

УДК 669.72

М. Л. Мещеряков, А. С. Юровских*

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

*a. s.yurovskih@urfu.ru

Научный руководитель — доц., канд. техн. наук А. С. Юровских

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ С НИЗКИМ АТОМНЫМ НОМЕРОМ МЕТОДОМ РИТВЕЛЬДА

В настоящей работе проведена оценка точности определения содержания кристаллической фазы с низким атомным номером в двухфазной смеси методом безэталонного рентгенофазового анализа Ритвельда.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, безэталонный количественный фазовый анализ, метод Ритвельда.

M. L. Mesheryakov, A. S. Yurovskikh

ESTIMATION OF THE ACCURACY OF RIETVELD REFINEMENT FOR LOW ATOMIC NUMBER PHASES

Present study was aimed to evaluate the accuracy of low atomic number crystalline phase content determination by Rietveld refinement in the two-phase mixture.

Key words: XRD phase analysis, standardless quantitative phase analysis, Rietveld refinement.

В настоящее время широко известные методы количественного рентгеноструктурного анализа (внешнего/внутреннего эталона, градуировочного графика, гомологических пар) вытесняются методом безэталонного полнопрофильного анализа Ритвельда, обладающего рядом достоинств:

- метод не требует создания (или наличия) эталонов фазового состава, что при изучении сложных систем является критически важным преимуществом;
- количество анализируемых фаз может достигать нескольких десятков;
- в процессе анализа уточняются параметры кристаллической структуры образца;

- возможен учет абсорбционных, текстурных эффектов, ошибки глубины возбуждения, действия упругих механических напряжений и т. п.

Метод Ритвельда основан на возможности расчета теоретической дифрактограммы фазы, если известны ее кристаллогеометрические параметры (периоды решетки, расположение атомов, заселенность узлов и т. п.) и особенности рентгенодифракционного эксперимента (спектр излучения трубки, геометрия съемки и т. п.).

Предыдущие исследования показали [1], что метод Ритвельда обеспечивает высокую точность при определении содержания фаз с близкими атомными номерами. Целью настоящей работы являлась оценка точности определения фаз с существенно различающимися атомными номерами (и, следовательно, рассеивающей способностью). В качестве таких фаз были использованы чистая медь, полученная электролитическим осаждением (рис. 1, *а*), и порошок MgO (рис. 1, *б*). Эталонные смеси готовились навеской порошков на аналитических весах Shimadzu AUW120D с точностью до 1 мг с последующим перемешиванием до однородного состояния из расчета содержания MgO в 1, 3, 5, 10, 15, 30 и 50 вес. %. Выбор содержания второй фазы в 5 % обусловлен устоявшимся мнением о минимальном пороге обнаружения методом РСФА [2–4]. Меньшие содержания в 3 и 1 % были введены для оценки возможности обнаружения (и точности такого обнаружения) меньших содержаний на современных дифрактометрах с линейными детекторами.

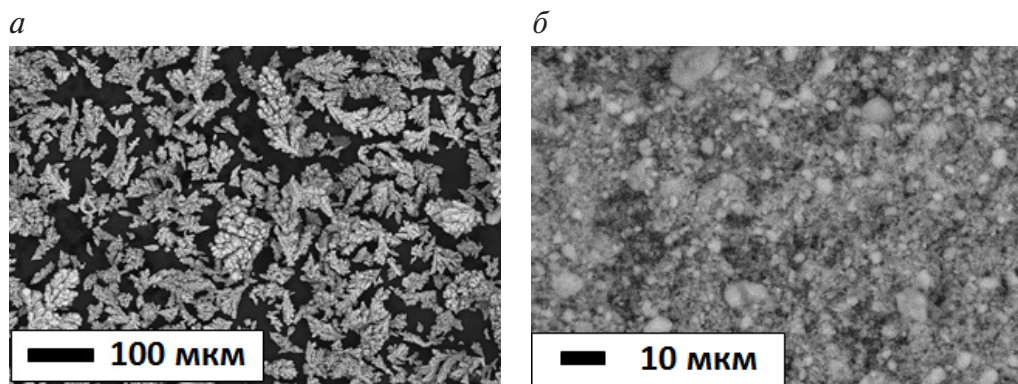


Рис. 1. Морфология частиц порошка:
а — Cu; *б* — MgO

РСФА осуществлялся на дифрактометре Bruker D8 Advance в Cu K_α -излучении с использованием позиционно-чувствительного детек-

тора LynxEye; для повышения достоверности результатов дифрактограммы каждой смеси записывались не менее трех раз, после каждой съемки порошковая проба перемешивалась и вновь запрессовывалась в кювету. Анализ Ритвельда проведен с использованием программного пакета Bruker TOPAS[®] 4.2. Прецизионное определение периода решеток фаз проводилось с использованием графической экстраполяции Бредли и Джея [4].

