006.91:621.039.534

Особенности метрологической поверки датчиков активности кислорода в жидкометаллических теплоносителях

А. Н. СТОРОЖЕНКО*, М. Е. ЧЕРНОВ*, В. М. ШЕЛЕМЕТЬЕВ*, Р. П. САДОВНИЧИЙ*, М. В. БАЛАХАНОВ, А. А. УКОЛОВ**, Е. В. ДАВЫДОВА**, А. А. СТАХЕЕВ ****

** Государственный научный центр РФ — Физико-технический институт им. А.И. Лейпуского, Обнинск, Россия*
*** Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево, Россия, e-mail: mera@vniiftri.ru*

Разработана, создана и испытана, а также зарегистрирована в государственном реестре средств измерений установка для проведения метрологических испытаний и поверки датчиков активности кислорода. Рассмотрена методика их поверки.

Ключевые слова: *кислород, концентрация, поверка, калибровка.*

The installation for verification and calibration of oxygen activity sensors is developed, tested and registered in the state register of measuring instrumentes. The procedure of this sensors verification is developed.

Key words: *oxygen, concentration, verification, calibration.*

В настоящее время для охлаждения ряда ядерных реакторов используют жидкометаллические теплоносители, в том числе свинецсодержащие металлические расплавы. Важнейшее влияние на качество теплоносителя оказывают содержащиеся в нем примеси, в первую очередь, примесь кислорода.

Знание истинных значений термодинамической активности (ТДА) кислорода в разных частях контура охлаждения позволяет принимать меры по поддержанию ТДА в необходимом диапазоне с целью недопущения шлакообразования и выкристаллизации оксидных фаз в «холодных» частях контура и сохранения защитных оксидных покрытий на внутренних поверхностях конструкционных материалов на «горячих» участках [1].

Для непрерывного дистанционного измерения ТДА кислорода в свинецсодержащем расплаве в ГНЦ ФЭИ разработаны датчики активности кислорода (ДАК) в расплавах свинца ДАК-1 и свинца—висмута ДАК-2 [2, 3]. Для поверки датчиков была создана, испытана и внесена в Госреестр поверочная установка УП ДАК, позволяющая воспроизводить единицу активности кислорода в жидкометаллических свинецсодержащих расплавах. С использованием этой установки в 2011 г. были проведены успешные испытания датчиков и анализатора активности кислорода ААК-1.

Ниже изложены результаты разработки УП ДАК и системы поверки этих датчиков, измерительного блока, способного одновременно контролировать несколько параметров работы датчика: электродвижущую силу (ЭДС) в милливольтах, температуру расплава T в градусах Цельсия, пересчитывать ЭДС в активность a кислорода, измерять внутреннее сопротивление датчика, а также наиболее важные параметры диагностики его работоспособности.

Создание УП ДАК. Основное предназначение установки — воспроизведение состояния свинецсодержащего расплава металла с заданным значением ТДА кислорода a для поверки датчиков и измерительных приборов. Воспроизведение значений ТДА кислорода осуществляется путем использования контролируемых рабочих сред, параметры которых определяются режимами работы установки и контролируются показаниями измерительной термопары и ДАК.

Для поверки датчика используют два типа буферных сред, создаваемых в результате выполнения специальных химических реакций в реакционной емкости УП ДАК и воспроизводящих состояние расплава металла с заданными значениями ТДА кислорода как функции от температуры расплава $a(T)$.

Рассмотрим способы получения состояния расплава металла с заданным уровнем ТДА кислорода. Состояние со значением $a(T) = 1$ воспроизводится буферной средой, создаваемой при равновесном массообмене жидкого свинца с твердой фазой оксида свинца, с $a(T) \approx 10^{-6}$ — путем создания буферной среды, получаемой при взаимодействии расплава, предварительно очищенного водородом и аргоном, с химически чистым железом [4].

Для получения состояния расплава свинца с заданным уровнем ТДА кислорода в УП ДАК используют химические реакции типа [2, 5]:

$$<PbO> \Leftrightarrow [PbO] \Leftrightarrow \{Pb\} + [O]; \quad (1)$$

$$4\,[PbO] + 3\,<Fe> \Leftrightarrow <Fe_3O_4> + 4\,\{Pb\}, \quad (2)$$

где вид скобок обозначает физико-химическое состояние вещества: < > — твердое, [ ] — растворенное, { } — жидкое.

