

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**РОЖЕНКО НАТАЛІЯ МИКОЛАЇВНА**

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ РЕГУЛЯРИЗАЦІЇ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ  
ХАРАКТЕРИСТИК СУБСТРУКТУРИ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ  
ЗА ФОРМОЮ ДИФРАКЦІЙНИХ КРИВИХ**

Спеціальність: 01.04.07 – фізика твердого тіла  
Фізико-математичні науки (10 – Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Н.М. Роженко

Науковий керівник **Картузов Валерій Васильович** кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2019

*Бессмыслица — искать решение, если оно и так есть. Речь идёт о том, как поступать с задачей, которая решения не имеет. Это глубоко принципиальный вопрос...*

Аркадий и Борис Стругацкие.  
«Понедельник начинается в субботу»

Автор щиро дякує всім, хто сприяв формуванню його наукового світогляду та виконанню даної роботи.

Моя безмежна вдячність науковому керівнику Валерію Васильовичу Картузову, без участі якого ця робота була б неможливою.

Особливі подяки: О. М. Григор'єву та Б. О. Галанову за участь у постановці завдань роботи та інтерпретації її результатів, за допомогу і підтримку.

За цікаву творчу співпрацю вдячна усім моїм співавторам, особливо М. Д. Безі, Л. О. Крячко, А. А. Мамоновій, А. В. Степаненко, а також О. І. Білик.

Дякую С. О. Фірстову, Г. О. Олійник, М. В. Карпцю, Ю. М. Подрезову за допомогу при підготовці цієї роботи.

Спасибі розробникам програмного пакету обробки профілів New\_profile і особисто М. В. Решетняку.

Спасибі моїм рідним і близьким за підтримку і терпіння.

## АНОТАЦІЯ

**Роженко Н.М. Використання методу регуляризації для визначення характеристик субструктури кристалічних матеріалів за формою дифракційних кривих.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2019.

**Метою дисертаційної роботи** є розробка методики дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів, яка включає встановлення закону розподілу мікродеформацій, на основі цифрового аналогу підвищення інформаційної спроможності рентгенодифракційного обладнання із залученням стійких математичних методів.

Ефект підвищення роздільної здатності досягається усуненням інструментального уширення методом регуляризації Тихонова і переходом від зафіксованих експериментальних дифракційних ліній до фізичних кривих розглядуваних об'єктів. Розроблена методика включає процедуру розділення ефектів дифракції на областях когерентного розсіяння (ОКР) та кристалічній ґратці з мікродеформаціями, яка узагальнює методи моментів та Холла–Вільямсона, вільна від апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій, враховує форму фізичних дифракційних ліній та характер функції розмиття на ОКР і дозволяє визначати функцію щільності розподілу мікродеформацій.

**Об'єкт дослідження** – явище розсіювання рентгенівських променів дефектами кристалічної будови у матеріалах металевих і керамічних систем.

**Предмет дослідження** – встановлення характеристик тонкої структури реальних матеріалів з кристалічною будовою за сукупністю фізичних профілів, відновлених з їхніх дифракційних ліній.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених задач використовувалися такі методи: метод рентгенівської дифрактометрії

кристалічних матеріалів; метод гармонічного аналізу форми рентгенівських ліній; метод моментів; метод апроксимації; графічний метод Холла–Вільямсона аналізу інтегральних ширин; метод чисельного моделювання на ЕОМ; метод порівняльного аналізу результатів обчислювального та натурального експерименту; математичні методи ітеративної регуляризації, метод регуляризації Тихонова, метод Ньютона, метод хорд; методика вибору варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки; методика розділення ефектів дифракції рентгенівських променів на ґратці з мікродеформаціями та ОКР, яка не потребує апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій.

Дисертаційна робота складається з вступу, трьох розділів, загальних висновків і списку використаних джерел.

У **вступі** розкрито суть і стан наукової задачі, обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано головну мету, задачі та методи досліджень, вказано на зв'язок з науковими програмами, визначено новизну отриманих результатів та обґрунтовано їхню практичну цінність. У **вступі** також висвітлено особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та кількість публікацій за матеріалами дослідження.

У **першому розділі** проведено огляд математичних моделей, на яких базуються традиційні підходи дослідження дефектного стану методом рентгенографії, а також сучасних стійких математичних методів, які можуть бути використані для досягнення мети дослідження. Представлено основні поняття, означення та підходи, досліджено умови застосування найбільш уживаних методів.

У **другому розділі** представлено розроблену методику аналізу дефектного стану матеріалів за їхніми XRD-дифрактограмами як послідовність етапів цифрової обробки, яка включає етап відновлення явного вигляду фізичного профілю із застосуванням стійкого методу регуляризації Тихонова до розв'язання рівняння згортки. Представлено здійснену автором

модифікацію стандартної програмної реалізації цього методу і розроблену методику автоматизованого вибору варіанта наближення шуканого фізичного профілю. Представлено узагальнення методів моментів та Холла–Вільямсона розділення ефектів дифракції рентгенівських променів на ґратці з мікродеформаціями та ОКР, яке вільне від апіорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій, враховує форму фізичних дифракційних ліній та характер функції розмиття на областях когерентного розсіяння і дозволяє визначати функцію щільності розподілу мікродеформацій. Тестування розробленої методики проведено для XRD–дифрактограм від порошку W після розмелу різної тривалості (4, 8, 24 та 48 год). Проведено порівняння результатів застосування розробленої методики із розрахунками за традиційними методами. Достовірність побудованих функцій щільності розподілу мікродеформацій досліджуваних об'єктів підтверджено збігом модельних і експериментальних дифракційних ліній.

У **третьому розділі** із застосуванням розробленої методики проведено дослідження дефектного стану порошоків W, WC і Fe після розмелу різної тривалості, визначено такі характеристики тонкої структури, як середні значення мікродеформацій і розмірів ОКР, їхню залежність від тривалості розмелу, а також закони розподілу мікродеформацій у порошках W та WC.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що вперше модифіковано й застосовано стійкий метод регуляризації Тихонова для відновлення функції розсіяння рентгенівських променів, зумовленої дефектами кристалічної будови, з дифрактограм від конкретних порошкових матеріалів.

Вперше розроблено, обґрунтовано й апробовано на експериментальних дифрактограмах методику автоматизованого вибору варіанта наближення фізичного профілю, відновленого методом регуляризації Тихонова, за наперед заданою відносною нев'язкою.

Вперше розроблено й застосовано узагальнення методів моментів та Холла–Вільямсона розділення ефектів дифракції рентгенівських променів на

гратці з мікродеформаціями та ОКР, яке не потребує апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій і враховує характер функції розсіяння через наявність ОКР.

Вперше розроблено й обґрунтовано методику встановлення закону розподілу мікродеформацій, яка базується на аналізі форми відновленого повного фізичного профілю і не потребує переходу до простору об'єкта.

Представлений підхід розширює можливості рентгенодифракційного методу для дослідження субструктури матеріалів, дифракційні криві яких сумірні за шириною з еталонними. Встановлення кривих щільностей розподілу мікродеформацій відкриває нові можливості при дослідженні поля неоднорідних пружних деформацій у продуктах розмелу, їх залежності від умов розмелу та впливу на експлуатаційні властивості матеріалів.

**Ключові слова:** дифракційні методи, дефектний стан, метод регуляризації, фізичне уширення, роздільна здатність, розподіл мікродеформацій.

## SUMMARY

**Rozhenko N. M. The use of the regularization method for determining characteristics of the substructure of crystalline materials in the form of diffraction curves.** – Manuscript.

Thesis of physics and mathematics PhD degree, specialty 01.04.07 – solid state physics – Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

**The aim of the thesis** is to develop methods for studying the defective state of crystalline materials, which includes the establishment of law microstrain distribution, based on the digital analogue improve information capacity of X-ray diffraction equipment with attraction of stable mathematical methods. The effect of increasing the resolution is achieved by eliminating the instrumental broadening by the Tikhonov's regularization method and by the transition from experimental X-ray patterns' to the physical curves of the objects considered. The developed method includes a procedure of separation of X-ray diffraction effects on coherent scattering regions (CSR) and crystal lattice microstrain which summarizes the method of moments and the Hall-Williamson, free from a priori assumptions about the law microstrain distribution, takes into account the shape of the physical diffraction lines and the nature of a blur function in the CSR, and allows you to define the function microstrain density distribution.

**The object of study** – the phenomenon of X-ray scattering defects in the crystal structure of metallic and ceramic materials systems.

**The subject of research** – establishing the characteristics of the fine structure of real materials with a crystalline structure on the set of physical profiles restored by their from their X-ray patterns'.

**Research Methods.** To solve the problems, the following methods were used: X-ray diffraction of crystalline material; X-ray line harmonic analysis method; method of moments; approximation method; graphical Hall-Williamson method analysis integral widths; computer numerical simulation method; method

of comparative analysis of the results of computing and natural experiment; mathematical methods of iterative regularization, Tikhonov's regularization method, Newton's method, the method of chords; a technique of selection of variants of the approximate solution of convolution equations; separation technique of X-ray diffraction effects on the lattice with microstrain and CSR, which does not require a priori assumptions about the law microstrain distribution.

The work consists of an introduction, three chapters, conclusion and list of sources used. In the **introduction** disclosed the nature and status of a scientific problem, it justified the relevance of the work, stated the main goal, objectives and methods of research, given the relationship with academic programs, defined novelty of the results and proved their practical value. The **introduction** also lit the personal contribution of the applicant, provides information on testing results and the number of publications on research materials.

In the **first chapter** a review of mathematical models, which are based on traditional methods of research of the defective condition of the method of X-ray, as well as modern stable mathematical methods that can be used to achieve the purpose of the study. The basic concepts, definitions and approaches, investigated the conditions of application of the most widely used methods.

The **second chapter** presents the developed method of analysis of the defective condition of the materials at their XRD-patterns as a sequence of steps of digital processing, which includes a step of restoring the explicit form of physical profile using sustainable Tikhonov's regularization method to the solution of convolution equations. Presented by the author implemented a modification of the standard software implementation of this method and the method of automated selection options approximation of the desired physical profile. Presented by the generalized methods of moments and Hall-Williamson separation of X-ray diffraction effects on a lattice with microstrains and CSR is presented, free from a priori assumptions about the law microstrain distribution, taking into account the form of physical diffraction lines and the nature of a blur function in the areas of



coherent scattering and allows us to determine the function of microstrain density distribution. Testing of techniques developed for XRD- patterns as of W powder after grinding of various durations (4, 8, 24 and 48 hours). The reliability of the constructed density functions microstrain distribution of the objects confirmed by the coincidence of model and experimental diffraction lines.

In the **third chapter**, using the developed technique, the defect state of W, WC, and Fe powders after grinding different durations was studied, such fine structure characteristics as average values of microstrains and CSR sizes, their dependence on the grinding duration, and also the distribution of microstrains in W and WC powders were determined.

**Scientific novelty of the obtained results** is that the first modified and applied sustainable Tikhonov's regularization method to restore the function of X-ray scattering due to crystal defects from diffraction patterns of the specific powder material.

First developed, justified and tested in experimental diffraction patterns automated method of choice options approximation physical profile, restored by Tikhonov regularization, for a given relative residual.

First create and apply a generalized methods of moments and the Hall-Williamson separation of X-ray diffraction effects on the grid with lattice with microstrains and CSRs that does not require a priori assumptions about the law microstrain distribution and taking into account the nature of the scattering function of the presence due to the presence of CSRs.

First developed and proved a technique of establishing a distribution law microstrain, based on the analysis of the form of restoration of complete physical profile and does not require a transition to a space object.

The presented approach expands the possibilities of the X-ray diffraction method for studying the substructure of materials, the diffraction curves of which are comparable in width with the gauge ones.

Establishing curves microstrain density distribution opens up new

opportunities for studying the field of inhomogeneous elastic deformations in the grinding products, their dependence on the grinding conditions and the impact on the performance of the materials.

**Keywords:** diffraction methods, defective condition, regularization method, physical broadening, resolving ability, microstrain distribution.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Григорьев, О.Н. Влияние шарового размола на структурные характеристики порошка вольфрама / О.Н. Григорьев, Л.А. Крячко, Н.Д. Бега, А.В. Лаптев, М.Е. Головкова, Н.Н. Роженко, Е.И. Берсудский // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2013. – №19. – С. 114–122.
2. Бега, М.Д. Дослідження методами рентгенографії субструктури порошку карбіду вольфраму після розмелу / М.Д. Бега, В.Б. Винокуров, Б.О. Галанов, О.М. Григор'єв, В.В. Картузов, П.В. Мазур, Н.М. Роженко, А.В. Степаненко // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2016. – №22. – С. 58–72.
3. Григор'єв, О.М. Підвищення точності кількісних оцінок графічного методу Холла–Вільямсона за рахунок цифрової обробки XRD-дифрактограм / О.М. Григор'єв, В.В. Картузов, Н.М. Роженко // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2017. – №23. – С. 16–35.
4. Роженко, Н.М. Застосування цифрового аналогу підвищення роздільної здатності рентгенодифракційного обладнання для дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів / Н.М. Роженко, О.М. Григор'єв, В.В. Картузов // Металофізика та новітні технології. – 2018. – №40(9). – С. 1149–1164.
5. Роженко, Н.М. Метод аналізу форми дифракційних ліній, що не потребує переходу до простору об'єкта / Н.М. Роженко, О.М. Григорьев, В.В. Картузов // Доповіді Національної Академії Наук України. – 2019. – №1. – С. 47–54.
6. Rozhenko, N.N. Quantum oscillator in an infinite-particle harmonic system / N. N. Rozhenko // Ukr. Math. J. – 1993. – №45(9). – P. 1421–1429.
7. Роженко, Н.М. Визначення методом рентгенографії функції розподілу

- мікрдеформацій у механоактивованих порошках вольфраму / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, Д.А. Гусачук // Наукові нотатки. – 2017. – №57. – С. 161–167.
8. Роженко, М.М. Квантова логіка (Теорія. Історія. Філософія) / М.М. Роженко, Н.М. Роженко. – К.: Укр. центр духовної культури, 2000. – 308 с.
9. Роженко, Н.М. Застосування методу регуляризації Тихонова для визначення фізичних уширень рентгенограм / Н.М. Роженко, О.М. Григор'єв, В.В. Картузов, Л.М. Мелак // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2012. – №14. – С. 35–46.
- 10.Роженко, Н.М. Автоматичне визначення варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки, шуканого за методом регуляризації, за наперед заданою відносною нев'язкою / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григор'єв // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2015. – №17. – С. 27–36.
- 11.Баглюк, Г.А. Особливості застосування методу регуляризації Тихонова до визначення параметрів дефектного стану механоактивованого порошку заліза / Г.А. Баглюк, О.В. Власова, В.В. Картузов, А.А. Мамонова, Н.В. Могила, Н.М. Роженко // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2016. – №18. – С. 72–79.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

