ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 8.949— 2018

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ. НИОБИЙ

Параметры кристаллической решетки. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 120 К до 400 К

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

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 4 декабря 2018 г. № 1055-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 Данные о тепловом расширении ниобия, коэффициенте линейного теплового расширения в диапазоне температур от 120 К до 400 К 6
4.6 Достоверность данных 7
Библиография 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ. НИОБИЙ

Параметры кристаллической решетки. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 120 К до 400 К

State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard reference data. Niobium. The parameters of the crystal lattice. Coefficient of linear thermal expansion from 120 K to 400 K

Дата введения — 2019—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на стандартные справочные данные ниобия, базовую характеристику конденсированного вещества — параметров кристаллической решетки в сферических монокристаллических образцах кислорода и на данные о величинах коэффициента линейного теплового расширения в диапазоне температур от 120 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 ниобия (Nb) и данные о коэффициенте линейного теплового расширения (КЛТР) по результатам высокоточных измерений на современном дифрактометрическом оборудовании.

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

Издание официальное

и отталкивания между атомами. Объем ячейки, вычисляемый по этим данным, и значения КЛТР при наличии данных для различных температур используют при проектировании материалов, включающих ниобий, в различных устройствах. Диапазон, в котором используют ниобийсодержащие материалы, включает температуры от низких до предельно высоких температур.

Таблицы стандартных справочных данных о параметрах кристаллической решетки сферических монокристаллических образцов кислорода в техническом высокочистом ниобии получены методом газотранспортного синтеза.

4 Основная часть

В настоящем стандарте по результатам дилатометрических измерений компараторным методом приведены стандартные справочные данные о параметрах кристаллической решетки и о величинах КЛТР ниобия в диапазоне температур от 120 К до 400 К, разработанные в соответствии с ГОСТ Р 8.614 и ГОСТ 34100.3.

Достоверные данные получены с использованием современных рентгеновских дифрактометров для измерения структурных характеристик монокристаллов и обоснованных научных работ.

4.1 Подготовка образцов

Для исследования в настоящем стандарте используют образцы из друз ниобия, с небольшим (0,3 масс. %) различным обогащением кислорода, полученных газотранспортным методом из дополнительного очищенного сырья. Образцы для прецизионных измерений подготавливают из кубиков монокристаллических друз.

Для высокоточного рентгенографирования используют образцы сферической формы, которая позволяет 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. Сферические образцы имеют диаметр от 0,3 мм до 0,4 мм, что позволяет использовать весь объем образца для измерений. Объем и условия полного рентгеновского эксперимента устанавливают отдельно для каждого конкретного образца.

Для обкатки образцов 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 также высокотвердым эльборовым покрытием. Источником воздуха служит компрессор, например аэрографа.

Искаженный слой снимают травлением. Раствор для химического полирования ниобия содержит: плавиковую кислоту, серную кислоту, азотную кислоту, карбамид и воду, соотношение которых в масс. %, представлено в таблице 1.

Таблица 1 — Соотношение компонентов в растворе для травления ниобия

Вещество	Соотношение компонентов, масс. %
Плавиковая кислота	5,6—6,2
Серная кислота	56,3—46,9
Азотная кислота	25,2—25,7
Карбамид	0,5—1,5
Вода	20,8—21,3

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 и монтажа монокристаллических сфер используют спирт и клей-гель «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

Фиксацию дифракционной картины для определения параметров кристаллической решетки проводят с использованием устройств дифрактометра, приставок специальной конструкции и программного обеспечения, которые позволяют анализировать достаточно полную дифракционную картину монокристаллов. 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, объема элементарной ячейки. За длину волны от излучения Мо-анода рентгеновской трубки для характеристического излучения ($K_{\alpha}1$) принимают 0,070932 нм. В усиливающую оптическую систему включают графитовые монохроматоры и коллиматоры с внутренним отражением. За счет использования характеристик рентгеночувствительного экрана осуществлял работу двумерный детектор дифрактометра, основанный на CCD-технологиях. Вся система регистрации сигналов характеризуется достаточно низким уровнем шумов, что позволяет проводить исследования образцов малого объема. Конструкции дифрактометров, применяемые в системе, позволяют регистрировать от 1800 до 2500 брэгговских отражений при температуре 300 К, которые используют для расчета параметров кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки) и значений коэффициентов КЛТР.

