

**Ф. А. Мухторов, 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

## **ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗАПИСИ ДИФРАКТОГРАММЫ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ МЕТОДОМ РИТВЕЛЬДА**

В настоящей работе проведена оценка влияния параметров записи дифрактограммы двухфазной смеси на точность определения содержания и периода решетки фазы методом безэталонного рентгенофазового анализа Ритвельда.

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

**F. A. Muchtorov, A. S. Yurovskikh**

## **INFLUENCE OF THE X-RAY DIFFRACTION EXPERIMENT PARAMETERS ON THE ACCURACY OF RIETVELD REFINEMENT**

This work was aimed to evaluate the influence of X-ray diffraction experiment parameters for accuracy of phase content and lattice constant 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.

Метод основан на сопоставлении экспериментальной дифрактограммы с ее математической моделью, рассчитанной для всех фаз пробы по их структурным параметрам (периоды решетки, расположение атомов, заселенность узлов и т. п.), особенностям дифракционного эксперимента (спектр излучения трубки, геометрия съемки и т. п.) и уточняемой для достижения максимально возможного соответствия.

Предыдущие исследования показали [1], что метод Ритвельда обеспечивает высокую точность при определении содержания фаз, превышающую традиционно приписываемую рентгеновкому методу величину в 5% [2–4]. Однако высокая точность требует длительного эксперимента. В связи с этим представляется интересным выяснить, позволяют ли современные дифрактометры с линейными детекторами в сочетании с уточнением Ритвельда обеспечить приемлемые результаты при условии существенного сокращения времени записи дифрактограммы. В качестве эталонных образцов использовались двухфазные смеси порошка электролитически осажденной чистой меди (рис. 1, *а*) и порошка MgO (рис. 1, *б*). 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. %.

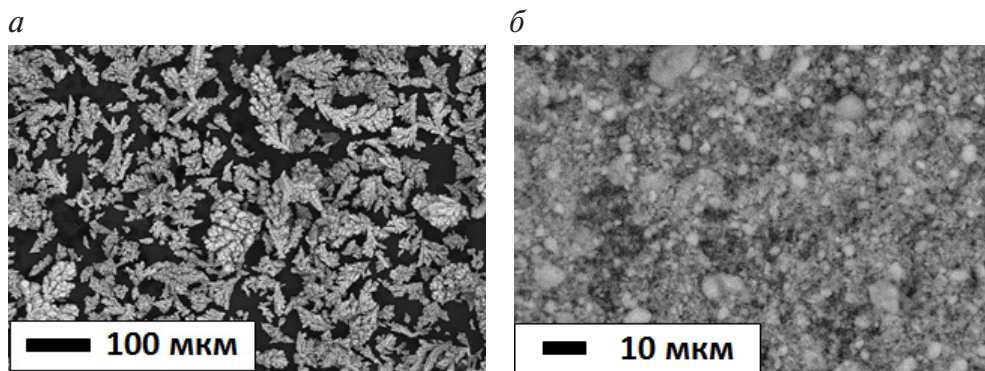


Рис. 1. Морфология частиц порошка:

*а* — Cu; *б* — MgO

РСФА осуществлялся на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении с использованием позиционно-чувствительного детектора 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<sup>®</sup> 4.2. Прецизионное определение периода решеток фаз проводилось с использованием графической экстраполяции Бредли и Джея [4]. Эффект микроадсорбции учтен с использованием алгоритма коррекции Бриндли [5].

Варьируемыми параметрами эксперимента являлись: 1) время записи дифрактограммы (130, 65 и 20 минут при шаге  $0,015^\circ$ ); 2) шаг записи дифрактограммы ( $0,015$ ;  $0,03$  и  $0,05^\circ$  при одинаковом времени на шаг).

Как показывают полученные данные, значительное сокращение времени записи дифрактограммы не приводит к существенному повышению ошибки определения содержания фазы — она остается менее процента в диапазоне содержаний 0–30% (рис. 2). При содержании фазы менее 15% обнаружена тенденция к занижению ее количества с уменьшением времени записи, что можно связать со снижением соотношения пик/фон и соответственно со снижением точности описания интегральной интенсивности дифракционных линий.

