

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ
НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ПОРОШКОВ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА**
**METROLOGICAL PROVISION FOR MEASUREMENTS OF TAPPED BULK
DENSITY OF URANIUM TETRAFLUORIDE POWDERS**

**В.В. Лесин, С.М. Лебедев, Л.А. Карпюк, Е.Е. Мотырева,
А.Ю. Стелюк, О.В. Елизаров, Т.Г. Русецкая**

**ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, 123060, г. Москва
E-mail: vllesin@bochvar.ru**

**V.V. Lesin, S.M. Lebedev, L.A. Karpyuk, E.E. Motyрева,
A.Yu. Stelyuk, O.V. Elizarov, T.G. Rusetskaya**

JSC «A.A. Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials»

Рассмотрены вопросы разработки стандартного образца (СО), предназначенного для контроля метрологических характеристик методики измерений насыпной плотности с утряской (НПУ) порошков тетрафторида урана (ТФУ).

Из анализа составляющих суммарной погрешности измерений НПУ порошков следует, что основной составляющей является погрешность измерений объёма испытуемой навески порошка после утряски.

В данной работе показано, что для метрологического обеспечения измерений НПУ порошков ТФУ в качестве СО можно использовать стандартные образцы, аттестованные не по основному параметру (НПУ), а по другому параметру, – удельному объёму порошка, занимаемому им после утряски, – являющемуся обратной величиной НПУ и неразрывно связанному с процедурой измерений НПУ. Показана правомочность использования порошка закиси-окиси урана в качестве СО для контроля погрешности измерений объёма порошков ТФУ после их утряски.

This article considers development of the reference material (RM) used for the measurement control of tapped bulk density of uranium tetrafluoride powders. According to the component analysis of the net inaccuracy of measurement, the main component is the inaccuracy of volume of powder after shaking down. This article shows that for the metrological provision for measurements of tapped bulk density of uranium tetrafluoride powders RM certified not by the basic parameter (tapped bulk density) but by the specific volume of the powder after shaking down, (opposite to the density) can be used. This article proves the ability to use RM for the control of the measurement inaccuracy of volume of uranium tetrafluoride powder after shaking down triuranium octoxide powders.

Ключевые слова: стандартный образец, насыпная плотность с утряской, тетрафторид урана.

Key words: reference material, tapped bulk density, uranium tetrafluoride.

ВВЕДЕНИЕ

На ряде предприятий атомной отрасли выпускаются порошки ТФУ, которые должны удовлетворять характеристикам, установленным в соответствующих технических условиях (ТУ). К таким характеристикам относятся: массовая доля примесей, массовая доля влаги, удельная поверхность, НПУ и др.

При выпуске каждой партии порошка ТФУ контролируются все указанные выше параметры. Процедура определения НПУ подробно описана в методике [1].

Для метрологического обеспечения измерений НПУ в соответствии с требованиями нормативной документации необходимы стандартные образцы. Нормативный документ ОСТ 95 10289 [2] устанавливает следующие виды контроля качества испытаний:

- 1) оперативный контроль сходимости;
- 2) оперативный контроль воспроизводимости;
- 3) оперативный контроль точности (погрешности) результатов измерений.

Из-за отсутствия СО в методике [1] до 2008 года не был предусмотрен контроль метрологических характеристик, поскольку использование СО, изготовленных на основе ТФУ затруднено. Это связано с тем, что ТФУ гигроскопичен и СО на его основе во время проведения испытаний могут изменять свои свойства, что делает невозможным их применение.

Однако, отсутствие СО не соответствовало требованиям национальных и отраслевых нормативных документов (ОСТ 95 10289 [2], ГОСТ Р 8.563 [3], ОСТ 95 10351 [4] и др.).

Для проверки работоспособности оборудования по определению НПУ и контроля погрешности результатов измерений, полученных по методике [1], нами было предложено исследовать возможность использования в качестве СО других материалов для метрологического обеспечения измерений НПУ порошков ТФУ.

Согласно [5], СО – средство измерений в виде определённого количества вещества или материала, предназначенное для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих состав или свойства этого вещества (материала), значения которых установлены в результате метрологической аттестации, используемое для передачи размера единицы при поверке, калибровке, градуировке средств измерений, аттестации методик выполнения измерений и утверждённое в качестве стандартного образца в установленном порядке.

СО по признаку, определяющему уровень их признания (утверждения) и область применения могут быть отнесены к нескольким категориям: межгосударственный стандартный образец (МСО), государственный стандартный образец (ГСО), отраслевой стандартный образец (ОСО) и стандартный образец предприятия или организации (СОП).