При насыщении расплава металла [PbO] и достижении термодинамического равновесия обратимых процессов, происходящих в расплаве по реакции типа (1), в жидком металле устанавливается значение ТДА кислорода, равное 1. Концентрация насыщения [PbO] в пересчете на концентрацию кислорода описывается уравнением

$$\lg C_s = 3{,}2 - 5400 / T \text{ — для свинца;} \quad (3)$$

$$\lg C_s = 1{,}2 - 3400 / T \text{ — для сплава свинец—висмут,} \quad (4)$$

где C_s — концентрация насыщения, % мас.; T — температура, К. По (3) или (4) рассчитывают минимально необходимое количество твердой фазы [PbO].

При протекании реакции (2) расплав «раскисляется», а ТДА кислорода уменьшается до значений, равновесных с Fe_3O_4. Равновесное состояние реакции (2) зависит от температуры, поэтому $a = a_{Fe_3O_4}$ — также функция температуры. Минимально необходимое количество твердой фазы <Fe> для обеспечения состояния равновесия рассчитывают по формуле

$$\lg C_{Fe} = 0{,}34 - 3450/T,$$

где C_{Fe} — концентрация насыщения Fe, % мас.

Для проведения химических реакций по типу (1) или (2) используют следующие химические реактивы: оксид свинца <PbO> для создания состояния расплава с максимальной ТДА кислорода, т. е. a =1; железо и оксид железа <Fe>, <Fe_3O_4> для создания состояния расплава с ТДА кислорода, равной $a_{Fe_3O_4}$.

Схема разработанной установки, способной воспроизводить кислородные режимы, описанные (1) и (2), представлена на рис.1.