Для увеличения точности получаемых данных при нормальной температуре фиксируют высокоугловые рефлексы (более высокие порядки отражений от семейства кристаллографических плоскостей), которые обеспечивают близость к углу скольжения 90° и, следовательно, максимально возможную точность. Поскольку интенсивность таких брегговских 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 координатах которого происходит процесс измерения. Общее время эксперимента для каждого образца при нормальных условиях измерений составляет от 40 до 90 ч непрерывной работы дифрактометра.

Блок-схема дифрактометрической системы представлена на рисунке 1.

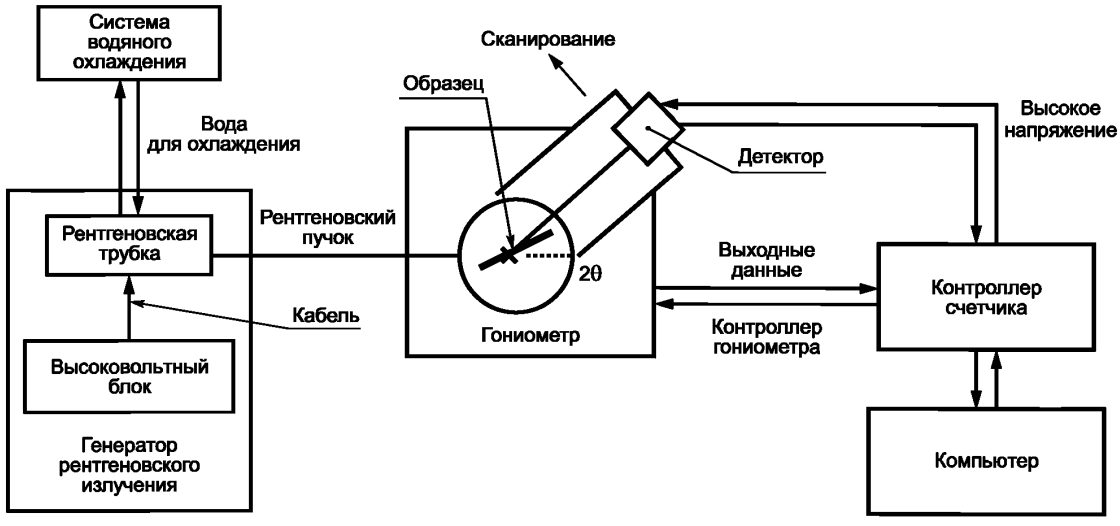

Рисунок 1 — Блок-схема дифрактометрической системы с использованием коротковолнового излучения

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 экспериментальных данных проводят сравнительный анализ с эталонными средствами измерений: со стандартными образцами дифракционных свойств монокристаллов, включая ГСО ПРФ-4 (ПРФ-3) кремний и ГСО ПРФ-9 (ПР-1) силицид ванадия, которые предварительно измеряют на той же установке для ее калибровки.

4.3 Особенности процедуры измерений

4.3.1 Регистрации дифракционной картины

Для регистрации дифракционной картины устанавливают расстояние кристаллического детектора равным 41,5 мм и используют коллиматор с диаметром 0,5 мм. «Бункеровку» (объединение пикселей или разбиение матрицы на субблоки) устанавливают 2 × 2, с разрешением матрицы детектора 1024 × 1024 пк. Для молибденового источника рентгеновского излучения значения напряжения и тока устанавливают: 50 кВ и 40 мА или 33 кВ и 50 мА, когда требовалось устранить отражения, соответствующие второй гармонике ($\lambda/2$).

4.3.2 Юстировка образца

Юстировку образца Nb 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 Nb при нормальных условиях измерений обычно соблюдают следующие условия:

- температура воздуха — в диапазоне 297 К—300 К [(24 °С —27 °С)] ±2;
- 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.