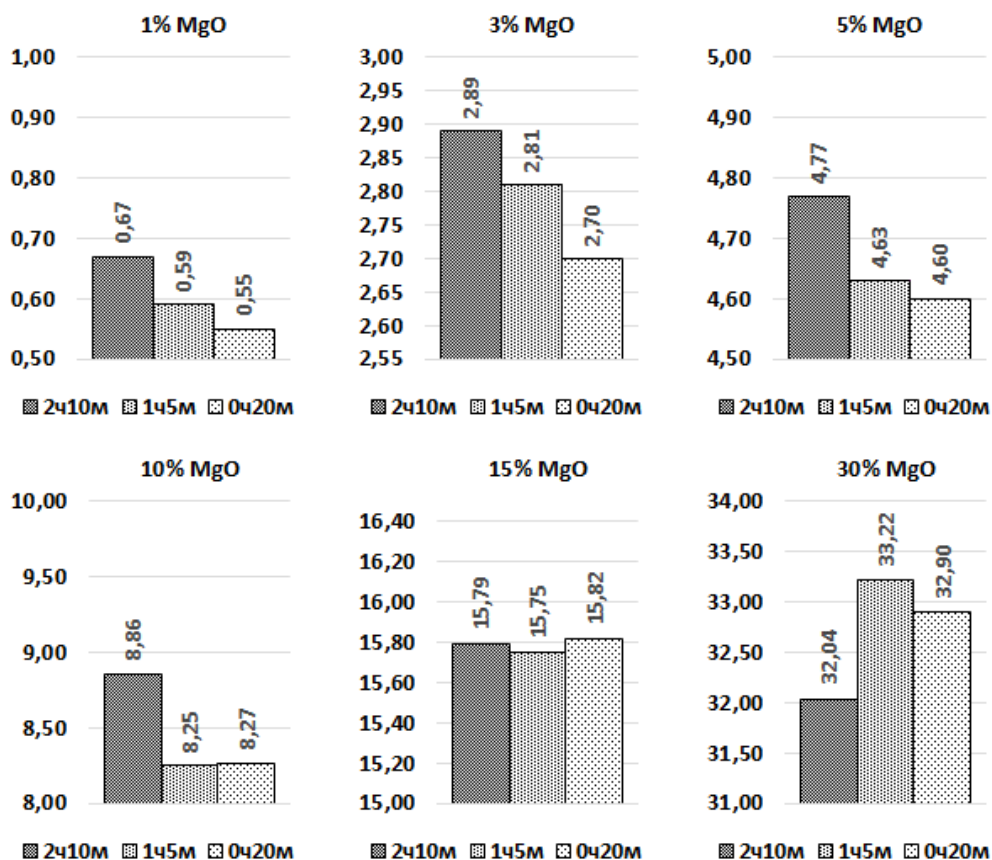


Рис. 2. Влияние продолжительности записи дифрактограммы на определяемое содержание MgO для различных смесей

Не отмечено и существенного влияния времени эксперимента на точность определения периода решетки (рис. 3), за исключением случая малого содержания фазы (1%), при котором малая интенсивность линий не позволяет определять их положение с высокой точностью.

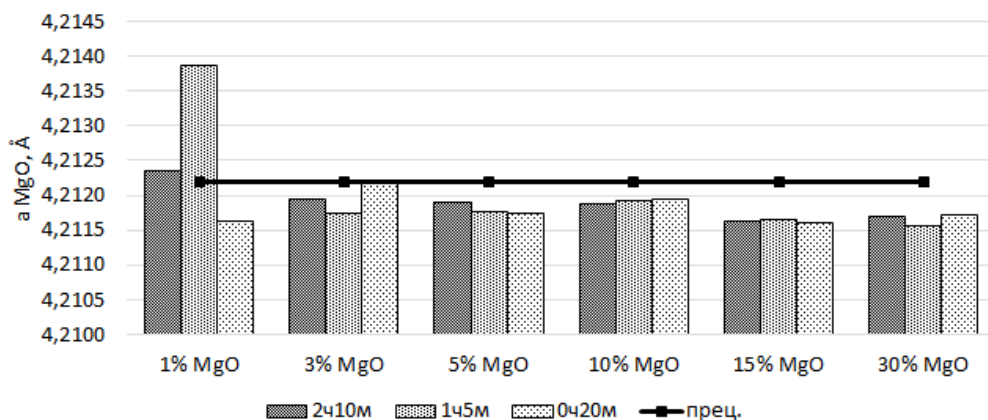


Рис. 3. Влияние продолжительности записи дифрактограммы на определяемый период решетки MgO для различных смесей в сравнении с прецизионным значением

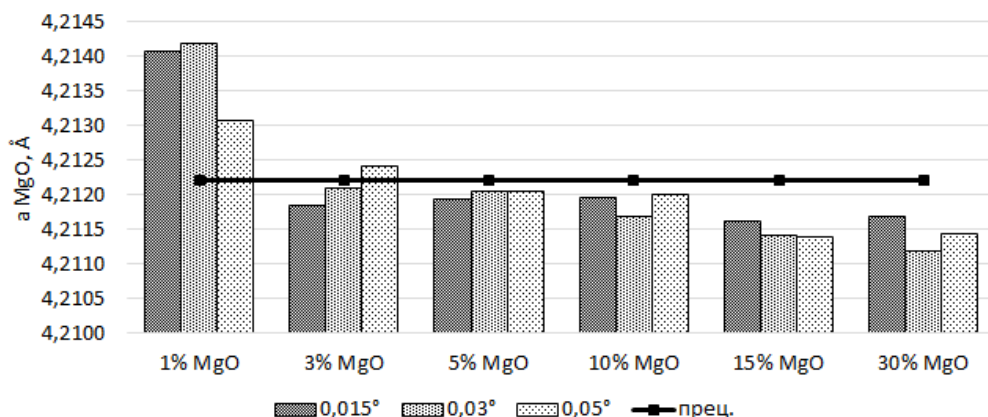


Рис. 4. Влияние шага записи дифрактограммы на определяемый период решетки MgO для различных смесей в сравнении с прецизионным значением

Наибольшее снижение точности определения периода можно ожидать при загроулении шага записи дифрактограммы. Однако при анализе методом Ритвельда расчет периода не связан с определением положения линий по максимуму интенсивности, что позволяет сохранить приемлемую точность данных (рис. 3).

#### 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 металлургов — молодых ученых. 2016. С. 224–228.

- 2 Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учебное 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 : учебн. 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.