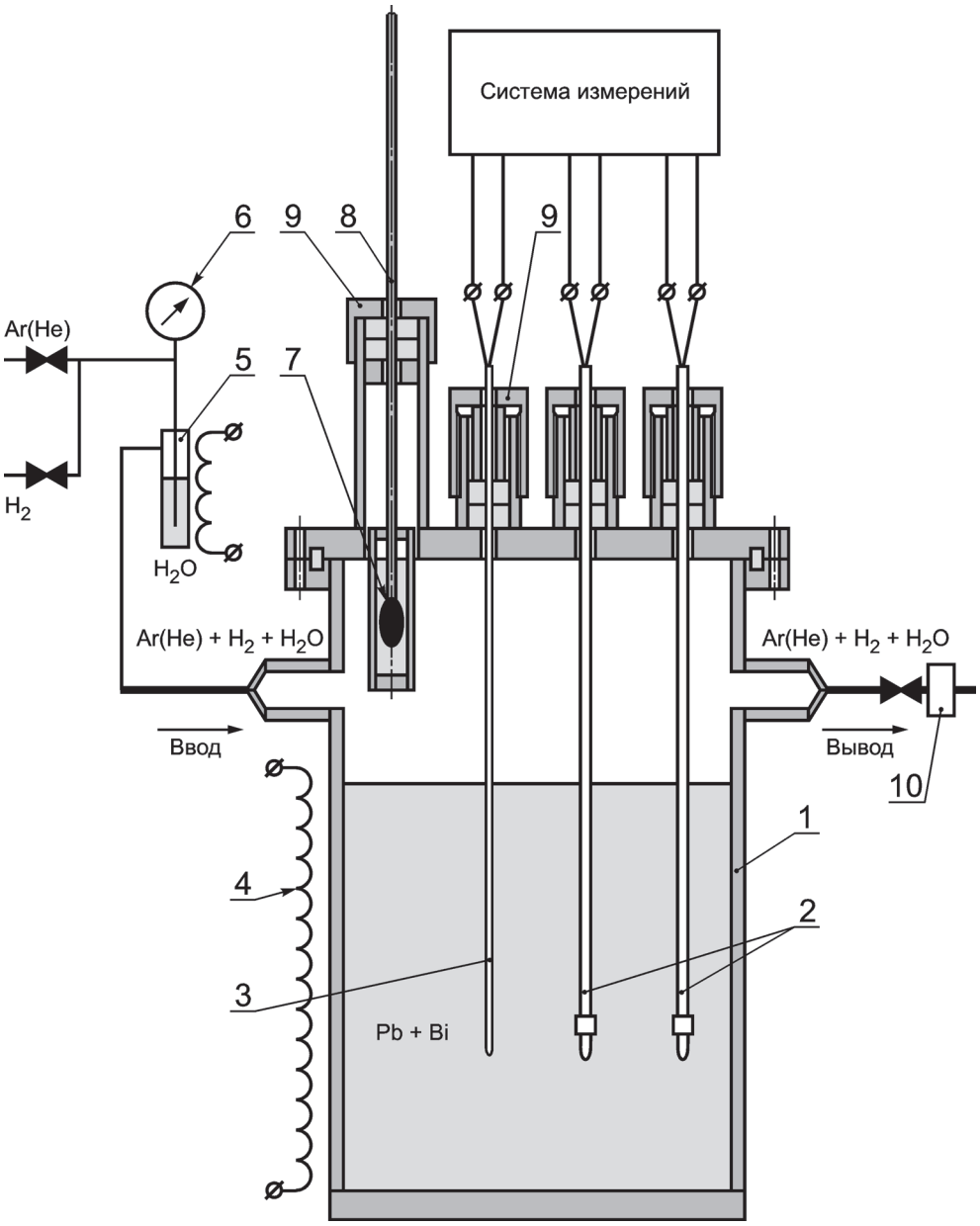

Рис.1. Схема установки для поверки датчиков и анализаторов активности кислорода:

1 — герметичная емкость с расплавом; *2* — датчики (до 5 шт.); *3* — термопара; *4* — нагреватель; *5* — увлажнитель; *6* — манометр; *7* — устройство регулирования термодинамической активности кислорода; *8* — шток; *9* — устройства герметизации штоков; *10* — гидрозатвор

Методика поверки ДАК. Как уже отмечалось выше, для поверки ДАК используют два типа состояния теплоносителя: $a(T)$=1 и $a_{Fe_3O_4} \approx 10^{-6}$. Для измерения ТДА кислорода свинецсодержащего металлического расплава при помощи датчика использована шкала зависимости его ЭДС E от температуры расплава T, концентрации C и активности a кислорода соответственно в диапазонах, реализуемых на установке УП ДАК. Данная шкала откалибрована на основе электрохимического уравнения Нернста (инструментальное определение).

В качестве потенциалобразующей электрохимической реакции рассматривается реакция типа

$$<Bi_2O_3> + 3\ \{Pb\} = 3\ <PbO> + 2\ Bi\ . \quad (5)$$

Реакция (1) протекает путем обмена ионами кислорода, проникающими через твердый керамический электролит. Разность потенциалов, формируемая электрохимической ячейкой:

$$E = -\Delta G_T/(nF),$$

где ΔG_T — изменение полного потенциала Гиббса (окислительный потенциал); n = 6 — число электронов, участвующих в реакции (5); F = 96485 Кл/моль — число Фарадея.

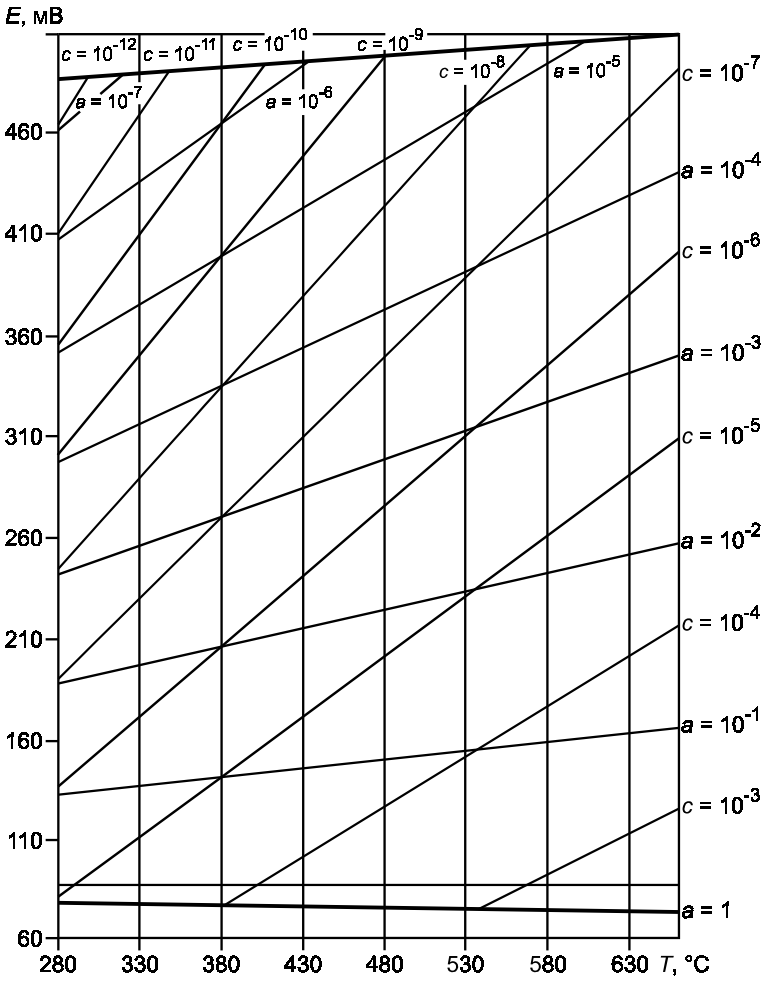

Рис. 2. Номинальная статическая характеристика ДАК на примере расплава свинец—висмут