Первую типовую предварительную съемку для проверки каждого образца на соответствие исследуемой фазе и для оценки уровня совершенства вещества производят с общим временем 5—10 мин для пробного определения параметров решетки кристалла конкретного образца. По окончании этой съемки оценивают отличие параметров решетки кристалла от ожидаемых, процентное отношение числа отражений на дифракционной картине, удовлетворяющих выбранному типу элементарной ячейки. Далее оценивают качество дифракционной картины в целом, включая форму дифракционных максимумов. На основании анализа принимают решение о дальнейшей работе с данным образцом.

Для образца Nb, выбранного из партии, проводят вторую предварительную съемку с общим временем экспозиции 60—120 мин для оценки параметров основного эксперимента. 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 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. Определение параметров элементарной ячейки осуществляют последовательно. Сначала проводят поиск отражений на каждом фрейме и определяют ячейку, размеры которой удовлетворяют не менее 90 % зафиксированных 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 программой CrysAlis вводят поправки на эффект Лоренца и на поляризацию.

4.4 Процедура определения параметров кристаллической решетки

Для расчета значений параметров решетки используют значения углов θ, соответствующих максимумам распределения интенсивностей брегговских 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...);

λ — длина волны используемого излучения.

Для расчета размеров «a» элементарной ячейки (квадратичные формы) с кубической симметрией используют формулу

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

Поскольку при изменении температуры изменяются параметры решетки образца, то имеет место изменение наблюдаемых значений углов θ для максимумов брегговских отражений. Поддержание требуемой температуры или заданного температурного режима исследуемых образцов проводят на дифрактометре XCalibur фирмы Rigaku-Oxford Diffraction с точностью до 0,5° в диапазоне температур от 298 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.

Дифракционная картина из фрейма, зафиксированного при невысоких углах, представлена в [1]. Форма дифракционных пятен на дифрактограммах показывает хорошее качество образца, выбранного для последующего анализа всей дифракционной картины.

Для расчета параметра кристаллической решетки (размеров элементарной решетки) используют измеренный образец с достаточно низким содержанием кислорода, до 0,3 масс. %. Значения результатов рассчитывает программа в ходе каждой серии уточнения размеров ячейки по набору. Каждое уточнение (серию) повторяют несколько раз, до тех пор, пока в результате последовательной обработки массива не начинают повторяться значения параметров в пределах значения погрешности (значения одной сигмы).

В таблице 2 приведены результаты расчетов для высокоуглового диапазона. Это соответствует углу установки детектора 113° по шкале 2θ (шкала перемещения детектора). При повторных экспериментах, проводимых при повороте образца на держателе и дополнительной проверки юстировки, после поворота держателя, выбирают средние значения для каждого образца. Затем выбирают среднее значение от всех исследованных образцов, которое включают в таблицу стандартных справочных данных.

Таблица 2 — Результаты определения параметра кристаллической решетки (размера элементарной ячейки) для α-фазы монокристаллического ниобия по данным высокоуглового диапазона

№ серии	Параметр, нм
1	0,330587(6)
2	0,330652(3)
Среднее	0,330620(46)
Примечание — В круглых скобках приведены числовые значения погрешностей каждой серии измерений.	

В таблице 3 приведены результаты измерений параметров решетки (технического) чистого ниобия, полученные в различных организациях, включая НИСТ США, представленные в базе международного центра справочных (референтных) дифракционных данных (ICDD, PDF-2) вместе со средним значением таблицы 2.

Таблица 3 — Результаты определения параметра кристаллической решетки для образцов ниобия вместе с данными из базы ICDD (PDF-2)

a, нм	Год	Ссылка
0,330620(46)	2018	ВНИИМС
0,33063	1975	[26]
0,330656(2)	1959	[27]
0,33066	1938	[28]
0,33066	1985	[29]
0,330681	1959	[30]
0,33065(1)		Среднее

Примечание 1 — В круглых скобках приведены числовые значения погрешностей каждой серии измерений.

Примечание 2 — В квадратных скобках приведены библиографические ссылки, которые представлены в [1].

Анализ значений параметров, представленный в таблице 3, показывает, что соответствие данных достаточно высокое. Поэтому в качестве стандартного справочного данного для технически высокочистого ниобия с малым содержанием кислорода рекомендуют значение a = 0,33065(1).