Построение теоретических дифрактограмм производилось по методу фундаментальных параметров (описание интенсивности только параметрами с прямым физическим смыслом — кривые атомного рассеяния, структурная амплитуда и т. п.). В настоящей работе анализ существенно осложняется различием в размере порошковых частиц: крупные (до 100 мкм) частицы меди с высоким атомным номером поглощают существенную часть излучения, что дает малый эффективный объем взаимодействия с рентгеновским пучком. Для более мелких (порядка 5 мкм) частиц MgO ситуация обратная (рис. 3). Данное явление, называемое микроадсорбцией, может приводить к существенному занижению содержания фазы с более крупными и тяжелыми частицами — что и было продемонстрировано (табл. 2). Однако ПО Bruker TOPAS[®] 4.2 позволяет учесть данный эффект с использованием алгоритма коррекции Бриндли [5].

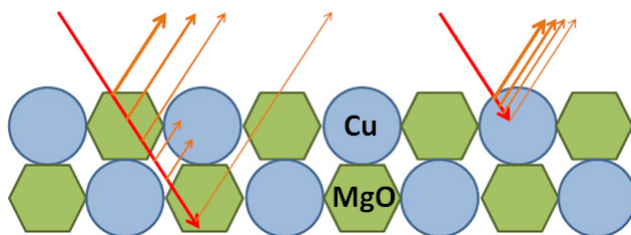


Рис. 3. Схематичная иллюстрация явления микроадсорбции

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2. Обобщение данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Уточнение структурных параметров по методу Ритвельда позволяет получить достоверные значения периодов решетки кристаллических фаз в широком диапазоне содержаний. Полученные значения совпадают (в пределах доверительного интервала) с прецизионно определенными.

2. При определении фаз с существенно различающейся рассеивающей способностью и (или) размером частиц принципиальное значение

имеет учет явления микроадсорбции. Использование коррекции Бриндли позволяет получить результаты с ошибкой в пределах 1 вес. % (для низких и средних содержаний), тогда как отсутствие поправки приводит к существенному завышению содержания легкой фазы.

3. Точность определения содержания фаз методом Ритвельда превышает обычно указываемое для метода РСФА значение в 5 % и превосходит традиционные методы.

Таблица 1

Периоды решеток Cu и MgO

Смеси	$a_{\text{сред}}, \text{Å}$			
	Cu		MgO	
	Прецизионный метод [3]	Метод Ритвельда	Прецизионный метод [3]	Метод Ритвельда
Cu	3,6167	—	—	—
Cu — 1 % MgO	—	3,6150	—	4,2123
Cu — 3 % MgO	—	3,6150	—	4,2119
Cu — 5 % MgO	—	3,6150	—	4,2119
Cu — 10 % MgO	—	3,6149	—	4,2119
Cu — 15 % MgO	—	3,6147	—	4,2116
Cu — 30 % MgO	—	3,6148	—	4,2117
Cu — 50 % MgO	—	3,6149	—	4,2119
MgO	—	—	4,2122	—

Таблица 2

Содержание Cu и MgO, определенное без и с использованием коррекции Бриндли [5]

Смеси	Cu, вес. %		MgO, вес. %	
	без коррекции	с коррекцией	без коррекции	с коррекцией
Cu — 1 % MgO	99,1	99,3	0,9	0,7
Cu — 3 % MgO	95,1	97,1	4,9	2,9
Cu — 5 % MgO	91,2	95,2	8,8	4,8
Cu — 10 % MgO	81,4	91,1	18,6	8,9
Cu — 15 % MgO	72,6	84,2	27,4	15,8
Cu — 30 % MgO	51,3	68,0	48,7	32,0
Cu — 50 % MgO	28,9	47,8	71,1	52,2

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунов А. А., Юровских А. С. Оценка точности определения содержания кристаллических фаз методом Ритвельда // Сборник материалов и докладов XVII Междунар. науч.-техн. Уральской школы-семинара металловедов — молодых ученых. 2016. С. 224—228.

2. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учеб. пособие для вузов. Изд. 3-е, перераб. и доп. М. : МИСИС, 1994. 328 с.
3. Волков Н. В., Скрытный В. И., Филиппов В. П. Физическое материаловедение : учебник для вузов: В 6 т. Т. 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов / под общ. ред. Б. А. Калина. М. : МИФИ, 2008. 808 с.
4. Фарбер В. М. Современные методы рентгенографии и электронной микроскопии металлов и сплавов : учеб. пособие. Свердловск : УПИ, 1988. 60 с.
5. Brindley G. W. On the effect of grain or particle size on X-ray reflections // *Phil. Mag.* 1945. P. 347–369.