ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 8.935— 2017

Государственная система обеспечения единства измерений

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ. СТАНДАРТНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ. ТИТАН

Параметры кристаллической решетки в диапазоне температур от 5 К до 300 К. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 5 К до 1200 К

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Главным научным метрологическим центром «Стандартные справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов» (ГНМЦ «ССД»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 180 «Стандартные справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 декабря 2017 г. № 2072-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2019 г.

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2018, 2019

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие положения 2
4 Основная часть 3
4.1 Подготовка образцов 3
4.2 Экспериментальная аппаратура 3
4.3 Особенности выполнения измерений 4
4.4 Определение параметров кристаллической решетки 5
4.5 Экспериментальные данные 5
4.6 Обобщение справочных данных о зависимости коэффициента линейного теплового расширения 6
Библиография 8

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ. СТАНДАРТНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ. ТИТАН

Параметры кристаллической решетки в диапазоне температур от 5 К до 300 К. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 5 К до 1200 К

State system for ensuring the uniformity of measurements. National standard. Standard reference data. Titanium. Lattice constants for the temperature range from 5 K to 300 K. Linear temperature expansion coefficient for the temperature range from 5 K to 1200 K

Дата введения — 2018—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на стандартные справочные данные (далее — ССД) о базовых структурных характеристиках титана — параметрах кристаллической решетки (размерах элементарной ячейки) в диапазоне температур от 5 К до 300 К, а также на данные о величинах коэффициента линейного теплового расширения (далее — КЛТР) в диапазоне температур от 5 К до 1200 К.

Настоящий стандарт предназначен для применения в криогенике, пищевой промышленности, товарах народного потребления, а также в сфере медицины, судо-, автомобилестроения, нефтехимической промышленности.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 34100.3/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения

ГОСТ Р 8.614 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная служба стандартных справочных данных. Основные положения

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

Издание официальное

3 Общие положения

Актуальность достижения более точных значений структурных характеристик химического элемента титан Ti связана с его высокими прочностными свойствами при повышенных температурах и высокой пластичностью при низких температурах. Высокая коррозионная стойкость титана, в том числе в ряде агрессивных сред, способствует его применению в криогенных устройствах, а также в пищевой промышленности, товарах народного потребления и в медицине.

Исходной характеристикой строения кристаллической решетки веществ являются ее параметры (размеры элементарной ячейки), которые определяют их многие физические свойства и относятся к базовым характеристикам конденсированного состояния вещества, отражая баланс сил притяжения и отталкивания между атомами. Вычисляемый по этим данным объем ячейки, а при наличии данных для различных температур и значений КЛТР необходимы при проектировании и использовании материалов в различных устройствах в широком диапазоне температур.

Температурный диапазон, в котором используется титан, включает температуры от близких к абсолютному нулю до комнатной температуры, а также до предельно высоких температур (например, при применении в различных деталях двигателей). Значения величин КЛТР для анизотропных элементов с более низкой симметрией элементарной ячейки, чем кубическая, наиболее адекватно определяются рентгеновскими методами [1]. Рентгеновские методы позволяют учитывать значительную анизотропию значений КЛТР титана, наличие которой определяется гексагональной симметрией его элементарной ячейки.

Экспериментально величины КЛТР для титана определялись и другими методами, которые пригодны в основном для поликристаллических веществ. Эти методы дают усредненное значение величины КЛТР, которое может не совпадать даже с усредненными рентгеновскими данными, так как поликристаллические материалы из титана часто имеют заметную текстуру. Кроме того, на результаты измерений, например дилатометрических, может влиять наличие пор в поликристаллах и других микро- и макродефектов, образующихся при затвердевании или после термомеханической обработки материала. Поэтому наиболее адекватные значения КЛТР должны быть основаны на рентгеновских (в настоящее время дифрактометрических) измерениях, особенно с использованием монокристаллов высокой чистоты.

