

PACS numbers: 07.85.-m, 61.05.cf, 61.05.cp, 61.72.Dd, 81.07.-b, 81.70.-q

Застосування цифрового аналогу підвищення роздільної здатності рентгенодифракційного обладнання для дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів

Н. М. Роженко, О. М. Григор'єв, В. В. Картузов

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Представлено методику аналізу форми рентгеновських ліній із застосуванням методи регуляризації за Тихоновим до відновлення фізичного профілю (радіального розподілу інтенсивності відбивання, розширення якого спричинено виключно дефектами кристалічної структури). Запропоновано процедуру відокремлення ефектів дифракції Рентгенових променів на кристалічній ґратниці з мікрое деформаціями та на областях когерентного розсіяння, яка ґрунтується на відновленні форми повного фізичного профілю, не потребує апріорних припущень щодо закону розподілу мікрое деформацій і враховує тип функції розширення на областях когерентного розсіяння.

Ключові слова: рівняння згортки, фізичний профіль, дефекти кристалічної будови, розділення ефектів дифракції.

The technique of analysis of the x-ray patterns' shape using Tikhonov's regularization method to reconstruct a physical profile (*i.e.*, radial distribution of reflection intensity, the broadening of which is caused by crystal defects only) is described. A procedure for the separation of x-ray diffraction effects on the crystal lattice with microstrains and on coherent scattering regions is proposed. It is based on the recovery of total physical profile shape, does not

Corresponding author: Nataliia Mykolayivna Rozhenko
E-mail: rzh.natali@gmail.com

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhizhanovsky, 03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: N. M. Rozhenko, O. M. Grigoriev, and V. V. Kartuzov, Application of Digital Analog of Increase of Resolving Power of the X-Ray Diffraction Equipment for Characterization of an Imperfect State of Crystalline Materials, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 9: 1149–1164 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.09.1149.

require *a priori* assumptions about a law of microstrain distribution, and allows taking into account for a broadening-function type within the areas of coherent scattering.

Key words: convolution, physical profile, crystal defects, separation of diffraction effects.

Представлена методика анализа формы рентгеновских линий с применением метода регуляризации Тихонова к восстановлению физического профиля (радиального распределения интенсивности отражения, уширение которого вызвано исключительно дефектами кристаллической структуры). Предложена процедура разделения эффектов дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке с микродеформациями и на областях когерентного рассеяния, которая основана на восстановлении формы полного физического профиля, не нуждается в априорных предположениях относительно закона распределения микродеформаций и учитывает тип функции уширения на областях когерентного рассеяния.

Ключевые слова: уравнение свёртки, физический профиль, дефекты кристаллического строения, разделение эффектов дифракции.

(Отримано 19 червня 2018 р.)

1. ВСТУП

Незважаючи на тривалу історію досліджень, розвиток методики аналізу дефектного стану кристалічних матеріалів методом рентгенографії залишається однією з найбільш актуальних задач, що виникають у різних областях фізики твердого тіла.

Наразі різні методи та підходи щодо аналізу дефектного стану кристалічного матеріалу методами рентгенографії базуються на моделі, згідно з якою спільний вплив різних чинників, що зумовлюють розсіяння Рентгенового випромінення, виражається згортою функцій розширення, зумовлених кожним з чинників [1–5]. Основні труднощі при проведенні такої аналізу виникають під час визначення розв'язку рівняння згортки [1, 2, 6–8] у зв'язку з нестійким характером одержуваних розв'язків.

Огляд загальноживаних методів субструктурної аналізу показав, що їхня практична реалізація потребує априорних припущень про типи функцій, які характеризують розмиття рефлексу через найчастіше розглядувані чинники дисперсності (малости областей когерентного розсіяння) та наявності мікродеформацій. Розрахунок субструктурних характеристик методами моментів [10] і гармонічної аналізу форми рентгеновських ліній (ГАФРЛ) [4], урахувавши тип функції розсіяння через дисперсність, здійснюється у априорному припущенні, що закон розподілу мікродеформацій є нормальним. Для застосування методи Шонінга [11]

обидві ці функції апроксимуються функціями Фойгта, а для графічного методу Голла–Вільямсона та її модифікацій — розподілами за Коші та/або Гауссом.

У роботі [9] наведено аналітичний вираз для визначення функції розсіяння, зумовленої впливом областей когерентного розсіяння (ОКР), та показано оптимальність її апроксимації функцією Коші, запропонованої також у роботі [4]. Питання про характер розподілу мікродеформацій не має такої однозначної відповіді [5].

З огляду на нестійкість розв'язку рівняння згортки, апріорні припущення традиційних метод виступають у ролі додаткової інформативності, необхідної для практичного розв'язання задачі, певною мірою компенсуючи її нестійкість. Однак жорсткість апріорних припущень призводить, зокрема, до неможливості встановлення істинного закону розподілу мікродеформацій (мікронапружень) у загальному випадку [9], а також до пониження точності одержаних числових оцінок. Ряд авторів (наприклад, [9, 13]) віддають перевагу методам аналізу інтегральних ширин, принаймні, для визначення середніх мікродеформацій, тоді як інші автори вважають, що результати цих метод істотно поступаються за точністю характеристикам субструктури, одержаним методом ГАФРЛ.

У ряді практично значимих задач, наприклад, при аналізі крихких високомодульних матеріалів (конструкційної кераміки), застосування традиційних метод супроводжується нестійкістю задачі обробки даних через незначне перевищення інтегральної ширини рефлексу дифрактограми зразка над еталонною шириною [6]. Необхідність у дослідженні саме таких випадків важлива, якщо, наприклад, основною причиною розширення є поле неоднорідних пружних деформацій, в тому числі внаслідок зерномежової взаємодії. Це диктує необхідність розвитку нових підходів до проведення рентгенівського експерименту, зокрема, застосування сучасних стійких математичних метод до відновлення фізичного профілю [1, 2, 6, 7].