МСО – стандартный образец, созданный в порядке сотрудничества в рамках СНГ, признанный в соответствии с правилами, установленными Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации, применяемый в межгосударствен-

ных отношениях и во всех областях народного хозяйства стран, присоединившихся к его признанию.

ГСО – стандартный образец, признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации, применяемый во всех областях народного хозяйства страны, включая сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора.

ОСО – стандартный образец, утверждённый органом, наделённым соответствующими полномочиями от Государственного органа управления или от объединения юридических лиц, применяемый на предприятиях и в организациях отрасли или объединения юридических лиц, утвердивших СО.

СОП – стандартный образец, утверждённый руководителем предприятия или организации и применяемый в соответствии с требованиями нормативных документов предприятия или организации, утвердивших СО.

К СО предъявляются следующие требования: стабильность, долговечность, соответствие свойств СО свойствам контролируемого материала и др. Однако в ряде методик возникают случаи, когда СО могут являться нестабильными (например, СО могут разрушаться под действием таких факторов, как воздух, время, вода и др.). Поэтому в таких случаях достаточно сложно создать СО измеряемого параметра вещества.

Особенностью данной работы является нарушение пункта 3.1 нормативного документа ГОСТ 8.315 [5], заключающегося в том, что состав или свойства вещества (материала) стандартного образца должны соответствовать составу или свойствам контролируемого вещества (материала). Вместо СО НПУ нами было предложено использовать СО для контроля погрешности измерений объёма порошков ТФУ после утряски.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Все порошки ТФУ, применяемые в работе, были изготовлены на предприятии ОАО «Чепецкий механический завод» (ОАО «ЧМЗ»). Эти порошки используются в технологии получения порошков ядерных топливных материалов (в первую очередь, порошков диоксида урана).

Основным исходным продуктом (для изготовления порошков ТФУ) на ОАО «ЧМЗ» являются оксиды природного урана производства ОАО «Приаргунское производственное горно-химического объединение» (ОАО «ППГХО») и уран из Госзапаса, которые ОАО «ЧМЗ» перерабатывает в UF_4 по технологии гидрофторирования UO_2 плавиковой кислотой.

UF_4 , полученный на ОАО «ЧМЗ», далее направляется на ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат» (ОАО «АЭХК»), где его конвертируют в гексафторид урана (UF_6) путем фторирования с помощью элементарного фтора в пламенном реакторе.

Затем осуществляется изотопное разделение UF_6 . После изотопного разделения UF_6 (в виде газа или жидкости) переводится в реакторе путем гидролиза, восстановления (водородом) и термообработки в диоксид урана UO_2 керамического сорта.

В итоге UO_2 поступает на прессование и спекание в керамические беспористые таблетки, которые в качестве ядерного горючего заряжают в твэлы ядерных реакторов.

Свойства порошков UO_2 керамического сорта (такие, как удельная поверхность, насыпная плотность, размер и форма частиц и др.) оказывают определяющее влияние на стабильность технологии получения конечных изделий – топливных таблеток с заданными значениями показателей их качества (плотность, геометрические параметры, микроструктура и др.).

Плотность и геометрические параметры таблеток (высота таблетки, диаметр таблетки и диаметр отверстия) могут изменяться в определённых пределах.

В табл. 1 представлены данные, характеризующие пределы изменений плотности и геометрических параметров некоторых типов топливных таблеток.

Таблица 1

Пределы изменений плотности и геометрических параметров некоторых типов топливных таблеток

Тип Таблетки	Тип твэла	Плотность таблетки, г/см ³	Геометрические параметры таблетки		
			Высота таблетки, мм	Диаметр таблетки, мм	Диаметр отверстия, мм
В-У [6]	ВВЭР-440, ВВЭР-1000	10,55±0,15	10,5±1,5	7,57 _{-0,03}	1,4 ^{+0,20}
В-10-3 [6]	ВВЭР-1000	10,55±0,15	10,5±1,5	7,57 _{-0,03}	2,35 ^{+0,25}
В-У-Г [7]	ВВЭР-440, ВВЭР-1000	10,55±0,15	10,5±1,5	7,57 _{-0,03}	1,5 ^{+0,20}
В-10-Г [7]	ВВЭР-1000	10,45±0,15	10,5±1,5	7,57 _{-0,03}	2,35 ^{+0,25}
Р-10 [8]	РБМК-1000	10,55±0,15	13,5±1,5	11,48 _{-0,04}	–
Р-15 [8]	РБМК-1500	10,55±0,15	13,5±1,5	11,48 _{-0,04}	1,9 ^{+0,3}

Таким образом, для повышения соответствия показателей качества топливных таблеток установленным нормативам достоверный контроль параметров порошков ТФУ на начальных стадиях имеет весьма существенное значение. Одним из таких параметров является НПУ.

