

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-61-70

УДК (UDC) 620.11.669.17.539.25/2

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ ЗАЯВЛЯЕМЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ДИФРАКТОМЕТРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

© Борис Николаевич Кодесс, Александр Юрьевич Кузин

ФГУП «ВНИИМС», Москва, Россия; e-mail: kodess@mail.ru

Статья поступила 12 июля 2017 г.

Представлен обзор особенностей сертификации дифрактометрических измерительных систем с применением коротковолнового излучения, предназначенных для фазового анализа веществ и материалов. Точность результатов фазового анализа в основном определяется методическими погрешностями, а не инструментальными характеристиками дифрактометров. Для идентификационного (качественного и полукачественного) анализа используют базы структурных данных и отношения интегральных интенсивностей брегговских отражений. Для оценки достоверности результатов количественного фазового анализа необходимо провести испытания измерительной системы в целом, включая программное обеспечение, с применением аттестованных СО параметров решетки (размеров элементарной ячейки), СО с аттестованным соотношением интенсивностей брегговских отражений и/или СО для методов Ритвельда, позволяющих определить содержание каждой фазы. Использование адекватных СО обеспечивает повышение достоверности результатов фазового анализа.

Ключевые слова: фазовый анализ; заявляемые характеристики дифрактометров; оценка соответствия; испытания и периодическая поверка; базы стандартных справочных данных; стандартные образцы дифракционных свойств.

CONFORMITY ASSESSMENT OF THE CLAIMED CHARACTERISTICS OF DIFRACTOMETERS FOR PHASE ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

© Boris N. Kodess and Aleksandr Yu. Kuzin

All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia.

Submitted July 12, 2017.

A review of the features of test performances for the purpose of certification of diffractometric measuring systems using short-wave radiation (x-ray and neutron radiation) which are intended for diagnostics of phase composition of substances and materials is presented. The main contribution to the uncertainty of the results of phase analyses is made by methodological errors, much more significant than instrumental characteristics of diffractometers. The problems of conformity assessment to the claimed characteristics of the corresponding diffractometric systems intended for various types of phase analysis are considered. For the identification (referenced as “qualitative” or “semi-qualitative”) analysis, various structural databases and sometimes the values of the integral intensity ratios of Bragg reflections of certified standard reference materials (CSRMs) are used. To achieve high accuracy and reliability of quantitative phase analysis calculations of the angular positions of reflections should be performed on the basis on standardized (certified) reference (evaluated) data of crystallographic databases. To assess the reliability of the results, the equipment (diffractometric measuring systems) should be tested together with the software and CSRMs sets should be also used. The sets of CSRMs include certified characteristics, i.e. the lattice constants (unit cell dimension), the intensity ratio of Bragg reflections, and/or the mass fraction of the composition of each phase, determined by Rietveld methods, which provide rapid achievement of higher accuracy and reliability. The sets of CSRMs used for testing and especially during operation of diffractometers enable specialists and metrologists to ensure high quality and legitimacy of measurement results, which allows further refining of materials engineering technology and ensure the reliability and safety of products.

Keywords: accuracy and reliability of phase analysis; claimed characteristics of diffractometers; conformity assessment; standard reference database; certified standard reference materials (CSRMs) of diffraction properties.

Понятие «фаза вещества» введено в практику диагностики материалов для описания его фазового пространства, в котором имеется объект с заданной массой элементов, ее составляющих, описаны энергетические параметры взаимодействия элементов, обуславливающие особенности его структуры, определена локализация элементов этой структуры в пространстве его элементарной воспроизводимой ячейки, установлено положение на интервале временной эволюции состояния этого вещества, в том числе, при различных воздействиях, и установлена обобщенная характеристика фазы — информационная компонента, связанная с целями использования данного вещества [1 – 3].

Дифрактометры с применением коротковолнового излучения для диагностики веществ, включающей определение состава, типа, строения и количества фаз, образованных из элементов этих веществ, пришли на смену устройствам с фотографической регистрацией отраженного излучения уже более 60 лет тому назад. В ходе рентгенографирования материалов происходит взаимодействие рентгеновских лучей с электронными оболочками атомов — компонент вещества в элементарной ячейке (дифракция нейтронного излучения происходит на ядрах атомов, также в последнее время стандартизированы устройства, использующие дифракцию электронов). Заметное взаимодействие с конденсированным веществом отличает эти методы от оптических дифракционных методов анализа. Это отличие необходимо учитывать при получении количественных результатов фазового анализа. Вначале дифрактометрические устройства и методы определения фазового состава с применением рентгеновского, а затем и нейтронного излучения [4], совершенствовались в основном за счет модернизации технической части и автоматизации ее работы. Затем значительное повышение качества результатов фазового анализа обеспечивалось, прежде всего, за счет совершенствования значительной информационной составляющей результатов измерений характеристик фаз; методический вклад в погрешность (неопределенность) результатов определения фазового состава становится в настоящее время преобладающим.

Действительно, в отличие от большинства физико-химических методов анализа дифрактометрический метод позволяет также определять структуру анализируемой фазы вещества, т.е. степень и формы взаимодействия элементов, составляющих фазы материалов, которое приводит к появлению определенного уровня порядка в расположении атомов, наиболее четко выраженного для монокристаллов данного вещества. Каждой фазе присуще свое упорядоченное и индивидуальное построение элементарной ячейки, что и позволяет на основе законов, описывающих взаимодействие падающего излучения с веществом, различать эти фазы и определять их содержание (количество) в общей массе анализируемого вещества,

например, в руде или в смеси различных фаз. Широкое применение дифрактометрических методов обусловлено тем, что достоверная информация о структуре и количественном соотношении фаз обеспечивает оптимальное использование природных ресурсов и создание материалов с требуемыми характеристиками. Именно тонкие особенности структуры, а в последнее время и степень дисперсности при достижении наноразмерного состояния фаз, определяют функциональные характеристики (свойства) используемых материалов и/или особенности биологического применения полезной (активной) фазы макромолекулярных веществ.