У даній роботі ставиться задача обробки даних рентгенодифракційного експерименту із застосуванням стійкої математичної методи регуляризації за Тихоновим [7]. Результатом розвитку такого підходу є створення процедури розділення ефектів дифракції Рентгенових променів на кристалічній ґратниці з мікродеформаціями та ОКР, яка не потребує апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій та враховує характер функції розсіяння через дисперсність.

2. ФОРМАЛІЗАЦІЯ ЗАДАЧІ

Дослідження дефектного стану матеріалів кристалічної структу-

ри методами рентгенографії проводиться за їхніми рентгенівськими дифрактограмами через відновлення та подальшу аналізу профілів, розширення яких спричинено виключно дефектами кристалічної структури. У різних джерелах їх називають функцією фізичного розширення, фізичним профілем, радіальним розподілом інтенсивності відбивання (розсіяння) тощо [1–5, 7, 8].

Фізичні профілі у процесі їхньої реєстрації неминуче зазнають додаткового розширення внаслідок впливу обладнання й природи Рентгенового випромінювання. Відмінність істинного (фізичного) дифракційного спектру від зареєстрованого проявляється у зашумленості та розмитості останнього.

Формально сукупний результат розсіяння Рентгенових променів, зумовленого різними чинниками, задається згортоку функцій розсіяння за кожним окремим чинником [1–5]. Тому розв'язок задачі відновлення фізичного профілю з рентгенівської дифрактограми зразка задається моделлю, що базується на рівнянні згортки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(x - \tau)d\tau = f(x) \oplus g(x) = h(x), \quad (1)$$

де f (шукана функція) — результат розсіяння Рентгенового випромінювання дефектами кристалічної структури матеріалу, h (права частина рівняння) — результат зйомки дифрактограми зразка після попередньої обробки, g (ядро рівняння) — функція інструментального розсіяння, яку одержують при аналізі ліній еталонного бездефектного зразка.

Задача відновлення фізичного профілю полягає в «очищенні» піків дифрактограми від спотворень, спричинених інструментальними факторами. Згідно з обраним моделлю [3], фізичний профіль знаходять, розв'язуючи рівняння згортки (1) відносно f , що являється цифровим аналогом підвищення роздільної здатності обладнання [2].

Визначення параметрів субструктури здійснюють через розділення ефектів дифракції, зумовлених різними факторами, сукупний вплив яких також задається моделлю згортки [4], де в якості правої частини виступає відновлена на попередньому етапі функція f :

$$N(\Delta h) \oplus M(\Delta h) = f(\Delta h). \quad (2)$$

Тут N і M — функції, які характеризують розмиття рефлексу через дисперсність і наявність мікродеформацій, Δh — дифракційна координата.

Аналіза інтегральних ширин графічною методою Голла–Вільямсона та її модифікаціями для визначення параметрів суб-

структури базується на наступному співвідношенні між β_N , β_M і β_f — інтегральними ширинами функцій, що входять до згортки (2):

$$\left(\frac{\beta_N}{\beta_f}\right)^{\eta_1} + \left(\frac{\beta_M}{\beta_f}\right)^{\eta_2} \approx 1, \quad (3)$$

де, якщо усі вхідні функції мають форму розподілу Коші [12], $\eta_1 = \eta_2 = 1$ і рівність є строгою, для функцій з Гауссовим розподілом $\eta_1 = \eta_2 = 2$ [9], а значення показників $\eta_1 = 1$, $\eta_2 = 2$ відповідають апроксимації N функцією Коші, M — Гауссовою функцією, а f — Фойгтовою функцією [9].

Використання формули (3) з показником $\eta_1 = 1$, який відповідає найбільш коректній апроксимації функції розсіяння, зумовленої впливом ОКР, змушує вважати закон розподілу мікродеформацій функцією Коші ($\eta_2 = 1$) або Гаусса ($\eta_2 = 2$). Співвідношення (3) із $\eta_1 = 1$, $\eta_2 = 2$, відоме як «параболічне наближення», відповідає припущенням метод моментів і ГАФРЛ щодо форми профілів N та M .

3. ЗАСТОСОВАНИЙ ПІДХІД ТА ЙОГО РОЗВИТОК

Ефективним для розв'язання рівняння згортки (1) є застосування методи регуляризації за Тихоновим [7, 14], в якому здійснюється заміна нестійкої задачі на стійку (регуляризовану). На практиці метода регуляризації за Тихоновим «перекладає» проблеми, спричинені слабкою обумовленістю задачі, на вибір наближеного розв'язку, який здійснюється на підставі додаткової апіорної інформації про шуканий розв'язок. Комп'ютерна реалізація методи регуляризації за Тихоновим (РТІКР, [14]) здійснює основні обчислення у просторі об'єкту, тобто для Фур'є-прообразів вхідних функцій, а її результатом є наближений розв'язок рівняння згортки (1).

Програмна реалізація методи регуляризації за Тихоновим, адаптована до задачі обробки дифрактограм [15], забезпечує можливість візуального керування вибором компромісу між точністю та стійкістю розв'язку через вибір числового параметра відносної нев'язки, взятого за варіативний параметер сімейства наближених розв'язків.

Після відновлення методом регуляризації за Тихоновим профілів фізичних розширень за усіма наявними рефlekсами дифрактограми, які підлягають сукупній аналізі, можна здійснювати розділення ефектів дифракції однією із традиційних метод структурної аналізи (зокрема, методом аналізи інтегральних ширин або методом моментів). Необхідні для цього числові характе-

ристики, наприклад, інтегральна ширина рефлексів або їхній другий центральний момент, легко розраховуються завдяки наявності відновлених фізичних профілів.