Насыпная плотность – отношение массы порошка к его объёму, г/см³ [9].

НПУ – насыпная плотность порошка, определённая после того, как порошок подвергается утряске тем или иным способом (механическое, вибрационное встряхивание и др.).

При утряске порошка его объём уменьшается, – это объясняется тем, что в свободном состоянии частицы порошка контактируют между собой случайным образом. Если они имеют шероховатую поверхность, то их взаимное перемещение после первых контактов ограничивается возникающими силами трения скольжения частиц. В результате, контактирующие частицы образуют так называемые мостики, под которыми сохраняются пустоты.

При утряске порошка эти мостики разрушаются и частицы порошка, теряя на время контакт с окружающими частицами, занимают более компактное положение. Число контактов увеличивается до 5 – 12 [10].

Существует несколько способов определения НПУ порошков. На предприятиях Госкорпорации «Росатом» НПУ определяют либо с использованием вибрационного способа [11], либо – поступательного способа [1].

Так, на ОАО «ЧМЗ» для определения НПУ порошков ТФУ в настоящее время реализован второй способ.

Методика [1] основана на утряске порошка с использованием установок типа «Autotap», имеющих постоянную частоту и амплитуду утряски, и позволяющих задавать количество ударов («встряхиваний»). Внешний вид установок типа «Autotap» представлен на рисунке 1.



*Рис. 1. Установки типа «Autotap»
а – с одной платформой для утряски;
б – с двумя платформами для утряски.*

Определение НПУ испытуемого порошка основано на измерении его массы и объёма, занимаемого порошком после утряски. Массу порошка определяют взвешиванием на весах, объем порошка – визуально по шкале градуированного цилиндрического сосуда. Значение НПУ, испытываемых порошков ТФУ, находится в диапазоне от 1 до 3 г/см³.

Анализ составляющих погрешностей измерений НПУ порошков показывает, что в суммарную характеристику погрешности основной вклад вносят составляющие характеристики погрешности измерения массы и объёма испытуемого порошка. В то же время, характеристика погрешности измерения массы испытуемого порошка зависит от погрешности используемых весов и практически не зависит от состава используемого порошка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Разработка стандартного образца

Для оценки характеристики погрешности измерения объёма испытуемого порошка и проверки работоспособности установки для определения НПУ порошков необхо-

димо было подобрать более устойчивый материал, близкий по своим основным характеристикам (НПУ, время утряски, гранулометрический состав и др.) к ТФУ. В качестве такого материала были исследованы порошки соединений урана. На основании полученных данных в качестве рабочего тела СО был выбран порошок закиси-оксида урана (U_3O_8).

Выбор рабочего тела СО обусловлен стабильностью свойств порошка U_3O_8 с течением времени, а также тем, что порошки закиси-оксида урана обладают близкими к ТФУ и другими характеристиками. Кроме того, имеется большой опыт применения порошков U_3O_8 на предприятиях отрасли, т.к. СО для контроля погрешности измерений НПУ порошков закиси-оксида урана были аттестованы ранее.

Значение НПУ порошков U_3O_8 составляет примерно $2,6 \div 2,8$ г/см³, что не выходит за границы диапазона НПУ штатных партий порошков ТФУ.

Другой важной характеристикой является время утряски порошка до его постоянного объёма. На рисунке 2 приведены кинетические кривые зависимости объёма порошка от времени утряски. Согласно методике [1], каждая проба порошка ТФУ испытывалась на установке типа «Autotar» с двумя платформами (рис. 1б) при следующих условиях:

- частота встряхиваний – $4,3$ с⁻¹;
- количество встряхиваний – 6240;
- амплитуда утряски – ($3,0 \div 3,2$ мм);
- объём порошка – ($1,5 \div 3,5$ см³).

На рисунке 3 представлены кривые, характеризующие кинетику утряски порошков закиси-оксида урана, которые контролировались по параметру НПУ на ОАО «ЧМЗ» в течение нескольких лет.