В настоящее время большинство центральных заводских лабораторий (экспедиций в горной промышленности) имеет рентгеновские дифрактометры того или иного типа, контролирующие качество материаловедческой, машиностроительной или фармацевтической продукции и извлечение природных ресурсов. Дифрактометры некоторых типов включены непосредственно в технологическую цепочку для контроля влияния воздействий на фазы при обработке материалов. Институты Академии наук, университеты и другие организации, связанные с разработкой и оптимизацией использования функциональных характеристик веществ и материалов, также оснащены дифрактометрами как общего (многофункционального, включая все виды фазового анализа) назначения, так и специализированными дифрактометрическими установками для качественного (идентификационного) и полуколичественного фазового анализа. Более высокая точность и достоверность дифрактометрических методов, неразрушающий вид контроля, учет анизотропии строения и свойств и возможность их более глубокой и всесторонней характеристики часто делают результаты дифрактометрических измерений арбитражными и исходными для аттестации большинства других физико-химических методов анализа. Чувствительность дифрактометрических методов определяется особенностями элементного состава и строения анализируемой фазы. Иногда она достигает 0,01 % ат. Общая погрешность (неопределенность) может составлять в сложных случаях от 0,1 % до 5 % отн., при этом у дифрактометрических методов более высокая экспрессность сочетается с автоматизацией контроля технологических процессов.

Цель данной работы — представить краткий обзор различных способов выполнения фазового анализа с использованием дифрактометров, а также описать особенности и требования к проведению оценки соответствия заявляемым характеристикам дифрактометров различных типов, предназначенных для количественного и качественного (идентификационного) фазового анализа.

Дифрактометрические измерительные системы

Дифрактометры всех типов являются сложными измерительными системами, поскольку представляют собой совокупность нескольких определенным образом соединенных средств измерений и других технических устройств (компонентов измерительной системы), образующих измерительные каналы. Основная особенность установок состоит в том, что технические и метрологические характеристики самостоятельных частей этих систем основаны на различных единицах измерений.

Лабораторные источники излучения дифрактометрических установок разработаны с учетом различной геометрии фокусировки излучения, требований к чувствительности отраженного излучения и точности позиционирования держателей образцов и детектора. Существуют единичные лабораторные установки (NIST, США) [5, 6], которые в достаточной мере удовлетворяют условиям очень высокой точности получения и определения характеристик дифракционной картины. В то же время для большинства известных типов промышленных дифрактометров необходимо вводить большое число дополнительных систематических поправок, чтобы перейти от измеряемого углового распределения отраженных импульсов рентгеновского излучения к зарядовому распределению в элементарной ячейке и, следовательно, к более высокому уровню надежности извлекаемой информации и достоверности данных о составе и состоянии фаз материала. Для непосредственного (*in situ*) наблюдения изменения состояния фаз при различных внешних воздействиях (температуры, давления и др.) используют более мощные синхротронные источники рентгеновского излучения, применение которых может существенно расширить угловой диапазон регистрации, а также позволяет обеспечить более высокую монохроматичность падающего излучения и работать даже с незначительным количеством различных фаз в общем объеме анализируемого вещества. Дифрактометры с синхротронными источниками позволяют в результате измерить изменение интенсивности брегговских отражений при изменении состояния данной фазы вещества, установить особенности его эволюции, в том числе, в ходе различных фазовых превращений. Еще один вид дифрактометров для анализа фаз использует дифракцию электронов. Современные электронные микроскопы с соответствующими приставками для анализа дифракции электронов или специализированные электронографы обеспечивают идентификацию в очень малых объемах анализируемых объектов. В отдельных случаях преимущество имеют нейтронные дифрактометры, особенно при анализе веществ, содержащих легкие элементы [4].

Для образцов в виде монокристаллов современные дифрактометры обеспечивают получение трехмерной картины, где можно четко различить системы брегговских отражений от каждой фазы, так как эти

отражения практически не перекрываются в регистрируемой части сферы Эвальда. Анализ дифракционной картины монокристаллов, благодаря возможности достижения ее наивысшего в настоящее время качества, позволяет установить заселенность позиций каждого атома в элементарных ячейках (тип и количество вещества) и другие характеристики фаз. Например, можно установить геометрические характеристики двух сосуществующих фаз в суперсплавах на основе никелида титана [7], размеры ячеек которых очень близки между собой. В результате достаточно точно определяется соответствие параметров решетки этих фаз, степень которого коррелирует со многими функциональными характеристиками этих материалов. Аналогичные параметры соответствия эпитаксиальной структуры с характеристиками подложки можно определить с большой точностью для пленок на монокристаллических подложках, используя специальные приставки для анализа монокристаллов, которые могут быть установлены и на дифрактометры, сконструированные для анализа поликристаллов [8].

Более широко распространены дифрактометры для анализа дифракционной картины поликристаллических веществ. Большая площадь поверхности образцов, облучаемой падающим пучком, наличие приставок для вращения позволяют надежно определить фазовый состав веществ с различной, иногда очень значительной величиной зерна. Однако главное отличие от методов монокристаллической дифрактометрии состоит в том, что дифракционная картина поликристаллов представляет собой одномерное сечение дифракционной картины множества произвольно ориентированных зерен и блоков мозаики в них. В этой проекции часто имеет место заметное перекрывание профилей брегговских отражений. Оно происходит и в случае однофазного вещества, когда, например, наблюдается низкая симметрия анализируемой фазы и особенно в смеси фаз, когда некоторые размеры элементарных ячеек каждой фазы близки между собой. В настоящее время сложные дифракционные картины в их одномерном представлении могут быть также достаточно уверенно обработаны и рассчитаны методами анализа профилей отражений с помощью современных компьютерных программ, хотя точность результатов остается на порядок величины ниже, чем в случае использования монокристаллов.

На рис. 1, а представлена типичная дифракционная картина для Государственного стандартного образца дифракционных свойств ГСО ПРИ-7а (оксид алюминия) (ФГУП «ВНИИМС»), полученная при накоплении большого числа отраженных импульсов рентгеновского излучения. Как видно из рисунка, повышенное число накопленных импульсов позволяет надежно измерить и слабые отражения, учет которых необходим при расчете параметров решетки и в случае, когда требуется с более высокой точностью различать фазы в анализируемом веществе.