- 12.Роженко, Н.М. Застосування методу регуляризації Тихонова в рентгеноструктурному аналізі / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григор'єв, Л.М. Мелак // Міжнародна науково-практична конференція «Математика в сучасному технічному університеті» (Київ, Україна, 19–20 квітня 2013). Матеріали конф. — Київ, 2013. – С. 141-145. (Усна доповідь)
- 13.Роженко, Н.М. Застосування методу регуляризації Тихонова для інтерпретації рентгенограм зразків порошоків вольфраму після розмелу різної тривалості / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григор'єв //

Международная конференция по порошковой металлургии «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее» (Киев, Украина, 22-25 апреля 2014). Тезисы докладов. – Киев, 2014. – С. 117. (Стендова доповідь)

- 14.Роженко, Н.М. Інтегральне рівняння згортки у рентгеноструктурному аналізі / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григор'єв // П'ятнадцята міжнародна наукова конференція ім. акад. Михайла Кравчука (Київ, Україна, 15–17 травня, 2014). Матеріали конференції. Т. 1. Диференціальні та інтегральні рівняння, їх застосування. — Київ, 2014. — С. 264-267. (Усна доповідь)

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 МЕТОДИ ВІДНОВЛЕННЯ Й АНАЛІЗУ ФУНКЦІЙ РОЗСІЯННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ, ЗУМОВЛЕНИХ ФАКТОРАМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ.....	27
1.1 Формалізація й особливості задачі відновлення профілів, уширення яких зумовлене факторами різної природи.....	29
1.2 Класичні та сучасні стійкі методи розв’язання рівняння згортки.....	32
1.2.1 Метод апроксимації – один із традиційних методів визначення фізичного уширення.....	36
1.2.2 Метод регуляризації А.М. Тихонова та його застосування для розв’язання інтегрального рівняння типу згортки.....	39
1.3 Задача розділення ефектів дифракції рентгенівський променів на кристалічній ґратці з мікрODEформаціями та областях когерентного розсіяння та загальноновживані методи її розв’язання.....	42
1.3.1 Метод гармонічного аналізу форми рентгенівських ліній .....	44
1.3.2 Визначення параметрів тонкої структури методами аналізу інтегральної ширини.....	45
1.3.3 Розділення ефектів дифракції методом моментів.....	47
1.4 Граничні випадки при визначенні деконволюції та їх зв’язок із задачею розділення ефектів дифракції, зумовлених чинниками різної природи.....	48
1.5 Особливості традиційних методів аналізу тонкої структури і перспективи підвищення точності їх кількісних оцінок.....	52
Висновки до Розділу 1.....	56

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СУБСТРУКТУРИ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЩО БАЗУЄТЬСЯ НА ВІДНОВЛЕННІ ФІЗИЧНИХ ДИФРАКЦІЙНИХ ЛІНІЙ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦІЇ ТИХОНОВА.....	58
2.1 Попередня обробка дифрактограм.....	60
2.2 Визначення фізичних уширень рентгенограми із застосуванням методу регуляризації Тихонова до інтегрального рівняння типу згортки.....	64
2.2.1 Адаптація стандартної програми розв'язку рівняння згортки методом регуляризації (РТІКР) для задачі обробки дифрактограм.....	64
2.2.2 Визначення інструментальної функції за дифрактограмою еталона.....	68
2.2.3 Вибір варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки, шуканого методом регуляризації Тихонова.....	74
2.2.3.1 Вибір параметра регуляризації і відповідного йому варіанта наближеного розв'язку в режимі діалогу.....	77
2.2.3.2 Автоматизований вибір варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки за наперед заданою відносною нев'язкою.....	79
2.2.4 Порівняння фізичних профілів, відновлених із застосування методу регуляризації, з визначеними іншими методами.....	83
2.2.5 Розрахунок числових характеристик фізичного профілю.....	88
2.3 Дослідження субструктури матеріалу за фізичними профілями, відновленими з його дифрактограми із застосуванням методу регуляризації.....	95

2.3.1	Методика розділення ефектів дифракції на ОКР та кристалічній ґратці з мікродеформаціями.....	95
2.3.2	Приклади застосування представленого підходу до розрахунку параметрів субструктури та їх порівняння із результатами традиційних методів.....	103
2.3.3	Приклади побудови функції щільності розподілу мікродеформацій у зразку за фізичними уширеннями, визначеними за його дифрактограмою.....	108
2.4	Порівняння основних етапів розробленого підходу із традиційними методами обробки дифрактограм.....	114
	Висновки до Розділу 2.....	117
<b>РОЗДІЛ 3 ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНОГО ПІДХОДУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СУБСТРУКТУРИ МЕХАНОАКТИВОВАНИХ ПОРОШКІВ W, WC ТА Fe .....</b>		
		119
3.1	Дослідження впливу кульового розмелу на субструктурні характеристики порошку вольфраму.....	120
3.1.1	Мета й методи досліджень.....	122
3.1.2	Результати досліджень та їх обговорення.....	122
3.2	Дослідження субструктури порошку карбіду вольфраму при розмелі.....	130
3.2.1	Матеріали та методика досліджень.....	131
3.2.2	Результати рентгенографічного дослідження порошків та їх обговорення .....	132
3.2.2.1	Структурні характеристики фракцій WC I і WC II, знайдені методом аналізу інтегральної ширини дифракційних ліній.....	137



3.2.2.2 Структурні характеристики фракцій WCI та WCIІ, знайдені методом аналізу відновлених фізичних дифракційних ліній.....	140
3.3 Застосування методу регуляризації Тихонова до дослідження дефектного стану механоактивованих порошків заліза .....	148
3.3.1 Матеріали та методика досліджень.....	149
3.3.2 Результати рентгенографічного дослідження характеристик субструктури порошків та їх обговорення .....	150
Висновки до Розділу 3.....	156
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	158
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	160
ДОДАТОК.....	173

**ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

- ГАФРЛ – гармонічний аналіз форми рентгенівських ліній;
- Г – функція Гаусса;
- К – функція Коші;
- ОКР – область когерентного розсіювання;
- $D_{OKP}$  – середній розмір ОКР;
- XRD – X-Ray Diffraction, рентгенівська дифракція;
- $\varepsilon, \varepsilon_{II}$  – мікродеформація (деформація другого роду);
- $\oplus$  – символ згортки функцій.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Актуальність аналізу дефектного стану кристалічних матеріалів зумовлена тим, що порушення ідеальної кристалічної структури через дефекти різних типів впливають на функціональні властивості твердих тіл не меншою мірою, ніж склад та атомно-кристалічна будова. Надзвичайно важливими, як в чисто науковому, так і в прикладному плані є експериментальні дослідження дефектного стану матеріалів кристалічної структури прямими неруйнівними методами, провідна роль серед яких належить методу рентгеноструктурного аналізу.

Відкриття явища дифракції рентгенівських променів на кристалах у 1912 році, яке належить М. Лауе [1], разом із результатами Г. В. Вульфа [2] та У. Г. Брега і У. Л. Брега [3] (1913 р.), започаткувало сучасну рентгенівську кристалографію. Подальші дослідження П. Шеррера і П. Дебая [4], Н. Я. Селякова [5], А. Р. Стокса і Дж. С. Вільсона [6], Ф. У. Джонса [7], Б. Е. Уоррена і Б. Л. Авербаха [8] показали, що зареєстрована дифракційна картина, крім інформації про кристалічну структуру матеріалу, містить також інформацію про її порушення (дефектний стан).

За більш ніж 100-річну історію розвитку дифракційні методи зайняли провідне місце серед прямих неруйнівних методів експериментальних досліджень дефектного стану матеріалів кристалічної будови. Вагомий внесок в їхній розвиток був зроблений такими відомими зарубіжними і вітчизняними вченими, як Г. М. Рітвельд, В. Г. Холл, Дж. К. Вільямсон, А. Гіньє, Ф. Р. Шонінг, М. А. Кривоглаз, Г. Б. Бокий, Б. Я. Пінес, В. І. Іверонова, Г. В. Курдюмов, Г. В. Самсонов, К. П. Рябошапка, В. Б. Молодкін та ін. У Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України дослідження цього спрямування набули значного розвитку у роботах відділів під керівництвом Ю. М. Солоніна, В. В. Скорохода, С. О. Фірстова, О. М. Григорьєва, Ю. В. Мільмана, В. І. Іващенко. Наразі без рентгенографічного дослідження атестація та

сертифікація матеріалів не вважається повною.

Застосування традиційних рентгенодифракційних методів дослідження субструктури у ряді практично значимих випадків суттєво ускладнюється через незначне перевищення інтегральної ширини рефлексу дифрактограми зразка над еталонною шириною [9 – 14]. Такими умовами характеризується дослідження дифрактограм крихких високомодульних матеріалів (конструкційної кераміки), основною причиною уширення яких є поле неоднорідних пружних деформацій, в тому числі внаслідок зернограничної взаємодії [14]. Актуальність дослідження матеріалів цього класу диктує необхідність розвитку нових підходів до проведення рентгенівського експерименту, зокрема, до цифрової обробки його результатів із застосуванням сучасних стійких математичних методів.

Таким чином, незважаючи на тривалу історію досліджень, розвиток методології аналізу дефектного стану кристалічних матеріалів методом рентгенографії із залученням сучасних методик цифрової обробки результатів рентгенівського експерименту залишається однією з найбільш актуальних задач, що їх ставлять перед фізикою твердого тіла такі напрямки досліджень, як покращення характеристик існуючих матеріалів та цілеспрямований пошук і створення нових матеріалів з наперед заданими властивостями.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася в рамках тем: 011U002122 «Проектування мікроструктури порошкових композиційних матеріалів на основі міді на стадіях виготовлення, обробки, оптимізації їх властивостей при використанні для комутаційної і зварювальної техніки», 2011 – 2013 рр.; 0112U002092 «Розробка ультрависокотемпературних керамічних композитів на основі боридів та нітридів для потреб енергетики», 2012 – 2016 рр.; 0116U004765 «Структурно-фазові перетворення у високотемпературних процесах спікання, орієнтованої кристалізації, термомеханічного впливу та окислення

композиційних матеріалів та покриттів на основі боридів та боровміщуючих тугоплавких сполук», 2016 – 2018 рр.

**Мета та задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розробка методики дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів, яка включає встановлення закону розподілу мікродеформацій, на основі цифрового аналогу підвищення інформаційної спроможності рентгенодифракційного обладнання із залученням стійких математичних методів.

Досягнення поставленої мети дисертації вимагає розв'язання наступних основних задач:

- провести аналіз традиційних методів рентгеноструктурного аналізу та математичних моделей, на яких ці методи базуються, й встановити особливості й умови їх застосування;
- провести аналіз сучасних стійких математичних методів, застосованих до задачі відновлення фізичних дифракційних ліній кристалічного матеріалу за його дифракційними кривими;
- на підставі проведеного аналізу здійснити вибір стійкого методу, найбільш відповідного поставленій практичній задачі;
- адаптувати стандартну програму розв'язку інтегрального рівняння типу згортки методом регуляризації А. М. Тихонова (РТІКР) до задачі обробки рентгенограм;
- розробити процедуру автоматизованого вибору варіанта наближеного фізичного профілю рентгенограми, розрахованого модифікованою програмою РТІКР;
- розробити методику розділення ефектів дифракції на ОКР (областях когерентного розсіяння) та мікродеформаціях, яка базується на сукупному аналізі відновлених фізичних кривих і включає визначення розподілу мікродеформацій;
- провести перевірку адекватності та ефективності запропонованої методики шляхом проведення порівняльного аналізу її результатів та результатів,

одержаних із застосуванням традиційних методів рентгенографічного аналізу дефектного стану (у межах їхньої застосовності) для реальних матеріалів кристалічної будови;

– за допомогою розробленої методики дослідити дефектний стан механо-активованих порошків кристалічних матеріалів металевих і керамічних систем.

**Об’єкт дослідження:** явище розсіювання рентгенівських променів дефектами кристалічної будови у матеріалах металевих і керамічних систем.

**Предмет дослідження:** встановлення характеристик тонкої структури реальних матеріалів кристалічної будови за сукупністю фізичних профілів, відновлених з їхніх дифракційних ліній.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених задач використовувалися такі методи: метод рентгенівської дифрактометрії кристалічних матеріалів; метод гармонічного аналізу форми рентгенівських ліній (ГАФРЛ); метод моментів; метод апроксимації; графічний метод Холла–Вільямсона аналізу інтегральних ширин; метод чисельного моделювання на ЕОМ; метод порівняльного аналізу результатів обчислювального та натурального експерименту; математичні методи ітеративної регуляризації, регуляризації Тихонова, метод Ньютона, метод хорд; методика вибору варіанта наближеного розв’язку рівняння згортки; процедура розділення ефектів дифракції рентгенівський променів на ґратці з мікродеформаціями та ОКР, яка не потребує апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій.

За допомогою методів гармонічного аналізу, ітеративної регуляризації та регуляризації Тихонова за експериментальними рентгенівськими лініями еталона й досліджуваних зразків визначалися їхні фізичні уширення. Метод Ньютона та метод хорд застосовано у програмній реалізації методу регуляризації Тихонова. Методом порівняльного аналізу результатів обчислювального експерименту обґрунтовувалася методика вибору варіанта наближеного розв’язку рівняння згортки. Розрахунок середніх значень

мікронапружень та розмірів ОКР проводився графічним методом Холла–Вільямсона у різних припущеннях щодо типу функцій, уширення яких зумовлено ОКР та мікродеформаціями кристалічної ґратки та із застосуванням розробленої процедури розділення ефектів дифракції. Ці ж характеристики субструктури знаходили за методом гармонічного аналізу в межах його застосовності. Визначені різними способами числові характеристики порівнювалися між собою. Перевірку достовірності встановлених функцій розсіювання рентгенівських променів дефектами кристалічної структури проводили методом порівняльного аналізу результатів обчислювального та натурального експерименту. При одержанні результатів використовувався метод чисельного моделювання на ЕОМ.

**Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:**

- вперше модифіковано й застосовано стійкий метод регуляризації Тихонова для відновлення функції розсіювання рентгенівських променів, зумовленої дефектами кристалічної будови, з дифрактограм від конкретних порошкових матеріалів;
- вперше розроблено, обґрунтовано й апробовано на експериментальних дифрактограмах методику автоматизованого вибору варіанта наближення фізичного профілю, відновленого методом регуляризації Тихонова, за наперед заданою відносною нев'язкою;
- вперше розроблено й застосовано узагальнення методів моментів та Холла–Вільямсона розділення ефектів дифракції рентгенівських променів на ґратці з мікродеформаціями та ОКР, яке не потребує апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій і враховує характер функції розсіювання через наявність ОКР;
- вперше розроблено й обґрунтовано методику встановлення закону розподілу мікродеформацій, яка базується на аналізі форми відновленого повного фізичного профілю і не потребує переходу до простору об'єкта.

**Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:**

- розроблений науково-методичний апарат для визначення характеристик субструктури кристалічних матеріалів розширює область застосування рентгенографічного методу для дослідження дефектного стану матеріалів, дифракційні криві яких сумірні за шириною з еталонними;
- запропонована процедура розділення ефектів дифракції рентгенівських променів на ґратці з мікродеформаціями та ОКР зберігає простоту графічного методу аналізу інтегральної ширини і має вищу точність за рахунок усунення похибок, які при традиційних підходах виникають внаслідок жорсткості апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій;
- одержаний підхід забезпечує встановлення кривих щільностей розподілу мікродеформацій, що відкриває нові можливості при дослідженні поля неоднорідних пружних деформацій у продуктах розмелу, їх залежності від умов розмелу та впливу на експлуатаційні властивості матеріалів;
- комп'ютерна реалізація методу дозволяє включення її до існуючих програмних пакетів обробки рентгенограм в режимі реального часу, розширивши можливості їхнього застосування;
- підвищення інформаційної спроможності рентгенографічного дослідження за рахунок використання запропонованої цифрової обробки, на відміну від проведення повторних зйомок в уточнених умовах та/або заміни на більш точну апаратуру, не призводить до збільшення екологічних ризиків чи додаткових затрат.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертація є узагальненням результатів досліджень, які були виконані автором в Інституті проблем матеріалознавства НАН України під керівництвом к.ф.-м.н. В. В. Картузова. Наукові положення, що містяться в дисертації, отримані здобувачем самостійно.

Адаптацію стандартної програми розв'язку інтегрального рівняння типу згортки методом регуляризації Тихонова (РТІКР) [15] до задачі відновлення фізичного профілю за даними рентгенодифракційної зйомки,



напрацювання та обґрунтування рекомендацій щодо автоматизованого вибору варіанта наближення профілю виконано здобувачем самостійно. Автором особисто розроблено процедуру розділення ефектів дифракції рентгенівський променів на ґратці з мікродеформаціями та ОКР, яка враховує форму фізичних профілів і не потребує апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій та забезпечує встановлення його щільності. Здобувачем самостійно здійснено обробку дифракційних ліній за розробленою й за традиційними методиками, фізичну інтерпретацію результатів обробки, розрахунок функцій щільності розподілу мікродеформацій та побудову модельних дифракційних ліній. Автором проведено порівняльний аналіз результатів застосування різних методів, модельних та експериментальних даних, а також підготовку ряду наукових статей та доповідей на конференціях.

Постановка задач досліджень та основні узагальнюючі положення і висновки дисертаційної роботи здійснювались здобувачем під керівництвом к.ф.-м.н. В. В. Картузовим та спільно з д.ф.-м.н. О. М. Григорьевим та д.ф.-м.н. Б. О. Галановим.

Досліджувані зразки механоактивованих порошків W, WC та Fe, дифрактограми від цих порошків, оцінку їхньої питомої поверхні, результати металографічного аналізу та дослідження електронно-мікроскопічним методом одержано співавторами публікацій – співробітниками ІІМ НАН к.ф.-м.н. М. Д. Бегою, В. Б. Винокуровим, к.т.н. О. В. Власовою, М. Є. Головковою, к.т.н. Л. О. Крячко, к.т.н. А. В. Лаптевим, П. В. Мазуром, к.т.н. А. А. Мамоновою, к.т.н. Л. В. Мелак, к.ф.-м.н. А. В. Степаненко. Для проведення первинної обробки дифрактограм використаний програмний пакет обробки профілів New\_profile [16], створений і постійно удосконалюваний на кафедрі фізики металів і напівпровідників “НТУ” ХПІ і доступний за посиланням <http://www.remaxsoft.ru>. Для відновлення фізичних профілів методом регуляризації Тихонова використаний наявний у вільному

доступі текст програмної реалізація цього методу (РТІКР, [15]) після його адаптації автором для задач рентгеноструктурного аналізу.

Усі використані і спільні результати у дисертаційній роботі забезпечено належно оформленими посиланнями.

**Апробація роботи.** Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на постійно діючих семінарах ІПМ НАН України і фахових конференціях:

- Міжнародна науково-практична конференція «Математика в сучасному технічному університеті», 19–20 квітня 2013 р., Київ [17].
- Международная конференция по порошковой металлургии «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее», 22–25 апреля 2014 г., Киев [18].
- П'ятнадцята міжнародна наукова конференція ім. акад. Михайла Кравчука, 15–17 травня, 2014 р., Київ [19].

**Публікації за матеріалами дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 11 друкованих статтях, у тому числі 5 у фахових наукових виданнях України (з них 2 статті у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних), 1 стаття у міжнародному виданні іноземної держави (США) та 3 у збірниках доповідей міжнародних конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, трьох розділів, загальних висновків і списку використаних джерел із 116 найменувань. Повний обсяг дисертації 175 сторінок, ілюстрації (37 рисунків і 11 таблиць) займають 23 сторінки.

## РОЗДІЛ 1

### МЕТОДИ ВІДНОВЛЕННЯ Й АНАЛІЗУ ФУНКЦІЙ РОЗСІЯННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ, ЗУМОВЛЕНИХ ФАКТОРАМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

У 2012 році виповнилося 100 років з часу відкриття М. Лауе [1] явища дифракції рентгенівських променів на кристалах. Незабаром (1913 р.) російський учений Г. В. Вульф [2] і незалежно від нього англійські фізики У. Г. Брегг та У. Л. Брегг [3] дали просте тлумачення інтерференції рентгенівського випромінювання в кристалах, пояснивши це явище його віддзеркаленням від атомних площин. Тим самим було започатковано сучасні рентгенодифракційні методи визначення кристалічної структури (типу й параметрів ґратки) матеріалів.

Як показали подальші дослідження, зареєстрована дифракційна картина, крім інформації про кристалічну структуру матеріалу, містить також інформацію про її порушення (дефектний стан). П. Шеррер і П. Дебай [4] та незалежно від них Н. Я. Селяков [5] встановили зв'язок між уширенням дифракційних піків та розміром кристалітів. А. Р. Стокс і Дж. С. Вільсон [6] сформулювали теорію, яка розглядає мікронапруження II роду як інше джерело, що приводить до уширення дифракційних піків. Уявлення про сумісний вплив на уширення дефектності та інструментальних факторів за формулою згортки запропоноване Ф. У. Джонсом [7]. Подальші дослідження Б. Е. Уоррена та Б. Л. Авербаха [8] відкрили можливість розділення впливу дефектів різної природи, таких як ОКР та мікродеформації, на розсіяння рентгенівських променів.

За більш ніж 100-річну історію розвитку дифракційні методи дослідження зайняли провідне місце серед прямих неруйнівних методів експериментальних досліджень дефектного стану матеріалів кристалічної

будови. Наразі без рентгенографічного дослідження атестація та сертифікація матеріалів не вважається повною.

Об'єкт дослідження – дифрактограми матеріалів кристалічної будови – являють собою сукупний результат розсіяння рентгенівського випромінювання кристалічною ґраткою та її дефектами. Аналізуючи фізичні дифракційні лінії, уширення яких спричинено виключно дефектами кристалічної структури, одержують інформацію про дефектний стан досліджуваного зразка. Такі профілі в різних джерелах називають фізичним уширенням, (істинним) фізичним профілем, радіальним розподілом інтенсивності відбиття (розсіяння) [7 – 13] тощо. Фізичні профілі у процесі їхньої реєстрації неминуче зазнають додаткового уширення внаслідок впливу обладнання й природи рентгенівського випромінювання [7, 8, 10 – 12]. Відмінність істинного (фізичного) дифракційного спектру від зареєстрованого проявляється у зашумленості та розмитості останнього [11, 12].

Незважаючи на тривалу історію досліджень, розв'язання задачі відновлення функції фізичного уширення з рентгенодифракційної кривої (XRD-дифрактограми) зразка в загальному вигляді і досі викликає певні складності. Про це свідчить, принаймні, численність методів і підходів до її вирішення, підсумованих в роботах [11, 12]. Основною причиною труднощів є те, що задача математичної обробки та аналізу (розшифровки) рентгенограм, як частинний випадок оберненої задачі спектрометрії, чи ще ширше – задачі математичної обробки результатів фізичного експерименту, не є стійкою [9, 13].

Дослідження дефектного стану матеріалів кристалічної структури методами рентгенографії проводиться за їхніми XRD-дифрактограмами через відновлення й подальший аналіз профілів, уширення яких спричинено виключно дефектами кристалічної структури. Визначення параметрів дефектної структури здійснюють через розділення ефектів дифракції, зумовлених дефектами різної природи. Застосування традиційних

рентгенодифракційних методів дослідження субструктури у ряді практично значимих випадків суттєво ускладнюється через незначне перевищення інтегральної ширини рефлексу дифрактограми зразка над еталонною шириною [9 – 14].

Ефективність застосування дифракційних методів безумовно залежить від роздільної здатності апаратури, яка застосовується для одержання дифракційної картини [11 – 13]. За числову міру роздільної здатності прийнято вважати значення ширини дифракційних кривих бездефектного зразка (еталона) [12]. Роздільну здатність наявного обладнання можна підвищити, якщо реєстрацію імпульсів доповнити відповідною математичною обробкою результатів, яка полягає у відновленні фізичного спектру із зареєстрованого, що означає створення своєрідної цифрової «апаратної приставки» до апаратури рентгенівського дослідження, яка мінімізує розмиття дифракційних ліній, викликане інструментальним впливом [12]. Суть зазначеної математичної обробки полягає у «очищенні» рентгенівських рефлексів від апаратних спотворень, що рівносильне умовам зйомки з роздільною здатністю (шириною еталона), сумірною з кроком дифракції.

### **1.1 Формалізація й особливості задачі відновлення профілів, уширення яких зумовлене факторами різної природи**

Наразі різні методи й підходи рентгенографічного аналізу дефектного стану кристалічного матеріалу базуються на моделі, згідно з якою сумісний вплив різних факторів, що зумовлюють розсіяння рентгенівського випромінювання, виражаються згортокою функцій уширення, зумовлених кожним із факторів [7, 8, 10, 11]. Тому розв'язок задачі відновлення фізичного профілю з XRD-дифрактограми зразка задається моделлю, що базується на рівнянні згортки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(2\theta - \tau)d\tau = f(2\theta) \oplus g(2\theta) = h(2\theta) \quad (1.1)$$

де  $f$  (шукана функція) – функція, зумовлена розсіянням рентгенівського випромінювання дефектами кристалічної структури матеріалу,  $h$  (права частина рівняння) – результат зйомки дифрактограми зразка після попередньої обробки,  $g$  (ядро рівняння) – функція інструментального уширення, яку одержують при аналізі ліній еталонного бездефектного зразка.

Оскільки для бездефектного матеріалу (еталона) розсіяння, зумовлене дефектами, відсутнє, то його фізичний профіль можна вважати функцією, пропорційною до імпульсного сигналу  $\delta_{2\theta^*}$ , де  $\delta_{2\theta^*}$  – функція Дірака,  $2\theta^*$  – положення дифракційного максимуму. У цих припущеннях встановлення  $g = g_{2\theta^*}$  – ядра рівняння (1.1) за відповідним положенню дифракційного максимуму рефлексом рентгенограми еталона не викликає ускладнень завдяки тривіальності згортки функції Дірака (фізичного уширення бездефектного матеріалу) з неперервною кривою. Інтегральна ширина дифракційних ліній еталона  $\beta_g := \int_R g(x)dx / \max_R g(x)$  є числовою мірою роздільної здатності обладнання [12], чим менше значення  $\beta_g$ , тим менших спотворень зазнають дифракційні лінії у процесі їхньої реєстрації. Щоб забезпечити ідентичність функцій інструментального розсіяння, умови проведення зйомки дифрактограм зразка й еталона мають бути однаковими [13].

Очевидно, що відмінність рентгенограми зразка від еталонної свідчить про дефектність структури зразка, інформація про яку міститься у формі фізичного профілю  $f$ , що є розв'язком задачі деконволюції (1.1). Суть цієї задачі полягає у «очищенні» піків дифрактограми від спотворень, спричинених інструментальним розсіянням і являється цифровим аналогом підвищення роздільної здатності обладнання [12].

Визначення фізичних характеристик – у даному дослідженні параметрів дефектної структури – є кінцевою метою математичної обробки результатів експерименту. Визначення параметрів субструктури здійснюють через розділення ефектів дифракції, зумовлених різними факторами, сукупний вплив яких також задається моделлю типу (1.1), де в якості правої частини виступає відновлена на попередньому етапі функція  $f$ . Отже, рівняння згортки типу (1.1) виявляється ключовим для аналізу дефектного стану кристалічного матеріалу методами рентгенографії. Про складності у розв'язанні задачі в загальному вигляді свідчить хоча б численність методів і підходів [10 – 12]. Основною причиною труднощів є те, що задача математичної обробки та аналізу (розшифровки) рентгенограм, як частинний випадок оберненої задачі спектрометрії, чи ще ширше – задачі математичної обробки результатів фізичного експерименту, не є стійкою [9, 13]. Нестійкість задачі спричинює надчутливість до похибок, неминучих при одержанні та/або підготовці результатів рентгенівського експерименту і за певних умов невеликі похибки можуть призводити до значних спотворень результату як при відновленні фізичного профілю зразка, так і при розділенні ефектів дифракції [9, 11, 12, 20].