Промышленные сплавы титана (ВТ-1, ВТ-5 и др.) включают широкий набор добавок к титану, которые заметно влияют на значения величины КЛТР и других величин, причем добавки различных элементов изменяют ее по-разному, как в сторону больших, так и меньших от исходного значения. Поэтому для промышленных материалов при создании таблиц ССД каждый раз определяют точную концентрацию добавок в матрице титана и проводят измерения величины КЛТР для различных концентраций каждого легирующего элемента в пределах заданного маркой диапазона состава примеси. Тогда ССД позволяют использовать эти данные титановых сплавов с учетом существенного влияния конкретной концентрации функционально значимых добавок.

Большой объем теоретических расчетов параметров кристаллических решеток и величин КЛТР позволяет проводить сравнение расчетных характеристик с экспериментальными данными и стимулировать построение более адекватных термодинамических моделей. Уровень согласованности этих данных может достигать 1 % для параметров решетки, 3 % для плотности и не более 10 % для значений величины КЛТР (в более ранних теоретических расчетах соответствие с экспериментальными значениями достигало только 25 %).

Теоретически установлено существование метастабильных фаз в титане, имеющих различный тип кристаллической решетки, которые возникают за счет неустойчивости альфа-фазы в титане. Это подтверждают и экспериментальные результаты фаз титана с различной симметрией элементарной ячейки.

Несмотря на большое количество опубликованных результатов исследований, достоверная информация о структурных и термических характеристиках титана и сплавов на его основе стала появляться лишь в последнее десятилетие. Это связано с тем, что исследования кристаллической структуры монокристаллов титана были ранее недоступны из-за влияния на микроструктуру высокотемпературного фазового перехода и во многих случаях ввиду необходимости дополнительной высокотемпературной обработки образцов при температурах ниже этого перехода в атмосфере очищенного инертного газа. Новые методы исследования и современное дифрактометрическое оборудование позволили решить задачу получения отечественных таблиц ССД о параметрах кристаллической решетки для титана.

В настоящем стандарте представлены экспериментальные данные о параметрах кристаллической решетки при трех различных температурах образцов монокристаллов титана, выращенных после дополнительной чистки методом зонной плавки ФГУП «ВИАМ», а также значения величин КЛТР образцов на основе доступных научных исследований. Результаты ССД о параметрах кристаллической решетки титана обработаны в соответствии с ГОСТ Р 8.614 и ГОСТ 34100.3.

4 Основная часть

Настоящий стандарт распространяется на ССД о параметрах кристаллической решетки титана и КЛТР в диапазоне температур от 5 К до 1200 К.

Основой для разработки являются результаты, полученные на рентгеновских дифрактометрах различного типа для измерения структурных характеристик монокристаллов.

4.1 Подготовка образцов

Подготовку образцов проводят в следующей последовательности: образцы титана марки ВТ-0 дополнительно очищают методом зонной плавки, в ходе которой выращивают несколько монокристаллов.

Для прецизионного рентгенографирования из каждого монокристалла вырезают кубики, из которых подготавливают образцы сферической формы. Такая форма позволяет наиболее точно учитывать влияние поглощения рентгеновских лучей при обработке дифракционной картины, причем диаметр сферы подбирают таким образом, чтобы пучок, выходящий из коллиматора рентгеновской трубки, полностью омывал образец. Сферические образцы имеют диаметр не более 0,3—0,4 мм, что допускает их корректную установку на дифрактометр. Объем и условия рентгеновского эксперимента устанавливают отдельно для каждого конкретного образца.

Для обкатки образцов в сферы используют специальные устройства. Они представляют собой камеры, имеющие форму плоского цилиндра. В таком устройстве заготовки (кубики, изготовленные с максимально минимальным отклонением от среднего размера порядка 10 мк, который возникает в ходе электроискровой резки) под воздействием потока воздуха быстро перемещаются по кругу и стачивают свои выступающие углы о приклеенную абразивную шкурку. Постепенно уменьшая зернистость шкурки в камерах от 100 до 5 мк, получают образцы правильной формы и с высокой гладкостью поверхности. Преимущественно используют шкурки с алмазным или твердым эльборовым покрытием. Источником воздуха служит настольный компрессор, например для аэрографа.