Більше того, ми можемо, наприклад, за допомогою програмного пакету *New_profile* [16], апроксимувати відновлений фізичний профіль Пірсоною функцією VII типу із оптимальним значенням степеня $\chi = \chi(f) \in [1, \infty)$, не обмежуючись лише розподілами Коші ($\chi(f) = 1$) чи Гаусса ($\chi(f) = \infty$). У випадку $0 < \chi(f) < 1$ вважається, що профіль не має фізичного сенсу [15] і пропонується вдаватися до його апроксимації сумою двох Пірсонових функцій VII типу з показниками $\chi(f) \geq 1$ (рис. 1), що являється наслідком біфракційності складу досліджуваного порошку.

Обмежившись цілими чи півцілими значеннями степеня Пірсонової функції VII типу $\chi(f) = (n + 1)/2$, $n = n(f)$ — додатне натуральне число, одержимо широко застосовуваний розподіл Стюдента із значенням ступеня вільності, рівним n [17], що забезпечує можливість коректного вибору значень показників η_1, η_2 у співвідношенні (3). Для значень ступеня вільності $n(f) = 1, 2$ доцільно застосовувати систему (3) у формі «Коші–Коші» [12], [13], [18], для $n(f) \geq 6$, коли f досить точно апроксимується Гауссія-

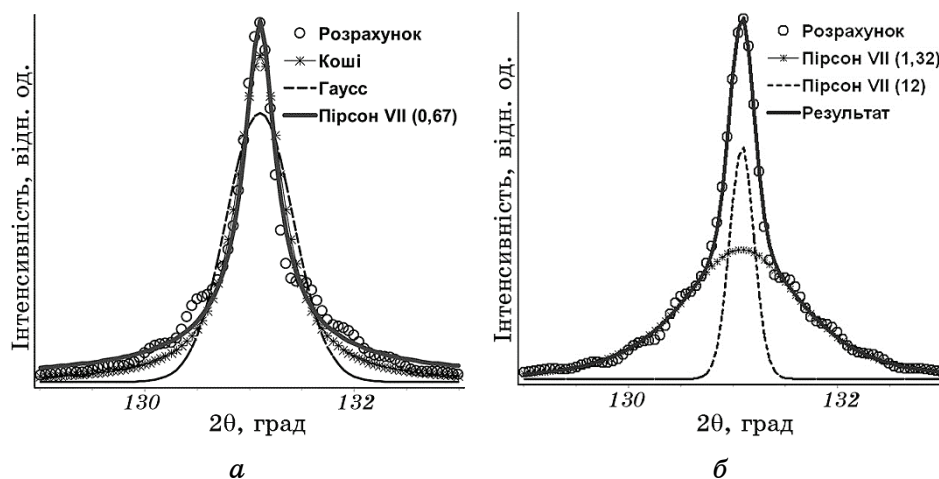


Рис. 1. Апроксимація програмним пакетом *New_profile* фізичного профілю, відновленого з дифрактограми порошку вольфраму після розмелу тривалістю 4 год. (○), шаблонами кривими: *a* — однією; *б* — сумою двох. У дужках — показник Пірсонової форми VII типу [15].

Fig. 1. Approximation by the software package *New_profile* of the physical profile, restored from the x-ray patterns of the tungsten powder after grinding with a duration of 4 hours (○), formulaic curves: *a*—one; *б*—the sum of two. In parentheses, the Pearson type VII form indicator [15].

ном, використовують припущення «Гаусс–Гаусс» [9], а для решти значень $n(f)$ — параболічне наближення [9]. У роботі [15] через припущення про розподіл усіх трьох функцій із згортки (2) Пірсоновими функціями VII типу формулу (3) узагальнено для $\chi(f) \in [1, \infty)$; при цьому її показники виявляються рівними $\eta_1 = \eta_2 = \min(2, 2\chi(f) - 1)$. У будь-якому разі, для розв’язання системи (3) графічною методою необхідно, щоб наближення Пірсоновими функціями VII типу фізичних профілів, за сукупністю яких здійснюється лінеаризація, мали близькі значення степеня $\chi(f)$.

Із наведеного в роботі [9] аналітичного виду профілю N , що описує вплив дисперсності, випливає, що його центральний момент другого порядку не є скінченним, $M^2(N) = \infty$, так само як і для найбільш коректної його апроксимації Пірсоновим розподілом VII типу зі степенем, рівним 1 (розподілом Коші). Тому до згортки (2) формула моментів $M_\infty^2(N) + M_\infty^2(M) = M_\infty^2(f)$ [17], строго кажучи, не застосовна і при використанні методи моментів [9], [10] доводиться обмежитися визначенням $M_\tau^2(N)$ — моментом усіченої функції, тобто інтегралом від $(\Delta h)^2 N(\Delta h)$ на скінченному інтервалі довжиною τ $[-\tau/2, \tau/2]$. Із аналітичного виразу для функції N (або з її апроксимації функцією Коші) для $\tau > \beta_N$ одержимо $M_\tau^2(N) \approx \tau \beta_N / \pi^2$, зокрема, внаслідок $\beta_N \ll 1$, $M_1^2(N) \cong \beta_N / \pi^2$. Записуючи усічені на скінченних інтервалах $[-(1/2)\tau h_0, (1/2)\tau h_0]$ другі моменти правої та лівої частини співвідношення (2) й урахувавши, що для будь-яких τ виконується

$$\int_{-(1/2)\tau h_0}^{(1/2)\tau h_0} (\Delta h)^2 M(\Delta h) d\Delta h = h_0^2 \int_{-\tau/2}^{\tau/2} (\Delta h)^2 \varphi(\Delta h) d\Delta h,$$

де h_0 — порядок відбиття, $\varphi(\varepsilon)$ — густина розподілу мікрореформацій [9], одержимо:

$$h_0 \int_{-\tau/2}^{\tau/2} (\Delta h)^2 N(\Delta h) d\Delta h + h_0^2 \int_{-\tau/2}^{\tau/2} (\Delta h)^2 \varphi(\Delta h) d\Delta h \approx \int_{-(1/2)h_0\tau}^{(1/2)h_0\tau} (\Delta h)^2 f(\Delta h) d\Delta h.$$