У рентгеноструктурному аналізі область задач, при розв'язанні яких нестійкість розв'язку компенсується застосуванням традиційних методів, описується так званими звичайними умовами аналізу [14]. За основну характеристику цієї області може бути узятє співвідношення  $\beta_h \geq 3\beta_g$  між інтегральними ширинами правої частини та інструментальної функції рівняння (1.1), порушення якого призводить до різкого збільшення понад 30% похибки визначення фізичного уширення [20].

Область конкретних задач обробки результатів рентгенодифракційного експерименту, де нестійкість задачі значною мірою компенсується застосуванням традиційних методів, достатньо широка, проте не охоплює всі практично значущі випадки. Так, зближення інтегральних ширин дифракційних ліній зразка й еталона нерідко спостерігається в області

значень бреггівських максимумів  $2\theta^* < 60^\circ$ , де точність визначення фізичного уширення є нижчою [11, 13, 21]. При аналізі крихких високомодульних матеріалів (конструкційної кераміки) нерідко має місце незначне перевищення  $\beta_h$  – інтегральної ширини рефлексу дифрактограми зразка над еталонною шириною  $\beta_g$  практично для всіх бреггівських максимумів [14], що суттєво знижує ефективність традиційних підходів до аналізу субструктури. Необхідність у дослідженні саме таких випадків важлива, якщо, наприклад, основною причиною уширення є поле неоднорідних пружних деформацій, в тому числі внаслідок зернограничної взаємодії [14].

Якщо за звичайних умов аналізу чутливість задачі до похибок в одержанні та підготовці даних рентгенодифракційного експерименту може призвести до необхідності повторного його проведення або, принаймні, повторної підготовки його даних, то при їхньому порушенні, зокрема, для вузьких дифракційних ліній, нестійкість задачі призводить до недопустимих спотворень розв'язку  $f$  [12]. У таких випадках застосування традиційних методів не компенсує нестійкість розв'язку, і це диктує необхідність розвитку нових підходів до проведення рентгенівського експерименту, зокрема, застосування сучасних стійких математичних методів до відновлення фізичного профілю [9, 11 – 14].

## **1.2 Класичні та сучасні стійкі методи розв'язання рівняння згортки**

Операція відновлення фізичного профілю  $f$  із зареєстрованої дифракційної картини вважається найбільш проблемною порівняно з усіма іншими етапами обробки [11, 21]. Методи розв'язання задачі (1.1) за класифікацією, запропонованою в роботі [12], діляться на класичні та сучасні стійкі методи. До класичних автор роботи [12] відносить ті методи, при



застосуванні яких не передбачається можливість одержання нестійких розв'язків. Задачі, до яких застосовні ці методи, можна охарактеризувати як такі, при розв'язанні яких нестійкість розв'язку не проявляється та/або автоматично нейтралізується чисельною реалізацією обраного методу.

Одним з прийомів розв'язання інтегрального рівняння (1.1) є зведення його до системи лінійних алгебраїчних рівнянь. Оскільки задача належить до класу некоректних задач [9, 13], загальновідомі методи розв'язання системи лінійних алгебраїчних рівнянь незастосовні, і використовують метод найменших квадратів Гаусса [22 – 24] або метод псевдооберненої матриці Мура-Пентроуза [25] при порушенні таких умов коректної постановки задачі, як існування або однозначність визначення розв'язку задачі, відповідно. Щодо третьої умови коректної постановки задачі, а саме стійкості розв'язку, то усі вищеназвані методи, взагалі кажучи, її не задовольняють, що обмежує область їхнього застосування.

Область застосування методу розкладу за власними функціями [9, 26, 27] та методу ітерацій [9, 26, 28] до розв'язання рівняння згортки також обмежена умовами, за яких практично не проявляється нестійкість розв'язку. Щоб розширити область застосовності цих методів, використовують їхні регуляризуючі модифікації або певні стабілізуючі прийоми, тобто наближаються до застосування сучасних стійких методів [9, 26 – 28].

Застосування до інтегрального рівняння (1.1) операцій перетворення Хартлі [29] або Фур'є (метод гармонічного аналізу) [8, 11, 12, 21] зводить згортку функцій до добутку їхніх образів. Використання одного з таких підходів, по-перше, дає аналітичний розв'язок і, по-друге, при їхній чисельній реалізації нестійкість розв'язку в багатьох практично значимих випадках компенсується автоматичним зрізанням «шуму» [12] – спектра «шкідливих» (нефізичних) частот, що забезпечує досить високу точність цих методів та певною мірою розширює область їхньої застосовності для ряду задач обробки даних фізичного експерименту. Застосування до інтегрального рівняння (1.1) операції перетворення Фур'є лежить в основі широко відомого

методу ГАФРЛ [8, 11, 13, 21], одного з найбільш уживаних для аналізу фізичних уширень рефлексів XRD–дифрактограми. Модифікації методу гармонічного аналізу, які базуються на спеціальних прийомах усічення частот (як, наприклад, метод згладжуючих вікон або метод «інтуїтивної регуляризації» Шеппа – Логана [30, 31]), хоча й розширили його можливості, однак поступаються за областю застосовності сучасним стійким методам.

Метод апроксимації [13, 21, 32] базується на наближенні експериментальних функцій  $h$  та  $g$  такими стандартними (шаблонними) функціями, для яких розв'язок рівняння (1.1) може бути легко визначений аналітично. Хоча точність методу апроксимації залежить від адекватності апріорних припущень про форму профілів, що входять до рівняння (1.1), однак завдяки його простоті метод широко застосовується для подальшого визначення субструктурних характеристик матеріалу групою методів аналізу інтегральних ширин фізичних профілів.

Відновлення фізичного профілю методами перетворення Фур'є і Хартлі реалізовані в програмному пакеті New\_profile (Обробка профілів) [16]. Там же представлені широкі можливості наближення експериментальних профілів шаблонними функціями, необхідні для реалізації методу апроксимації.

Методи відновлення деконволюції, застосування яких передбачає нейтралізацію нестійкості розв'язків в загальному випадку, у роботі [12] названі сучасними стійкими методами. В розробку стійких методів розв'язку обернених задач, пов'язаних із задачею спектрометрії, зробили значний внесок такі вітчизняні та зарубіжні вчені, як А. М. Тихонов, М. М. Лаврентьєв, В. К. Іванов, В. Я. Арсенін, А. Б. Бакушинський, В. В. Васін, А. Ф. Верлань, А. В. Гончарський, В. А. Морозов, В. С. Сизиков, Дж. П. Берг, Р. Е. Калман, Р. С. Б'юсі, Н. Вінер, Е. О. Окессон, К. Дж. Доун, Г. В. Енгл, А. Нойбауер, С. Фарсьє, П. Хансен, Л. Рудін та ін.

Сучасні стійкі методи дозволяють звести нестійку задачу до розв'язання стійкої, зазвичай із залученням додаткових, відомих чи

прогнозованих, відомостей про шукану функцію. Сучасні стійкі методи можна поділити на дві групи [12]. До першої – групи детерміністської регуляризації – належать методи регуляризації Тихонова [9, 15], Лаврентьєва, Денисова, ітеративної, дискриптивної регуляризації, локальної регуляризації Арсеніна, розв'язку на компактї, максимальної ентропії Берга тощо [9, 15, 26 – 28, 33 – 35], до другої групи – статистичної регуляризації – методи максимальної вірогідності, субоптимальної фільтрації, керованої лінійної фільтрації, оптимальної фільтрації Калмана–Б'юсі, Вінера, максимальної апостеріорної ймовірності тощо [9, 26, 15, 35 – 38].

Методи другої групи, будучи більш точними, вимагають значно більше додаткової інформації про розв'язок. Наприклад, найбільш точні з перерахованих – методи оптимальної фільтрації Калмана–Б'юсі та Вінера [11, 12, 35] – потребують точних значень коваріації помилок і математичного сподівання правої частини і розв'язку та спектральної щільності шумів правої частини і розв'язку, відповідно. На практиці додаткова інформація про шукану функцію, яка необхідна для застосування методів другої групи, зазвичай відсутня або її точність є недостатньою, що, попри надзвичайно високе їхнє значення для теоретичних досліджень, звужує область застосування методів з групи статистичної регуляризації при розв'язуванні практичних задач. Тому методи першої групи – детерміністської регуляризації, які потребують менше додаткової інформації про розв'язок, є більш застосовними на практиці.

Підсумовуючи, можна стверджувати, що практично всі сучасні стійкі методи різними шляхами визначають оптимальність компромісу між точністю та стійкістю розв'язку, а також що більш точні та аналітичні методи є менш застосовними до практичних задач [12].

Наразі область застосування сучасних стійких методів щороку розширюється, як для розв'язку обернених задач спектроскопії, так і для більш широкого класу нестійких задач [12]. Однак, існуючі підходи до відновлення фізичного профілю, які ґрунтуються на тих або інших сучасних

стійких методах розв'язання рівняння згортки [39 – 41], до теперішнього часу не одержали широкого застосування або не доведені до можливості їхнього практичного використання для дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів [42]. Окремі дослідницькі групи, що працюють в цьому напрямі, використовують власні програмні розробки [43 – 46]. Так, сучасний стійкий метод ітеративної регуляризації, який належить до групи методів детерміністської регуляризації, реалізований у програмному пакеті *New\_profile* (Обробка профілів) [16], і, хоча й з певними застереженнями [47], застосовний до розв'язання практичних задач рентгеноструктурного аналізу.

### **1.2.1 Метод апроксимації – один із традиційних методів визначення фізичного уширення**

Традиційний метод апроксимації [10, 13, 32, 48], завдяки простоті його застосування, є одним із найбільш широко застосовуваних методів встановлення інтегральної ширини  $\beta_f$  деконволюції рівняння (1.1), значення якої є основним для подальшого визначення субструктурних характеристик матеріалу методами аналізу інтегральної ширини.

Розглядуваний метод базується на наближенні експериментальних функцій  $h$  та  $g$  такими стандартними функціями, для яких розв'язок рівняння (1.1) та/або необхідні для подальшого аналізу характеристики розв'язку  $f$  можуть бути легко визначені аналітично.

У таблиці 1.1 наведено тип функції, яку одержують в результаті згортки найбільш застосовуваних стандартних дзвоноподібних функцій, а саме функцій Коші, Гаусса та Фойгта [10, 21, 48]. Обираючи оптимальне наближення правої частини  $h$  та ядра  $g$  однією з стандартних функцій з таблиці 1.1, можемо визначити за таблицею тип наближення їхньої деконволюції  $f$ .

Таблиця 1.1 – Тип функції  $h$ , одержаної в результаті згортки функцій фізичного ( $f$ ) та інструментального ( $g$ ) уширень, наближених стандартними кривими

Тип функції $h = f \oplus g$		Тип наближення функції $f$		
		Гаусс	Коші	Фойгт
Тип наближення функції $g$	Гаусс	Гаусс	Фойгт	Фойгт
	Коші	Фойгт	Коші	Фойгт
	Фойгт	Фойгт	Фойгт	Фойгт

Для подальшого аналізу фізичного профілю  $f$  за типом його апроксимації (яка визначається з таблиці 1.1), необхідно встановити його інтегральну ширину, значення якої визначають із наступного співвідношення між інтегральними ширинами  $\beta_g$ ,  $\beta_f$  та  $\beta_h$  [21]:

$$\left(\frac{\beta_f}{\beta_h}\right)^{\eta(f)} + \left(\frac{\beta_g}{\beta_h}\right)^{\eta(g)} \approx 1, \quad (1.2)$$

де показник  $\eta(\circ)$  залежить від вигляду відповідної функції:  $\eta(\circ) = \eta(K) = 1$  для функцій Коші,  $\eta(\circ) = \eta(\Gamma) = 2$  для функцій Гаусса, при цьому для  $\eta(f) = \eta(g)$  рівність є точною.

Якщо будь-які дві функції у рівнянні згортки (1.1) є функціями Пірсона VII типу із рівними значеннями показника ступеня  $\chi \in [1; +\infty)$ , то тип і показник третьої функції будуть такими ж [49]. При цьому у співвідношенні між інтегральними ширинами (1.2) рівність є строгою, а значення показника визначається за формулою  $\eta = \eta(\chi) = \min(2, 2\chi - 1)$  [50]. Підстановка у цю

формулу значень показників ступеня граничних випадків функції Пірсона VII типу  $\chi = 1$  (розподіл Коші) і  $\chi = +\infty$  (розподіл Гаусса) дає значення показників формули (1.2) у її традиційному застосуванні, а саме  $\eta(K) = \eta(1) = 1$  та  $\eta(\Gamma) = \eta(+\infty) = 2$ .

Співвідношення між інтегральними ширинами для ряду інших комбінацій типів функцій  $f$  та  $g$  наводяться у роботах [10, 48].

Таким чином, методом апроксимації точно визначаються інтегральна ширина й тип деконволюції  $f$  тільки для окремих випадків, наприклад, коли обидві функції  $g$  та  $h$  є функціями Пірсона VII типу із рівними значеннями показника ступеня, зокрема, являються одночасно функціями Коші чи Гаусса. Для решти випадків форма фізичного профілю не встановлюється, розраховується тільки наближене значення його інтегральної ширини. Для визначення інтегральної ширини  $\beta_f$  ряд авторів [13, 21, 51 та інші] рекомендують на практиці користуватися так званим «параболічним наближенням» як найбільш універсальним:

$$\frac{\beta_f}{\beta_h} + \left( \frac{\beta_g}{\beta_h} \right)^2 \approx 1, \quad (1.3)$$

яке відповідає комбінації  $g$  – функція Гаусса,  $f$  – функція Коші,  $h$  – функція Фойгта у таблиці 1.1 та  $\eta(g) = \eta(\Gamma) = 2$ ,  $\eta(f) = \eta(K) = 1$  у формулі (1.2).

Похибка визначення  $\beta_f$  залежить від адекватності апріорних припущень щодо форми профілів, які входять до рівняння згортки (1.1) і, як випливає з (1.2), при  $\beta_h \leq 3\beta_g$  розбіжність у значеннях  $\beta_f$ , визначених методом апроксимації за співвідношенням (1.2) у різних припущеннях щодо його показників (форми  $g$  та  $h$ ), перевищує 30 % й різко зростає при  $\beta_g/\beta_h \rightarrow 1$ , що цілком узгоджується з висновками роботи [20].

