www.volsu.ru

DOI: https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2025.3.6

УДК 539.26
ББК 22.37,1

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Татьяна Викторовна Кислова

Старший преподаватель, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
kislova.tatyana@volsu.ru
пр. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Константин Олегович Смирнов

Старший преподаватель,
кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
smirnov@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Дмитрий Сергеевич Чуйкин

Генеральный директор ООО «Трубэксперт»
info@trubexp.ru
ул. Генерала Шумилова, 29, 400057 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. Рентгеноструктурный анализ (РСА) представляет собой фундаментальный метод изучения атомной структуры материалов путем анализа дифракционных картин, возникающих при взаимодействии рентгеновских лучей с веществом. Эта методика позволяет получать информацию о внутренней организации материала, включая размеры и расположение атомов в кристаллической решетке. Одним из ключевых параметров, определяемых с помощью РСА, является период кристаллической решетки. Точность измерения этого параметра важна для понимания свойств материала, таких как образование твердых растворов, остаточные напряжения и коэффициенты термического расширения. В статье рассматриваются два основных подхода к определению периода решетки: метод разностей и метод наименьших квадратов. Последний предпочтителен, поскольку он лучше справляется с погрешностями измерений и обеспечивает более точные результаты. Кроме того, авторы приводят сравнение коэффициентов компактности для ОЦК и ГПУ решеток, демонстрируя преимущества ГПУ-структуры с точки зрения плотности упаковки атомов.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, период кристаллической решетки, метод наименьших квадратов, объемно-центрированная кубическая решетка, гексагональная плотноупакованная решетка.

©Кислова Т.В., Смирнов К.О., Чуйкин Д.С., 2025

Рентгеноструктурный анализ служит фундаментальным методом исследования структуры материалов на атомном уровне с помощью явления рассеяния рентгеновских лучей. Этот мощный метод основан на изучении пространственного распределения и интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей, взаимодействующих с образцом, при этом результирующий профиль дифракции несет важную информацию о внутренней организации материала. Конкретные характеристики дифракционной картины определяются как длиной волны падающего рентгеновского луча, так и расположением атомов внутри образца [11].

Одной из важнейших характеристик вещества является его период кристаллической решетки [1; 6; 10]. По величине периода решетки вещества можно судить об образовании, концентрации и типе твердого раствора, о наличии остаточных напряжений, определять коэффициенты термического расширения и решать многие другие материаловедческие задачи. Поэтому необходимо измерять периоды решетки с предельно возможной точностью. Обычный рентгеновский метод порошков позволяет определять периоды решетки с погрешностью ~0,1 %. В настоящее время разработаны специальные прецизионные методы съемки и обработки результатов измерения рентгенограмм с погрешностью 0,01–0,001 %.

Методы аналитической экстраполяции в основном основаны на статистических подходах к оценке численных параметров, среди которых метод наименьших квадратов стал наиболее универсально применимым решением. Это предпочтение обусловлено уникальной способностью метода обрабатывать наборы данных, в которых случайные наблюдения могут не демонстрировать ни идентичного распределения, ни полной статистической независимости, в отличие от альтернативных подходов, предъявляющих более строгие требования к входным данным. Применительно к определению кристаллографических параметров основной принцип оптимизации методом наименьших квадратов заключается в систематической корректировке параметров элементарной ячейки до достижения минимизации суммы квадратов случайных отклонений между экспериментальными и расчетными значениями [9].

Эта математическая формулировка, по сути, направлена на определение оптимальной конфигурации решетки, которая наилучшим образом согласует теоретические предсказания с фактическими измерениями дифракции за счет уменьшения количественных ошибок. Надежность метода при работе с несовершенно распределенными экспериментальными данными делает его особенно ценным для кристаллографических исследований, где погрешности измерений и сложное распределение ошибок являются обычным явлением.

