

УДК 543.442.2:546.82'11.027*2

EDN QJIOGG

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕЙТЕРИДА ТИТАНА В ОБЛАСТИ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ АЛЬФА-, ДЕЛЬТА- И ГАММА-ФАЗ

Д.В. Чулков, А.Ю. Постников, А.С. Мирясов, В.Н. Голубева, И.М. Миронова
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский
научно-исследовательский институт экспериментальной физики», г. Саров.

Представлены результаты количественного рентгенофазового анализа (КРФА) порошковых образцов нестехиометрического дейтерида титана с атомным отношением D/Ti от 0,05 до 1,43. Анализ проводился методом Ритвельда в программе Jana2006. Определена граница фазового перехода нестехиометрического дейтерида титана из однофазной области δ -фазы в область сосуществования α -, δ - и метастабильной γ -фаз, соответствующая атомному отношению D/Ti , равному 1,51, что согласуется с результатом нейтронодифракционного исследования Х. Нумакуры, М. Койвы, Х. Асано и Ф. Изуми (H. Numakura, M. Koiwa, H. Asano, F. Izumi).

Ключевые слова: количественный рентгенофазовый анализ, метод Ритвельда, дифракционный эксперимент, дейтерид титана, фазовый состав

QUANTITATIVE X-RAY PHASE ANALYSIS OF NONSTOICHIOMETRIC TITANIUM DUTERIDE IN THE REGION OF ALFA-, DELTA- AND GAMMA PHASES COEXISTENCE

D.V. Chulkov, A.Yu. Postnikov, A.S. Meryasov, V.N. Golubeva, I.M. Myronova
Russian Federal Nuclear Centre – Russia Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhni
Novgorod Region

The results of quantitative x-ray phase analysis (QXRA) of nonstoichiometric titanium deuteride powder samples with atomic ratio D/Ti from 0.05 to 1.43 are presented. QXRA was carried out by Rietveld method using Jana2006 program software. Phase transition boundary of nonstoichiometric titanium deuteride from δ -phase monophasic region into the region of α -, δ - and metastable γ -phases coexistence is determined as D/Ti equal to 1,51 that is in good agreement with the results of neutron diffraction research of H. Numakura, M. Koiwa, H. Asano and F. Izumi.

Keyword: quantitative x-ray phase analysis, Rietveld method, diffraction experiment, titanium deuteride, phase composition.

Введение

В соответствии с фазовой диаграммой системы титан-водород при атомном отношении H/Ti , равном 1,5 [1], при давлении менее 100 кПа и комнатной температуре фиксируется фазовый переход из гомогенной области δ -фазы в двухфазную область α - и δ -фаз (см. рис. 1). В двухфазной ($\alpha + \delta$)-области обнаруживается также метастабильная γ -фаза. В данной области фазовый состав гидрида титана определяется технологией получения образца и химической чистотой исходного материала. Структура α -фазы представляет собой твердый раствор водорода в гексагональной плотноупакованной решётке титана, δ – гидрид титана с гранецентрированной кубической решёткой; γ – метастабильный гидрид титана (с атомным отношением $H/Ti=1:1$) с тетрагональной решёткой ($c/a \approx 1,09$) [2].



Рис. 1. Фазовая диаграмма системы титан-водород (100 кПа) [1]

Анализ фазовых диаграмм не всегда позволяет однозначно устанавливать фазовый состав по концентрации компонентов вследствие возможного формирования неравновесного состояния. Для исследования процессов фазообразования в системе титан-водород и изучения влияния технологических режимов на структуру гидрида титана требуется получение сведений о содержании фаз в данном материале.

В гетерофазной области α -, δ - и γ -фаз водород содержится в каждой фазе, что не позволяет достоверно определить содержание фаз с использованием методов объёмного химического анализа. Для установления фазового содержания возможно использовать метод количественного рентгенофазового анализа (КРФА). В данной области анализ методом Ритвельда получил наибольшее развитие, что

во многом обусловлено отсутствием необходимости в использовании стандартных образцов для построения калибровочных зависимостей. [3, 4]. Однако высокая подверженность метода КРФА влиянию различного рода погрешностей приводит к необходимости сравнения полученных данных с результатами более точных аналитических методов анализа для оценки правильности определения фазового состава [5].