### 1.2.2 Метод регуляризації А.М. Тихонова та його застосування для розв'язання інтегрального рівняння типу згортки

Щорічні світові індекси цитування стабільно містять близько 200 посилань на рік на роботи А.М. Тихонова, а створені ним методи стійкого розв'язку некоректних задач вважаються одним із найяскравіших досягнень сучасної математики [52].

Метод регуляризації А. М.Тихонова [9] – один із сучасних стійких методів і також потребує при застосуванні додаткової інформації про шуканий розв'язок, маючи при цьому ту перевагу над іншими стійкими методами, що вимагає лише деяких найбільш загальних, напівінтуїтивних уявлень про шукану функцію (ступінь гладкості, число екстремумів тощо). Метод розроблений для знаходження наближеного розв'язку в природньому класі елементів  $z \in Z$  некоректно поставленої задачі вигляду:

$$Az = u, \quad (1.4)$$

де оператор  $A$  та права частина рівняння  $u \in U$  відомі з деякою похибкою.

Метод регуляризації передбачає заміну нестійкої задачі розв'язання операторного рівняння (1.4) на стійку задачу, розв'язок якої задовольняє (1.4). Основна ідея цього методу полягає в знаходженні наближеного розв'язку рівняння (1.4) у вигляді  $z_\delta = R(u_\delta, \alpha)$ , де  $R(u_\delta, \alpha)$  – регуляризуючий оператор,  $\alpha > 0$  – параметр регуляризації,  $u_\delta$  – наближене значення правої частини,  $z_\delta$  – відповідне значення розв'язку рівняння. Регуляризуючий оператор  $R(u_\delta, \alpha)$  повинен гарантувати, що при наближенні  $u_\delta$  до точного значення  $u$  при зменшенні похибки правої частини  $\delta \rightarrow 0$  наближений розв'язок  $z_\delta$  прямував би до точного розв'язку  $z$  рівняння (1.4).

Для широкого класу рівнянь А.М. Тихонов показав, що розв'язок екстремальної задачі мінімізації функціонала Тихонова

$$\inf_{z \in Z} M^\alpha[z], \quad (1.5)$$

де  $M^\alpha[z] = \rho_U^2(Az, u) + \alpha \Omega[z]$  – згладжуючий функціонал,  $\alpha > 0$  – параметр регуляризації,  $\rho_U(\circ, \circ)$  – метрика простору  $U$ ,  $\Omega[z]$  – стабілізуючий функціонал, можна розглядати як результат застосування регуляризуючого оператора, залежного від параметра  $\alpha$ , а, отже,  $z_\alpha$  – відповідний параметру  $\alpha$  розв'язок екстремальної задачі (1.5) виявляється наближенням розв'язком рівняння (1.4).

Очевидно, що при  $\alpha = 0$  екстремальна задача (1.5) зведеться до мінімізації функціоналу  $M^\alpha[z] = \rho_U^2(Az, u) = 0$  і, оскільки  $\inf_{z \in Z} \rho_U^2(Az, u) = 0 \Leftrightarrow Az = u$ , стане еквівалентною задачі (1.4), а, отже, й нестійкою. Умови збіжності розв'язків задачі (1.5) при  $\alpha \rightarrow 0$  до розв'язку рівняння (1.4), а також доведення нестійкості (1.4) і стійкості (1.5) наведені в [9].

Нехай у задачі (1.4)  $u = h(x) \in L_2(-\infty, +\infty)$ ,  $z = f(x) \in W_2^1(-\infty, +\infty)$ , де  $W_2^1(-\infty, +\infty)$  є простором неперервних функцій, що мають майже всюди похідну, інтегровну з квадратом, з нормою  $\|f\|_{W_2^1}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (f^2 + f'^2) dx$ , а оператор  $A: W_2^1(-\infty, +\infty) \rightarrow L_2(-\infty, +\infty)$  визначається як  $Af = f \oplus g$ , де  $g(x) \in L_2(-\infty, +\infty) \cap L_1(-\infty, +\infty)$ .

У цьому разі (1.4) стає задачею розв'язку рівняння згортки (1.1), яку, слідуючи методу регуляризації, можемо замінити відповідною екстремальною задачею мінімізації згладжуючого функціоналу (1.5). Якщо у (1.5)



стабілізує функціонал оберемо у вигляді  $\Omega[f] = \|f\|_{W_2^1}^2$ , то згладжуючий функціонал Тихонова із задачі мінімізації (1.5) набуде вигляду [9, 15]

$$M^\alpha[f] = \|f \oplus g - h\|_{L_2}^2 + \alpha \|f\|_{W_2^1}^2, \quad (1.6)$$

де  $h \in L_2(-\infty, +\infty)$ ,  $f \in W_2^1(-\infty, +\infty)$ ,  $g \in L_2(-\infty, +\infty) \cap L_1(-\infty, +\infty)$ .

За точними значеннями похибок правої частини  $h$  та ядра  $g$  рівняння (1.1) за методом регуляризації Тихонова однозначно встановлюється параметр регуляризації  $\alpha > 0$  разом із відповідним йому розв'язком цього рівняння  $f = f_\alpha$ , відомим як оптимальний наближений розв'язок. При вирішенні практичних задач відомі не точні значення, а лише верхні оцінки похибок функцій  $h$  і  $g$ , тому вибір наближеного розв'язку доводиться здійснювати на підставі додаткової апріорної інформації про нього. Таким чином, на практиці метод регуляризації Тихонова, зводячи нестійку задачу до стійкої, «перекладає» проблеми, зумовлені некоректною постановкою задачі, у вибір наближеного розв'язку. Цей вибір, зазвичай, здійснюють через підбір параметра регуляризації, за яким визначають відповідний йому розв'язок [12]. Хоча у [11] необхідність інформації про оцінки точності визначення функцій ядра та правої частини рівняння (1.1) для встановлення параметра регуляризації характеризується як суттєве ускладнення для застосування цього методу, однак у [12] показано, що ця перешкода долається, принаймні, підбором параметра в режимі діалогу («метод візуального підбору»). Щодо вибору параметра регуляризації, то в цьому напрямку створені і відпрацьовуються численні методи і підходи [12, 44, 53, 54], які, на відміну від самого методу регуляризації, не є універсальними і обумовлюються особливостями задач, до яких застосовується зазначений метод разом із своїми модифікаціями.

Метод регуляризації за Тихоновим і його програмні реалізації [15] широко застосовуються у розв'язанні практичних задач відновлення зображень [29, 31, 54], і в їхньому числі – задачах комп'ютерної томографії [30, 53, 55]. Хоча перспективність використання цього методу для розв'язання обернених задач спектроскопії, в тому числі задач рентгеноструктурного аналізу, зазначалася неодноразово [11 – 14, 44], його застосування до вирішення практичних задач знаходиться на стадії становлення. Апробація методу пройшла успішно для обернених спектральних задач [45, 56], зокрема обробки експериментальних даних месбауерівської спектроскопії [57] та рентгенівської дифракції [44, 46, 58].

З огляду на безперечну перспективність і новизну застосування методу регуляризації Тихонова для проведення рентгеноструктурних досліджень, а також покладаючись на успішний досвід застосування цього методу для широкого кола практичних задач в суміжних галузях експериментальних досліджень, було вирішено застосувати цей метод для проведення рентгеноструктурних досліджень матеріалів металевих і керамічних систем.

### **1.3 Задача розділення ефектів дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці з мікродеформаціями та областях когерентного розсіяння та загальнозживані методи її розв'язання**

Дослідження дефектної структури матеріалу методом рентгенографії здійснюють через розділення ефектів дифракції, зумовлених різними факторами, сукупний вплив яких також задається моделлю згортки

$$N(\Delta h) \oplus M(\Delta h) = f(\Delta h), \quad (1.7)$$

де  $N$  та  $M$  – функції від дифракційної змінної  $\Delta h$ , які характеризують розмиття рефлексу через найчастіше розглядувані фактори наявності ОКР та

мікродеформацій кристалічної ґратки, а в якості правої частини виступає функція  $f$  (деконволюція рівняння (1.1)) [8, 21].

Дифракційна змінна  $\Delta h$  і кутова координата  $2\theta$ , за якою фіксується результат зйомки, для кожного положення дифракційного максимуму  $2\theta^*$  пов'язані простим співвідношенням [21], яке зручно записати у вигляді

$$\Delta h = \frac{h^0}{\sin \theta^*} (\sin \theta - \sin \theta^*), \quad (1.8)$$

де  $h^0$  – порядок відбиття від атомної площини, тобто кратність дифракційного вектора  $(hkl)$ , так що  $(hkl) = h^0(h_0k_0l_0)$ ,  $h_0, k_0, l_0$  – взаємно прості індекси дифракції.

Індекси  $(hkl)$  і порядок відбиття  $h^0$  встановлюються на етапі визначення типу кристалічної ґратки матеріалу за положеннями максимумів його дифракційних ліній [21].

У рівнянні (1.7) вважається відомою права частина  $f$ , або, принаймні, певні її числові характеристики, визначені на попередньому етапі, а обидві функції,  $N$  та  $M$ , є невідомими. Для визначення за системою рівнянь згортки (1.7), записаних для кратних максимумів (рефлексів  $(hkl) = h^0(h_0k_0l_0)$  з різними порядками відбиття  $h^0$ ), функцій розсіяння  $N = N(\Delta h)$  та  $M = M(\Delta h)$  (або їхніх числових характеристик) можуть бути застосовані ті ж методи, що й до встановлення деконволюції рівняння (1.1) (розділ 1.2). При цьому користуються тим, що функція  $N$  не залежить від порядку відбиття  $h^0$ , а для функції  $M$  справедливо [21]

$$N_{h^0(h_0k_0l_0)}(\Delta h) = N_{(h_0k_0l_0)}(\Delta h), \quad M_{h^0(h_0k_0l_0)}(\Delta h) = M_{(h_0k_0l_0)}(\Delta h / h^0). \quad (1.9)$$

Система рівнянь (1.7) допускає застосування також і для різних (не кратних) максимумів у припущеннях про інваріантність розмірів ОКР та сумісність мікронапружень (модель Рейсса) або мікродеформацій (модель Фойгта) [48].

### 1.3.1 Метод гармонічного аналізу форми рентгенівських ліній

Метод ГАФРЛ [8, 48, 59] передбачає послідовне застосування до згорток (1.1) та (1.7) операції зворотного перетворення Фур'є, в результаті чого згортка функцій відображається у добуток Фур'є-прообразів. Процедура розділення добутку на множники, що відповідають за ОКР та мікродеформації, виявляється можливою завдяки властивостям (1.9). Зокрема, для двох порядків дифракції із співвідношень (1.9) слідує:

$$A1(n)=AL(n)Au(n), \quad A2(n)=AL(n)Au(2n) \quad (1.10)$$

де  $n$  – номер коефіцієнта розкладу Фур'є,  $A1(n)$  та  $A2(n)$  – перетворення Фур'є фізичних уширень кратних максимумів з порядком дифракції  $h^0 = 1, 2$ ,  $AL(n)$  і  $Au(n)$  – Фур'є-прообрази функцій  $N$  та  $M$ , відповідно.

Розділення складових  $AL(n)$  і  $Au(n)$  виконується згідно з (1.10) із урахуванням аналітичного вигляду профілю  $N$  і для наближення складової  $Au(n)$  (отже, й її Фур'є-прообраза  $M$ ) в околі положення максимуму функцією Гаусса [8, 21]. Визначення субструктурних параметрів методом ГАФРЛ здійснюється за відомими наближеннями залежностей складових  $AL(n)$  і  $Au(n)$  від шуканих параметрів (середніх значень мікродеформацій та розмірів ОКР) в обмеженій області значень номерів гармонік, найменш чутливих до похибок експерименту. Апріорне припущення про нормальний закон розподілу мікродеформацій звужує цю область тим більше, чим більше профіль розсіяння на мікродеформаціях відрізняється від функції Гаусса.

### 1.3.2 Визначення параметрів тонкої структури методами аналізу інтегральної ширини

Методи аналізу інтегральної ширини фізичного профілю базуються на тому, що співвідношення між параметрами тонкої структури та значеннями інтегральної ширини кожної з функцій  $N$  та  $M$  (у радіанах) за шкалою дифракційної змінної  $\Delta h$  вважаються відомими [4 – 6, 21, 48]:

$$\beta_N(\Delta h) = dh^0 / D_{OKP} = \langle n^{-1} \rangle = 1 / \langle *n \rangle, \quad \beta_M(\Delta h) = \sqrt{2\pi} \varepsilon_{II} h^0, \quad (1.11)$$

де  $D_{OKP}$  – середній лінійний розмір ОКР,  $\varepsilon_{II}$  – середнє значення мікродеформації,  $d$  – міжплощинна відстань (першого порядку дифракції),  $\langle *n \rangle = 1 / \langle n^{-1} \rangle$  – середня кількість площин, що містяться в ОКР.

З урахуванням формули Вульфа–Брегга  $\lambda = 2d \sin \theta^*$  [2, 3] та заміни змінних (1.8), співвідношення (1.11) можуть бути записані як залежності інтегральної ширини (у радіанах) за шкалою  $2\theta$  кожної з функцій  $N$  та  $M$  від параметрів тонкої структури [21, 48]

$$\beta_{N,2\theta^*} = \frac{\lambda}{D_{OKP} \cos \theta^*}, \quad \beta_{M,2\theta^*} = 2\sqrt{2\pi} \varepsilon_{II} \tan \theta^*, \quad (1.12)$$

де  $\theta^*$  – положення дифракційного максимуму,  $\lambda$  – довжина хвилі використовуваного випромінювання.

Якщо розподіл мікродеформацій є нормальним,  $\varphi(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_{II} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\varepsilon_{II}^2}\right)$ , то  $\varepsilon_{II}$ , розраховане згідно з (1.12), є середнім цього розподілу  $\varepsilon_{II} = \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ . Нерідко для розрахунку середнього значення

мікродеформацій замість (1.12) користуються одержаною формальним диференціюванням співвідношенням Вульфа–Брегга формулою  $\beta_{M,2\theta^*} = 4\varepsilon_{II} \tan \theta^*$ , яка, згідно з роботою [21], хоча й не має фізичного змісту, однак усього на 25% відрізняється від точного значення.