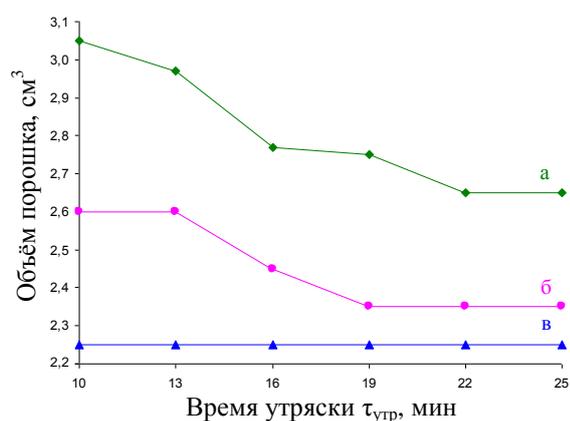


Рис. 2. Кинетические кривые утряски порошков ТФУ:

- а – НПУ = $1,15$ г/см³; $m = 2,64$ г;
- б – НПУ = $1,97$ г/см³; $m = 4,69$ г;
- в – НПУ = $2,64$ г/см³; $m = 6,39$ г.

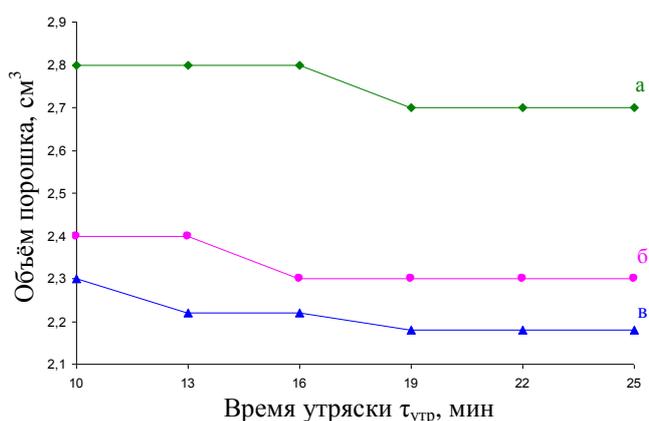


Рис. 3. Кинетические кривые утряски порошков СО на основе U_3O_8 :

- а – НПУ = $2,65$ г/см³; $m = 9,89$ г;
- б – НПУ = $2,66$ г/см³; $m = 9,42$ г;
- в – НПУ = $2,69$ г/см³; $m = 8,98$ г.

Как следует из полученных результатов, время «полной» утряски порошков ТФУ соответствует времени «полной» утряски порошков U_3O_8 , т.е. после утряски в течение примерно 25 минут изменений в объёме обоих порошков не происходит.

Таким образом, стандартные образцы, изготовленные на основе порошка закиси-оксида урана близкого к ТФУ гранулометрического состава, могут быть использованы для контроля погрешности измерений объёма порошков ТФУ после утряски.

2. Аттестация стандартного образца

Аттестационные исследования проведены также на установке для утряски порошков типа «Autotap» производства фирмы Quantachrome (рис. 1б).

Исследования заключались в проведении испытаний порошка U_3O_8 в соответствии с процедурой определения насыпной плотности порошков ТФУ, установленной в методике [1]. Однако из-за наличия на ОАО «ЧМЗ» только одной установки типа «Autotap» и несоответствия состава СО штатной продукции помимо воспроизводимости результатов измерений мы смогли контролировать только неисключённую систематическую погрешность (НСП).

Неисключённая систематическая погрешность Θ определения НПУ порошков вычисляется по формуле

$$\Theta = (\Theta_m^2 + \Theta_v^2)^{0,5}, \quad (1)$$

где Θ_m – неисключённая систематическая погрешность, обусловленная измерением массы испытуемого порошка;

Θ_v – неисключённая систематическая погрешность, обусловленная измерением объёма порошка.

Значение Θ_v вычисляется по формуле

$$\Theta_v = \Theta_{vb} \cdot \Theta_{vg}, \quad (2)$$

где Θ_{vb} – относительная погрешность, обусловленная погрешностью пипетки, из которой изготовлен сосуд;

Θ_{vg} – относительная погрешность, обусловленная градуировкой цилиндрического сосуда.

Значение Θ_{vb} вычисляется по формуле

$$\Theta_{vb} = 0,1/V_{\text{мин}}, \quad (3)$$

где 0,1 – значение погрешности пипетки второго класса с ценой деления 0,1 см³, см³ (по ГОСТ 29227 [12] погрешность пипетки второго класса с ценой деления 0,1 см³ составляет $\pm 0,1$ см³);

$V_{\text{мин}}$ – минимально допустимый объём порошка после утряски, см³.