Для реализации метода наименьших квадратов для кристаллов кубической сингонии применялся метод Когена [7]. Для расчетов периодов кристаллической решетки ОЦК- и ГЦК-структур были получены следующие системы уравнений, представленные формулам (1) и (2).

$$\begin{cases} A\sum_i \alpha_i^2 + D\sum_i \alpha_i\delta_i = \sum_i \alpha_i \sin^2\theta_i \\ A\sum_i \alpha_i\delta_i + D\sum_i \delta_i^2 = \sum_i \delta_i \sin^2\theta_i, \end{cases} \quad (1)$$

где $\alpha = (h^2 + k^2 + l^2)$; $\delta = \sin^2 2\theta$; $A = \lambda 2/(4a^2)$.

$$\begin{cases} A\sum \alpha_i^2 + D\sum \alpha_i\delta_i + C\sum \alpha_i\gamma_i = \sum \alpha_i sin^2\theta_i \\ A\sum \alpha_i\delta_i + D\sum \delta_i^2 + C\sum \gamma_i\delta_i = \sum \delta_i sin^2\theta_i, \\ A\sum \alpha_i\gamma_i + D\sum \delta_i\gamma_i + C\sum \gamma_i^2 = \sum \gamma_i sin^2\theta_i \end{cases} \quad (2)$$

где $\alpha = H^2 + HK + K^2$; $\gamma = L^2$; $A = \lambda/(3a^2)$; $C = \lambda 2/(4c^2)$.

Некоторые кристаллические системы, принадлежащие к семействам кубических, тетрагональных или гексагональных кристаллов, позволяют определять кристаллическую решетку с помощью дифракционного анализа, хотя решения для тетрагональных и гексагональных систем иногда дают неоднозначные результаты. В частности, для кубических кристаллов математическая зависимость между межплоскостным расстоянием *d* и параметрами элементарной ячейки принимает форму квадратного уравнения, обеспечивая прямой вычислительный путь для определения структуры. Это фундаментальное различие в аналитической применимости делает кубические системы особенно доступными для полного определения характеристик с помощью методов порошковой дифракции по сравнению с кристаллическими структурами с более низкой симметрией. Различная степень детерминированности в различных кристаллических системах отражает внутрен-

нюю взаимосвязь между кристаллографической симметрией и информационным содержанием, доступным в дифрактограммах на порошках.

Для кубической решетки связь между параметром решетки – *a*, межплоскостными расстояниями и индексами плоскостей (*hkl*) описывается следующей квадратичной формой:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}. \quad (3)$$

Выразив из квадратичной формулы выше, получаем выражение для нахождения периода решетки кубической сингонии:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (4)$$

Соотношение между d_{HKL} и индексами *HKL* для гексагональной системы может быть выражено в форме:

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{4}{3}(H^2 + H\cdot K + K^2)\cdot\frac{1}{a^2} + L^2\cdot\frac{1}{c^2}. \quad (5)$$

Определению периода кристаллической решетки происходит с помощью решения системы равенств из двух квадратичных форм для двух последних проиндицированных линий дифрактограммы. Для этого используются следующие формулы [9]:

$$a^2 = \frac{4}{3}\cdot\frac{A_1\cdot B_2 - A_2\cdot B_1}{\left(\frac{B_2}{d^2_{(H_1K_1L_1)}}\right) - \left(\frac{B_1}{d^2_{(H_2K_2L_2)}}\right)}, \quad (6)$$

$$c^2 = \frac{A_1\cdot B_2 - A_2\cdot B_1}{\left(\frac{A_1}{d^2_{(H_2K_2L_2)}}\right) - \left(\frac{A_2}{d^2_{(H_1K_1L_1)}}\right)}, \quad (7)$$

где $A = H^2 + H\cdot K$ *и* $B = L^2$.

Известно, что коэффициент компактности ŋ – это безразмерная величина, показывающая, какая часть объема элементарной ячейки кристалла занята атомами (или ионами). Он вычисляется как отношение суммарного объема атомов к объему самой ячейки [8]:

$$\eta = \frac{V_{ат}}{V_{яч}}, \quad (8)$$

где $V_{ат}$ – объем, занимаемый атомами в ячейке, $V_{яч}$ – объем одной элементарной ячейки.

Общая формула расчета коэффициента компактности для шаровых упаковок в трехмерном пространстве, описываемых кубическими решетками, будет иметь вид:

$$\eta = \frac{V_{ат}}{V_{яч}} = \frac{N*\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}, \quad (9)$$

где *N* – число целых шаров, принадлежащих пространству элементарной ячейки; *a* – длина ребра ячейки (параметр решетки), выраженная через *R*.