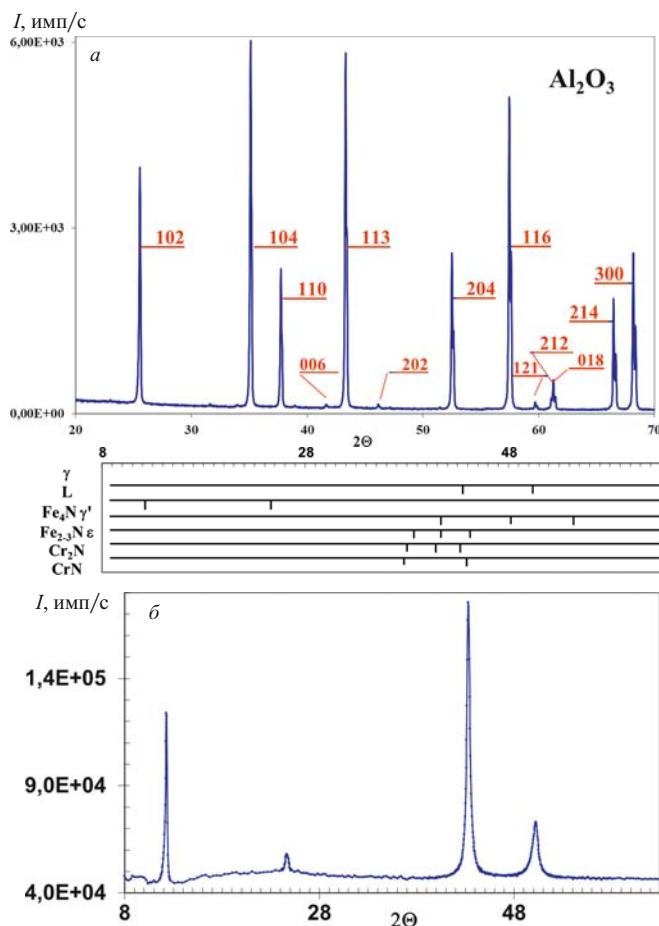


Рис. 1. Дифракционная картина ГСО ПРИ-7а (а) и образца высокопрочной стали (б) (излучение от Си-анода)

Особенности различных видов фазового анализа

Рассмотрим начальный этап фазового анализа. На этом этапе качественного (идентификационного) анализа необходимо провести анализ профилей полученной дифракционной картины, найти их максимумы (по значению первой производной угловой зависимости интенсивности в соответствующем угловом интервале) и рассчитать на основе закона Брегга – Вульфа (см. ниже) значения межплоскостных расстояний, соответствующих параметрам кристаллической решетки (размерам элементарной ячейки). Затем для начальной идентификации (качественной оценки) типа присутствующих фаз сравнивают результаты измерений с аналогичными наборами из баз кристаллографических данных.

Известно несколько отечественных и зарубежных баз данных для определения структурных характеристик как поли-, так и монокристаллов. Среди них, например, обширные платные базы ICDD (Международный центр структурных данных, США), начальные версии которых были сформированы без каких-либо особых требований. Позднее в эти базы были включены результаты различного уровня точности, полученные рядом авторов. Известны также такие

бесплатные базы данных, как COD (Crystallography Open Database — база данных кристаллических структур), American Mineralogist Crystal Structure Database — база органических, неорганических, металлоорганических соединений и минералов, за исключением биополимеров, AmMiner и др. Надо учитывать, что многие базы, как и база ICDD (например, PDF2), не содержат оценочных критериев точности помещенных в них данных. Отечественная информативная база данных «МИНКРИСТ», которая развивается с 1985 г., имеет целью создание оригинальной комбинации из базы данных по кристаллическим структурам минералов (и их структурных аналогов), программно формируемой под-базы данных по расчетным рентгеновским поликристалл-стандартам и прикладного программного пакета. Программный пакет этой базы использует накопленную информацию для расчета поликристалл-рентгенограмм по структурным данным (с выделением и хранением поликристалл-тестового образца) для качественного и количественного рентгенофазового анализа.

В качестве примера способа идентификации фаз на рис. 1, б представлены дифракционная картина для высокопрочной стали и данные о возможных фазах в таких сталях из картотеки базы данных ICDD. Положения максимумов отражений представлены в виде штрихов в одном масштабе угловой шкалы. Видно, что в образце можно идентифицировать основную фазу — гамма-железо — и дополнительную L-фазу. В то же время надежно идентифицировать присутствующие в заметном (по металлографическим данным) количестве другие упрочняющие нитридные фазы очень трудно, несмотря на накопление значительного числа импульсов в представленной дифракционной картине. Это связано с тем, что угловые позиции максимумов отражений от этих фаз близки к позициям основной фазы или накладываются на них. Следует отметить, что обычно для первичной идентификации используют только небольшую часть дифракционной картины (см. рис. 1, а) с наиболее интенсивными отражениями. Таким образом, возможности идентификации фаз ограничены разрешением фрагментов дифракционной картины в конкретной геометрии дифрактометра данного типа и надежностью данных в используемой базе для распознавания (идентификации) фаз.

Более достоверная идентификация фаз возможна с использованием существующих стандартизированных баз кристаллографических данных, которые в США [9, 10] и России (базы данных в службе ГСССД) продолжают пополняться. Однако большая трудоемкость создания таких баз приводит к тому, что они содержат ограниченное количество стандартизированных данных для наиболее важных материалов современных технологий.

Часто, особенно в геологической отрасли, проводят полуквантитативный фазовый анализ на основе

привязки к так называемому «корундовому числу» (корунд — оксид алюминия, содержащий заметное количество примеси хрома, изменяющей соотношение интенсивностей и угловые позиции брегговских отражений на дифракционной картине, хотя внешне она выглядит так же, как на рис. 1, *а*). Различие в соотношении интегральных интенсивностей для различных образцов корунда влияет на достоверность результатов полуколичественного фазового анализа с применением «корундового числа», которое рассчитывали ранее для многих фаз, используя подмешивание корундового порошка. Для геологов старшего поколения это привычная процедура, хотя она служит лишь для предварительной оценки пригодности найденных природных ресурсов для последующего использования. Такую оценку проводят на основе фазового анализа отобранных и задокументированных образцов с использованием дифрактометров, установленных в соответствующих помещениях (партиях). Точность определения составляет порядка 2–5 % масс., что удовлетворяет требованиям к первичным результатам поисковых экспедиций для распознавания минералов, идентифицируемых методами рентгеновской дифрактометрии.