Изменение полного потенциала Гиббса реакции (5) описывает уравнение

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT\ln(a_{PbO}^3 / a_{Bi_2O_3}),$$

где ΔG_T^0 — изменение стандартного потенциала Гиббса для (5); R = 8,314 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ — универсальная газовая постоянная; a_{PbO}, $a_{Bi_2O_3}$ — ТДА кислорода в свинце и в электроде сравнения Bi-Bi_2O_3, соответственно.

Поскольку в висмуте присутствуют конденсированные фазы Bi_2O_3, $a_{Bi_2O_3}$ =1, тогда $\Delta G_T^0 = 3\Delta G_{T\,PbO}^0 - \Delta G_{T\,Bi_2O_3}^0$,

где $\Delta G_{T\,PbO}^0$, $\Delta G_{T\,Bi_2O_3}^0$ — стандартные термодинамические потенциалы PbO и Bi_2O_3, соответственно.

Таким образом, натуральный логарифм ТДА кислорода можно определить как

$$\ln a = (\Delta G_{T\,Bi_2O_3}^0 - 3\Delta G_{T\,PbO}^0 - 6EF)/(3RT),$$

а стандартные термодинамические потенциалы и их погрешности будут иметь следующие значения:

$\Delta G_{T\,PbO}^0$ = –215280+95,36 T, Δ = ±190 Дж/г-ат.O_2 [4];

$\Delta G_{T\,Bi_2O_3}^0$ = –189970+92,45 T, Δ = ±250 Дж/г-ат.O_2.

Значения ТДА кислорода в контролируемой рабочей среде определяются измеренными значениями ЭДС датчика и температурой в соответствии со следующими формулами:

lg a = (0,131 – E – 1,5·10^{-5} T)/(9,915·10^{-5}T) — для свинца;

lg a = (0,088 – E – 1,78·10^{-5} T)/(9,917·10^{-5} T) — для сплава свинец—висмут.

Использовав эти уравнения, а также зависимость $a = c/C_s$, можно построить диаграммы для свинца и свинца—висмута (рис. 2), где c — текущая концентрация кислорода в расплаве.

Температурная зависимость ЭДС датчика на уровне максимальной активности кислорода в расплаве a = 1 определяется как

E = 0,131—1,5·10^{-5}T — для расплава Pb:

E = 0,088—1,78·10^{-5}T — для расплава Pb—Bi;

E = 0,45 + 0,64·10^{-4}T — на уровне Fe_3O_4,

где E — показания датчика, В.

Значения ЭДС в температурном диапазоне 350—600 °С с шагом 50 °С для расплавов Pb—Bi и Fe_3O_4 сведены в таблицу.

Значения ЭДС в температурном диапазоне 350—600 °С с шагом 50 °С

Расплав	Значения E, мВ, при T °С					
	350	400	450	500	550	600
Pb—Bi	77	76	75	74	73	72
Fe_2O_3	0,490	0,493	0,496	0,499	0,502	0,505

Предел относительного отклонения показаний датчика от теоретических значений номинальной статической характеристики в воспроизводимых точках шкалы ТДА кислорода при a = 1 определяют по формулам

δ = (0,131 – 1,5·10^{-5}T – E)/E — для расплава свинца;

δ = (0,088–1,78·10^{-5}T – E)/E — для расплава свинец—висмут,

δ = (0,45 + 0,64T – E)/E при $a = a_{Fe_3O_4}$. При этом формула является общей для расплавов как свинец—висмут, так и чистого свинца.

Датчик считается прошедшим испытания, если δ не превышает 10 % во всем диапазоне температур при a = 1 и $a = a_{Fe_3O_4}$.

Все изготавливаемые датчики активности кислорода проходят испытания по описанной выше методике на разработанной УП ДАК и используются как в экспериментальных установках базовой компоновки, так и в циркуляционных стендах в различных подразделениях ГНЦ РФ ФЭИ, а также в других организациях: НИКИЭТ (Москва), ЦНИИКМ «Прометей» (С.-Петербург), стенд CIRCE (Италия).