4.5 Данные о тепловом расширении ниобия, коэффициенте линейного теплового расширения в диапазоне температур от 120 К до 400 К

Тепловое расширение (ТР) веществ и материалов определяют на основе учета ангармонических эффектов в динамике кристаллической решетки. Значение теплового расширения прямо пропорционально коэффициенту ангармоничности в разложении потенциальной энергии и имеет одинаковый с ним знак, включая вклады различной природы, роль которых преобладает в разных температурных диапазонах по-разному.

Наиболее точное сравнение результатов определения ТР осуществляют по результатам измерения удлинений размеров анализируемых веществ и материалов. Исходные данные результатов непосредственных измерений удлинения не всегда приводятся в различных источниках. Поэтому для установления характеристик воспроизводимости результатов и уровня достоверности сопоставление данных разных авторов осуществляют по значениям КЛТР с учетом инструментальных особенностей установок для определения КЛТР. При получении значений коэффициентов теплового расширения (КТР) используют данные об удлинениях при двух разных температурах, что приводит к формированию дополнительного расчета неопределенностей. Затем значение разности размеров, отнесенной к исходной величине размера элементарной ячейки и к величине разности температур, приписывают к значению для середины интервала температур, при которых произведено измерение. Дополнительно точность и уровень достоверности данных о КТР определяют по согласованию данных, получаемых на дилатометрических устройствах, сконструированных на различных физических принципах и способах передачи единицы длины, а также с учетом точности измерения температуры и величины температурного интервала. Наиболее адекватно результаты получают на устройствах для рентгеновской дилатометрии, в которой данные получают непосредственно по определению размеров элементарной ячейки кристаллической решетки вещества. В других методах требуется более тщательный учет состояния анализируемого вещества, так как приобретают иногда решающее значение наличие пор, газообразных примесей и других дополнительных систематических вкладов, включая вклады микро- и макроструктурных факторов, определяющих размер и темп его изменения в различных температурных интервалах.

Выбор интервала температур для определения КЛТР связывают с различной природой вкладов в тепловое расширение и соответственно с изменением характера увеличения значения КЛТР при повышении температуры от абсолютного нуля. При измерении уменьшают температурный интервал, в котором происходит определение КЛТР. Для ключевых материалов измерения проводят с интервалом от 1 до 10°. Для изучения фазовых переходов температурный интервал сокращают до 0,1° в области, примыкающей непосредственно к критической точке фазового перехода. Для стандартных данных рас-

ширение интервала температур свыше 100° непригодно (см. [1]). Эти данные используют только для предварительной оценки.

Для таблиц стандартных справочных данных используют температуру или диапазон температур вблизи конкретного задаваемого значения. «Реперной» точкой считают температуру, которая соответствует нормальным условиям измерений, т. е. вблизи температуры 300 К (23 °С—27 °С), используя, например для сравнения наиболее доступный диапазон температур от 280 К до 350 К, в котором результаты измерений достаточно хорошо согласуются между собой.

Соответствующие результаты в различных диапазонах температур для ниобия приводятся в [1].

4.6 Достоверность данных

Достоверность полученных данных по значениям величины параметра кристаллической решетки и КЛТР оценивают по результатам совместной обработки серий измерений и сравнением рекомендованных с обоснованными данными различных источников. Стандартное (среднеквадратическое) отклонение в условиях повторяемости (сходимости) средних значений по результатам двух серий независимых измерений составляет 0,00046 нм. Для обеспечения высокой достоверности полученных результатов проводят предварительные измерения государственных стандартных образцов дифракционных свойств на тех же экспериментальных установках для их калибровки.

Библиография

[1] Кодесс Б.Н. Таблицы стандартных справочных данных, ГСССД 340—2018. Ниобий. Параметры кристаллической решетки. Коэффициент линейного теплового расширения в диапазоне температур от 120 К до 400 К. — М.: ФГУП «ВНИИМС», 2018. — 40 с.

УДК 669. 539.5-536:006.354 ОКС 17.020

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

БЗ 12—2018/49

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 05.12.2018. Подписано в печать 13.12.2018. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,24.
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