Для подготовки образцов и установки на дифрактометрическую систему используют оптический микроскоп, например типа МБС, который позволяет предварительно определить качество формы образца и производить монтаж образца. Далее приготавливают несколько образцов, проверяют их качество и выбирают монокристаллы с наилучшим совершенством строения (по результатам предварительных измерений дифракционной картины на дифрактометре). Для очистки держателей образцов используют спирт; для устранения поверхностных искажений после обкатки подбирают смесь кислот; для монтажа малых монокристаллических сфер применяют клей-гель, например «Момент».

Образец приклеивают на специальный держатель со стеклянной нитью (нить и используемый клей обеспечивают отсутствие дополнительных дифракционных рефлексов), который устанавливают на гониометрическую головку дифрактометра. Гониометрическую головку фиксируют в посадочном гнезде гониометра и проводят юстировку таким образом, чтобы образец попадал максимально точно в центр (пересечение осей) гониометра.

4.2 Экспериментальная аппаратура

Определение параметров решетки проводят с использованием устройств дифрактометров, позволяющих фиксировать и анализировать дифракционную картину моно- и поликристаллов. Основная шкала большого гониометра на дифрактометре для монокристаллов обеспечивает возможность поворотов детектора в пределах 120°. Повороты образца осуществляют, используя другие гониометрические головки, устанавливаемые на этом гониометре, таким образом, чтобы при проведении эксперимента заполнить всю сферу измеряемого «обратного» пространства (например, анализируемыми атомными плоскостями максимально возможный объем элементарной ячейки). Конструкция дифрактометра позволяет получать для титана от 4000 до 6000 дифракционных (брэгговских) отражений в диапазоне температур от 297 К до 300 К, которые используют для расчета параметров кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки).

Дифрактометрические системы для определения углового распределения интенсивности, максимумов и интегральных интенсивностей брэгговских отражений и последующего расчета параметров кристаллической решетки состоят из нескольких основных и дополнительных устройств, которые используют разные единицы измерений. Среди основных устройств: источник излучения, гониометрическое устройство, детектор отраженного излучения, компьютеры с комплексами программ для управления системой и для расчета структурных характеристик вещества.

В качестве источника излучения в рентгеновских лабораторных дифрактометрах применяют рентгеновскую трубку, в которой в роли катода выступает вольфрамовая спираль, разогреваемая электрическим током. На монокристальном дифрактометре используют анод из молибдена (длина волны — 0,07093 нм), на порошковом дифрактометре — анод из меди (длина волны — 0,154056 нм). Интенсивность излучения зависит от напряжения и тока, которые варьируются в зависимости от типа и задачи рентгенографирования (стартовой измерительной модели).

Для проведения прецизионных рентгеновских измерений размеров элементарной ячейки фиксируют большое число высокоугловых брэгговских рефлексов (они соответствуют более высоким порядкам отражений от семейства кристаллографических плоскостей), для которых погрешности (неопределенности) минимальны. Интенсивность таких брэгговских отражений на порядки слабее, чем для отражений с малыми индексами Миллера, поэтому используют максимально возможные значения тока и напряжения или более длительное время измерений (в каждой точке «обратного», импульсного пространства, в координатах которого происходит процесс измерения). Общее время для каждого эксперимента при комнатной температуре для монокристаллов перовскитов составляет от 90 до 120 ч непрерывно. Блок-схема установки — дифрактометрической системы с использованием коротковолнового излучения — представлена в [1].

Оптическая система в дифрактометрической системе для анализа монокристаллов включает графитовые монохроматоры и коллиматоры с внутренним отражением, что увеличивает параллельность пучка. Двухмерный детектор в современных конструкциях дифрактометров для измерения дифракционной картины монокристаллов, основанный на новых CCD-технологиях, работает за счет использования характеристик рентгеночувствительного экрана. Вся система регистрации сигналов обладает относительно низким уровнем шумов и позволяет проводить исследования образцов малого объема.