Длина ребра ячейки a может быть выражена через радиус сфер *R* из двух прямоугольных треугольников, образованных диагональю куба и ее проекцией в плоскость основания: $a = 4R / \sqrt{3}$. Тогда коэффициент компактности ОЦК составит:

$$\eta = \frac{2*4\pi R^3*(\sqrt{3})^3}{3*(4R)^3}. \quad (10)$$

ГПУ является двухслойной упаковкой равновеликих неперекрывающихся шаров.

Высота призмы может быть определена на основе геометрических параметров правильных тетраэдров, образованных соседними структурными частицами. Установив соотношение между площадью основания (*S*) призмы и ее высотой (*H*), можно определить общий объем (*V*). Кроме того, этот подход позволяет рассчитать коэффициент эффективности упаковки следующим образом:

$$\eta = \frac{6*4\pi R^3*\sqrt{2}}{3*48R^3}. \quad (11)$$

Результаты и их обсуждение

В данной работе для исследования были взяты образцы, изготовленные из ниобиевого сплава НбВ5М2Ц1-Н (92 % Nb, 5 % W, 2 % Mo, 1 % Zr), прошедшие азотирование (насыщение азотом)при температуре 800°Св течение 10 часов,и последующие отжиги: притемпературе 1 000° С с выдержкой 1,5 часа и при температуре 1 200° С с выдержкой 1 час. Кристаллическая решетка данного сплава представляетсобой объемно-центрированный куб (ОЦК).Упрочненный сплавимеет гетерофазную структуру, состоящую из твердого раствора на основе ниобия и упрочняющих фаз

ZrN; NbN, имеющих исключительно высокую дисперсность (не более 4нм) [2–5].

Вкачестве примерасплавов, имеющих гексагональную плотноупакаованную (ГПУ) решетку,были взяты образцы титанового сплава ВТ20, прошедшие внутреннее азотирование при температуре 850° С в течении 8 часов.

С использование системы уравнений (2.1) для ОЦК решетки были произведение расчеты периода решетки. Для ГПУ решетки была использована система уравнений (2.2). Результаты расчетов, представлены в таблицах 1 и 2.

На основе обобщенных литературных данных, были рассмотрены дифрактограммы наночастиц ZnO, имеющих решетку типичную ГПУ. Результаты представлены в таблице 3.

Расчет коэффициента компактности для таких дифрактограмм показал следующие значения: ŋ = 0,68 (или 68 %) для ОЦК решетки и ŋ = 0,74 (или 74 %) для ГПУ решетки.

Выводы

1. При вычислении периода ОЦК и ГПУ решеток методами разностей и наименьших квадратов были получены различные результаты. Это может объясняться чувствительностью к погрешностям, так как метод разностей сильно зависит от точности определения углов каждого отдельного пика, в то время как метод наименьших квадратов сглаживает случайные ошибки из-за использования всех точек, а не только разностей. Еще одной причиной отличных значений может являться разность математических моделей. В методе разностей предполагается, что все пики идеально соответствуют ОЦК- и ГПУ-структуре, а метод наименьших квадратов может учитывать дополнительные параметры, например, неидеальность решетки или наличие примесной фазы. Для определения периода решетки ОЦК- И ГПУ-структуры рекомендуется использовать метод наименьших квадратов (МНК).

Таблица 1

Результаты расчетов периода решетки для ОЦК-структуры

I, %	*θ*,°	*d*, Å	$(KHL)_\alpha$	*a*, Å
100	9	2,27	110	3,287 (методом разностей); 3,280 (методом Когена)
75	12,5	1,64	200	
67	16	1,29	211	
37	18,5	1,12	220	
78	20	1,04	310	
42	24	0,87	321	
44	27,5	0,77	411	
29	29	0,73	420	

Таблица 2

Результаты расчетов периода решетки для ГПУ-структуры

I, %	*θ*,°	*d*, Å	$(KHL)_\alpha$	*a*, Å	*c*, Å
100	20,35	4,876	101	–	–
81	26,8	0,928	102	–	–
40	35,6	0,96	103	–	–
70	37,55	0,952	200	–	–
52	39,15	1,846	201	–	–
40	65,7	1,022	300	–	–
–	–	–	–	2,369 метод разностей	4,668 метод разностей
–	–	–	–	3,041 метод Когена	5,522 метод Когена