Намного более полную информацию о фазовом составе и некоторых особенностях строения этих фаз обеспечивают современные методы обработки и расчета дифракционной картины (например, методы Ритвельда [11, 12]), детально развитые почти за 30 лет с момента их возникновения.

Соответствующее программное обеспечение (ПО) для этих методов хорошо дополняет возможности современных дифрактометрических систем, но требует проведения измерений в более широком угловом диапазоне и описания фона и профилей брегговских отражений для создания структурной модели, с которой сравнивают экспериментальные данные. Для требуемого понижения фона дифракционной картины разработаны и совершенствуются новые твердотельные полупроводниковые детекторы, которые обеспечивают более высокое качество отраженного излучения. В настоящее время сочетание ПО с улучшенной инструментальной частью обеспечивает намного более экспрессный фазовый анализ. Например, в технологиях определения криолитового отношения в металлургии алюминиевых сплавов время одного анализа с применением специально подобранных методов Ритвельда может составлять 2–3 мин. Кроме того, современные рентгеновские аппараты снабжены устройствами для одновременной загрузки нескольких образцов, что позволяет быстро сравнивать несколько результатов анализа дифракционной картины для построения рядов данных и оценки влияния внешних факторов (температуры, давления, облучения и др.).

На сегодняшний день для метрологического обеспечения качественного и количественного фазового анализа методами Ритвельда разработано и аттестова-

но несколько видов эталонных средств измерений — стандартных образцов дифракционных свойств, обеспечивающих сертификацию дифрактометров (ФГУП «ВНИИМС») [13–15]. Среди них ГСО 10828–2016 (кремний), ПРФ-4 (ПРФ-3), ГСО 10827–2016 (силицид ванадия), ПРФ-9 (ПР-1) для контроля учета нестехиометрии в составе фаз образцов, ГСО 10660–2015 (купрат иттрия-бария), ПРФС-23 для определения легких элементов в присутствии тяжелых, ГСО 9574–2010 (гексаборид лантана), ПРФ-12 для идентификации по соотношению интенсивности. Все эти ГСО используют для проведения испытаний и при поверке дифрактометров, а также при аттестации референтных методик фазового анализа. Разработаны и аттестованы другие комплекты стандартных образцов, учитывающие такие факторы, как атомный вес элементов, составляющих анализируемые фазы, и размер областей когерентного рассеяния; разработаны также комплекты СО и мер дифракционных свойств, позволяющие учитывать различные факторы, влияющие на точность и достоверность результатов [16]. Отметим, что в настоящее время методы Ритвельда используют и в области строительной индустрии при фазовом анализе материалов [17], что существенно расширяет возможности количественного фазового анализа, подробно изложенные в монографиях и практических руководствах [18], в том числе и без использования быстросканирующих компьютеров [19, 20]. Следует отметить, что в этих монографиях подробно описаны все возникающие на различных этапах фазового анализа возможные источники погрешностей, большинство из которых учтено в современных вычислительных комплексах для обработки больших массивов данных и последующего расчета характеристик фаз.

Чтобы определить фазовый состав, необходимо определить значения углов, соответствующих максимумам возникших брегговских отражений, описывая профили этих отражений той или иной функцией в зависимости от состояния фаз. Значения максимумов используют для определения межплоскостных расстояний и параметров кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки) с учетом длины волны используемого излучения. Основная погрешность определения абсолютных значений угловых позиций максимумов при анализе поликристаллов возникает из-за того, что в дифрактомерах всех типов неизвестно точное положение нуля на шкалах гониометров, так как происходит трудно контролируемая (по точности) сцепка шкал для образца и детектора. Поэтому соответствующую поправку вносят либо начальной калибровкой шкалы гониометра по стандартному образцу, либо рассчитывают и учитывают при обработке характеристик различных участков дифракционной картины с различным уровнем точности, например, с применением различных экстраполяционных функций (рис. 2).

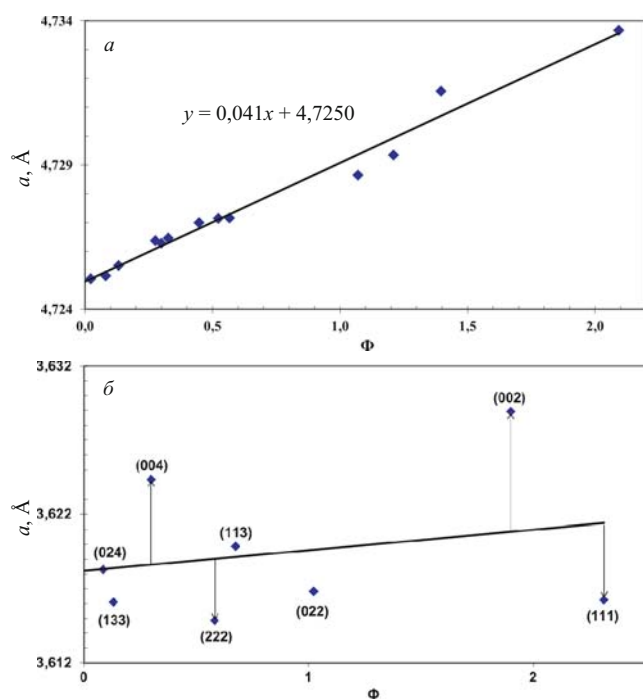


Рис. 2. Экстраполяционная зависимость параметра кристаллической решетки для эталонных (стандартных) образцов дифракционных свойств V_3Si (а) и стали (б)

При проведении испытаний для оценки соответствия дифрактометров заявляемым характеристикам дифракционной картины возникает искушение ограничиться определением не ключевых характеристик дифракционной картины, а только расчетом погрешности определения угловой позиции максимума брегговского отражения. Иногда такая задача дополнительно и неоправданно упрощается выбором интенсивных отражений при сравнительно невысоких углах дифракции (см. рис. 1, а). В то же время дифференцирование уравнения Брегга – Вульфа показывает, что погрешность минимальна при использовании профилей отражений с высокими углами ($2d \sin \theta = n\lambda$, где d — расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, θ — угол дифракции, n — порядок дифракционного максимума, λ — длина волны падающего монохроматического рентгеновского излучения, используемая для расчета межплоскостных расстояний). Поэтому ограничение испытаний анализом только точности определения рассчитываемых угловых позиций брегговских отражений, особенно при малых углах, может приводить к неверному представлению о типе фазы, особенно когда присутствует несколько фаз.