Скориставшись співвідношеннями $M_\tau^2(N) \approx \frac{\beta_N \tau}{\pi^2} \approx \frac{\tau}{2\pi^2 \langle *n \rangle}$, де $\langle *n \rangle = 1 / \langle n^{-1} \rangle$ — середня кількість площин, що містяться в ОКР [9], і позначивши $\tilde{\varepsilon}_{II} = \tilde{\varepsilon}_{II}(\tau) = [\int_{-\tau/2}^{\tau/2} (\Delta h)^2 \varphi(\Delta h) d\Delta h]^{1/2}$ — середнє розподілу мікрореформацій на відрізьку $[-\tau/2, \tau/2]$, для рефле-

ксів, які підлягають сукупній аналізі, одержимо систему:

$$\{\tau/(2 \langle *n \rangle) + \pi^2 h_0 \tilde{\varepsilon}_{\Pi}^2 \approx (\pi^2/h_0) M_{h_0\tau}^2(f); h_0\}, \quad (4)$$

де профіль f нормований щодо густини розподілу,

$$M_{h_0\tau}^2(f) = \int_{-(1/2)h_0\tau}^{(1/2)h_0\tau} (\Delta h)^2 f(\Delta h) d\Delta h \text{ — другий центральний момент про-}$$

філю f як функції від дифракційної координати Δh , усіченої на скінченному інтервалі $[-(1/2)h_0\tau, (1/2)h_0\tau]$, $h_0\tau \leq 2\pi M_{h_0}(f)$.

Співвідношення (4) узагальнюють методи моментів і Голла–Вільямсона на довільний закон розподілу мікрореформацій, не залежать від вибору припущень щодо форми профілів M та f й урахо-

$$\text{вують тип профілю } N(\Delta h). \text{ Значення } M_{\tau h_0}^2(f) = \int_{-(1/2)h_0\tau}^{(1/2)h_0\tau} (\Delta h)^2 f(\Delta h) d\Delta h$$

визначають за апроксимацією відновленого профілю f розподілом Стюдента із оптимальним ступенем вільності $n = n(f) \geq 1$; при цьому внаслідок малости півширин фізичного профілю $\beta_{1/2,f}$ [17]:

$$M_{h_0}^2(f) \approx \begin{cases} h_0 \beta_{1/2,f} / \pi, & n(f) \leq 2, \\ M_{\infty}(f) = \frac{(\beta_{1/2,f})^2}{(2^{1/\chi} - 1)(2\chi(f) - 3)}, & n(f) \geq 3, \end{cases}$$

де $\beta_{1/2,f}$, $\chi(f) = (n(f) + 1)/2$ розраховуються програмним пакетом `New_profile`.

Значення $\tilde{\varepsilon}_{\Pi}$ і $\langle *n \rangle$ можуть бути визначені із системи двох або більше рівнянь (4) із $\tau^* = \min \tau$. Для розв'язання системи (4) зручно застосувати графічну методу, аналогічну лінеаризації Голла–Вільямсона [12] системи (3), при цьому значення степеня Пірсонового розподілу χ можуть бути різними для фізичних розширень різних порядків відбиття h_0 , що нерідко має місце на практиці. Якщо прийняти, що закон розподілу мікрореформацій є нормальний, система (4) зводиться до методи моментів [9].

Якщо $\chi = \chi(f) = 1$, то із урахуванням слухності наближення $M_{\tau}^2(f) \approx \tau \beta / \pi^2$ для розподілів Коші M та f , усічені моменти у співвідношенні (4) виявляються пропорційними до півширин і (4) зводиться до співвідношення інтегральних ширин (3) із $\eta_1 = \eta_2 = 1$, що уможливило одержати характеристику розподілу мікрореформацій $\varphi(\varepsilon)$ у звичних термінах його інтегральної ширини $\beta_{\varphi} = \beta_M/h_0$ або напівширини $\varepsilon_{1/2} = \beta_{\varphi}/\pi$.

Із відсутності другого центрального моменту у функції N і формули моментів [17], строго кажучи, слідує нескінченність другого моменту профілю f незалежно від його скінченності у фун-

кції M . Із усіх можливих наближень f Стьюдентовим розподілом таку властивість, крім функції Коші (ступінь вільності $n(f) = 1$), має лише розподіл із ступенем вільності $n(f) = 2$ ($\chi(f) \approx 1,5$). У цьому разі використання співвідношенням (4) у формі (3) [18] спрощує розрахунки, не призводячи до помітної втрати точності.

На практиці нерідко виявляється, що оптимальне наближення відновлених фізичних профілів Стьюдентовим розподілом має ступінь вільності $n(f) \geq 3$ ($\chi(f) \geq 2$), тобто їхній другий момент є скінченним, що можливо внаслідок похибок при зрізанні фону та/або малості розмиття через дисперсність. У цьому разі у (4) при зростанні змінної τ залежність від неї правої частини нівелюється. Вибір значення τ у формулі (4) мінімізує чутливість до похибок зрізання фону порядку $\leq 10\%$ і уможлиблює у правій частині (4) замість усічених узяти повні другі моменти. Якщо моменти усіх правих частин системи (4) скінченні, обираючи для кожного з рівнянь $h_0\tau = 2\pi M_\infty(f)$, замість (4) одержимо співвідно-

$$\text{шення } \frac{1}{2 \langle *n \rangle} + \frac{\pi h_0^2 \langle \varepsilon^2 \rangle}{2 M_\infty(f)} \approx \frac{\pi}{2} M_\infty(f), \text{ які при } \chi(f) \approx 2 \text{ близькі до}$$

формули (3) у параболічному наближенні.

Таким чином, застосування співвідношення (4) узагальнює методу Голла–Вільямсона з $\chi(N) = 1$ та $\chi(M) = 1$ (припущення «Коші–Коші», [12]) або $\chi(M) = \infty$ (параболічне наближення) на довільні значення степеня $\chi(M) \in [1, \infty)$.

До системи рівнянь (4) може бути застосований перехід від дифракційної координати Δh до кутової 2θ . Однак, це може дещо знизити точність розрахованих характеристик субструктури, принаймні, при аналізі вузьких ліній. Зазначимо, що аналіза асимптотики Пірсонової функції та/або формальне диференціювання формули (4) при подальшій аналізі уможливить здійснювати оцінку впливу чинників різної природи на фізичне розширення із використанням однієї лінії.

Результатом проведеної аналізи є значення $\langle *n \rangle$, і, тим самим, профіль N , заданий як функція Коші з інтегральною шириною $\beta_N = (2 \langle *n \rangle)^{-1}$. Щодо розподілу мікродеформацій, то на цьому етапі аналізи одержано лише його характеристику $\tilde{\varepsilon}_\Pi$. Закон розподілу мікродеформацій $\varphi(\varepsilon)$ може бути встановлений при подальшій аналізі. У граничному випадку, коли вплив розсіювання через дисперсність виявляється нехтовно малим ($1 / \langle *n \rangle \approx 0$), покладаємо густину розподілу мікродеформацій $\varphi(\varepsilon) \approx f(-h_0\Delta h)$. Якщо $\chi(f) \approx 1$ для усіх порядків відбиття, то за $\varphi(\varepsilon)$ слід узяти функцію Коші із значенням її інтегральної ширини, рівним $\beta_\varphi = (\pi \tilde{\varepsilon}_\Pi)^2$. У загальному випадку, щоб встановити закон розподілу мікродеформацій $\varphi(\varepsilon) \approx M(-h_0\Delta h)$ [9], слід повторно застосувати адаптовану програму РТІКР до рівняння згортки (2), де

правою частиною є відновлений фізичний профіль f , у ролі ядра рівняння виступає профіль N ; при цьому значення $\tilde{\varepsilon}_{II}$ є додатковою інформацією про шукану функцію. Одержаний таким чином розв'язок дає явний вигляд функції M , за яким встановлюється, крім напівширини $\varepsilon_{1/2}$ та/або середнього $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, Пірсонів степінь і досліджується асиметрія розподілу мікродеформацій.

Порівнюючи параметри субструктури $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ або $\varepsilon_{1/2}$ та D_{OKP} , визначені із застосуванням формули (4), із розрахованими методом ГАФРЛ $\langle \varepsilon^2 \rangle_{ГАФРЛ}^{1/2}$ та $\langle *L \rangle$ (так званим «фіктивним» розміром домену [9]), слід ураховувати співвідношення $D_{OKP} = 2 \langle *L \rangle$ [9], а також те, що $\langle \varepsilon^2 \rangle_{ГАФРЛ}^{1/2}$ визначено за моделюм, згідно з яким в області малих деформацій ε їхній розподіл є нормальним, тобто $\langle \varepsilon^2 \rangle_{ГАФРЛ}^{1/2} = -(\ln(\varphi))_0''$. Для $\varphi(\varepsilon)$ — Пірсонового розподілу зі степенем $\chi = 1$ — виконується: $-(\ln(\varphi))_0'' \varepsilon_{1/2}^2 = 2$, а для $\chi \geq 2$ справедливо: $-(\ln(\varphi))_0'' \langle \varepsilon^2 \rangle = \chi / (\chi - 3/2)$; тому $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \approx \approx \langle \varepsilon^2 \rangle_{ГАФРЛ}^{1/2}$ тільки для достатньо великих χ .

4. ПРИКЛАДИ ЗАСТОСУВАННЯ ПРЕДСТАВЛЕНОГО ПІДХОДУ

У роботах [15, 18, 21] із застосуванням представленої методики проведено рентгенодифракційну аналізу дефектного стану механоактивованих порошків W, WC та Fe. Рентгенограми зразків та еталонів були одержані в режимі поточкового θ - 2θ -сканування з кроком $\Delta(2\theta) = 0,02, 0,05$ або $0,1^\circ$ і при фокусуванні за Бреггом-Брентано в CuK_α - й CoK_α -випроміненні на дифрактометрах HZG-4 і ДРОН-4. За відновленими із застосуванням адаптованої програми РТІКР [14, 15] визначено такі характеристики тонкої структури, як середні значення мікродеформацій і розмірів ОКР механоактивованих порошків WC [18], W [19] і Fe [20].

На рисунку 2 наведено приклади розв'язання рівняння згортки (1) методом регуляризації у випадку значного (а) й незначного (б) перевищення ширини дифракційної лінії зразка β_h над еталонною β_g за результатами робіт [18, 20]. Пік профілю f відповідає положенню складової $K_{\alpha 1}$ використовуюваного випромінення, на відміну від h та g , які містять обидві складові, $K_{\alpha 1}$ та $K_{\alpha 2}$, чим пояснюється помітний на рис. 2, б зсув максимуму профілю f відносно правої частини h . На рисунку 2, б помітні бічні піки, характерні для відновлення вузьких ліній методом регуляризації як наслідок компромісу між точністю та стійкістю. Нефізичні осциляції мають бути згладжені на етапі апроксимації профілю Пірсоною функцією.

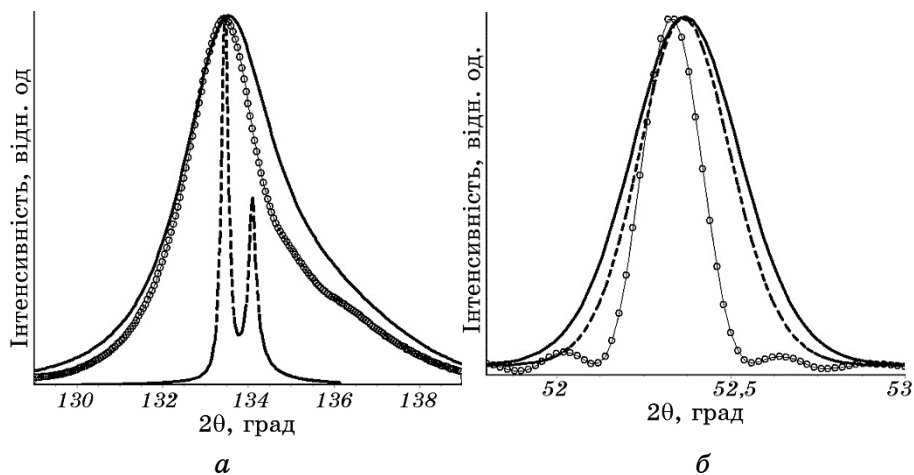


Рис. 2. Розв'язки $f(x)$ (—○—) рівняння згортки (1), одержані методом регуляризації за обробленими дифракційними лініями еталону $g(x)$ (---) й зразка $h(x)$ (—): *a* — порошок WC після розмелу тривалістю 72 год. [18], *б* — порошок заліза після розмелу тривалістю 30' в удосконаленому вібраційному млині оригінальної конструкції [20]. Відносна нев'язка розв'язку рівняння згортки рівна 0,5%.

Fig. 2. Deconvolution (—○—) equation (1) obtained by regularization treated diffraction lines of standards $g(x)$ (---) and samples $h(x)$ (—): *a*—WC powder after 72 h grinding [18]; *б*—iron powder after 30' grinding in an improved vibratory mill original design [20]. The relative residual of the deconvolution is 0.5%.

У роботі [18] із застосуванням представленого підходу встановлено, що результатом розмелу порошку карбіду вольфраму протягом 72 год. є формування неоднорідного дефектного стану, що характеризується бідисперсністю ОКР з нанорозмірною компонентою. Виявлено, що має місце анізотропія ОКР обох фракцій WC і знайдено оцінки їхніх середніх розмірів у різних кристалографічних напрямках (табл. 1).

У роботі [19] досліджено вплив часу розмелу порошку вольфраму в шаровому млині в середовищі ацетону на зміну середніх значень мікродеформацій, мікронапружень та розмірів ОКР. На рисунку 3 представлено лінеаризовані функції типу Голла-Вільямсона, одержані за описаною методикою для порошку W після розмелу різної тривалости. Пружня ізотропія вольфраму уможлиблює проводити аналіз тонкої структури одразу за всією сукупністю рефлексів його рентгенограми, підвищуючи тим самим вірогідність числових оцінок в рамках кожної із застосованих метод.

Результати, одержані із застосуванням запропонованої методи-

ТАБЛИЦЯ 1. Порівняння субструктурних характеристик порошку карбіду вольфраму після 72 год. розмелу, визначених різними методами [18].**TABLE 1.** Comparison substructural performance tungsten carbide powder after 72 hours grinding, determined by different methods [18].

Фракція	Параметри субструктури	ГАФРЛ у напрямку (100)	Метода Голла–Вільямсона у припущенні Коші–Коші; фізичний профіль визначений:							
			параболічним наближенням у напрямку				регуляризацією за Тихоновим у напрямку			
			(100)	(101)	(001)	Всі	(100)	(101)	(001)	Всі
WC _I	$\varepsilon_{\text{ц}}, \%$	0,43	0,5	0,6	0,6	0,55	0,44	0,57	0,66	0,54
	$D_{\text{окр}}, \text{нм}$	30	>100	>100	>100	>100	40	>100	>100	100
WC _{II}		–	2–4	4–6	>100	–	2	3–4	6–9	–

ки, цілком узгоджуються із одержаними за допомогою інших метод дослідження тонкої структури зразків [15, 18, 19]. Порівняння одержаних параметрів субструктури досліджуваних порошків вольфраму та карбіду вольфраму показало, що їхні значення, розраховані традиційною методою Голла–Вільямсона, загалом вищі від знайдених як за представленою методикою, так і за методою ГАФРЛ у межах її застосовності. Відносні відхилення середніх мікродеформацій та розмірів ОКР, знайдених методою Голла–Вільямсона у її традиційному застосуванні, від значень, розрахованих методою ГАФРЛ, у 2 й більше разів перевищують відхилення значень тих же параметрів, визначених запропонованою методою [15].

У роботі [21] на прикладі порошків W після тривалого (24 і 48 год.) розмелу показано, як при нехтовно малому впливі дисперсності на фізичне розширення (рис. 3) за відновленими фізичними профілями можна встановити закон розподілу мікродеформацій $\varphi(\varepsilon)$. Для досліджуваних зразків він виявився симетричним Пірсоновим розподілом VII типу із $\chi \approx 1,5$ (Стьюдентів розподіл із двома ступенями вільності) із напівшириною $2\varepsilon_{1/2} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ (0,6%) й інтегральною шириною $\beta_{\varepsilon} \approx 0,8\%$ (рис. 4, суцільна лінія). Практично всі експериментальні дифракційні лінії обох досліджуваних зразків після попередньої обробки мають Пірсонів степінь $1 \leq \chi < 2$; тому досить точно апроксимуються функціями Коші, внаслідок чого розділення ефектів дифракції методою апроксимації проводилося у припущенні Коші–Коші. Пунктирна лінія на рис. 4 — густина розподілу, побудована у рамках цього припущення як функція Коші із розрахованою за методою апроксимації інтегральною шириною $\beta_{\varepsilon} \approx 0,96\%$ і напівшириною $2\varepsilon_{1/2} \approx 0,65\%$.