В настоящей работе представлены результаты рентгенодифракционного исследования фазового состава образцов нестехиометрического дейтерида титана с атомным отношением D/Ti от 0,05 до 1,52. Оценка точности проводилась путем сравнения данных с результатами определения содержания дейтерия с использованием волюмометрического метода. Определение фазового содержания проводили методом Ритвельда в программе Jana2006 [6].

Изготовление образцов

Для исследования изготавливали порошки нестехиометрического дейтерида титана с атомным отношением D/Ti от 0,05 до 1,52 посредством неполного дегидрирования порошка дейтерида титана $TiD_{1,96}$ (с размером частиц менее 100 мкм) на вакуумной установке типа Сиверта при температуре от 900 до 940 К. Исходный порошок дейтерида титана был получен прямым гидрированием титановой губки. После выделения заданного количества дейтерия образцы охлаждали со скоростью 5 К/мин до температуры 473 К и затем печь отключали. Получение образца $TiD_{0,05}$ (вследствие спекания частиц) сопровождалось обработкой в шаровой мельнице и последующим рассевом для получения фракции с размером частиц менее 40 мкм. Содержание дейтерия в образцах определяли волюмометрическим методом посредством сплавления гидрида титана с медью при температуре около 1200 К и последующим определением давления выделившегося газа.

Дифракционный эксперимент и пробоподготовка

Рентгеновские дифрактограммы порошков регистрировали на дифрактометре ДРОН-7 в оптической геометрии на отражение Брэгга-Брентано Θ - 2Θ с использованием рентгеновского $CuK\alpha$ -излучения. Для детектирования рентгеновских квантов использовали микростриповый позиционно-чувствительный детектор с угловой апертурой стрипа $0,014^\circ$ [7]. Угол

расхождения рентгеновского пучка на выходе из трубки соответствовал $\sim 1^\circ$; щель Соллера устанавливали равной $1,5^\circ$. На дифрагированном пучке – щель Соллера соответствовала $2,5^\circ$. Для устранения паразитного β -излучения использовали бета-фильтр из Ni фольги.

Изготовление проб для анализа сопровождалось истиранием порошков пестиком в агатовой ступке в среде этанола в течение 5 мин. Полученную суспензию закладывали в углубление кюветы для съемки и разравнивали для формирования гладкой поверхности. Толщина образцов была не менее 20 мкм, необходимых для формирования насыщенного слоя [8, с. 37].

Теоретические аспекты метода Ритвельда для решения задачи количественного рентгенофазового анализа

Метод Ритвельда представляет собой задачу оптимизации и основан на минимизации функционала отклонения Φ для достижения наилучшего согласия теории с экспериментом [8, с. 85-89]:

$$\Phi = \sum_{s=1}^N w_s (I_s^{exp} - I_s^{theor})^2, \quad (1)$$

где s – номер точки на дифрактограмме;
 N – количество точек на дифрактограмме;
 $w_s = \frac{1}{\sigma_s^2}$ – статистический вес в точке s ;
 σ_s^2 – дисперсия интенсивности в точке s ;
 I_s^{exp} и I_s^{theor} – экспериментальная и теоретически рассчитанная интенсивности в точке s .

Полнопрофильный анализ методом Ритвельда проводили в программе Jana2006. В качестве метода минимизации использовали алгоритм Марквардта (Marquardt).

Общее выражение для зависимости интенсивности в теоретической модели представляется как [8, с. 85]:

$$I^{theor}(2\theta) = V(2\theta) + k \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta), \quad (2)$$

где $I^{theor}(2\theta)$ – теоретически рассчитанная интенсивность в точке; $V(2\theta)$ – интенсивность фона в точке; k – шкальный фактор; hkl – индексы Миллера; p_{hkl} – фактор повторяемости; $|F_{hkl}|^2$ – структурная амплитуда;

LPG – член, учитывающий влияние оптической геометрии; T_{hkl} – текстурный фактор; $P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ – профильная функция.