Ошибочность подхода к оценке соответствия заявленному типу с использованием ограниченной программы испытаний иллюстрирует рис. 2. Видно, что значения параметров кристаллической решетки (угловых позиций максимумов) и характеристик фазы анализируемого вещества при использовании различных участков дифрактограмм могут различаться уже во втором знаке после запятой. Для надежной идентифи-

кации часто необходимы значения с точностью до третьего знака, а во многих случаях — до четвертого знака после запятой. Обеспечить такую точность могут дифрактометры нового поколения (начиная с 80-х годов 20 в.). Следующие значительные погрешности могут возникнуть, когда для определения метрологических характеристик качественного и количественного фазового анализа используют только одно, даже самое интенсивное отражение. Это иллюстрирует рис. 2, б, на котором представлена экстраполяционная зависимость, построенная для типичного образца стали и используемая для определения параметров решетки и расчета межплоскостных расстояний при идентификации фаз. Отметим, что в случае сталей, как и ряда других материалов, на угловые позиции и значения параметров решетки заметно влияет наличие дефектов упаковки атомов в элементарных ячейках [21] (на рисунке видно, что имеют место систематические отклонения от экстраполяционной зависимости для различных кристаллографических направлений). Концентрация таких дефектов зависит от энергии их образования и сильно изменяется при термомеханической обработке, необходимой для достижения оптимальных функциональных характеристик фаз. Наблюдаемое систематическое и разнонаправленное (в зависимости от кристаллографического направления) смещение угловых позиций отражений, особенно существенное для первых интенсивных отражений, может исказить результаты идентификационного фазового анализа при использовании баз данных, тем более тех, в которых не указаны критерии точности результатов, получаемых из разных источников.

Таким образом, при испытаниях с назначением «фазовый анализ» необходимо использовать не результаты определения угловой позиции брегговского отражения, тем более, только для одного или двух отражений с невысокими углами дифракции, а ясную физическую величину — параметр кристаллической решетки, которая может быть прослежена к эталонному средству измерения — аттестованному стандартному образцу. Отметим, что при определении числа Авогадро получена максимально достижимая точность определения этой базовой характеристики вещества. В результате в Национальном институте стандартов и технологий (США) эту характеристику ввели в схему прослеживаемости значений, определяемых с использованием промышленных дифрактометров различных типов, к значениям, связанным с методами определения соответствующих фундаментальных физических констант.

Особенности проведения оценки соответствия

Прежде всего, необходимо обратить внимание, что с учетом использования дифрактометров в сфере государственного регулирования были разработаны нормативные документы, устанавливающие требования к основным параметрам и характеристикам этих

измерительных систем [ГОСТ 16865–79. Аппаратура для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов (термины и определения); ГОСТ 24745–81. Аппараты рентгеновские аналитические. Общие технические условия; ГОСТ 4.198–85. СПКП. Аппараты рентгеновские аналитические. Номенклатура показателей (с изменением № 1), включающий показатели стандартизации; ГОСТ 15534–77. Аппараты рентгеновские для структурного анализа. Общие технические условия и др.]. Часть особенностей перехода от регистрируемой дифракционной картины к характеристикам материалов включена в стандарты для характеристики различных материалов. Например, раздел ГОСТ 19658–81 (Кремний монокристаллический в слитках) посвящен условиям ориентировки монокристаллических подложек, показатели погрешности параметров которых можно использовать для последующего фазового анализа пленок на этих подложках.

Учет этих требований к современным методам качественного и количественного фазового анализа необходим для их применения в различных сферах индустрии в целях надежного и безопасного использования веществ и материалов [22]. Для добывающих отраслей промышленности дифрактометры позволяют определять качественный (тип веществ в различных структурных состояниях, на основе существующих баз данных) и количественный фазовый состав руд, нефтеносных пород и др., оценивать способы выделения требуемых фаз. В металлургических отраслях с помощью дифрактометров анализируют изменения фазового состава, что позволяет рационально управлять процессами улучшения функциональных характеристик материалов за счет легирования и создания дополнительных условий, например, введения упрочняющих фаз в объем материала, и контролировать ход и результаты технологических процессов при оптимизации результатов влияния различных внешних воздействий (термомеханических, химических, радиационных).

В области здравоохранения лабораторные дифрактометры для фазового анализа являются ключевым звеном надежной идентификации лекарств и других биоактивных веществ и их контроля при изготовлении и в процессе транспортировки и хранения (в таможенном контроле используют настольные варианты дифрактометров).

Таким образом, результаты дифрактометрических измерений обеспечивают разработчиков материалов и технологов наиболее полной информацией, необходимой для надежности и безопасности применения материаловедческой продукции. Дифрактометры относятся к установкам, применяемым в сфере государственного регулирования, и поэтому подлежат оценке соответствия заявляемых назначений в форме обязательного подтверждения соответствия как за счет дек-

ларирования соответствия, так и в форме обязательной сертификации на основе проведенных испытаний.