Дифрактометрическая система с молибденовым анодом позволяет проводить анализ атомно-кристаллической структуры материалов с разрешением не более 0,045 нм. При этом допустимые размеры областей когерентного рассеяния (блоков мозаики) в анализируемом веществе составляют величину, полученную от двух параметров кристаллической решетки, чувствительность — от 10^{16} электронов в образце.

Для проведения измерений, обработки данных экспериментов и последующего определения структурных характеристик, удовлетворяющих стабильным параметрам кристаллической решетки, используют аттестованную методику измерений [1] с существенными дополнениями к ней. Для повышения достоверности измеряемых величин предварительно на тех же установках измеряют эталонные средства измерений — стандартные образцы дифракционных свойств моно- и поликристаллов (см. [1]). Результаты измерений и определения структурных характеристик сравнивают с аттестованными значениями характеристик государственных стандартных образцов (далее — ГСО).

4.3 Особенности выполнения измерений

4.3.1 Измерения углового распределения интенсивностей

Измерения углового распределения интенсивностей всех возможных дифракционных (брэгговских) отражений проводят внутри сферы ограничения, радиус которой определяют волновым вектором рентгеновского излучения. Наиболее точные результаты измерения получают при использовании монокристаллических образцов. Результаты этих измерений преобразуют в том случае, когда для измерений используют поликристаллические образцы: проецирование в этих экспериментах интенсивностей дифракционных максимумов только на одномерное *k*-пространство (*k* — значение импульса, передаваемого от падающего коротковолнового ионизирующего излучения каждой атомной плоскости). Это существенно снижает количество независимых отражений, которые разрешают и измеряют на порошковом дифрактометре.

Для регистрации дифракционной картины монокристаллов расстояние между кристаллом и детектором должно быть не менее 41,5 мм. Используют диаметр коллиматора не более 0,5 мм. Устанавливают «бункеровку» (объединение пикселей или разбиение матрицы на субблоки) «binning мода» 2×2, т. е. с разрешением 1024×1024 пикселей. Определяют типовые значения для молибденового источника излучения, например 50 кВ и 40 мА или 33 кВ и 40 мА, для устранения на дифракционной картине отражений, соответствующих второй гармонике $\lambda/2$.

4.3.2 Юстировка образца

Юстировку образца выполняют посредством специальной команды: гониометр дифрактометра переводят в положение, предназначенное для юстировки образца. При этом гониометр переходит

в режим ручного управления. Гониометрическую головку с кристаллом закрепляют на посадочном гнезде гониометра. Положение кристалла контролируют на мониторе, на который передается изображение с микроскопа. Микроскоп, установленный на дифрактометре, имеет шкалы, цена деления которых равна 0,01 мм. Регулируют микрометрические винты гониометрической головки, перемещают центр образца в перекрестие шкал микроскопа. Затем командой с ручного пульта управления гониометром кристалл поворачивают на 180° вокруг оси гониометрической головки. Операцию перемещения образца повторяют. Те же самые действия повторяют для углов поворота образца на 90° и 270°. При этом регулируют перемещение образца в направлении, перпендикулярном первоначальному. Для регулировки образца по высоте используют команду ручного пульта управления, поворачивают образец на 180° вокруг оси, перпендикулярной оси гониометрической головки. Это так называемое верхнее положение образца. При регулировке образца по высоте используют третий микрометрический винт гониометрической головки. Кристалл считают съюстированным, если при движении по любой из осей центр тяжести образца совпадал с перекрестием шкал микроскопа в пределах 10 мк.

4.3.3 Условия измерений

При проведении измерений при комнатной температуре соблюдают следующие условия:

- температура воздуха — 290 К (17 °С);
- атмосферное давление — 96,7 кПа;
- относительная влажность воздуха — не более 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение питания электросети для однофазного тока — от 200 до 240 В.

При выполнении измерений проводят:

- первую предварительную съемку;
- вторую предварительную съемку.

Детали измерительных процедур соответствуют [1].