С целью оперативной обработки сигнала датчика в процессе работы в 2011 г. в ФЭИ был разработан измерительный блок, который в составе с ДАК был сертифицирован как анализатор активности кислорода ААК-1.

Измерительный блок не только снимает сигнал датчика и выводит его на дисплей, но и преобразует ЭДС сигнала в активность, имеет выход под термопару, что позволяет контролировать температуру в месте установки датчика (сплава), измерять внутреннее сопротивление датчика как одного из параметров, характеризующих его работоспособность. Также измерительный блок анализатора позволяет выбирать контролируемую среду (свинец, свинец—висмут). На индикаторе анализатора по выбору пользователя отображаются контролируемые параметры среды.

Таким образом, создана, испытана и зарегистрирована в Государственном реестре средств измерений установка для проведения метрологических испытаний и поверки датчиков активности кислорода. Разработана методика поверки датчиков активности кислорода, по которой проходят испытания все датчики кислорода, изготовляемые в ГНЦ РФ ФЭИ. Изготовлен и прошел испытания в целях утверждения типа средств измерений анализатор активности кислорода ААК-1, состоящий из датчика активности кислорода и измерительного блока. Анализатор позволяет оперативно и непрерывно контролировать параметры рабочей среды, а также проводить диагностику датчика в процессе его эксплуатации.

Литература

1. **Чернов М. Е.** Датчик капсульного типа для контроля кислорода в контурах ЯЭУ с теплоносителями свинец и свинец—висмут: Автореф.дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Обнинск, 2005.

2. **Мартынов П. Н. и др.** Разработка электрохимического датчика капсульного типа для контроля кислорода в тяжелых теплоносителях // Атомная энергия. 2005. Т. 98. Вып. 5. С. 360—363.

3. **Мартынов П. Н. и др.** Системы контроля кислорода и водорода в газовых контурах и контайментах АЭС // Ядерная энергетика. 2011. № 4. С. 27—29.

4. **Субботин В. И., Ивановский М. Н., Арнольдов М. Н.** Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М.: Атомиздат, 1970.

5. **Громов Б. Ф., Шматко Б. А.** Окислительный потенциал расплавов свинец—висмут //Ядерная энергетика. 1997. № 6. С. 14—16.

Дата принятия 15.04.2013 г.

ИНФОРМАЦИЯ

Научно-техническое совещание «Обеспечение единства измерений геометрических параметров дефектов вихретоковым методом»

23 апреля 2013 г. во ВНИИМС состоялось научно-техническое совещание «Обеспечение единства измерений геометрических параметров дефектов вихретоковым методом». В совещании приняли участие 23 специалиста из 11 организаций, представляющих разные отрасли промышленности и науки — метрологию, ракетостроение, авиацию, атомную энергетику, машино- и приборостроение (ВНИИМС, НИИИН МНПО «Спектр», НПО ЭНЕРГОМАШ им. академика В. П. Глушко», ВИАМ, ГосНИИ ГА, ИПЦ «Молния», ВНИИАЭС, НПП Подшипник-Стома, НПК «ЛУЧ», «Контроль. Измерение. Диагностика», ВНИИОФИ). Было заслушано 12 докладов и выступлений.

Отмечено, что для контроля дефектов деталей механизмов, ответственных за безопасность и надежность работы изделий в ракетно-космической, авиационной, атомной, подшипниковой и других отраслях промышленности нашли широкое применение десятки типов отечественных и зарубежных вихретоковых дефектоскопов и соответствующих средств их поверки, в том числе мер и образцов искусственных дефектов. Большинство вихретоковых дефектоскопов и средств поверки прошли испытания в целях утверждения типа либо на соответствие в системах добровольной сертификации и подвергаются периодической поверке или калибровке по утвержденным методикам.

Около 30 % общего числа дефектоскопов, прошедших испытания в Государственном центре испытаний средств измерений ВНИИМС, измеряют геометрические параметры дефектов с определенной погрешностью. К ним применимо название «дефектоскоп-дефектомер». Использование на практике вихретоковых дефектоскопов-дефектомеров позволяет наряду с контролем порога допускаемых размеров дефектов определять их геометрические размеры, оценивать ресурс и долговечность работы изделий, устанавливать рациональные припуски на механическую обработку поверхностей деталей, проводить экономический анализ производства и т. д.

Указано, что необходимым условием обеспечения правильности и точности поверки и калибровки вихретоковых приборов, оснащенных автоматическими сканерами, является однозначная связь измерительного сигнала с координатами области, от которой получен сигнал.