При декларировании и в руководствах по эксплуатации дифрактометров заявлены характеристики дифракционной картины и результаты расчета данных, характеризующих фазы вещества. Для дифрактометров в ходе испытаний необходимо выбрать и установить метрологические характеристики [23, 24]. Производители приборов обычно приводят большой перечень возможностей проведения различных видов фазового анализа, в том числе более глубокого структурного анализа с использованием различных вариантов метода Ритвелда. Однако на практике производители предлагают проводить испытания для утверждения типа в ограниченном объеме на соответствие одному, самому упрощенному назначению, не всегда оправданно используя при этом и такие характеристики регистрируемой дифракционной картины, как, например, угловая позиция интенсивного отражения в области невысоких углов дифракции. Следует обратить внимание, что эта характеристика соответствует только одному, самому упрощенному назначению — приблизительному идентификационному, т.е. оценочно-качественному и иногда — полукачественному фазовому анализу.

Таким образом, потребителю этой высокотехнологичной аппаратуры достаются современные дифрактометрические установки (сложные измерительные системы), которые вполне могли бы быть заменены более простыми и менее дорогостоящими устройствами. Образно говоря, предлагается «цифровыми микроскопами забивать гвозди». В результате таких ограниченных по своей программе испытаний потребители, использующие дифрактометры, не располагают данными о реальной точности и достоверности полученных данных, при этом отсутствует полная легитимность результатов полук количественного и полноформатного количественного фазового анализа с необходимыми показателями качества результатов измерений.

Важно также, что в инструкциях по использованию отечественных ГСО всех типов для фазового анализа указана недопустимость использования только угловых позиций максимумов для определения метрологических характеристик. Однако именно эту характеристику предлагают для испытания на основе ограниченных программ некоторые производители. Отметим, что использование для метрологически обеспеченного фазового анализа только набора углов дифракции возможно лишь в том случае, когда эти значения стандартизированы, например, в качестве таблиц ССД (стандартных справочных данных) с указанием соответствующих угловых диапазонов.

Еще одно заблуждение приводит к нелегитимности результатов измерений — использование зарубежных аналогов без проведения дополнительных испытаний и учета ограничений на их применение.

Например, в Федеральном фонде типов стандартных образцов содержатся описания ГСО дифракционных типов, которые ошибочно, на наш взгляд, применяют при испытаниях даже по усеченной программе. Например, в оригинале американского сертификата ГСО 9464–2009 и его модификациях (первично выпущен в NIST, США, как SRM 1976a и аттестован по умолчанию, без дополнительной проверки необходимых для фазового анализа аттестуемых характеристик для единичного ввоза в РФ) указано, что ГСО предназначен для настройки (опробования) дифрактометрического оборудования. В оригинале сертификата параметры решетки и угловые позиции указаны только для ориентировки потребителей при проведении контроля юстировки. Таким образом, использование данного ГСО для проведения испытаний и поверки дифрактометров с назначением «фазовый анализ» не может быть легитимным. Для таких испытаний в США (NIST), как и в Российской Федерации (ФГУП «ВНИИМС»), предложено использовать не таблетированные, а порошковые оксиды алюминия с аттестованными значениями параметров кристаллической решетки и отношениями интегральных интенсивностей (ГСО ПРИ-7а, ПРИ-8а).

Закон «О защите прав потребителей» предполагает соблюдение требований, которые направлены на предупреждение действий, вводящих в заблуждение потребителей продукции, в случае дифрактометров выполнение этих требований осуществляется при идентификации (испытаниях) и утверждении типов дифрактометров, предназначенных для фазового анализа материалов. Испытания для сертификации дифрактометрических измерительных систем должны проводить специалисты, ознакомленные со всеми особенностями дифрактометрии и ориентирующиеся как в действующих нормативных и правовых документах, так и в практических деталях подтверждения соответствия. К сожалению, в Государственный Реестр средств измерений (Госреестр) входят с достаточно полными программами испытаний дифрактометры лишь нескольких типов: среди отечественных — «Радан» (компания «Экспертцентр»), среди зарубежных — некоторые порошковые дифрактометры компании Rigaku («Алтима4» (UltimaIV), «Минифлекс-2» и «Минифлекс 600»), которые снабжены необходимыми для фазового анализа комплектами государственных стандартных образцов дифракционных свойств и полными методиками поверки, которые можно использовать на практике без ущерба достоверности данных о фазовом составе.

Особо следует обратить внимание, что для типов дифрактометров, испытанных по достаточно полной программе, соответствующей заявленным характеристикам, установлено заметное влияние особенностей программного обеспечения на результаты фазового анализа. Метрологические характеристики остальных типов дифрактометров в Госреестре пред-

ставлены как соответствующие типу с назначением (в лучшем случае) «полукачественный (идентификационный) фазовый анализ», что, однако, часто не отражено испытателями в описании типа. Проверка программного обеспечения также была ограничена для них этими испытателями только идентификацией уровня защиты от несанкционированного доступа, что не выявляет ряд существенных погрешностей, вносимых в результаты измерений этим ПО. В результате при использовании в сфере государственного регулирования дифрактометров с недостаточно полной программой испытаний пользователям необходимо вновь обращаться для проведения дополнительных испытаний и вносить каждую дифрактометрическую установку как единичный экземпляр в Государственный Реестр средств измерений, допущенных для применения на территории Российской Федерации. Получается, что многие компании, поставляющие дифрактометры на рынок с данными ограниченными испытаниями, перекалывают заботы о надежности и достоверности данных на пользователей этого высокотехнологичного и дорогостоящего оборудования, хотя и декларируют в рекламах и руководствах по эксплуатации разнообразные назначения, в том числе, все виды фазового анализа.

Согласно пункту 8 статьи 46 Федерального закона «О техническом регулировании» документы, подтверждающие соответствие (сертификат соответствия и декларация о соответствии), выданные (принятые) до вступления в силу данного закона, считаются действительными до окончания срока, установленного в них. Изменения, внесенные в Закон, предусматривают сохранение требований, содержащихся в национальных стандартах, и это дает предприятиям возможность выпускать по ним дифрактометрическую продукцию, однако необходимо четко указывать легитимизированное назначение этих дифрактометров. В ходе разработки программ испытаний, формируется и реализуется потребность в актуализации действующих стандартов или в разработке новых.