Методи аналізу інтегральної ширини полягають у послідовному застосуванні методу апроксимації (для методу Холла-Вільямсона або його модифікацій – формули (1.2), [21, 32]) спочатку до згортки (1.1), а потім – до згортки (1.7).

При наявності фізичних профілів (або, принаймні, значень їхніх інтегральних ширин) двох і більше кратних рефлексів напрямку  $(hkl)$ , із урахуванням співвідношень (1.9) та (1.12) можуть бути встановлені параметри субструктури  $D_{OKP}$  та  $\varepsilon_{II}$  за допомогою одного з групи методів аналізу інтегральної ширини (метод Холла – Вільямсона [32], метод Шонінга [60], Рітвельда [61], їхні модифікації [21, 62, 63] тощо), які відрізняються один від одного апріорними припущеннями щодо типу функцій, які входять до згортки (1.7).

Для того, щоб застосувати графічний метод Холла – Вільямсона [21, 32], підставляють попередньо визначені методом апроксимації значення інтегральної ширини фізичного профілю  $\beta_{f,2\theta^*}$  разом із невідомими значеннями інтегральних ширин  $\beta_{N,2\theta^*}$ ,  $\beta_{M,2\theta^*}$  з урахуванням формули (1.12) у залежність (1.2), одержуючи таке співвідношення з двома невідомими  $D_{OKP}$  та  $\varepsilon_{II}$ :

$$\left(\frac{1}{D_{OKP}}\right)^{\eta(N)} + \varepsilon_{II}^{\eta(M)} \left(\frac{2\sqrt{2\pi} \tan \theta^*}{\beta_{f,2\theta^*}}\right)^{\eta(M)} \left(\frac{\beta_{f,2\theta^*} \cos \theta^*}{\lambda}\right)^{\eta(N)} = \left(\frac{\beta_{f,2\theta^*} \cos \theta^*}{\lambda}\right)^{\eta(N)}. \quad (1.13)$$

За коефіцієнтами лінійного тренду  $y = Ax + B$  залежності  $(x^*, y^*)$ , де

$$x^* = \left( \frac{2\sqrt{2\pi} \tan \theta^*}{\beta_{f,2\theta^*}} \right)^{\eta(M)} \left( \frac{\beta_{f,2\theta^*} \cos \theta^*}{\lambda} \right)^{\eta(N)}, \quad y^* = \left( \frac{\beta_{f,2\theta^*} \cos \theta^*}{\lambda} \right)^{\eta(N)},$$

побудованої за значенням інтегральної ширини фізичних профілів кратних рефлексів, визначають невідомі  $\varepsilon_{II}$  та  $D_{OKP}$  із співвідношень

$$\varepsilon_{II}^{\eta(M)} = B, \quad \left( \frac{1}{D_{OKP}} \right)^{\eta(N)} = A. \quad (1.14)$$

Знайдені величини будуть, взагалі кажучи, залежати від значення показників  $\eta(M)$ ,  $\eta(N)$ , які обумовлюються припущеннями щодо вигляду функцій  $N$  та  $M$  (таблиця 1.1). При можливості сукупного аналізу трьох і більше відбиттів, графічний метод є таким, що самоперевіряється, через порівняння відхилень точок  $(x^*, y^*)$  від прямої  $y = Ax + B$  при різних припущеннях щодо показників  $\eta(N)$ ,  $\eta(M)$ . При значенні обох показників  $\eta(N) = \eta(M)$ , рівному 1 або 2, наведений вище підхід є методикою Холла–Вільямсона у так званих припущеннях «Коші–Коші» або «Гаусс–Гаусс» відповідно [21, 32].

### 1.3.3 Розділення ефектів дифракції методом моментів

Метод моментів [21, 64] базується на формулі моментів [49], застосованої до згортки (1.7):  $M_{\infty}^2(N) + M_{\infty}^2(M) = M_{\infty}^2(f)$ , де  $M_{\infty}^2$  – центральний момент другого порядку. Оскільки профіль  $N$  в аналітичному вигляді [21], як і найбільш коректне його наближення розподілом Коші [21, 59], не мають скінченного центрального моменту другого порядку, доводиться замінити  $M_{\infty}^2(N)$  на момент усіченої на інтервалі довжиною  $\tau$

функції, тобто  $M_{\tau}^2(N) = \int_{-1/2\tau}^{1/2\tau} (\Delta h)^2 N(\Delta h) d\Delta h \approx \tau \beta_N / \pi$ . Після переходу до кутової координати  $2\theta$  з урахуванням (1.12) одержують основне співвідношення методу моментів [21]

$$4\langle \varepsilon^2 \rangle \tan^2 \theta^* + \frac{\lambda \tau}{2\pi^2} D_{OKP}^{-1} \sec \theta^* = M_{\infty}^2(f), \quad (1.15)$$

За системою співвідношень (1.13), записаних для двох і більше порядків дифракції, можуть бути визначені параметри тонкої структури  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  та  $D_{OKP}$ .

#### 1.4 Граничні випадки при визначенні деконволюції та їх зв'язок із задачею розділення ефектів дифракції, зумовлених чинниками різної природи

Внаслідок невід'ємності усіх функцій, що входять у рівняння згортки (1.1) та (1.7), і згідно з властивостями операції згортки, інтегральна ширина правої частини не менша за інтегральну ширину кожної з функцій лівої частини. Збіг функції правої частини і однієї з функцій лівої частини (а отже, і їхніх ширин) досягається лише у тому випадку, коли інша функція лівої частини має нульову ширину ( $\delta$ -функція Дірака).

Для рівняння (1.7)  $\beta_f = \beta_N$ ,  $\beta_M = 0$  означає відсутність впливу розсіяння на мікродеформаціях кристалічної ґратки, в цьому разі для кратних відбиттів, згідно з (1.9), справедливе співвідношення  $\beta_{f,h^0(h_0k_0l_0)}(\Delta h) = \beta_{f,(h_0k_0l_0)}(\Delta h) = \beta_N(\Delta h) = const$ . Інший граничний випадок,  $\beta_f = \beta_M$  та  $\beta_N = 0$ , вказує на відсутність впливу ОКР, тоді, внаслідок (1.9), виконується:  $\beta_{f,h^0(h_0k_0l_0)}(\Delta h) / h^0 = \beta_{f,(h_0k_0l_0)}(\Delta h) = const$ .



Оскільки на практиці при зйомці та обробці дифракційних ліній неминучі ненульові похибки, умови  $\beta_M = 0$  або  $\beta_N = 0$  мають виконуватися з деякою похибкою  $\delta$ , тобто  $\beta_M \leq \delta$  або  $\beta_N \leq \delta$  відповідно. З огляду на те, що функції, які входять до згорток (1.1) та (1.7), задаються на сітці із кроком  $\Delta 2\theta$  (крок дифракції), мінімум інтегральної ширини, який може бути зафіксований при зйомці чи обробці, рівний кроку сітки, тому за абсолютну похибку визначення інтегральної ширини приймають  $\delta = \pm \Delta 2\theta$  [13]. З чого слідує, що точність визначення інтегральної ширини тим вища, чим менший крок дифракції  $\Delta 2\theta$ . Однак зменшення кроку дифракції, крім збільшення часу проведення експерименту, призводить також до збільшення статистичної похибки зйомки. Справді, маючи оцінку відносної статистичної похибки дифракційної зйомки в точці  $\delta_{\text{відн, см}} = 1/\sqrt{I_{\text{имн}}}$  за кількістю імпульсів в точці  $I_{\text{имн}}$  [65] та враховуючи максимально ефективне число імпульсів на рефлекс  $\max \Sigma I_{\text{имн}} = 10^7$  [13], знаходимо нижню оцінку абсолютної статистичної похибки визначення інтегральної ширини дифракційної лінії

$$\delta_{\text{см}} = \frac{\beta_h}{\sqrt{\Sigma I_{\text{имн}}}} \sqrt{\frac{\beta_h}{\Delta 2\theta}} \geq \frac{\beta_h}{\sqrt{10^7}} \sqrt{\frac{\beta_h}{\Delta 2\theta}},$$

яка зростає при зменшенні  $\Delta 2\theta$ . При цьому

мінімум абсолютної сумарної похибки визначення інтегральної ширини досягається при  $\frac{\beta_h}{\Delta 2\theta} = \sqrt[3]{\Sigma I_{\text{имн}}}$  і дорівнює  $\min_{\Delta 2\theta} \delta = \min_{\Delta 2\theta} (\delta_{\text{см}} + \Delta 2\theta) =$

$$= \frac{2\beta_h}{\sqrt[3]{\Sigma I_{\text{имн}}}} \geq \frac{2\beta_h}{\sqrt[3]{10^7}} \approx 0,01\beta_h,$$

тобто відносна похибка визначення інтегральної ширини не може бути меншою за 1%.

На практиці крок дифракції  $\Delta 2\theta$  і число імпульсів на рефлекс  $\Sigma I_{\text{имн}}$  обирають так, щоб  $\delta_{\text{см}} \ll \Delta 2\theta$  [13], тому за абсолютну сумарну похибку визначення інтегральної ширини  $\delta$  вважають крок дифракції  $\delta = \pm \Delta 2\theta$ . При цьому відносна похибка становить  $\frac{\Delta 2\theta}{\beta_h} \approx 0,1 - 0,2$  [13], що помітно перевищує її мінімально можливе значення.

З урахуванням співвідношень (1.9) та похибки визначення фізичного уширення  $\delta = \pm \Delta 2\theta$ , для кратних рефлексів ( $hkl$ ) можна вказати умову нехтовності мікродеформацій у термінах фізичних уширень за кутовою шкалою

$$\beta_f \cos \theta^* = \text{const} \pm \Delta 2\theta \cos \theta^*. \quad (1.16)$$

де  $2\theta^*$  – положення максимуму кратних рефлексів.

Якщо для кратних рефлексів ( $hkl$ ) виконується умова

$$\beta_f / \tan \theta^* = \text{const} \pm \Delta 2\theta / \tan \theta^*, \quad (1.17)$$

то впливом розсіяння внаслідок наявності ОКР можна знехтувати і функцію щільності розподілу мікродеформацій можемо встановити за фізичним профілем  $f(\Delta h)$ , заданим як функція від дифракційної координати [21]:

$$\varphi(\varepsilon) \approx h^0 f(-h^0 \varepsilon) / \int f(\Delta h) d\Delta h \quad (1.18)$$

Якщо виконується одна з умов (1.16) або (1.17), то можна знехтувати відповідним коефіцієнтом з (1.14) лінійного тренду співвідношень (1.13), значення іншого не буде залежати від показника  $\eta$ , а значущий параметр дефектної структури може бути визначений за значеннями  $\beta_{f,2\theta^*}$  згідно з відповідним із співвідношень (1.12).

Якщо вплив ОКР / мікродеформацій нехтовно малий, то для різних (не кратних) максимумів буде виконуватися (1.17) / (1.16) в рамках моделі Фойгта [48, 66] або, після перерахунку на мікронапруження, в рамках моделі Рейсса [48, 67]. У роботі [32] показано, що обернене твердження в загальному випадку не виконується і може бути прийняте тільки у

припущенні про інваріантність розмірів ОКР за різними напрямками ( $hkl$ ) [21, 68]. Тому досить часто і успішне застосування співвідношень (1.16) або (1.17), так само як і систем (1.10), (1.12) або (1.13) для аналізу різних (не кратних) рефлексів (наприклад, [68], [69]) передбачає інваріантність розмірів ОКР за умовчанням.

Розглянемо граничні випадки при розв'язанні рівняння (1.1), коли з точністю до  $\delta = \Delta 2\theta$  досягається рівність інтегральних ширин функції правої частини і однієї з функцій лівої частини.

Виконання  $\beta_h \approx \beta_g$  можливе разом з  $\beta_f \approx 0$  ( $\beta_f \leq 2\Delta 2\theta$ ) і означає відсутність дефектів субструктури зразка (принаймні, у порівнянні з еталоном) і точність такого висновку тим вища, чим менший крок дифракції

$\Delta 2\theta$ . Із  $\beta_f \leq 2\Delta 2\theta$  разом із (1.12) слідує, що  $D_{OKP} \geq \frac{\lambda}{2\Delta 2\theta \cos \theta^*}$  і

$\varepsilon_{II} \leq \frac{\Delta 2\theta}{\sqrt{2\pi \tan \theta^*}}$ . Наприклад, при  $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$  ( $\approx 0,0009$  рад) і  $\theta^* = 45^\circ$

субструктурні характеристики можуть бути зафіксовані у межах  $D_{OKP} \leq 1000\lambda$  і  $\varepsilon_{II} \geq 2 \cdot 10^{-4}$ , що загалом узгоджується із загальноприйнятим уявленням про межі чутливості рентгенодифракційного методу [13]. Матеріали, параметри субструктури яких знаходяться за межами чутливості методу ( $D_{OKP} > 200 - 300$  нм та  $\varepsilon_{II} < 10^{-4}$ ), вважаються «практично бездефектними» і можуть використовуватися в якості еталона, оскільки вплив їхньої дефектності на ширину і форму дифракційних максимумів не перевищує похибки зйомки та обробки.

Оскільки згідно із співвідношенням (1.2)  $\beta_f^2 \leq \beta_h^2 - \beta_g^2$ , то зразок, для якого  $\beta_h^2 - \beta_g^2 \leq 4(\Delta 2\theta)^2$  вважається практично бездефектним і точність такого висновку тим вища, чим менший крок дифракції  $\Delta 2\theta$ . Зазвичай користуються більш грубою оцінкою  $\beta_h - \beta_g \leq 2\Delta 2\theta$ , яка відповідає припущенню Коші–Коші у формулі (1.2).