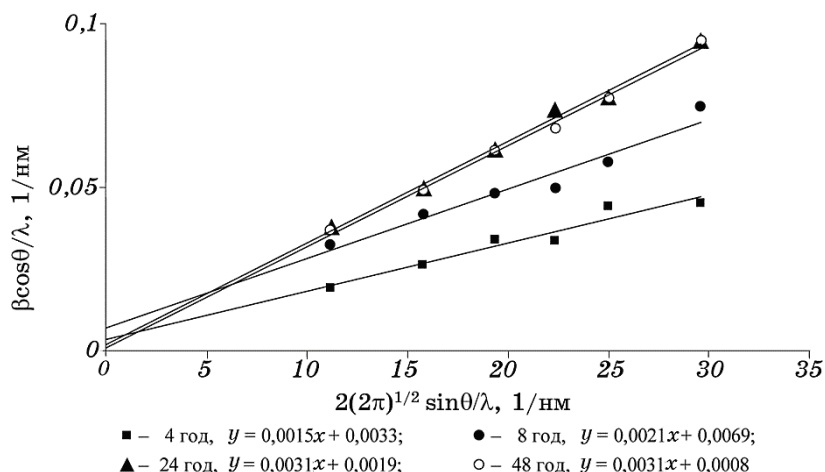


Рис. 3. Визначення субструктурних характеристик зразків порошку W після розмелу різної тривалості за інтегральними ширинами відновлених фізичних профілів їхніх дифрактограм.

Fig. 3. Determination characteristics substructural W powder samples after grinding of different durations by integral widths of the reconstructed physical profiles of their x-ray patterns.

Вірогідність зроблених висновків перевіряли, порівнюючи модельні та експериментальні дифракційні лінії досліджуваних зразків для усіх розглянутих напрямків (hkl). Розрахункові (модельні) криві дифракційних максимумів одержували згідно формули (1) як $g \oplus f$, де f — побудований за густиною розподілу мікродеформацій фізичний профіль, g — інструментальне розширення з відповідним положенням максимуму. Збігом модельних і експериментальних дифракційних ліній досліджуваних зразків для усіх розглянутих напрямків (hkl) у роботі [21] підтверджено адекватність встановленого закону розподілу мікродеформацій.

5. ВИСНОВКИ

Цифрова обробка XRD-дифрактограм реальних матеріалів кристалічної будови на основі розв'язання рівняння згортки методом регуляризації за Тихоновим, будучи рівнозначною підвищенню роздільної здатності обладнання, забезпечує можливість відновлення фізичних профілів і проведення аналізу їхньої форми без переходу у простір об'єкта.

Для розділення ефектів дифракції Рентгенових променів на ОКР та кристалічній ґратниці з мікродеформаціями запропоновано процедуру, яка, зберігаючи простоту застосування графічної

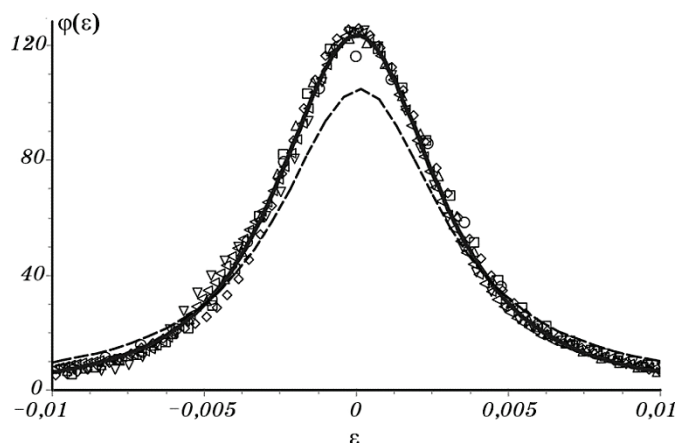


Рис. 4. Побудова густини розподілу мікродеформацій $\varphi(\varepsilon)$ (суцільна лінія) за сукупністю фізичних профілів. Символи (\circ , \square , Δ , ∇ , \diamond , \triangleleft) — фізичні профілі, розраховані методом регуляризації як залежність від мікродеформацій за рефlekсами дифрактограм порошку вольфраму після розмелу тривалістю 24 год. з індексами (110), (200), (211), (220), (310), (321) відповідно. Пунктирна лінія — густина розподілу, знайдена за методом апроксимації [21].

Fig. 4. Construction of the probability density function microstrain (continuous line) on the set of physical profiles. The symbols (\circ , \square , Δ , ∇ , \diamond , \triangleleft)—physical profiles calculated regularization method as a function of microstrain at diffraction reflexes of tungsten powder after grinding 24 h duration with indexes (110), (200), (211), (220), (310), (321), respectively. Dotted line—the probability density found by the method of approximation [21].

методи Голла–Вільямсона, враховує форму фізичного профілю та характер функції розсіяння через дисперсність і не потребує априорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій.

Розроблений підхід, узагальнюючи методи моментів і Голла–Вільямсона, на відміну від традиційних метод, відкриває можливість визначати не тільки середні характеристики розподілу мікродеформацій, а й функцію його густини та забезпечує достовірність результатів при аналізі дифрактограм крихких високомодульних матеріалів (конструкційної кераміки), основною причиною розширення яких є поле неоднорідних пружних деформацій, в тому числі внаслідок зерномежової взаємодії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. Čerňanský, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction* (Eds. R. L. Snyder, J. Fiala, and H. J. Bunge) (Oxford: 1999).
2. В. С. Сизиков, *Математические методы обработки результатов измере-*