Важно, что при взаимодействии с опытным экспертом в процессе проведения испытаний для различных способов фазового анализа и разработки соответствующей методики поверки с ее последующей апробацией пользователи и операторы убеждаются в полноте использования этого высокотехнологичного оборудования. В большинстве таких случаев поддержка (сервисное обслуживание) обеспечивает необходимый уровень обучения пользователя для работы с этим сложным физико-химическим оборудованием, а также повышение квалификации для достижения метрологического уровня, необходимого для поверки или при аттестации различных методик измерения с применением дифрактометров.

Отметим еще одно обстоятельство. В настоящее время компании выпускают дополнительно к базовой комплектации дифрактометров ряд приставок или

устройств, применение которых может изменить метрологические характеристики и результаты дифрактометрических измерений. Такие приставки выпускают и крупные компании, и научно-ориентированные предприятия среднего бизнеса. В случае отсутствия испытательной базы у таких производителей, которые выпускают, например, только дифрактометры специализированных типов или приставки к существующим дифрактометрам, или когда из-за новизны устройств имеется неопределенность в декларируемых характеристиках, этим предприятиям будет более выгодно как с точки зрения затрат, так и большей уверенности в безопасности продукции, обратиться к специалистам и пройти дополнительную сертификацию данной дифрактометрической измерительной системы, чтобы обеспечить надлежащий метрологический уровень выпускаемого оборудования.

Таким образом, дифрактометры для проведения характеристики веществ и материалов по назначению «фазовый анализ» — сложные измерительные системы, при описании компонентов которой используют различные единицы измерения. Для подтверждения соответствия дифрактометров заявляемым характеристикам необходимо использовать эталонные средства измерений — комплекты стандартных образцов дифракционных свойств. На первом этапе используют стандартные образцы для калибровки угловой шкалы гониометров (например, в дифрактометрах компании Rigaku). Для идентификационного (качественного и полуколичественного) анализа используют базы структурных данных и отношения интегральных интенсивностей брегговских отражений. В целях достижения высокой точности и достоверности расчеты угловых позиций отражений нужно проводить на основе сертифицированных (стандартизированных) справочных данных в специализированных базах. Для оценки достоверности результатов количественного фазового анализа необходимо провести испытания измерительной системы в целом, включая программное обеспечение, с применением аттестованных СО параметров решетки (размеров элементарной ячейки), СО с аттестованным соотношением интенсивностей брегговских отражений и/или СО для методов Ритвелда, позволяющих определить содержание каждой фазы. Оценка соответствия требованиям, предъявляемым к дифрактометрам для количественного фазового анализа, оформляется сертификатом по результатам метрологической экспертизы согласно государственным стандартам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодесс Б. Н., Нечаева Е. Н. Модель описания эволюции кристаллического вещества / Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (от конвергенции наук к природоподобным технологиям). — М.: НП-Принт, 2016. С. 300.
2. Kodess B. N., Kommel L. A., Teterin, G. P., Ovcharov V. K. Microstructure Evolution in Ti-Alloys During Severe Deformation by Electric Upsetting and Impact Fused-Forging Modeling / T. Lowe and R. Z. Valiev, eds. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. Vol. 80. — Springer Science & Business Media, 2000. P. 211 – 218.

3. Kodess B. N., Teterin G. P., Kommel L. A., Ovcharov V. K. Structure and mechanical properties of the engine valves with intermetallic disk / MRS Proceedings. 1998. Vol. 552. P. KK8.37.1.
4. Кодесс Б. Н., Сарин В. А. Нейтронный дифрактометр для определения структурных характеристик монокристаллов / Измерительная техника. 2014. № 11. С. 51 – 54.
5. Cline J. P., Mendenhall M. H., Black D., et al. The Optics and Alignment of the Divergent Beam Laboratory X-ray Powder Diffractometer and its Calibration Using NIST Standard Reference Materials / J. Res. NIST. 2015. Vol. 120. P. 173 – 222.
6. Mendenhall M. H., Henins A., Windover D., Cline J. P. Characterization of a self-calibrating, high-precision, stacked-stage, vertical dual-axis goniometer / Metrologia. 2016. Vol. 53. N 3. P. 933 – 944.
7. Kodess B. N. Structure of multi-component super-alloy systems / Proceedings of “Intermetallics 2013” conf. — Bad Staffelstein, Germany, 2013. P. 7.
8. Золотухин П. А., Кодесс Б. Н. Метрологическое обеспечение качества монокристаллических пленок / Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (от конвергенции наук к природоподобным технологиям). — М.: НП-Принт, 2016. С. 315.
9. Mighell A. D., Karen V. L. NIST crystallographic databases for research and analysis / J. Res. NIST. 1996. Vol. 101. N 3. P. 273 – 280.
10. Hart H. V. ZONES: a search/match database for single-crystal electron diffraction / J. Appl. Cryst. 2002. Vol. 35. N 5. P. 552 – 555.
11. Bish D. L., Howard S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. N 2. P. 86 – 91.
12. Winburn R. S. et al. Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials / Powder Diffraction. 2000. Vol. 15. N 03. P. 163 – 172.
13. Kodess B., Kommel I., Shabalin D. Standard reference materials for validation crystal software / Acta Crystallogr. A. 2010. Vol. 66. P. 314.
14. Кодесс Б. Н., Норе Н., Бескровный А. И. и др. Стандартные образцы для анализа структурных характеристик веществ с водородным типом химической связи / Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (от конвергенции наук к природоподобным технологиям). — М.: НП-Принт, 2016. С. 239.
15. Кодесс Б. Н. Метрологическое обеспечение высокоточных измерений характеристик ключевых материалов современных технологий и их стандартные образцы состава и свойств / История науки и техники. 2010. № 9. С. 29 – 36.
16. Кузин А., Лахов В., Новиков Ю. и др. Российские стандарты для измерения линейных размеров в нанотехнологиях / Наноиндустрия. 2009. № 3. С. 1 – 5.
17. Gadayev A., Kodess B. By-product materials in cement clinker manufacturing / Cement and Concrete Res. 1999. Vol. 29. N 2. P. 187 – 191.
18. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учеб. пос. для вузов. — М.: МИСиС, 1994. — 328 с.
19. Нахмансон М. С., Фекличев В. Г. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. — Л.: Машиностроение, 1990. — 357 с.
20. Зевин Л. С., Завьялова Л. Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. — М.: Недра, 1974. — 184 с.
21. Kodess B. N., Kodess P. The study of nano-fragmentary materials for new x-ray standard Reference Materials / Advance of X-Ray Analysis. 2016. Vol. 59. P. 243 – 254.
22. Кодесс Б. Н., Лютица А. В., Котелкин А. В. и др. Неразрушающий контроль многокомпонентных материалов методами портативной дифрактометрии / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 9. С. 10 – 12.
23. Богданов Г. П., Кузин А. Ю., Ржевский Д. А. Критерии отнесения методик выполнения измерений к методикам, подлежащим аттестации / Измерительная техника. 2001. № 1. С. 66 – 69.
24. Кодесс Б. Н., Исаев Л. К. Испытания дифрактометрических измерительных систем на основе системы стандартных образцов / Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (от конвергенции наук к природоподобным технологиям). — М.: НП-Принт, 2016. С. 168.

REFERENCES

1. Kodess B. N., Nechaeva E. N. The model for evolution description of crystalline substance / Proc. Russian Crystallography Society (from convergence of sciences to nature-similar technologies). — Moscow: NP-Print, 2016. P. 300 [in Russian].

2. **Kodess B. N., Kommel L. A., Teterin, G. P., Ovcharov V. K.** Microstructure Evolution in Ti-Alloys During Severe Deformation by Electric Upsetting and Impact Fused-Forging Modeling / T. Lowe and R. Z. Valiev, eds. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. Vol. 80. — Springer Science & Business Media, 2000. P. 211 – 218.
3. **Kodess B. N., Teterin G. P., Kommel L. A., Ovcharov V. K.** Structure and mechanical properties of the engine valves with intermetallic disk / MRS Proceedings. 1998. Vol. 552. P. KK8.37.1.
4. **Kodess B., Sarin V. A.** Neutron diffractometer for determining the structural characteristics of single crystals / Measur. Tech. 2015. Vol. 57. N 11. P. 1299 – 1303.
5. **Cline J. P., Mendenhall M. H., Black D., et al.** The Optics and Alignment of the Divergent Beam Laboratory X-ray Powder Diffractometer and its Calibration Using NIST Standard Reference Materials / J. Res. NIST. 2015. Vol. 120. P. 173 – 222.
6. **Mendenhall M. H., Henins A., Windover D., Cline J. P.** Characterization of a self-calibrating, high-precision, stacked-stage, vertical dual-axis goniometer / Metrologia. 2016. Vol. 53. N 3. P. 933 – 944.
7. **Kodess B. N.** Structure of multi-component super-alloy systems / Proceedings of “Intermetallics 2013” conf. — Bad Staffelstein, Germany, 2013. P. 7.
8. **Zolotukhin P. A., Kodess B. N.** The metrological assuring of the quality of single-crystal films / Proc. Russian Crystallography Society (from convergence of sciences to nature-similar technologies). — Moscow: NP-Print, 2016. P. 315 [in Russian].
9. **Mighell A. D., Karen V. L.** NIST crystallographic databases for research and analysis / J. Res. NIST. 1996. Vol. 101. N 3. P. 273 – 280.
10. **Hart H. V.** ZONES: a search/match database for single-crystal electron diffraction / J. Appl. Cryst. 2002. Vol. 35. N 5. P. 552 – 555.
11. **Bish D. L., Howard S. A.** Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. N 2. P. 86 – 91.
12. **Winburn R. S. et al.** Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials / Powder Diffraction. 2000. Vol. 15. N 03. P. 163 – 172.
13. **Kodess B., Kommel L., Shabalin D.** Standard reference materials for validation crystal software / Acta Crystallogr. A. 2010. Vol. 66. P. 314.
14. **Kodess B. N., Nore N., Beskrovnyi A. I., et al.** Standard reference materials for analysis of structural characteristics of substance with hydrogen chemical bond / Proc. Russian Crystallography Society (from convergence of sciences to nature-similar technologies). — Moscow: NP-Print, 2016. P. 239.
15. **Kodess B. N.** Metrological assurance of high accuracy measurements of key materials characteristics for modern technology and their certified reference materials of composition and properties / Istor. Nauki Tekhn. 2010. N 9. P. 29 – 36 [in Russian].
16. **Kuzin A., Lakhov V., Novikov Yu., et al.** Russian standards for measurements of linear sizes in nanotechnologies / Nanoindustriya. 2009. N 3. P. 1 – 5 [in Russian].
17. **Gadayev A., Kodess B.** By-product materials in cement clinker manufacturing / Cement and Concrete Res. 1999. Vol. 29. N 2. P. 187 – 191.
18. **Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N.** X-ray and electron-optical analysis. Textbook for high schools.. — Moscow: MISiS, 1994. — 328 p. [in Russian].
19. **Nakhmanson M. S., Feklichev V. G.** Diagnostic of material composition by x-ray and spectroscopic methods. — Leningrad: Mashinostroenie, 1990. — 357 p. [in Russian].
20. **Zevin L. S., Zav'yalova L. L.** Quantitative x-ray powder diffraction phase analysis. — Moscow: Nedra, 1974. — 184 p. [in Russian].
21. **Kodess B. N., Kodess P.** The study of nano-fragmentary materials for new X-ray standard Reference Materials / Advance of X-Ray Analysis. 2016. Vol. 59. P. 243 – 254.
22. **Kodess B. N., Lutzao A. V., Kotelkin A. V., et al.** Non-destructive testing of multicomponent materials using portable diffractometry / Poverkhn. Rentgen. Sinkhrotr. Neitron. Issl. 2002. N 9. P. 10 – 12 [in Russian].
23. **Bogdanov G. P., Kuzin A. Y., Rzhetskii D. A.** Criteria for assigning measurement methods as requiring certification / Measur. Tech. 2001. Vol. 44. P. 1. P. 108 – 112.
24. **Kodess B. N., Isaev L. K.** The testing of diffractometric measurement systems for type approve on basis of the system of Standard References Materials / Proc. Russian Crystallography Society (from convergence of sciences to nature-similar technologies). — Moscow: NP-Print, 2016. P. 168 [in Russian].