Таблица 3

Результаты теоретических расчетов периода кристаллической решетки для ГПУ-структуры наночастиц цинка

I, %	θ,°	d, Å	$(KHL)_\alpha$	a, Å	c, Å
62	16	2,79	100	–	–
55	18	2,49	002	–	–
100	19	2,37	101	–	–
25	24	1,89	102	–	–
39	27,5	1,67	110	–	–
37	31,5	1,47	103	–	–
38	34	1,38	112	–	–
5	38,5	1,24	202	–	–
–	–	–	–	3,25 метод разностей	5,18 метод разностей
–	–	–	–	2,73 метод Когена	5,34 метод Когена

2. Коэффициент компактности ГПУ решетки (Н”0,74) оказался выше, чем у ОЦК решетки (Н”0,68), что обусловлено более плотной упаковкой атомов в ГПУ-структуре (12 ближайших соседей против 8 в ОЦК). Чем выше коэффициент компактности, тем выше плотность материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М. : МИСИС, 2002. – 360 с.

2. Иванченко, А. В. Определение температурного порога рекристаллизации ниобиевого сплава 5 ВМЦ до и после внутреннего азотирования / А. В. Иванченко, Е. Е. Складнова, К. О. Смирнов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. – 2000. – Вып. 5. – С. 107–110.

3. Иванченко, А. В. Создание клатратно-ячеистой структуры как способ упрочнения ниобиевых сплавов / А. В. Иванченко, Е. Е. Складнова, К. О. Смирнов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Математика. Физика. – 1997. – Вып. 2. – С. 118–126.

4. Иванченко, А. В. Трибохимическое смещение температурного порога рекристаллизации ($T_{п.р.}$) сплавов / А. В. Иванченко, Е. Е. Складнова, К. О. Смирнов // Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении: тез. докл. 1 Всерос. семинара. – М. : МГУ, 1997. – С. 90.

5. Кашин, Д. С. Защитные покрытия для жаропрочных сплавов на основе ниобия / Д. С. Кашин, П. А. Стехов // Труды ВИАМ. – 2015. – № 6. – С. 3–6.

6. Матусевич, В. Г. Современный рентгеноструктурный анализ / В. Г. Матусевич, Э. К. Соколовская. – СПб. : Политехника, 2012. – 424 с.

7. Определение параметров кристаллического строения металлов : метод. указания к практ. занятиям по дисциплине «Материаловедение» / сост.: Д. О. Панов, М. Г. Закирова. – Пермь : Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та, 2016. – 10 с.

8. Оспенникова, О. Г. Тугоплавкие сплавы для новой техники / О. Г. Оспенникова, В. Н. Подъячев, Ю. В. Столянков // Труды ВИАМ. – 2016. – № 10. – С. 55–64.

9. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М. : Атомиздат, 1977. – 479 с.

10. Уманский, Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.

11. Ягодкин, Ю. Д. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах (обзор) / Ю. Д. Ягодкин, С. В. Добаткин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 38–49.

REFERENCES

1. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskij i elektronno-opticheskij analiz*

[X-Ray and Electron-Optical Analysis]. Moscow, MISIS, 2002. 360 p.

2. Ivanchenko A.V., Skladnova E.E., Smirnov K.O. Opredeleniye temperaturnogo poroga rekristallizacii niobiyevogo splava 5 VMC do i posle vnutrennego azotirovaniya [Determination of the Temperature Threshold of Recrystallization of Niobium Alloy 5 VMC Before and After Internal Nitriding]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1. Matematika. Fizika* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2000, iss. 5, pp. 107-110.

3. Ivanchenko A.V., Skladnova E.E., Smirnov K.O. Sozdaniye klatratno-yacheistoj struktury kak sposob uprochneniya niobiyevyh splavov [Creation of a Clathrate-Cellular Structure as a Method of Strengthening Niobium Alloys]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1. Matematika. Fizika* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 1997, iss. 2, pp. 118-126.