Протилежний граничний випадок,  $\beta_h \approx \beta_f$  разом із  $\beta_g \approx 0$  ( $\beta_g \leq 2\Delta 2\theta$ ), означає нехтовність інструментальних спотворень. На практиці, якщо виконується  $\beta_f \gg \beta_g$ , тобто розмиття профілів через дефектність істотно перевищує інструментальне розсіяння, то останнім можна знехтувати. Справді, із формули (1.2) слідує, що  $\beta_h - \beta_f \leq \beta_g$ , і якщо  $\beta_h / \beta_g \geq 10$ , то відносна похибка наближення  $\beta_h \approx \beta_f$  не перевищуватиме 10% і припущення  $\beta_h = \beta_f$  виявляється задовільним для встановлення субструктурних параметрів. Якщо  $\beta_h / \Delta 2\theta \geq 10$  [13], то при роздільній здатності обладнання  $\beta_g \approx \Delta 2\theta$  можемо вважати  $\beta_h \approx \beta_f$  з абсолютною похибкою, сумірною з кроком дифракції. Підвищення роздільної здатності  $\beta_g \downarrow \Delta 2\theta$  можна досягти заміною обладнання на більш точне та/або оптимізацією рентгенівського експерименту, що тією чи іншою мірою призводить до збільшення екологічних ризиків та додаткових витрат. Інший шлях – цифрова обробка результатів зйомки із застосуванням стійкого методу регуляризації до знаходження деконволюції рівняння (1.1) – не супроводжується додатковими витратами й екологічними ризиками і фактично рівнозначна вказаному підвищенню роздільної здатності обладнання.

### **1.5 Особливості традиційних методів аналізу тонкої структури і перспективи підвищення точності їх кількісних оцінок**

Огляд загальноновживаних методів субструктурного аналізу показав, що їхня практична реалізація потребує тих чи інших апріорних припущень про тип функцій, які характеризують розмиття рефлексу через найчастіше розглядувані фактори малості ОКР та мікродеформацій. Так, аналіз інтегральних ширин графічним методом Холла–Вільямсона [32] та його модифікаціями [21] здійснюється у припущенні про те, що профілі функцій розсіяння на дефектах різної природи є функціями Коші або Гауса. Метод

Шонінга [60] для тих же цілей користується апроксимацією функцією Фойгта (згортка функцій Коші й Гаусса), а його модифікація [63] – функцією псевдоФойгта (лінійна комбінація функцій Коші та Гаусса).

У роботі [21] наведено аналітичний вираз для визначення функції розсіяння, зумовленої впливом ОКР (областей когерентного розсіяння), й показано оптимальність її апроксимації функцією Коші, запропонованої також у роботі [59]. Розрахунок субструктурних характеристик методом моментів [21, 64] та ГАФРЛ [8, 49, 65] здійснюється з урахуванням явного вигляду функції розсіяння на ОКР [21], [64] і у припущенні, що закон розподілу мікродеформацій є гауссовим. При аналізі методом Холла-Вільямсона застосування до згортки (1.7) формули (1.2) з показником  $\eta(N) = \eta(K) = 1$ , який відповідає найбільш коректній апроксимації функції розсіяння, зумовленої впливом ОКР, змушує вважати закон розподілу мікродеформацій функцією Коші ( $\eta(M) = \eta(K) = 1$ ) або Гаусса ( $\eta(M) = \eta(\Gamma) = 2$ ). Співвідношення типу (1.2) із  $\eta(N) = 1$ ,  $\eta(M) = 2$ , відоме як «параболічне наближення», відповідає припущенням методів моментів та ГАФРЛ щодо форми профілів  $N$  та  $M$ . Із аналітичного виду профілю  $N$ , що описує вплив ОКР, так само як і для найбільш коректної його апроксимації розподілом Коші, слідує що його центральний момент другого порядку нескінченний, з чого слідує, згідно з формулою моментів [49], нескінченність моменту згортки  $M_{\infty}^2(f) = \infty$ . Такою властивістю мають функції Фойгта / псевдоФойгта, апроксимація якими застосовується у методі Шонінга [60] або його модифікації [63].

У роботі [70] доведено, що закон розподілу мікронапружень (мікродеформацій) є стійким, тобто застосування операції самозгортки до функції щільності розподілу, зберігаючи форму профілю, впливає лише на його ширину. Найбільш розповсюдженим прикладом стійкого закону розподілу є розподіл Стюдента [49, 70], який співпадає з розподілом Пірсона VII типу із цілим чи напівцілим значенням ступеня  $1 \leq \chi \leq +\infty$ ,

граничними випадками якого є розподіли Коші ( $\chi(f)=1$ ) та Гаусса ( $\chi(f)=\infty$ ). В огляді [10] показано, що питання про форму розподілу мікродеформацій не має однозначної відповіді, а його ступінь може приймати різні значення у інтервалі  $[1;\infty)$ . Саме тому точність кожного з відомих методів може бути різною в залежності від об'єкта і навіть від предмета досліджень, і, очевидно, залежить від адекватності апріорних припущень у кожному конкретному випадку. Загалом розбіжність результатів застосування різних підходів до визначення середніх мікродеформацій та розмірів ОКР досить суттєва і може становити 30% і більше навіть для відносно широких ліній [13, 21], що спричинено як похибками розрахунку числових характеристик фізичного профілю, так і відмінністю у апріорних припущеннях.

Ряд авторів віддають перевагу простим у застосуванні методам аналізу інтегральних ширин, принаймні для визначення середніх мікродеформацій [21], тоді як інші автори вважають, що результати цих методів суттєво поступаються у точності характеристикам субструктури, одержаним більш трудомістким методом ГАФРЛ [13]. Перспективність методу моментів на практиці нівелюється його надчутливістю до похибок зрізання фону [21].

Щоб компенсувати вплив нестійкості, традиційні методи визначають не сам фізичний профіль, а лише певні його характеристики, такі як інтегральна ширина (група методів аналізу інтегральних ширин), центральні моменти другого порядку (метод моментів), амплітуди гармонік Фур'є-прообразу (ГАФРЛ) тощо. У випадках незначного перевищення інтегральної ширини рефлексу дифрактограми зразка над еталонною шириною,  $\beta_h \leq 3\beta_g$ , застосування традиційних методів супроводжується різким збільшенням похибки визначення необхідних числових характеристик фізичного уширення [20], що є одним з факторів, який призводить до зниження точності встановлення субструктурних характеристик. Цифрова обробка результатів зйомки із застосуванням стійкого математичного методу (розділ

1.2) до знаходження деконволюції рівняння (1.1), будучи рівнозначною підвищенню роздільної здатності обладнання до значення, сумірного з  $\Delta 2\theta$ , забезпечить суттєве зменшення похибки визначення числових характеристик фізичного профілю, необхідних для застосування того чи іншого загальноновживаного методу субструктурного аналізу. При цьому їх область застосовності розширюється на випадки сумірності ширини дифракційних ліній зразка та еталона.

За винятком методу ГАФРЛ та його модифікацій, загальноновживані методи не встановлюють форму фізичного профілю у загальному випадку, і це є іншим фактором, який негативно впливає на результат застосування традиційних підходів. Наприклад, при застосуванні методу Холла-Вільямсона, відсутність інформації про форму фізичного профілю не дозволяє встановити оптимальне значення показника  $\eta$  у формулі (1.2), а для методу моментів (1.13) – оптимальне значення довжини відрізка  $\tau$ , на якому фактично розраховується значення другого моменту функції фізичного уширення. Відновлення явного вигляду фізичного профілю методом регуляризації Тихонова дозволить встановити його оптимальну апроксимацію шаблонною функцією, зокрема, функцією Пірсона VII типу із оптимальним значенням ступеня  $\chi = \chi(f) \in [1; \infty)$ , не обмежуючись лише розподілами Коші ( $\chi(f) = 1$ ) чи Гаусса ( $\chi(f) = \infty$ ), мінімізувавши таким чином і другий негативний фактор, притаманний традиційним методам.

Той факт, що основні обчислення ведуться програмною реалізацією методу регуляризації РТІКР [15] саме у просторі Фур'є, дає підстави вважати запропонований підхід комбінацією методів гармонічного аналізу (в неявному) та аналізу інтегральної ширини або моментів (у явному вигляді), що, згідно з роботами [21, 48], свідчить на користь його надійності.

З огляду на слабообумовленість (нестійкість) задачі обробки даних рентгенівського експерименту загалом і розв'язку рівняння згортки зокрема, апріорні припущення традиційних підходів щодо типу профілів, які входять до згорток (1.1) та/або (1.7), виступають у ролі додаткової інформації,

необхідної для практичного розв'язання задачі аналізу субструктури. Однак жорсткість апріорних припущень призводить, зокрема, до неможливості встановлення істинного закону розподілу мікрODEформацій (мікронапружень) у загальному випадку [13, 21], а також до погіршення точності одержаних числових оцінок. Компенсуючи вплив нестійкості задачі вибором наближеного розв'язку через підбір параметра регуляризації, метод Тихонова знімає потребу у апріорних припущеннях, і тим самим дає підстави сподіватися на мінімізацію розбіжності у значеннях субструктурних параметрів, розрахованих у рамках різних підходів [13, 21], якщо вони будуть застосовані до фізичних профілів, відновлених методом регуляризації. Таким чином, можливість відмови від жорстких апріорних припущень нейтралізує третій негативний фактор, який не тільки позначається на точності одержаних числових оцінок, а й призводить до неможливості встановлення істинного закону розподілу мікрODEформацій (мікронапружень) у загальному випадку [13, 21].

### **Висновки до Розділу 1**

Розв'язання рівняння згортки є ключовим моментом у визначенні параметрів субструктури методами рентгенодифракційного аналізу.

У випадках сумірності інтегральних ширин відповідних рефлексів дифрактограм від зразка та еталона виявляється нестійкість задачі відновлення профілю фізичного уширення, що знижує ефективність застосування традиційних методів і диктує необхідність використання і розвитку нових підходів для дослідження субструктури кристалічних матеріалів.

Перевагою методу регуляризації Тихонова у порівнянні з іншими стійкими методами розв'язання рівняння згортки є те, що в якості додаткової інформації він потребує лише найбільш загальних уявлень про властивості



шуканої функції, які базуються на її властивостях як функції фізичного уширення.

Відновлення фізичного профілю за дифракційними лініями зразка й еталона через розв'язання рівняння згортки фактично означає підвищення роздільної здатності обладнання шляхом доповнення реєстрації імпульсів їхньою цифровою обробкою.

Наявність відновленого фізичного профілю надасть можливість аналізу не тільки інтегральної ширини, але й форми профілю, що забезпечить різке розширення можливостей рентгенодифракційного методу дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СУБСТРУКТУРИ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЩО БАЗУЄТЬСЯ НА ВІДНОВЛЕННІ ФІЗИЧНИХ ДИФРАКЦІЙНИХ ЛІНІЙ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦІЇ ТИХОНОВА

У розділі поетапно представлено методику визначення характеристик субструктури кристалічних матеріалів, яка базується на математичну обробці їхніх XRD-дифрактограм із застосуванням стійкого методу регуляризації Тихонова на етапі відновлення фізичного профілю.

При обробці XRD-дифрактограм, після зняття інформації з реєструючої апаратури, прийнято виділяти такі етапи: попередню обробку (підготовка даних експерименту) та інтерпретацію результатів. Попередня обробка (розділ 2.1) полягає у відокремленні фону, згладжуванні статистичного шуму та розділенні «піків» – виокремленні рефлексів рентгенограми. Кінцевою метою математичної обробки результатів експерименту є визначення фізичних характеристик матеріалу. У даному дослідженні результатом етапу фізичної інтерпретації результатів (розділ 2.3) є встановлення таких параметрів субструктури, як  $D_{\text{ОКР}}$  – середній розмір ОКР та  $\varepsilon_{II}$  – середнє значення мікродеформації, а також  $\varphi(\varepsilon)$  – функції щільності розподілу мікродеформацій.

Інформацію про дефекти кристалічної структури матеріалу містить функція фізичного уширення (фізичний профіль), яка визначається за попередньо обробленими відповідними рефlekсами рентгенограм зразка й еталона як деконволюція рівняння (1.1). Операцію визначення фізичного профілю прийнято вважати найбільш проблемною порівняно з усіма іншими етапами обробки навіть за звичайних умов аналізу [11, 13, 21, 68], що, найімовірніше, зумовлено нестійкістю задачі (1.1). Розділ 2.2 присвячено відновленню фізичного спектру за методом регуляризації Тихонова, основні

теоретичні засади методу наведені у розділі 1.2.2. Описані зміни, внесені у програму РТІКР [15], яка реалізує цей метод, для можливості її застосування до конкретної практичної задачі відновлення фізичного профілю за рентгенограмами зразка й еталона (розділ 2.2.1), наведено порівняння з фізичними профілями, відновленими згідно із стандартними методами (розділ 2.2.4). Особливу увагу приділено опису й обґрунтуванню методики вибору наближеного розв'язку рівняння згортки (розділ 2.2.3), шуканого методом регуляризації, оскільки це найскладніше питання у практичному застосуванні методу [11, 12].

На етапі визначення характеристик субструктури матеріалу запропоновано підходи до розділення ефектів дифракції через найчастіше розглядувані фактори наявності ОКР та мікродеформацій кристалічної ґратки, вільний від апріорних припущень щодо типу функцій розсіяння через фактори різної природи, та до визначення функції щільності розподілу мікродеформацій (розділ 2.3.1). Також проведено порівняння результатів, одержаних із застосуванням розробленого та традиційних методів (розділ 2.3.2). Для підтвердження вірогідності встановлених законів розподілу мікродеформацій представлено порівняння модельних дифракційних ліній із експериментальними (розділ 2.3.3).

За об'єкт, на прикладі якого в даному розділі продемонстровано описувану методику, взято дифрактограми від зразків порошку W після розмелу різної тривалості, досліджені в роботі [71]. Розмел проводили в барабані з неіржавіючої сталі при співвідношенні твердосплавних куль і порошку вольфраму 6:1. Швидкість обертання барабана складала 74 об/хв. Для попередження помітного окислення і злипання дрібних частинок як середовище використовували ацетон. Рентгенографічний аналіз порошоків проводили на дифрактометрі Дрон-4 у  $\text{CuK}\alpha$  фільтрованому випромінюванні. Запис дифрактограм здійснювали покроковим скануванням з кроком  $0,05^\circ$ .