- ний (Санкт-Петербург: Политехника: 2001).
3. F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc. Series A*, **166**, No. 924: 16 (1938).
 4. Б. И. Уоррен, *Успехи физики металлов: Сборник* (1963), т. 5, с. 172.
 5. Д. М. Васильев, Б. И. Смирнов, *Успехи физических наук*, **73**, № 3: 503 (1961).
 6. О. Н. Григорьев, *Порошковая металлургия*, № 11: 100 (2012).
 7. А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин, *Методы решения некорректных задач* (Москва: Наука: 1986).
 8. Я. Д. Вишняков, *Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов* (Москва: Металлургия: 1975).
 9. Д. М. Васильев, *Дифракционные методы исследования структур* (Москва: Металлургия: 1977).
 10. A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc.*, **80**: 286 (1962).
 11. F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.*, **18**: 975 (1965).
 12. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1**, Iss. 1: 22 (1953).
 13. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: Издательство МГУ: 1978).
 14. А. Н. Тихонов, А. В. Гончарский, В. В. Степанов, А. Г. Ягола, *Численные методы решения некорректных задач* (Москва: Наука: 1990).
 15. О. М. Григорьев, В. В. Каргузов, Н. М. Роженко, *Електронна мікроскопія і міцність матеріалів*, **23**: 16 (2017).
 16. М. В. Решетняк, О. В. Соболев, *Физическая инженерия поверхности*, **6**, № 3–4: 180 (2008).
 17. В. С. Корольюк, Н. И. Портенко, А. В. Скороход, А. Ф. Турбин, *Справочник по теории вероятностей и математической статистике* (Москва: Наука: 1985).
 18. М. Д. Бега, В. Б. Винокуров, Б. О. Галанов, О. М. Григорьев, В. В. Каргузов, П. В. Мазур, Н. М. Роженко, А. В. Степаненко, *Електронна мікроскопія і міцність матеріалів*, **22**: 58 (2016).
 19. О. Н. Григорьев, Л. А. Крячка, Н. Д. Бега, А. В. Лаптев, М. Е. Головова, Н. Н. Роженко, Е. И. Берсудский, *Электронная микроскопия и прочность материалов*, **19**: 114 (2013).
 20. Г. А. Баглюк, О. В. Власова, В. В. Каргузов, А. А. Мамонова, Н. В. Могила, Н. М. Роженко, *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*, **18**: 72 (2016).
 21. Н. М. Роженко, В. В. Каргузов, Д. А. Гусачук, *Наукові нотатки*, **57**: 161 (2017).

REFERENCES

1. M. Čerňanský, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction* (Eds. R. L. Snyder, J. Fiala, and H. J. Bunge) (Oxford: 1999).
2. V. S. Sizikov, *Matematicheskie Metody Obrabotki Rezul'tatov Izmereniy* [Mathematical Methods for Processing Measurement Results] (Saint Petersburg: Politekhnik: 2001) (in Russian).
3. F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc. Series A*, **166**, No. 924: 16 (1938).
4. В. Е. Уоррен, *Успехи Физики Металлов* (1963), vol. 5, p. 172 (Russian translation).

5. D. M. Vasil'ev and B. I. Smirnov, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **73**, No. 3: 503 (1961) (in Russian).
6. O. N. Grigor'ev, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 11: 100 (2012) (in Russian).
7. A. N. Tikhonov and V. Ya. Arsenin, *Metody Resheniya Nekorrektnykh Zadach* [Methods for Solving Ill-Posed Problems] (Moscow: Nauka: 1986) (in Russian).
8. Ya. D. Vishnyakov, *Sovremennye Metody Issledovaniya Struktury Deformirovannykh Kristallov* [Modern Methods for Studying the Structure of Deformed Crystals] (Moscow: Metallurgiya: 1975) (in Russian).
9. D. M. Vasil'ev, *Difraktsionnye Metody Issledovaniya Struktur* [Diffraction Methods for Investigation of Structures] (Moscow: Metallurgiya: 1977) (in Russian).
10. A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc.*, **80**: 286 (1962).
11. F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.*, **18**: 975 (1965).
12. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1**, Iss. 1: 22 (1953).
13. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseyaniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-Ray Scattering] (Moscow: Izdatel'stvo MGU: 1978) (in Russian).
14. A. N. Tikhonov, A. V. Goncharskiy, V. V. Stepanov, and A. G. Yagola, *Chislennyye Metody Resheniya Nekorrektnykh Zadach* [Numerical Methods for Solving Ill-Posed Problems] (Moscow: Nauka: 1990) (in Russian).
15. O. M. Grigoriev, V. V. Kartuzov, and N. M. Rozhenko, *Elektronna Mikroskopiya i Mitsnist' Materialiv*, **23**: 16 (2017) (in Ukrainian).
16. M. V. Reshetnyak and O. V. Sobol', *Fizicheskaya Inzheneriya Poverkhnosti*, **6**, Nos. 3–4: 180 (2008).
17. V. S. Korolyuk, N. I. Portenko, A. V. Skorokhod, and A. F. Turbin, *Spravochnik po Teorii Veroyatnostey i Matematicheskoy Statistike* [A Handbook on Probability Theory and Mathematical Statistics] (Moscow: Nauka: 1985) (in Russian).
18. M. D. Bega, V. B. Vinokurov, B. O. Galanov, O. M. Grigor'ev, V. V. Kartuzov, P. V. Mazur, N. M. Rozhenko, and A. V. Stepanenko, *Elektronna Mikroskopiya i Mitsnist' Materialiv*, **22**: 58 (2016) (in Ukrainian).
19. O. N. Grigor'ev, L. A. Kryachko, N. D. Bega, A. V. Laptev, M. E. Golovkova, N. N. Rozhenko, and E. I. Bersudskiy, *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost' Materialov*, **19**: 114 (2013) (in Russian).
20. G. A. Baglyuk, O. V. Vlasova, V. V. Kartuzov, A. A. Mamonova, N. V. Mogila, and N. M. Rozhenko, *Matematicheskie Modeli i Vychislitel'nyy Eksperiment v Materialovedenii*, **18**: 72 (2016) (in Ukrainian).
21. N. M. Rozhenko, V. V. Kartuzov, and D. A. Gusachuk, *Naukovi Notatki*, **57**: 161 (2017) (in Ukrainian).