4. Ivanchenko A.V., Skladnova E.E., Smirnov K.O. Tribohimicheskoye smeshcheniye temperaturnogo poroga rekristallizacii ($T_{p.r.}$) splavov [Tribochemical Displacement of the Temperature Threshold of Recrystallization ($T_{p.r.}$) of Alloys]. *Nelineynyye protsessy i problemy samoorganizatsii v sovremennom materialovedenii: tez. dokl. I Vseros. seminara* [Nonlinear Processes and Problems of Self-Organization in Modern Materials Science. Abstract of the Report of the 1st All-Russian Seminar]. Moscow, MGU, 1997, p. 90.

5. Kashin D.S., Stekhov P.A. Zashchitnye pokrytiya dlya zharoprochnyh splavov na osnove niobiya [Protective Coatings for Heat-ResistantNiobium-Based Alloys]. *TRUDY VIAM*, 2015, no. 6, pp. 3-6.

6. Matusevich V.G., Sokolovskaya E.K. *Sovremenny rentgenostrukturny analiz* [Modern X-Ray Structural Analysis]. Saint Petersburg, Politekhnika Publ., 2012. 424 p.

7. Panov D.O., Zakirova M.G., eds. *Opredelenie parametrov kristallicheskogo stroeniya metallov: metod. ukazaniya k prakt. zanyatiyam po discipline «Materialovedenie»* [Determination of Parameters of the Crystalline Structure of Metals: Guidelines for Practical Classes in the Discipline "Materials Science"]. Perm, Izd-vo Perm. nac. issl. politekh. un-ta, 2016. 10 p.

8. Ospennikova O.G., Podyachev V.N., Stolyankov Yu.V. Tugoplavkie splavy dlya novoj tekhniki [Refractory Alloys for New Equipment]. *Trudy VIAM*, 2016, no. 10, pp. 55-64

9. Rusakov A.A. *Rentgenografiya metallov* [X-Ray Diffraction of Metals]. Moscow, Atomizdat, 1977. 479 p.

10. Umanskij Ya.S., Skakov Yu.A., Ivanov A.N., Rastorguev L.N. *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya* [Crystallography, X-Ray Diffraction and Electron Microscopy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 632 p.

11. Yagodkin Yu.D., Dobatkin S.V. Primeneniye elektronnoj mikroskopii i rentgenostrukturnogo analiza dlya opredeleniya razmerov strukturnyh ehlementov v nanokristallicheskih materialah (obzor) [Application of Electron Microscopy and X-Ray Structural Analysis for Determining the Size of Structural Elements in Nanocrystalline Materials (Review)]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials], 2007,vol. 73, no. 1, pp. 38-49.

THE POSSIBILITIES OF USING X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS TO DETERMINE THE SIZE OF STRUCTURAL ELEMENTS IN NANOCRYSTALLINE MATERIALS

Tatiana V. Kislova

Senior Lecturer, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,
Volgograd State University
kislova.tatyana@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Konstantin O. Smirnov

Senior Lecturer, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,
Volgograd State University
smirnov@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Dmitriy S. Chuikin

General Director of Trubexpert LLC
info@trubexp.ru
Generala Shumilova St, 29, 400057 Volgograd, Russian Federation

Abstract. X-ray diffraction analysis (XRD) is a fundamental method for studying the atomic structure of materials by analyzing diffraction patterns produced through the interaction of X-rays with matter. One of the key parameters determined via XRD is the crystal lattice parameter. Accurate measurement of this parameter is essential for understanding material properties such as solid solution formation, residual stresses, and thermal expansion coefficients. This article examines two primary approaches for lattice parameter determination: the difference method and the least squares method. The latter is preferred due to its superior handling of measurement errors and provision of more accurate results. Furthermore, the authors compare the packing coefficients for Body-Centered Cubic (BCC) and Hexagonal Close-Packed (HCP) lattices, demonstrating the advantages of the HCP structure in terms of atomic packing density. The study presents experimental results for a BCC niobium alloy and an HCP titanium alloy, along with theoretical data for HCP zinc oxide nanoparticles. The calculated packing coefficients were approximately 0.68 (68%) for the BCC lattice and 0.74 (74%) for the HCP lattice, confirming the higher atomic packing efficiency in the HCP structure. The conclusions recommend the use of the least squares method for reliable lattice parameter determination in nanocrystalline materials.

Key words: X-ray diffraction analysis, crystal lattice period, least squares method, volume-centered cubic lattice, hexagonal tightly packed lattice.