Значение Θ_{vg} вычисляется по формуле

$$\Theta_{vg} = |\Delta V_{\text{макс}}| / V_{\text{мин}}, \quad (4)$$

где $\Delta V_{\text{макс}}$ – максимальная разность между объёмом воды, определённым визуально и с помощью взвешивания, $\Delta V_{\text{макс}} = 0,08$ см³.

Значение Θ_m вычисляется по формуле

$$\Theta_m = 0,003 \cdot 2,0, \quad (5)$$

где 0,003 – максимально допустимая погрешность используемых весов, г;

2,0 – масса порошка, необходимая для заполнения минимального объёма сосуда (2,0 см³) после утряски порошка с минимальным значением плотности, г.

С учётом того, что в суммарную погрешность методики определения НПУ порошков ТФУ основной вклад вносит именно неисключённая систематическая составляющая, требование ОСТ 95 10289 [2], заключающееся в том, что погрешность аттестованного значения стандартного образца не должна превышать третьей части характеристики погрешности методики, в нашем случае можно считать выполненным.

ВЫВОДЫ

В результате проведённой работы был разработан и аттестован СО на основе закиси-оксида урана с приемлемыми метрологическими характеристиками, предназначенный для контроля показателей точности методики определения НПУ ТФУ. В связи с этим были внесены соответствующие изменения в разделы 2, 9 и в раздел «Ссылочные нормативные документы» методики [1].

СО, применяемый в настоящее время в ОАО «ЧМЗ», предназначен для контроля штатных проб порошков ТФУ для определения НПУ согласно [1] и представляет собой порошок закиси-урана, массовая доля ²³⁵U в котором составляет 0,71 %. Значение удельного объёма порошка СО составляет $V_{уд} = 0,370 \pm 0,010$ см³/г при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Данный СО успешно используется и по настоящее время. В июне 2010 г срок его годности был продлён на 3 года (до конца 2013 г), а в июне 2013 г – на 5 лет (до конца 2018 г).

При контроле воспроизводимости с помощью разработанного нами СО на ОАО «ЧМЗ» не возникло никаких проблем, т.е. наше предположение о применимости данного СО, основанное на том, что на ряде предприятий отрасли в 2004 году были аттестованы ОК насыпной плотности порошков оксидов урана, оказалось верным. Этим ОК была присвоена категория СОП. Вот уже в течение достаточно долгого времени (6 лет) результаты контроля воспроизводимости результатов измерений и погрешности говорят о стабильности свойств порошка закиси-оксида урана.

Таким образом, вместо разработки СО для определения НПУ ТФУ, обладающих одинаковыми свойствами, нами предложено использовать СО для контроля основной составляющей характеристики погрешности измерений результатов испытаний.

Использование таких образцов позволяет обеспечить контроль основных характеристик погрешностей измерений и эффективно контролировать работоспособность установок для утряски порошков в тех случаях, когда невозможно создать СО для определения основного измеряемого параметра.

СО для контроля погрешности измерений объёма порошков ТФУ после утряски может быть использован для практических целей, так как удовлетворяет требованиям соответствующей нормативной документации.

Список литературы

1. Порошок тетрафторида урана. Методика испытаний для определения насыпной плотности с использованием утряски. МВИс 08-166-2006.
2. ОСТ 95 10289-2005. Внутренний контроль качества результатов измерений.
3. ГОСТ Р 8.563-96. Методики выполнения измерений.
4. ОСТ 95 10351-2001. Общие требования к методикам выполнения измерений.
5. ГОСТ 8.315-97. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
6. ТУ 95 1823-2008Е ЛУ. Таблетка ядерного керамического топлива для твэлов энергетических реакторов типа ВВЭР.
7. ТУ 95 2784-2001Е ЛУ. Таблетка ядерного керамического уран-гадолиниевого топлива для твэлов энергетических реакторов типа ВВЭР.
8. ТУ 95 1822-95Е. Таблетки ядерного керамического топлива типа Р-10 и Р-15.
9. ГОСТ Р ИСО 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта.
10. I.I. Loktev «Packing model of mono and polydisperse powders and mixes of fuel and matrix materials», ENC 2010 Conference, 30 May – 2 June, 2010, Barcelona, Spain.
11. Порошки двуокиси и закиси-окиси урана. Методика испытаний для определения насыпной плотности с использованием аттестованных мер объёма. ОИ 001.426-98.
12. ГОСТ 29227-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.