По окончании всего эксперимента проводят обработку полученных данных с выдачей файлов, необходимых для дальнейшего структурного анализа (детали приведены в [1]).

По окончании обработки данных получают файлы трех типов:

4.3.3.1 Основной файл экспериментальных данных, который содержит для каждого рефлекса следующие характеристики: индексы Миллера, интегральные интенсивности, стандартное отклонение, номер, направляющие косинусы.

4.3.3.2 Файл с расширением с описанием обработки измерений.

4.3.3.3 Файл, который необходим для опубликования полученных результатов с учетом стандарта, рекомендованного Международным союзом кристаллографов. При исследовании каждого образца сохраняют все данные: дифракционные картины и спектры, что позволяет позже возвратиться к повторному анализу эксперимента в случае выявления случайных ошибок.

4.4 Определение параметров кристаллической решетки

Для расчета параметров кристаллической решетки используют значения углов, соответствующих максимумам распределения интенсивностей дифракционных (брэгговских) отражений, и соотношение, связывающее значения межплоскостных расстояний с этими углами (детали приведены [1]).

4.5 Экспериментальные данные

Результаты определения параметров кристаллической решетки титана в диапазоне температур от 5 К до 300 К приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Стандартные справочные данные параметров кристаллической решетки титана в диапазоне температур от 5 К до 300 К

Температура, К	a, нм	c, нм	c/a
5	0,295	0,468	1,59
10	0,294650(7)	0,467977(17)	1,588
290	0,295151(8)	0,468483(17)	1,587

Анализ результатов по таблице 1 представлен в [1].

4.6 Обобщение справочных данных о зависимости коэффициента линейного теплового расширения

В таблице 2 представлены обобщенные результаты различных исследований, а также данные о значениях величины КЛТР при температуре 300 К, рассчитанных по рентгеновским данным. Среднее значение этих данных при температуре 300 К показывает согласованность с температурной зависимостью для средних значений.

Таблица 2 — Данные зависимости теплового коэффициента линейного расширения от температуры титана (гексагональная фаза: альфа-фаза и кубическая бета-фаза) в диапазоне температур от 10 К до 1250 К по данным [1]

Гексагональная фаза	
T, К	$\alpha \cdot 10^6$ $К^{-1}$
10	0,035
12	0,049
16	0,092
20	0,100
30	0,50
40	1,10
50	1,76
60	2,51
70	3,16
80	3,71
90	4,18
100	4,59
110	4,96
120	5,30
130	5,61
140	5,90
150	6,17
160	6,42
170	6,65
180	6,86
190	7,05
200	7,23
220	7,55
240	7,81
260	8,02
280	8,18

Окончание таблицы 2

Гексагональная фаза		
T, К	$\alpha \cdot 10^6$ $К^{-1}$	
$300_{ср}$	8,30	
альфа-фаза		
300	$\alpha\perp$	$\alpha\parallel$
—	9,60	5,70
350	8,56	
400	8,82	
450	9,08	
550	9,60	
600	9,86	
650	10,12	
700	10,39	
750	10,67	
800	10,96	
850	11,25	
900	11,54	
950	11,84	
1000	12,08	
1100	—	
Кубическая бета-фаза		
1150	11,91	
1200	11,95	
1250	12,00	

Примечание — $\alpha\perp$, $\alpha\parallel$ — значения КЛТР, параллельные и перпендикулярные базальной плоскости элементарной ячейки титана.

Библиография

[1] Таблицы стандартных справочных данных ГСССД 329—2017. Титан. Параметры кристаллической решетки в диапазоне температур 5÷300 К. Температурные коэффициенты линейного расширения в диапазоне температур 5÷1200 К/ФГУП «ВНИИМС». — М., 2017. — 33 с.

УДК 537.32.323:006.354 ОКС 17.020

Ключевые слова: государственная система обеспечения единства измерений, стандартные справочные данные, титан, параметры кристаллической решетки в диапазоне температур от 5 К до 300 К, коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 12.03.2019 Подписано в печать 30.04.2019 Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,12.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru