ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 8.954— 2018

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ. ВАНАДИЙ

Параметры кристаллической решетки. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 240 К до 400 К

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС)

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 13 декабря 2018 г. № 1097-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*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

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 1
4 Основная часть 2
4.1 Подготовка образцов 2
4.2 Экспериментальная аппаратура 3
4.3 Особенности процедуры измерений 4
4.4 Процедура определения параметров кристаллической решетки 5
4.5 Экспериментальные данные 6
4.6 Результаты определения коэффициентов теплового расширения 8
4.7 Достоверность данных 8
Библиография 9

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ. ВАНАДИЙ

Параметры кристаллической решетки. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 240 К до 400 К

State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard reference data. Vanadium. Lattice parameters. Coefficient of linear thermal expansion in the range of temperatures from 240 K to 400 K

Дата введения — 2019—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на стандартные справочные данные ванадия, базовую характеристику конденсированного вещества — параметров кристаллической решетки образцов ванадия с низким содержанием кислорода с использованием сферических форм, изготовленных из монокристаллов зонной очистки, и на данные о величинах коэффициента линейного теплового расширения в диапазоне температур от 240 К до 400 К.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 34100.3 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.

3 Общие положения

В настоящем стандарте приведены значения структурных характеристик металлического ванадия (V) и данные о коэффициенте линейного теплового расширения (КЛТР) по результатам высокоточных измерений на современном дифрактометрическом оборудовании.

Издание официальное

Актуальность получения точных значений структурных характеристик металлического ванадия V и актуализированных данных о КЛТР связана с различными применениями сплавов на основе ванадия в химии, металлургии, машиностроении, атомной энергетике, электронике.

Ванадий имеет важное физиологическое значение для функционирования организма животных и человека. Он тормозит синтез жирных кислот, подавляет образование холестерина и ингибирует ряд ферментных систем. В то же время избыток содержания ванадия в крови приводит к заболеваниям.

Параметры кристаллической решетки описывают строение кристаллических веществ (тип и размеры элементарной ячейки) и определяют их многие физические свойства. Эти данные относятся к базовым характеристикам конденсированного состояния вещества, отражая баланс сил притяжения и отталкивания между атомами. Объем ячейки, вычисляемый по этим данным, и значения КЛТР при наличии данных для различных температур, используют при проектировании материалов, включающих V, в различных устройствах. Температурный диапазон материалов, в котором используют ванадий, его сплавы и соединения, включает гелиевые температуры от 4 К до 20 К, 25 °С и высокие температуры.

Для построения более точных термодинамических моделей проведен сравнительный анализ экспериментальных данных о параметрах кристаллической решетки V с теоретическими данными, полученными различными авторами, и сравнительный анализ данных о КЛТР из научных работ, полученных на различных отечественных и зарубежных установках.

Результаты этих расчетов используют при прогнозировании механических свойств ванадия и ванадийсодержащих сплавов.

4 Основная часть

В настоящем стандарте по результатам дилатометрических измерений компараторным методом приведены стандартные справочные данные о параметрах кристаллической решетки и о величинах КЛТР ванадия в диапазоне от 240 К до 400 К, разработанные в соответствии с ГОСТ 34100.3 и ГОСТ Р 8.614.

Достоверные данные получены на основе сравнительного анализа экспериментальных данных, полученных с использованием современных рентгеновских дифрактометров для измерения структурных характеристик монокристаллов, с обоснованными данными научных работ. Дополнительное повышение достоверности стандартных справочных данных получено при использовании государственных стандартных образцов дифракционных свойств монокристаллов, измерения характеристик которых проводят на тех же установках.

4.1 Подготовка образцов

Образцы для измерений подготавливают из прутков ванадия марки ВЭЛ-1, дополнительного очищенного методом зонной плавки, в ходе которой выращивают несколько монокристаллов, вырезая из различных частей монокристаллических слитков кубики.

Для прецизионного рентгенографирования подготавливают и используют образцы сферической формы диаметром не более 0,3—0,4 мм, что позволяет корректно установить их на дифрактометр и наиболее точно учитывать влияние поглощения рентгеновских лучей при обработке дифракционной картины. Диаметр сферы подбирают так, чтобы пучок, выходящий из коллиматора рентгеновской трубки, полностью омывал образец. Объем и условия рентгеновского эксперимента устанавливают отдельно для каждого конкретного образца.

Для обкатки образцов в сферы используют специальные устройства, имеющие форму плоского цилиндра. В таком устройстве заготовки (кубической формы) под воздействием потока воздуха быстро перемещаются по кругу, что приводит к стачиванию углов о приклеенные абразивные шкурки. Постепенно уменьшая зернистость шкурки, получают образцы правильной формы с высокой чистотой поверхности. Преимущество имеют шкурки с алмазным и твердым эльборовым покрытием. Источником воздуха служит компрессор, например для аэрографа.

Искаженный слой ванадия снимают травлением в растворе HNO_3:H_3PO_4:CH_3COOH: H_2O (10:40:10:40 мл). Для электрополировки и электротравления поверхностного слоя образцов из ванадия применяют электролит следующего состава: 60 мл хлорной кислоты, 350 мл бутилцеллозольва и 590 мл метилового спирта, плотность тока около 16 А/дм^2. Температура электролита комнатная, катодом является нержавеющая сталь. При обычном химическом травлении ванадия применяют

смесь плавиковой и азотной кислот, соотношение и концентрация которых меняются в зависимости от химического состава ванадиевых сплавов.

Для подготовки образцов и установки их на дифрактометрическую систему используют оптический бинокулярный стереоскопический микроскоп типа МБС, который позволяет предварительно определить размер и качество формы образца. Из подготовленных образцов выбирают образец с наилучшей дифракционной картиной. Затем производят монтаж образца на держатель гониометрического устройства. Для очистки держателей образцов используют спирт, для устранения поверхностных искажений после обкатки — смесь кислот; для монтажа малых монокристаллических сфер — клей-гель, например «Момент». Образец приклеивают на специальный держатель со стеклянной нитью (нить и клей обеспечивают отсутствие дополнительных дифракционных рефлексов) и устанавливают на гониометрическую головку дифрактометра. Гониометрическую головку фиксируют в посадочном гнезде гониометра, и проводят юстировку так, чтобы образец попадал максимально точно в центр (пересечение всех осей) гониометра.

4.2 Экспериментальная аппаратура

Измерение параметров кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки) ванадия проводят с использованием устройств дифрактометра и приставок специальной конструкции, позволяющих анализировать дифракционную картину монокристаллов и рассчитывать ее характеристики, а затем определять структурные характеристики вещества. Основная шкала большого гониометра используемых дифрактометров обеспечивает диапазон возможных поворотов детектора до 120°. Повороты образца осуществляют с помощью других гониометрических устройств таким образом, чтобы заполнить всю сферу измеряемого обратного (импульсного) пространства и после преобразований возможно больший объем элементарной ячейки. Для излучения от молибдена-анода используют рентгеновскую трубку (длину волны характеристического излучения Kα1 принимают за 0,070932 нм). В усиливающую оптическую систему включают графитовые монохроматоры и коллиматоры с внутренним отражением. За счет использования характеристик рентгеночувствительного экрана осуществляют работу двумерного детектора дифрактометра, основанного на CCD-технологиях. Вся система регистрации сигналов характеризуется достаточно низким уровнем шумов, что позволяет проводить исследования образцов малого объема.

Конструкции дифрактометров позволяют регистрировать порядка 900 брэгговских отражений (при гелиевых температурах в избранной положительной и отрицательной области углов дифракции) и до 4000—5500 брэгговских отражений для различных образцов при нормальной температуре, которые используют для расчета параметров кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки) и для нормальной температуры — величины КЛТР.

Для увеличения точности данных при нормальных условиях измерений фиксируют высокоугловые рефлексы (более высокие порядки отражений от семейства кристаллографических плоскостей), которые обеспечивают близость к углу скольжения 90°. Поскольку интенсивность таких брэгговских отражений на порядки слабее, чем для отражений с малыми индексами Миллера, то при работе дифрактометра используют максимально возможные значения тока и напряжений рентгеновской трубки и/или более длительное время измерений в каждой точке обратного пространства, в котором каждое отражение соответствует определенному значению переданного импульса, в координатах которого происходит процесс измерения. Общее время эксперимента для каждого образца при нормальных условиях измерений составляет от 90 до 120 ч непрерывной работы дифрактометра. Блок-схема используемого дифрактометра представлена на рисунке 1.

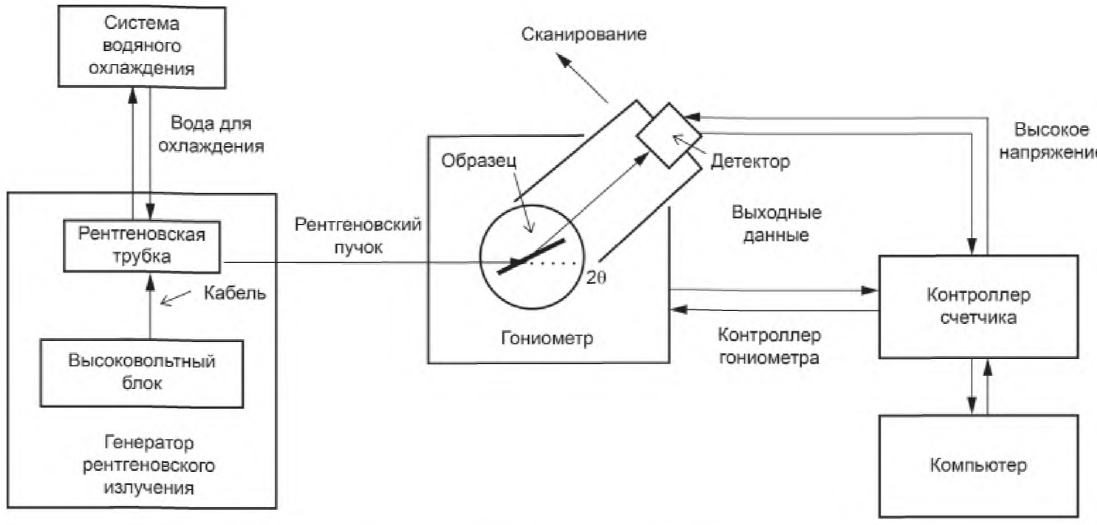


Рисунок 1 — Блок-схема установки — дифрактометрической системы с использованием коротковолнового излучения

Для проведения измерений и обработки экспериментальных данных с последующим определением структурных характеристик, удовлетворяющих стабильным параметрам кристаллической решетки, используют аттестованную методику измерений [№ 702/06-09 (ФР.1.31.2009.06707)]. Для повышения достоверности данных предварительно на тех же установках измеряют характеристики эталонных средств измерений – стандартные образцы дифракционных свойств монокристаллов, включая ГСО ПРФ-4 (ПРФ-3) кремний и ГСО ПРФ-9 (ПР-1) силицид ванадия.

4.3 Особенности процедуры измерений

4.3.1 Регистрации дифракционной картины

Для регистрации дифракционной картины устанавливают расстояние кристаллического детектора равным 41,5 мм, используя коллиматор с диаметром 0,5 мм. Устанавливают «Бункеровку» (объединение пикселей или разбиение матрицы на суб-блоки) 2 × 2, с разрешением матрицы детектора 1024 × 1024 пк. Для молибденового источника рентгеновского излучения устанавливают типовые значения напряжения и тока: 50 кВ и 40 мА или 33 кВ и 50 мА, когда требуется устранить отражения, соответствующие второй гармонике (λ/2).

4.3.2 Юстировка образца

Юстировку образца V проводят в режиме ручного управления. Кристалл считается съюстированным, если при движении по любой из осей центр тяжести образца совпадет с перекрестием шкал микроскопа и отклонение составляет не более 10 мкм.

4.3.3 Условия измерений

При проведении измерений при нормальной температуре обычно соблюдают следующие условия:

- температура воздуха — в диапазоне 297 К — 300 К (24 °С—27 ± 2 °С);
- атмосферное давление — 84—106,7 кПа (690—800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха — не более 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение питания электросети для однофазного тока — 200—240 В.

С использованием программного обеспечения образец поворачивают последовательно со всеми возможными поворотами, чтобы зафиксировать на детекторе интенсивность отраженных дифрагированных лучей с более полным изображением сферы обратного пространства, сферы Эвальда. При повороте образца различные отражающие атомные плоскости проходят через положение, при котором выполняется условие, соответствующее закону Брэгга-Вульфа. На дифракционной картине появляется распределение интенсивности брэгговских отражений, которые фиксируются в каждом фрейме и передаются на компьютерное устройство для запоминания, обработки и анализа.

Для проверки образца на соответствие исследуемой фазе монокристалла и для оценки уровня совершенства этого вещества сначала осуществляют первую предварительную съемку с общим временем 5—10 мин для пробного определения параметров решетки кристалла конкретного образца. По окончании первой предварительной съемки оценивают отличие параметров решетки кристалла от ожидаемых, процентное отношение числа отражений на дифракционной картине, удовлетворяющих выбранному типу элементарной ячейки. Затем оценивают качество дифракционной картины в целом, включая форму дифракционных максимумов. На основании анализа результатов измерений принимают решение о дальнейшей работе с данным образцом.

Для образца, выбранного из партии, проводят вторую предварительную съемку с общим временем экспозиции 60—120 мин. Экспериментальные данные, полученные после съемки, используют для оценки и задания параметров основного эксперимента. Сначала оценивают доступное разрешение и время экспозиции для разных положений детектора по углу скольжения θ для обеспечения требуемого уровня статистики измерения интенсивностей за доступное время проведения всего эксперимента. Затем проводят основное рентгенографирование образцов с общим временем от 90 до 120 ч. По окончании эксперимента проводят обработку полученных данных с выдачей файлов, необходимых для дальнейшего структурного анализа.

4.3.4 Обработка данных

Обработку данных измерений проводят с применением программного пакета CrysAlis. Параметры элементарной ячейки определяют последовательно. С использованием программы CrysAlis осуществляют поиск брэгговских отражений на каждом фрейме. Далее определяют элементарную ячейку, размеры которой удовлетворяют не менее 90 % зафиксированных дифракционных рефлексов. Затем уточняют инструментальную модель, соответствующую параметрам решетки кристалла по уточненному набору дифракционных отражений и используют программу для проведения профильного анализа, состоящего из двух этапов:

1) определение фона и границ пиков;
2) получение интегральных интенсивностей.

Завершение обработки осуществляют следующими действиями: сначала вносят все значимые поправки в интенсивности, чтобы измеренные величины приблизились к кинематической шкале, затем вводят поправки на эффект Лоренца и на поляризацию с использованием программы CrysAlis.

4.4 Процедура определения параметров кристаллической решетки

Для расчета значений параметров решетки используют значения углов θ, соответствующих максимумам распределения интенсивностей брэгговских отражений, и соотношение, связывающее значения межплоскостных расстояний с этими углами

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

где d — межплоскостное расстояние, нм;

θ — угол скольжения лучей;

n — порядок отражения 1, 2, 3...(возможность фиксировать отражения с более высоким порядком, которые обеспечивают повышение точности определения параметров, зависит от длины волны используемого излучения);

λ — длина волны используемого излучения.

На основе соотношения (1) для различных кристаллографических сингоний используют формулу (2) для расчета размеров элементарной ячейки (α) (квадратичные формы для кубической симметрии)

$$a_{\text{куб}} = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (2)$$

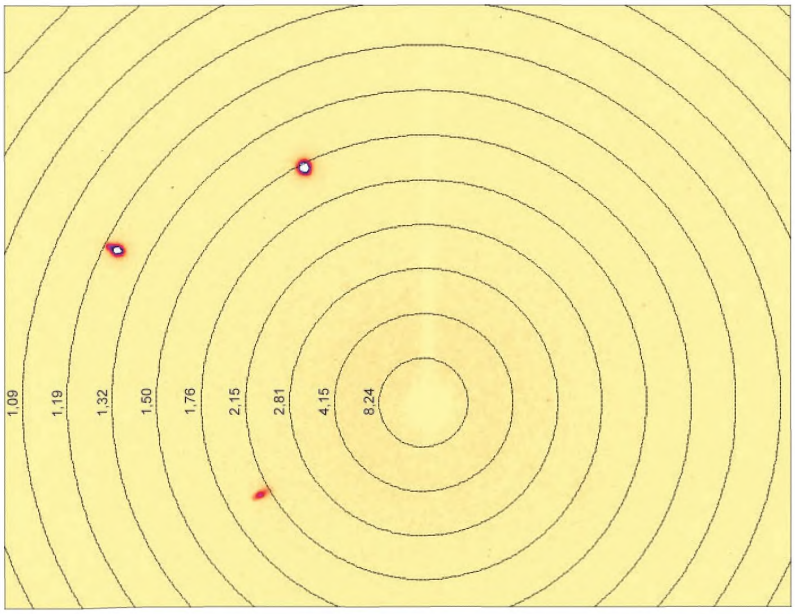
Поскольку при изменении температуры изменяются параметры решетки образца, имеет место изменение наблюдаемых значений углов θ для максимумов брэгговских отражений. По измеряемым углам для каждой температуры на основании формулы 2 рассчитывают искомые параметры кристаллической решетки. Требуемую температуру или заданный температурный режим исследуемых образцов поддерживают на дифрактометре XCalibur фирмы Rigaku-Oxford Diffraction с точностью стабилизации температур 0,5 °С в диапазоне температур от 297 К до 300 К. Температуру образца измеряют поверенным

измерителем температуры и влажности ИВТМ-7, размещенным в непосредственной близости от образца с доверительной погрешностью 0,7 К.

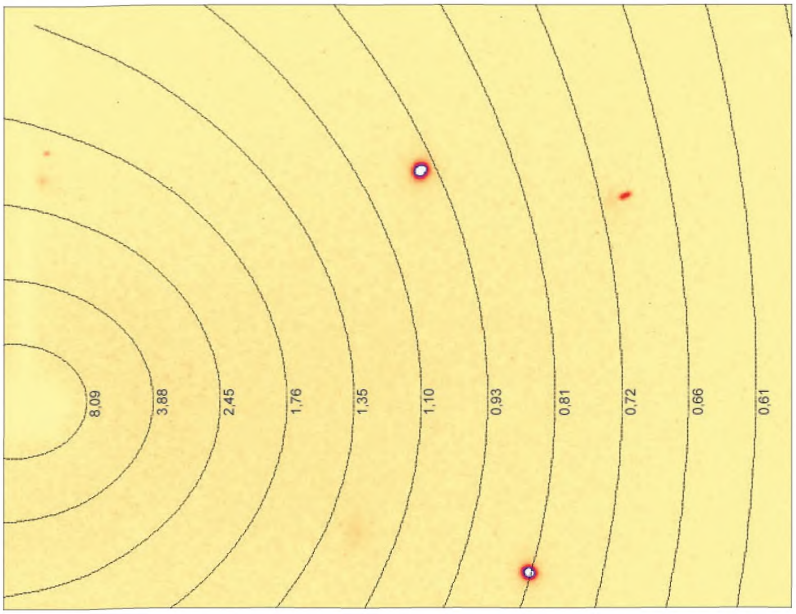
На других типах дифрактометров или прецизионных камер специальные устройства регулируют подогреваемые потоки азота или гелия по всем диапазонам температур с точностью стабилизации температуры в пределах 0,1 °С—0,2 °С.

4.5 Экспериментальные данные

На рисунке 2 представлены иллюстрации дифракционной картины из фрейма, зафиксированного при невысоких углах. Форма дифракционных пятен на дифрактограммах монокристалла ванадия показывает хорошее качество образца, выбранного для последующего анализа всей дифракционной картины.

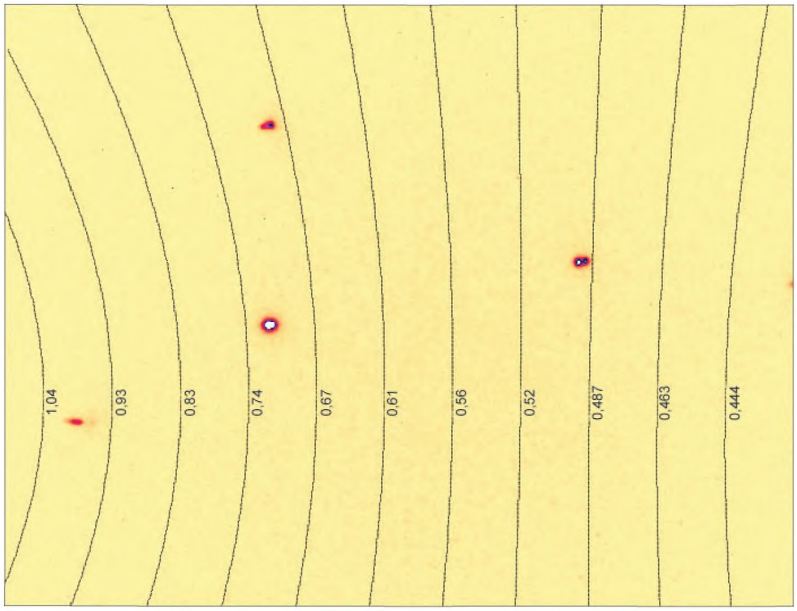


а)



б)

Рисунок 2 — Дифрактограммы монокристалла ванадия



в)

Рисунок 2, лист 2

Диаграмма фазовых равновесий для ванадия с небольшим содержанием кислорода представлена в [1]. При этом отмечается, что небольшие добавки кислорода способствуют линейному увеличению значения параметра решетки безкислородного ванадия. Это позволяет оценивать содержание кислорода для анализируемых образцов и сравнивать результат с данными химического анализа.

В таблице 1 представлены результаты обработки данных для трех различных образцов. Воспроизводимость результатов для трех экспериментов очень высокая, что позволяет использовать среднее значение в качестве стандартного справочного данного.

Таблица 1 — Параметры кристаллической решетки монокристаллического ванадия для высокоуглового диапазона с углом детектора 113°

Образцы	Параметр решетки, нм
1	0,303374(2)
2	0,303151(3)
3a	0,303547(2)
3b	0,303571(3)
Среднее значение из 3a и 3b	0,303559(17)
Среднее значение по всем образцам	0,30336(20)

Примечания
1 — В круглых скобках приведены числовые значения неопределенностей каждой серии измерений.
2 — Среднее значение по всем образцам вычисляют по значениям 1 и 2 образца и по среднему значению образцов 3a и 3b.

Значения параметров кристаллической решетки ванадия зависят от температуры, методов измерений и от чистоты исследуемых образцов. Характеристики этих зависимостей для поликристаллического ванадия, полученные в ряде научных работ, описаны и проиллюстрированы в графическом и табличном виде в [1].

4.6 Результаты определения коэффициентов теплового расширения

Тепловое расширение веществ и материалов и значения (КЛТР) и его изменение с температурой определяют на основе учета ангармонических эффектов в динамике кристаллической решетки. Значение КЛТР прямо пропорционально коэффициенту ангармоничности в разложении потенциальной энергии и имеет одинаковый с ним знак.

В [1] приведены результаты анализа измерений для определения параметров кристаллической решетки и КЛТР ванадия различными методами, включая рентгеновские, при разных температурах.

Тепловое расширение ванадия чувствительно к примесям в материале. Увеличение содержания примесей на 0,1 % приводит к увеличению теплового расширения при $T = 300$ К на 30 %. Характеристика чистоты образцов, методы, интервалы температур, использованные в работах различных исследователей, для определения коэффициентов теплового расширения ванадия проанализированы и представлены в табличной форме в [1].

В приведенной ниже таблице 2 представлены обобщенные значения КЛТР в диапазоне температур от 220 К до 400 К.

Таблица 2 — Значения КЛТР ванадия в диапазоне температур от 220 К до 400 К

Температура, К	КЛТР, α 10^{-6} град$^{-1}$
220	7,65
240	7,71
260	7,76
280	7,80(1)
300	7,84(1)
400	8,5(2)
Примечание — В круглых скобках приведены числовые значения неопределенностей.	

Данные о параметрах кристаллической решетки и значениях КЛТР ванадия, представленные в работах различных исследователей, определяют уровень теоретических расчетов. По результатам этих расчетов судят о необходимости проведения дополнительных и подробных измерений монокристаллических образцов с учетом возникновения нелинейного поведения параметров решетки и КЛТР в различных диапазонах температур, так как при понижении температуры появляются признаки фазовых переходов, связанные с особенностями электронной структуры этого элемента.

При разработке таблиц стандартных справочных данных используют температуру или диапазон температур вблизи конкретного задаваемого значения. Реперной точкой считают температуру, которая соответствует нормальным условиям измерений, то есть вблизи температуры 300 К (от 23 °С до 27 °С), используя для сравнения наиболее доступный диапазон температур, в котором результаты измерений достаточно хорошо согласуются между собой.

4.7 Достоверность данных

Достоверность полученных данных по значениям величины параметра кристаллической решетки и КЛТР оценивают по результатам совместной обработки результатов измерений и сравнением рекомендуемых значений с обоснованными данными из ряда других исследований. Абсолютную погрешность 0,00022 нм вычисляют по результатам трех независимых измерений при доверительной вероятности 0,95 %. Для обеспечения высокой достоверности полученных результатов проводят предварительные измерения характеристик государственных стандартных образцов дифракционных свойств на тех же экспериментальных установках.

Библиография

[1] Кодесс Б.Н. Таблицы стандартных справочных данных, ГСССД 341—2018. Ванадий. Параметры кристаллической решетки. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 240 К до 400 К. — М.:ФГУП «ВНИИМС», 2018. — 34 с.

УДК 669.539.5-536.6:006.354 ОКС 17.020

Ключевые слова: Государственная система обеспечения единства измерения, стандартные справочные данные, структурные характеристики веществ, дифракционные свойства, параметры кристаллической решетки, коэффициент линейного теплового расширения ванадия, монокристаллы, стандартные образцы, высокая точность, воспроизводимость и достоверность результатов

БЗ 1—2019/73

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 11.12.2018. Подписано в печать 21.12.2018. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении 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