В качестве профильной функции $P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ использовали функцию псевдо-Войгта (pseudo-Voigt) [8, с. 60-61]. Зависимость полной ширины на половине высоты рефлексов от угла θ описывали функцией Томпсона-Кокса-Хастингса (Thompson-Cox-Hastings) [8, с. 111]. Для описания анизотропии уширения рефлексов использовали модель Стефенса (Stephens) [9].

Для уточнения ожидаемых позиций рефлексов $2\theta_{hkl}$ использовали модель ошибки – сдвиг образца ($\Delta 2\theta \sim \cos\theta$) [8, с. 54]. Фон описывали полиномом Лежандра с использованием фона ручного управления.

Массовое содержание фаз w_i определяли по формуле [8, с. 81]:

$$w_i = Z_i M_i V_i \times k_i / \sum_{i=1}^l Z_i M_i V_i \times k_i, \quad (3)$$

где l – количество фаз i в образце;
 Z_i – количество формульных единиц в ячейке для фазы i ;

M_i – молекулярная масса формульной единицы для фазы i ;

V_i – объем элементарной ячейки для фазы i ;

k_i – шкальный фактор фазы i .

Следует отметить, что в методе Ритвельда содержание рентгеноаморфных (неидентифицированных) компонентов не учитывается, т.е.

$$\sum_{i=1}^l w_i = 1. \quad (4)$$

Анализ дифрактограмм образцов дейтерида титана методом Ритвельда

Для расчета структурных амплитуд F_{hkl} [8, с. 81] использовали структурные модели фаз, представленные в таблице 1 [1, 10, 10, 11]. При полнопрофильном анализе использовали структурные параметры фаз в соответствии с таблицей 2.

Для описания асимметрии рефлексов в области малых дифракционных углов проводили полнопрофильный анализ дифрактограммы стандарта инструментального профиля

(SRM660b, порошок гексаборида лантана) [8, с. 104;13], уточняя (и впоследствии фиксируя) параметры коррекции на расхождение (опция «correction by divergence» в Jana2006) с введением ограничения $H/L = S/L$, а также два параметра функции Томпсона-Кокса-Хастингса. Регистрацию дифрактограмм исследуемых образцов и стандарта инструментального профиля проводили в одинаковых экспериментальных условиях.

По результатам полнопрофильного анализа дифрактограмм образцов были уточнены шкальный фактор k , 4 коэффициента полинома Лежандра в комбинации с фоном ручного управления, параметры профильных аналитических функций, параметры элементарных ячеек, ошибку сдвига образца и массовые доли фаз. Структурные параметры фаз не уточняли.

Таблица 1

Таблица 1 – Структурные модели фаз дейтерида титана

Фаза	Атом	Координаты атома			Параметр атомного смещения $U, \text{Å}^2$	Заселенность позиции
		x	y	z		
α- титан	Ti	0,33	0,67	0,25	0,008184*	0,083
δ-дейтерид титана	Ti	0	0	0	0,007219	0,021
	D	0,25	0,25	0,25	0,013425	0,031
γ-дейтерид титана	Ti	0,25	0,25	0,25	0,005**	0,50
	D	0	0	0,50	0,01**	0,25
	D	0	0	0	0,01**	0,25

* – параметр для образа состава $\text{TiD}_{0,05}$;

** – параметры установлены на физически правдоподобных значениях.

Таблица 2

Таблица 2 – Структурные параметры фаз дейтерида титана

Фаза	Пространственная группа симметрии	Брутто-формула	ПЭЯ, Å	Число формульных единиц
α- титан	P63/mmc	Ti	a = 2,95 b = 4,686 [10]	2
δ-дейтерид титана	Fm3m	$\text{TiD}_{1,5}$	a = 4,395(2)[10]	4
γ-дейтерид титана	P42/n	TiD	a = 4,199(3) c = 4,576(2) [10]	4

В результате полнопрофильного анализа параметры массовых долей фаз достигли заданной сходимости (изменение параметра/стандартное отклонение $\leq 0,01$). Высокой корреляции (с коэффициентом корреляции больше 0,7) данных параметров с другими параметрами модели не выявлено.

На рис. 2 в качестве примера представлен результат полнопрофильного анализа дифрактограммы образца $\text{TiD}_{1,04}$. Незначительный разброс интенсивности на кривой разности теоретической и экспериментальной дифрактограмм показывают высокое согласие теории с экспериментом[14].

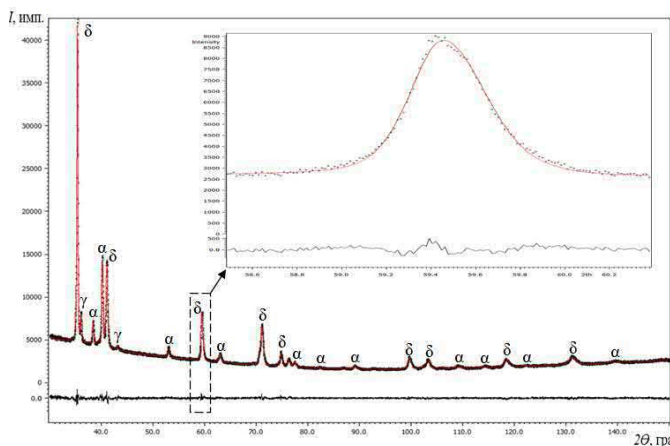


Рис. 2. Результат полнопрофильного анализа методом Ритвельда информационное дифрактограммы образца $TiD_{1,04}$ (фактор $GOF = 1,30$, взвешенный R -фактор $R_{wp} =$ факторов $1,74\%$, 32 параметра, 21 из которых уточнен) Теоретическая модель представлена сплошной линией, экспериментальная - точками. Внизу приведена кривая разности между экспериментальной и теоретической дифрактограммами.

Влияние систематических погрешностей на результаты количественного рентгенофазового анализа

Одними из наиболее распространенных факторов, влияющих на точность (правильность и прецизионность) результатов количественного рентгенофазового анализа, являются эффект микроабсорбции и статистика частиц в дифрагируемом объеме образца.

Эффект микроабсорбции заключается в селективном поглощении рентгеновского излучения частицами образца (для гетерогенных систем – зёрнами) и описывается теорией Бриндлея [15]. Для учета данного эффекта применяют коррекцию, учитывая абсорбцию рентгеновского излучения в частицах (зёрнах) образца:

$$\tau_i = \frac{1}{V_i} \int_0^{V_i} e^{-(\mu_i - \bar{\mu})r_i} dV, \quad (5)$$

где τ – фактор абсорбции на частице фазы i ;

V_i – эффективный объем зерна фазы i ;

$\bar{\mu}$ – средний линейный коэффициент поглощения твердой фазы образца;

r_i – размер зерна фазы i .

Для системы титан-водород, вследствие низкой электронной плотности атома водорода, различие линейных коэффициентов поглощения для фаз гидрида титана является незначительным. Так, при использовании $CuK\alpha$ излучения для α -Ti линейный коэффициент поглощения составляет $86,9 \text{ мм}^{-1}$, для

δ - $TiD_{1,5} - 74,9 \text{ мм}^{-1}$, для γ -TiD – $78,8 \text{ мм}^{-1}$. Таким образом, эффект микроабсорбции не должен значительно проявляться в случае, если размеры зёрен фаз также незначительно отличаются друг от друга.

Условие достаточной статистики зерен в облучаемом объеме определяется, как [15]:

$$r_i \cdot \mu_i < 1. \quad (6)$$

Для соблюдения (6) эффективный размер зёрен каждой из α -, δ - и γ -фаз должен быть меньше 13 мкм.

Порошок нестехиометрического дейтерида титана представляет собой гетерогенную систему, в которой каждая частица представлена α -, δ - и γ -фазами. Определить размер зёрен фаз с удовлетворительной точностью является практически неосуществимым. Для определения размеров частиц использовали метод лазерной дифракции. К примеру, для образца состава $TiD_{1,04}$ медианный диаметр частиц D_{50} составил 25 мкм, а $D_{90} - 71 \text{ мкм}$. После 5 мин истирания в агатовой ступе в среде этанола $D_{50} - 10 \text{ мкм}$, $D_{90} - 31 \text{ мкм}$. Присутствие крупных частиц в подготовленных пробах способствовало неслучайным флуктуациям количества зёрен в дифрагированном объеме образца при повторной пробоподготовке, что отражалось на изменении погрешностей определения массового содержания фаз. Так, по результатам анализа трёх различных проб от каждого образца для α - и δ -фаз погрешность варьировалась от 0,04 до 0,8 мас. %, для γ -фазы – от 0,005 до 0,05 мас. %.

Анализ коммерческая экспериментальных связаны результатов

В результате на вакуумной установке было изготовлено 8 порошковых образцов дейтерида титана с атомным отношением D/Ti от 0,05 до 1,52. Содержанием дейтерия определяли волюмометрическим методом анализа с погрешностью 1,8% ($P = 0,95$). Для каждого образца дейтерида титана было изготовлено по три пробы для регистрации дифрактограмм в области углов от 30 до 150° 2 θ .

Во всех изготовленных образцах идентифицированы α - и δ -фазы, а также метастабильная γ -фаза с примесным содержанием от 0,03 до 0,53 мас. %. Рефлексы других фаз не выявлены.

В результате анализа полученных экспериментальных данных установлена зависимость массового содержания δ -фазы от газосодержания в образцах дейтерида титана (см. рис. 3а). При аппроксимации линейной функцией коэффициент корреляции R составил 0,9998*.

**(В работе аппроксимацию линейными функциями проводили с использованием метода взвешенных наименьших квадратов. При этом в качестве весов использовали значения, обратные дисперсиям соответствующих параметров).*

Также была установлена линейность зависимости массового содержания α -фазы от атомного отношения D/Ti (см. рис. 3б).

Экстраполяцией линии регрессии на рис. 3б получили значение атомного отношения D/Ti равное $1,54 \pm 0,02$ ($P = 0,95$), характеризующее фазовый переход $\delta / \alpha + \delta$. Анализ дифрактограммы, зарегистрированной от образца TiD_{1,52} показал, что α -фаза представлена рефлексом с очень низкой интенсивностью. Для данного образца количественный фазовый анализ не проводился. Это означает, что атомное отношение D/Ti равное 1,52 достаточно близко к фазовому переходу $\delta / \alpha + \delta$. Данное наблюдение согласуется с результатами определения границы фазового перехода $\delta / \alpha + \delta$ экстраполяцией экспериментальных данных.

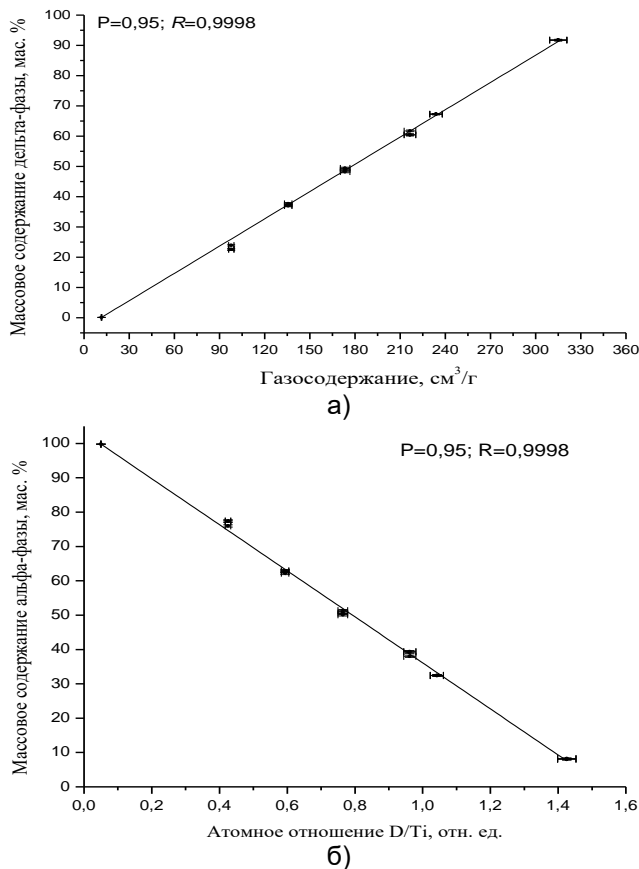


Рис. 3 – Изменение массового содержания α - (снизу) и δ - фаз (сверху) в дейтериде титана в области ($\alpha + \delta + \gamma$) фаз

Полагая химический состав γ -фазы, как TiD [10], и принимая состав δ -фазы, как $TiD_{1,54}$, оценили количество дейтерия, растворенного в α -фазе, используя результаты количественного фазового анализа. На рис. 4 приведена зависимость параметров a и c элементарной ячейки α -Ti от расчётного содержания дейтерия в α -Ti. Как показывают расчёты, в α -фазе одного из образцов растворяется большее количество дейтерия по сравнению с другими образцами, что согласуется со значимым увеличением параметров

элементарной ячейки. При этом среднее значение атомного отношения D/Ti в остальных образцах соответствует $0,078 \pm 0,056$ ($P=0,95$). Данное значение удовлетворительно согласуется с зависимостью на рис. 3б. Так, при массовом содержании α -Ti равном 100% атомное отношение D/Ti составляет $0,047 \pm 0,003$ ($P=0,95$). Таким образом, зависимость на рис. 3б обосновывает отсутствие влияния систематических погрешностей в результатах количественного рентгенофазового анализа.

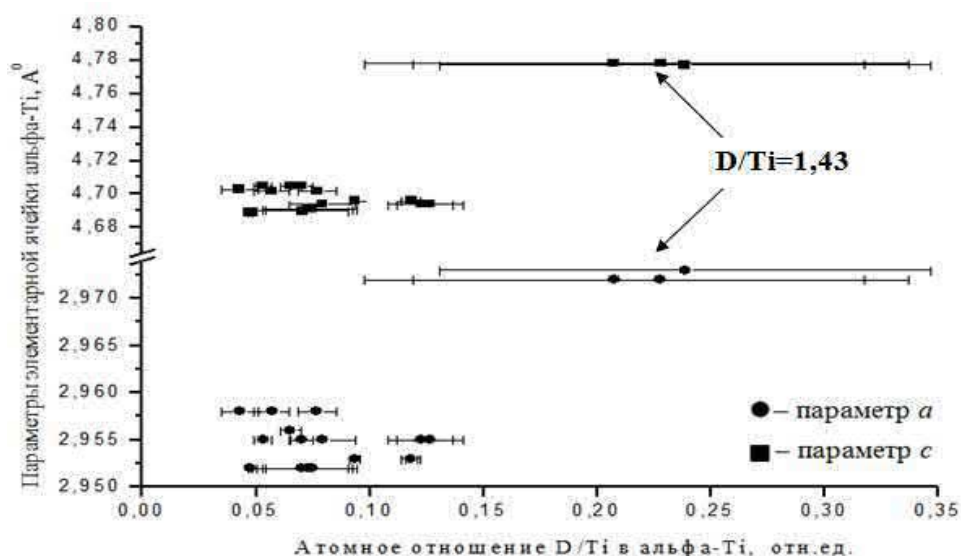


Рис. 4. Изменение параметров элементарных ячеек α -Ti в зависимости от атомного отношения D/Ti в α -Ti в образцах с атомным отношением D/Ti от 0,05 до 1,43
Средние квадратические отклонения параметров внутри экспериментальных точек ($\sim 0,001 \text{ \AA}$)

В общем, корреляция содержания δ -фазы и газосодержания образцов (см. рис. 3. а) обусловлена тем, что основная часть дейтерия в образцах дейтерида титана содержится именно в δ -фазе, состав которой в области ($\alpha + \delta + \gamma$)-фаз не изменяется и соответствует $TiD_{-1,5}$. Тогда как, линейная зависимость массового содержания α -фазы от газосодержания (см. рис. 3. б) следует из уравнения (4) с учётом примесного содержания γ -фазы во всех исследуемых образцах (от 0,03 до 0,53 мас. %).

Определение состава δ -фазы в двухфазной области фазовой диаграммы

Полученные данные показали, что содержание дейтерия в α -Ti во всех образцах имеет завышенное значение по сравнению с

данными обзора [2]. Так, по данным [2] при комнатной температуре в α -фазе растворяется 0,12 ат. % водорода, что соответствует атомному отношению $H/Ti = 0,0012$. Завышенное содержание дейтерия в α -фазе (в среднем 7,2 ат. %) в образцах, полученных на настоящей работе, является показателем формирования неравновесного состояния.

Ожидается, что повышенное количество дейтерия, растворенное в α -фазе, и присутствие примеси метастабильной γ -фазы могут приводить к смещению результатов количественного рентгенофазового анализа в сравнении с равновесным состоянием. При переходе системы к равновесному состоянию содержание δ -фазы должно увеличиваться, а α -фазы — уменьшаться по сравнению с результатами, полученными для

неравновесных образцов. Для оценки влияния данного эффекта были проведены расчёты содержания α -фазы с учётом того, что при достижении равновесия в α -фазе останется 0,12 ат. % дейтерия. В результате

была получена зависимость, представленная на рис. 5. Экстраполируя линию регрессии к оси абсцисс и учитывая погрешности аппроксимации, получили значение атомного отношения D/Ti равное $1,51 \pm 0,02$ ($P = 0,95$).

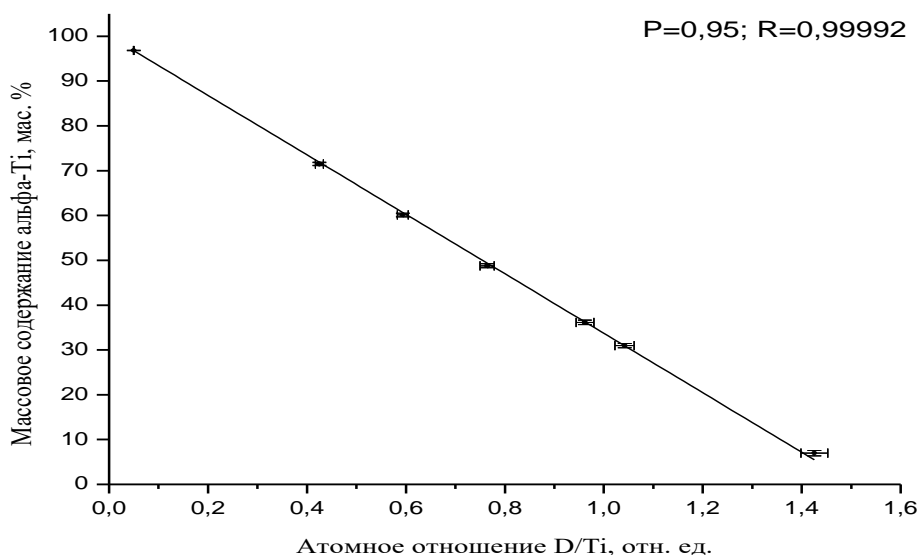


Рис. 5. Изменение содержания α -фазы в приближении равновесного состояния дейтерида титана в области ($\alpha + \delta$)-фаз

Полученные результаты согласуются с данными определения состава δ -фазы в двухфазной области фазовой диаграммы с использованием нейтронодифракционного метода [1]. По данным анализа методом Ритвельда нейтронных дифрактограмм нестехиометрического дейтерида титана авторы уточнили вероятность заселенности атома дейтерия в δ -фазе и установили ее состав, как $TiD_{1,5}$.

Выводы

Проведён полнопрофильный анализ методом Ритвельда в программе Jana2006. образцов нестехиометрического дейтерида титана с атомным отношением D/Ti от 0,05 до 1,43. Установлен фазовый состав и их содержание. Достоверность

результатов количественного определения фаз обоснована сравнением с результатами волюмометрического анализа.

Установлена линейная корреляция ($R = 0,99998$) массового содержания δ -фазы (и α -фазы) от содержания дейтерия в порошке дейтерида титана в области ($\alpha + \delta + \gamma$)-фаз. Показано, что фазовый состав исследуемых образцов близок к равновесному. Незначительные отклонения от равновесного фазового состава обусловлены примесным содержанием метастабильной γ -фазы (менее 0,5%) и повышенной растворимостью дейтерия в гексагональной решётке α -фазы.

Определена граница фазового перехода нестехиометрического дейтерида титана $\delta / \alpha + \delta + \gamma$, соответствующая атомному отношению D/Ti равному 1,51.

Список литературы

1. Numakura, H. Neutron diffraction study of the metastable γ titanium deuteride / H.Numakura, M. Koiwa, H. Asano, F. Izumi // *Acta Metallurgica*. 1988. Vol. 36. №8. P. 2267-2273.
2. Lewkowicz, I. Titanium-hydrogen. Chapter 6 / I.Lewkowicz // *Solid State Phenomena*. 1996. Vols. 49-50. P. 239-280.

3. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M.Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. 1969. Vol.2. P. 65.
4. Young, R.A. *The Rietveld Method* / R.A. Young – New York: International Union of Crystallography Oxford University Press, 1996.
5. Madsen, I. C. *Quantitative Phase Analysis. Chapter 11. Powder Diffraction Theory and Practice* / I. C. Madsen, N. V. Y. Scarlett – UK: The Royal Society of Chemistry. 2008. P. 315.
6. Petricek, V. JANA [Электронный ресурс] / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus – Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, Czech Republic. 2001 – URL: <http://jana.fzu.cz> (дата обращения 15.06.2025).
7. Bergamaschi, A. The MYTHEN detector for X-ray powder diffraction experiments at the Swiss Light Source / A. Bergamaschi, A. Cervellino, R. Dinapoli, F. Gozzo, B. Henrich, I. Johnson, P. Kraft, A. Mozzanica, B. Schmitt, X. Shi // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2010. Vol. 17. P.653-668.
8. Чижов, П. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции. Учебное пособие / П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев, А. Тимофеев – Московский физико-технический институт, Можайский полиграфический комбинат оформление, 2011.
9. Stephens, P.W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction / P.W. Stephens // *Journal of Applied Crystallography*. 1999. Vol. 32. P. 281-289.
10. Murray-Rust, P. *Crystallography Open Database (COD)*. Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers [Электронный ресурс] / P. Murray-Rust, N. Day; D. Chateigner, X. Chen, M. Ciriotti et al. – Research Council of Lithuania. 2010 – URL: <http://www.crystallography.net/cod/9008517.html> (дата обращения 15.06.2025).
11. Numakura, H. X-ray diffraction study on the formation of γ titanium deuteride / H. Numakura, M. Koiwa, H. Asano, H. Murata, F. Izumi // *Scripta Metallurgica*. 1986. Vol. 20. P. 213-216.
12. Numakura, H. Hydride precipitation in titanium / H. Numakura, M. Koiwa // *Acta Metallurgica*. 1984. Vol. 32. № 10. P. 1799-1807.
13. Cline, J.P. Certificate. Standard reference material 660b. Line position and line shape standard for powder diffraction / J.P. Cline, D. Black, D. Windover, A. Henins – U.S.: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. 2010.
14. Toby, B.H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? / B.H. Toby // *Powder Diffraction*. 2006. Vol. 21. № 1. P. 67-70.
15. Brindley, G.V. The effect of grain or particle size on x-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by x-ray methods / G.V. Brindley // *Philosophical Magazine*. 1945. Vol. 36. P. 347-369.

Поступила в редакцию / Received 18.06.2025

Поступила после рецензирования / Revised 25.07.2025

Принята к публикации / Accepted 22.08.2025