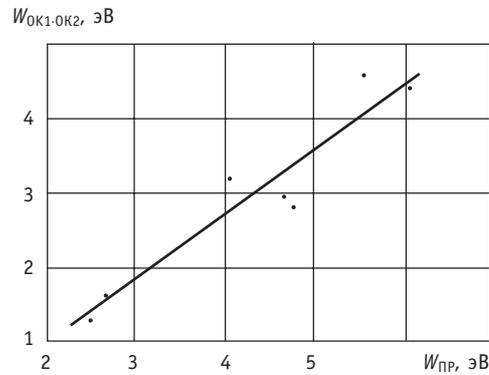


Рис. 7. Работа выхода двойных окислов:

$W_{пр} = \frac{2W_{окк}^M + W_{окк}^B}{2}$  – приведенная работа выхода простых окислов

$$W_{окк1-окк2} = -0,83 + 0,44(2W_{окк}^M + W_{окк}^B), \quad (14)$$

где работа выхода окислов рассчитывается из соотношения (13).

Выражения (13), (14) позволяют рассчитывать поляризацию рабочего электрода датчика кислорода, используя уравнение Батлера-Фольмера [28] в виде

$$I = I_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\}, \quad (15)$$

где  $\alpha = 0,5$  – коэффициент переноса атомов кислорода через контакт;  $n = 2$  – количество электронов, участвующих в электродной реакции.

Ионные токи в зависимости (15) определяются выражениями

$$I = \bar{t}_i \sigma S_k H_k, \quad I_0 = \bar{t}_i \sigma S_k H_k^0, \quad (16)$$

где  $\sigma$  – общая ионноэлектронная удельная проводимость электролита;  $H_k^0$  – напряженность контактного электрического поля при отсутствии на электролите примесей и окисных отложений из теплоносителя.

После разложения экспонент (15) в ряд, учитывая зависимости (16), получаем в первом приближении расчетное выражение для поляризации в виде

$$\eta = \frac{RTH_k}{2FH_k^0}. \quad (17)$$

Так с учетом физических постоянных  $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ,  $F = 96486 \frac{\text{Дж}}{\text{В} \cdot \text{моль}}$  и зависимостей (10) получаем для контакта электролит-окисел расчетную поляризацию (17) в виде

$$\eta = 4,31 \cdot 10^{-5} \frac{|W_{\text{Э}} - W_{\text{ОК}}| L_{\text{ДЭ}} T}{|W_{\text{Э}} - W_{\text{Т}}| (L_{\text{ДЭ}} + L_{\text{ДОК}})}, \text{ В}, \quad (18)$$

где индексы Э, ОК, Т относятся к электролиту, окислу, теплоносителю соответственно, а прямые скобки указывают на модуль величины.

Полученные зависимости позволяют сделать следующие предварительные выводы об электродной поляризации датчика кислорода в теплоносителях натрия, свинец, свинец-висмут за счет окисных отложений на электролите. По справочным данным [27] рекомендованные значения работы выхода натрия, свинца, составляют 2,35; 4,0 эВ соответственно, что дает из выражения (13) значения работы выхода 1,55; 4,31 эВ основных окислов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  соответственно для состояния насыщения теплоносителей кислородом ( $\alpha = 1$ ).

Допуская приближенное равенство  $W_{\text{Т}} \cong W_{\text{ОК}}$ , получаем из выражений (18), (10) соотношения

$$\eta = 4,31 \cdot 10^{-5} \frac{T}{\left(1 + \frac{L_{\text{ДОК}}}{L_{\text{ДЭ}}}\right)}, \text{ В}, \quad \frac{L_{\text{ДОК}}}{L_{\text{ДЭ}}} \cong \sqrt{\frac{[n]_{\text{Э}}}{[n]_{\text{ОК}}}}. \quad (19)$$

Для указанных окислов справедливо неравенство  $[n]_{\text{ОК}} \gg [n]_{\text{Э}}$ , что приводит к соотношению

$$\eta = 4,31 \cdot 10^{-5} T, \text{ В}, \quad (20)$$

откуда получаем при температурах 600, 800 К значения электродной поляризации датчика кислорода в указанных теплоносителях  $2,6 \cdot 10^{-2}$ ;  $3,4 \cdot 10^{-2}$  В. Аналогичные результаты можно получить для окислов железа, хрома, никеля.

Таким образом, полученные расчетные зависимости позволяют моделировать и прогнозировать процессы поляризации рабочего электрода датчика кислорода в жидкометаллических теплоносителях.

### Литература

1. Ефанов А.Д., Козлов Ф.А. От выбора теплоносителей для ЯЭУ к атомной энергетике XXI века // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2001. – № 2. – С. 99-102.
2. Орлов В.В., Леонов В.Н., Филин А.И. и др. Конструкция реакторов БРЕСТ электрической мощностью 300 и 1200 МВт/Сб. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1999. – Т. 2. – С. 503-510.
3. Драгунов Ю.Г., Степанов В.С., Зродников А.В. и др. Реакторный модуль СВБР-75/100: повышенная безопасность, транспортабельность, возможность многоцелевого применения/Тез. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2003. – С. 16.
4. Громов Б.Ф., Орлов Ю.И., Мартынов П.Н. и др. Проблемы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец-висмут, свинец)/Сб. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1999. – Т. 1. – С. 92-106.
5. Ошканов Н.Н., Сараев О.М., Баканов М.В. и др. 30-летний опыт эксплуатации натриевого быстрого реактора БН-600//Атомная энергия. – 2010. – Т. 108. – Вып. 4. – С. 186-191.
6. Шматко Б.А., Шимкевич А.Л. Диагностика коррозии и контроль технологических процессов методами активометрии в теплоносителе свинец-висмут/Сб. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях» – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1999. – Т. 2. – С. 741-746.

7. Мартынов П.Н., Орлов Ю.И. Процессы шлакообразования в свинцово-висмутовом контуре. Предупреждение и ликвидация критических ситуаций/Сб. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1999. – Т. 2. – С. 608-619.
8. Блохин В.А., Шимкевич А.Л., Мусихин Ю.А. и др. Опыт создания и эксплуатации твердоэлектродных активометров кислорода в теплоносителе свинец-висмут/Сб. докл. конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1999. – Т.2. – С. 631-635.
9. Мартынов П.Н., Чернов М.Е., Гулевский В.А. и др. Разработка электрохимического датчика капсульного типа для контроля кислорода в тяжелом теплоносителе. //Атомная энергия. – 2005. – Т. 98. – Вып. 5. – С. 360.
10. Козлов Ф.А., Кузнецов Э.К., Воробьева Т.А. и др. Электрохимическая ячейка для измерения активности кислорода в жидком натрии//Атомная энергия. – 1981. – Т. 51. – Вып. – 2. – С. 99-101.
11. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов/Пер. с англ. под ред. Н.Н. Семенова. – М.: Мир, 1975. – 396 с.
12. Хладик Дж. Физика электролитов/Пер. с англ. под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Мир, 1978. – 556 с.
13. Торопов Ю.С. Исследование процессов получения и свойств твердых электролитов на основе  $ZrO_2$ ; автореферат дисс... на соиск. уч. ст. к.т.н. – Свердловск, 1975.
14. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1985. – 480 с.
15. Рубашев М.А., Бердов Г.И., Гаврилов В.Н. и др. Термостойкие диэлектрики/Под ред. Н.Д. Десяткова. – М.: Атомиздат, 1980. – 246 с.
16. Иофис Н.А., Мусихин Ю.А., Шимкевич А.Л. и др. Электрические свойства фианитов в области 430–750 К// Неорганические материалы. – 1985. – Т. 21. – №2. – С. 330.
17. Мусихин Ю.А., Блохин В.А., Иевлева Ж.И. Электрические свойства фианитов в области 300–700 К/ Тез. докл. Межотраслевой конференции «Теплофизика-91» (12-15 ноября 1991г.), Сб. тез. докл. «Использование жидких металлов в народном хозяйстве». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1993. – С. 121-122.
18. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии: Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1978. – 240 с.
19. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А. и др. Кинетика электродных процессов: Учебное пособие для университетов. – Московский университет, 1952. – 315 с.
20. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
21. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов/Пер. с англ. под ред. А.Н. Фрумкина. – М.: Мир, 1967. – 352 с.
22. Фридрихов С.А., Мовнин С.М. Физические основы электронной техники: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1982. – 608 с.
23. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. – М.: Химия, 1981. – 288 с.
24. Физико-химические свойства окислов: Справочник /Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
25. Шалимова К.В. Физика полупроводников: Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
26. Горбачев В.В., Спицына Л.Г. Физика полупроводников и металлов: Учебник для вузов. 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1982. – 435 с.
27. Фоменко В.С., Подчерняева И.А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов: Справочник /Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Атомиздат, 1975. – 320 с.
28. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение/Пер. с англ. под ред. С.Г. Майрановского. – М.: Мир, 1985. – 504 с.

Поступила в редакцию 10.07.2012

*energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 13 pages, 1 table, 2 illustrations. – References, 22 titles.*

The present paper concentrates on the problem of errors committed by NPP MCR operators during implementation of operating procedures. It is proposed to categorize such errors into four classes as follows: selection of inappropriate procedure, incorrect execution of procedure, navigation errors, and communication errors. These categories of errors have been described and analyzed in detail in the paper. Each type of errors is illustrated by the real examples. The causes of the errors have been also investigated. It was revealed that a weaknesses of procedures is the main contributor to the committed errors. The following two aspects of two-column symptom-oriented procedures that impact on the operator activity were revealed: complicated logic which underlie the transition from the left column of procedure to the right one; and absence of tools for visual emphasis of procedure elements.

#### **УДК 661.879:541.183**

*Adsorption of Molecular Iodine from Gas-aerosol Environments and Water Solutions with a New Type of an Aluminum-Silicate Sorbent | V.A. Shilin, A.B. Gorgienko, A.S. Shilina, V.K. Milinchuk; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 9 pages, 3 tables, 2 illustrations. – References, 13 titles.*

In the article presents the results of studies of sorption of iodine vapor from the gaze-aerosol media on aluminosilicate sorbents in static and dynamic modes. The sorption capacity of vapor of molecular iodine is  $234 \pm 1.0$  mg/g. Factor extraction of iodine from the aerosol media during sorption under dynamic conditions is  $99.5 \pm 0.2\%$ . The sorption capacity of silica-alumina sorbent for iodine, dissolved in water is  $254 \pm 12$  mg/g. Aluminosilicate sorbent, modified  $\text{Ag}_3\text{CuI}_4$ , has a high ice-forming activity.

#### **УДК 621.039.53**

*Experimental Investigations of Vertical Turbomachine Catcher Bearings | S.E. Belov, M.N. Borovkov, N.G. Kodochigov, E.G. Novinskiy; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 8 pages, 9 illustrations. – References, 6 titles.*

It is a challenging engineering task to develop the GT-MHR reactor plant turbomachine catcher bearings aimed at retaining in geometric axis a flexible vertical rotor having large mass and diametrical dimensions in case of electromagnetic bearings power supply failure. The novelty and relevance of the task is determined by specific feature of turbomachine configuration, high safety requirements for bearing assemblies and absence of experience in developing such bearings worldwide. Verification of analytical procedures requires performance of comprehensive experiments in a stepwise fashion starting from small-scale models to full-scale catcher bearings specimens. For this purpose, it has been planned to perform a set of R&D activities within the GT-MHR Project.

This paper deals with the program of R&D activities aimed at development of catcher bearings for the GT-MHR turbomachine as well as some results of performed activities. The experience which is being gained as a result of this investigation program implementation can also be used in other mechanical engineering industries associated with development of vertical and dynamic machines.

#### **УДК 621.039.564**

*On Electrode Polarization of Electrochemical Oxygen Sensor in Liquid Metal Coolants | Yu.A. Musikhin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 10 pages, 3 tables, 7 illustrations. – References, 28 titles.*

The paper considers the main provisions of thermodynamic oxygen activity control in liquid metal coolants by the EMF method by means of a two-electrode electrochemical oxygen sensor with a solid oxygenated electrolyte which is in contact with the coolant and at the same time is a working electrode of the sensor. The sensor EMF is proportional to the oxygen activity logarithm. It has been noted that absorption of metallic impurities and oxides on the electrolyte causes polarization of the working electrode, thus reducing the EMF value and deteriorating the oxygen control accuracy. The polarization process was shown to be multifactorial and localized within the limits of double electric layer that results from the difference in the work functions of the contacting phases. The double layer characteristics are presented. The analytical dependence values were calculated for the electron work function from the solid electrolytes and metal oxides.