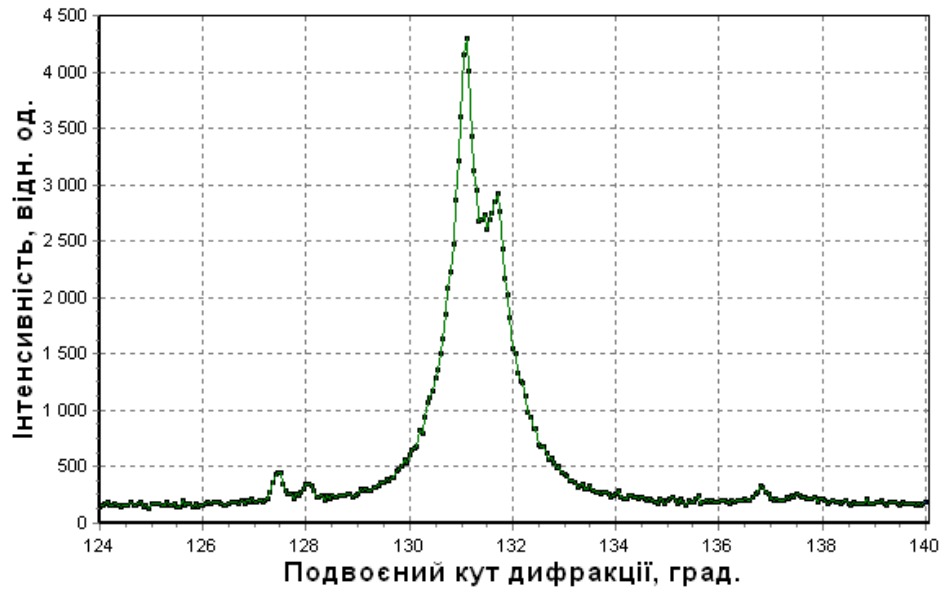
Пружна ізотропія вольфраму дозволяє проводити аналіз тонкої структури одразу за всією сукупністю рефлексів  $(hkl)$  його XRD-

дифрактограми, підвищуючи тим самим достовірність числових оцінок. Тому XRD-дифрактограми від порошків W були обрані для тестових розрахунків.

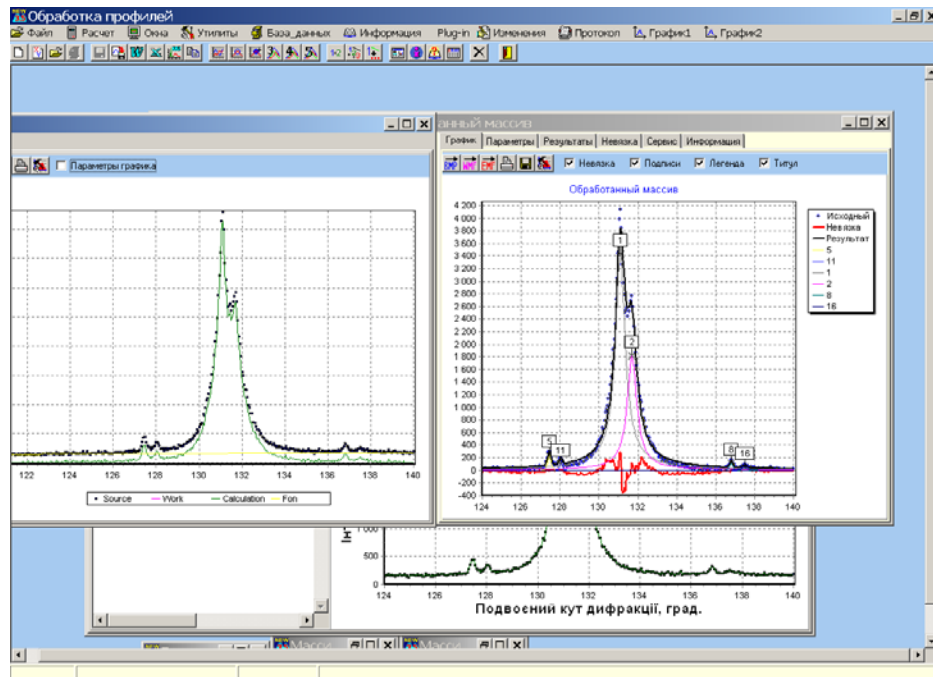
При дослідженні субструктури порошків W після розмелу різної тривалості, а саме 4, 8, 24 та 48 год [50, 71], було встановлено, що найменшу ширину  $1,4\beta_g < \beta_h < 4,4\beta_g$  мають дифракційні лінії порошку після розмелу найменшої тривалості (4 год). Його дифрактограми були обрані для демонстрації можливостей стійких методів визначення деконволюції (розділи 2.2.3, 2.2.4), оскільки для вузьких ліній більше виражені розбіжності результатів застосування різних традиційних методів при дослідженні істинного фізичного уширення [10, 20]. Згідно з результатами праць [50, 71], з усіх чотирьох зразків найменший середній розмір ОКР досягається при розмелі тривалістю 8 год, а найбільший – для порошку, розмеленого протягом 48 год. Оскільки розраховане значення середнього розміру ОКР потрапляє у межі чутливості класичних методів тільки для порошку W після 8-годинного розмелу, то порівняння параметрів субструктури, визначених різними методами, проводилося саме для цього матеріалу (розділ 2.3.2). Встановлення закону розподілу мікродеформацій продемонстровано на прикладі фізичних профілів, відновлених за методом регуляризації з дифрактограм порошку вольфраму після 24 год розмелу (розділ 2.3.3).

## 2.1 Попередня обробка дифрактограм

Результат зйомки – XRD-дифрактограма (рисунок 2.1, *a*) – є сумою функцій фону, випадкових завад та рефлексів дифракційних профілів  $\sum_{2\theta^*} h_{2\theta^*}(2\theta)$ , що відповідають положенням дифракційних максимумів  $2\theta^*$  і, в свою чергу, є результатом сумісного уширення інструментальними  $g_{2\theta^*}(2\theta)$  та чисто фізичними факторами  $h_{2\theta^*}(2\theta) = g_{2\theta^*}(2\theta) \oplus f_{2\theta^*}(2\theta)$ . Тут підсумовування  $\sum_{2\theta^*}$  проводиться за всіма положеннями дифракційних максимумів  $2\theta^*$ , які належать до кутового інтервалу зйомки.



а



б

Рисунок 2.1 – Фрагмент рентгенограми зразка порошку W (після розмелу тривалістю 4 год): *а* – в необробленому вигляді; *б* – під час обробки програмним пакетом New\_profile. Рефлекси при  $2\theta^* \approx 127,5^\circ$  та  $2\theta^* \approx 136,9^\circ$  – лінії внутрішнього еталона Si.

Етап попередньої (первинної) обробки рентгенограми зразка полягає у зрізанні фону, згладжуванні дифракційної лінії та виокремленні її «піків» –

окремих рефлексів  $h_{2\theta^*}(2\theta)$  рентгенограми для всіх положень дифракційних максимумів  $2\theta^*$ . Первинну обробку рентгенограм зразка й еталона виконували за допомогою програмного пакету New\_profile [16] (рисунок 2.1, б). З рисунка видно, що в даному випадку згладжування виконується автоматично при виокремленні піків.

Рефлекси  $h_{2\theta^*}(2\theta)$  є правою частиною рівняння (1.1), а рефлекси  $G_{2\theta^*}(2\theta)$ , таким же чином виділені з окремо знятої дифрактограми (зовнішнього) еталона, використовують для визначення інструментальної функції  $g_{2\theta^*}(2\theta)$  (розділ 2.2.2).

Первинна обробка також включає уточнення розташування рефлексів рентгенограми зразка вздовж осі абсцис (значення подвоєного кута дифракції), яке полягає в суміщенні абсцис піків внутрішнього еталона Si з їхніми відомими точними значеннями [13].

У розглядуваній методиці при виділенні дифракційних максимумів рентгенограм зразка й еталона пропонується не відокремлювати  $K\alpha_1$ -складову використовованого випромінювання, розглядаючи в якості функцій  $h$  та  $g$  сумарний профіль з компонент  $K\alpha_1$  та  $K\alpha_2$ . На рисунку 2.2 наведено приклади розв'язання рівняння згортки (1.1) методом регуляризації у випадку значного  $\beta_h \approx 8\beta_g$  (а) й відносно незначного  $\beta_h \approx 4\beta_g$  (б) перевищення інтегральної ширини дифракційної лінії зразка над еталонною. Пік профілю  $f$  відповідає положенню складової  $K\alpha_1$  використовованого випромінювання, на відміну від  $h$  та  $g$ , які містять обидві складові,  $K\alpha_1$  та  $K\alpha_2$ , чим пояснюється помітний на рисунку 2.2, а зсув максимуму профілю  $f$  відносно правої частини  $h$ . На рисунку 2.2, б помітні бічні піки, характерні для відновлення вузьких ліній методом регуляризації як наслідок компромісу між точністю та стійкістю розв'язку.

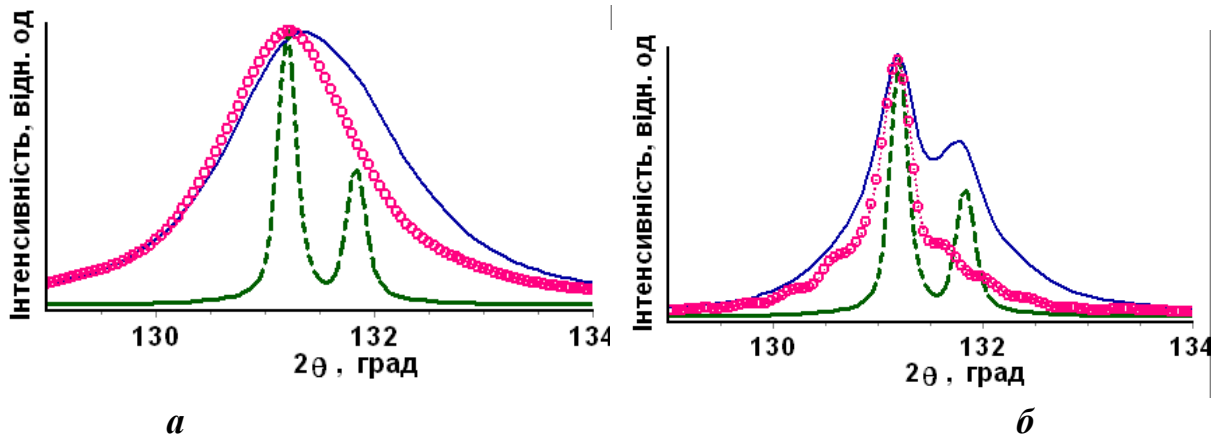


Рисунок 2.2 – Розв’язки  $f(x)$  ( $\bullet\circ$ ) рівняння згортки (1.1), одержані методом регуляризації за обробленими дифракційними лініями еталона ( $- -$ ) та зразків ( $—$ ) порошку W після розмелу тривалістю 48 год (а) та 4 год (б).

При розв’язуванні рівняння згортки (1.1) відносно функції фізичного уширення виокремлення дублету відбувається автоматично (рисунок 2.2). Доцільність такого підходу – в уникненні похибок, пов’язаних із відокремленням  $K\alpha_1$ -складової рефлексу, які викликані чутливістю до проведення фону, особливо на ділянках рентгенограми з меншими значеннями кута дифракції. В разі, коли дифракційні максимуми зразка й еталона містять лише  $K\alpha_1$ -складову, запропонована методика також застосовна. Обґрунтування можливості використання як сумарного профілю, так і його  $K\alpha_1$ -складової, в якості відомих функцій задачі (1.1) наведено нижче (розділ 2.2.2).

На завершенні етапу за положеннями максимумів дифракційних ліній мають бути визначені індекси дифракційного вектора  $(hkl)$  [21, 65], необхідні для вибору кратних рефлексів, за сукупним аналізом яких в подальшому визначаються характеристики тонкої структури.

## 2.2 Визначення фізичних уширень рентгенограми із застосуванням методу регуляризації Тихонова до інтегрального рівняння типу згортки

На наступному етапі обробки рентгенограми слід позбавитися від спотворень, яких зазнають фізичні профілі  $f_{2\theta^*}(2\theta)$  через розмиття інструментальною функцією  $g_{2\theta^*}(2\theta)$ , тобто розв'язати задачу (1.1) за одержаними на попередньому етапі рефlekсами кривих  $h = h_{2\theta^*}(2\theta)$  та  $g = g_{2\theta^*}(2\theta)$  для усіх положень дифракційних максимумів  $2\theta^*$ .

У відповідності до головної ідеї дослідження відновлення фізичного профілю як деконволюції (1.1) виконувалося за методом регуляризації, застосованим до рівняння згортки (розділ 1.2.2).

### 2.2.1 Адаптація стандартної програми розв'язку рівняння згортки методом регуляризації (РТІКР) для задачі обробки дифрактограм

Опис, алгоритм і текст стандартної програми РТІКР (розв'язок інтегрального рівняння типу згортки) мовою Фортран наводиться в роботі [15]. Щоб забезпечити можливість використання програми РТІКР для вирішення даної практичної задачі, до тексту програми були внесені відповідні зміни [47].

Основними вхідними даними програми є масиви рефlekсів попередньо оброблених рентгенограм досліджуваного зразка та еталона –  $h(2\theta_k)$  та  $G(2\theta_k)$ , відповідно (рисунок 2.3, а, основні дані). Крок сітки масивів (крок зйомки  $\Delta 2\theta$  зразка й еталона) має бути однаковим.

У зв'язку із застосуванням у програмі швидкого Фур'є-перетворення, оригінальною програмою РТІКР [15] передбачається, що  $h$  – права частина рівняння (1.1) – має бути задана масивом своїх значень на рівномірному розбитті носія функції  $h$  з числом вузлів, рівним деякому цілому ступеню числа 2. Передбачається також, що значення функції  $g$  визначаються



Основні масиви:				
зразок:				
130.25000	720.534			
130.30000	791.987			
130.35000	870.196			
130.40000	955.568			
130.45000	1048.637			
еталон:				
130.25000	146.336			
130.30000	182.088			
130.35000	224.478			
130.40000	274.174			
130.45000	331.771			
Допоміжні дані:				
1	Параметр регуляризації			
1.00-07	обобщ.невязка (индикатор режима)			
501	120.00	0.01	0.05	1
386	120.00	0	131.20	
к-во точ.	нач.интерв.	погрешн.	шаг/дифр.макс.	крат

Основні масиви – наближення фізичного профілю як залежності від:				
подвоєного кута дифракції:				
131.1000	6979.1849			
131.1500	6400.7740			
131.2000	5142.4043			
131.2500	3750.3523			
131.3000	2689.9331			
дифракційної координати:				
-0.0007	6979.1849			
-0.0004	6400.7740			
0.0000	5142.4043			
0.0004	3750.3523			
0.0007	2689.9331			
мікродоформацій:				
0.0007	6979.1849			
0.0004	6400.7740			
0.0000	5142.4043			
-0.0004	3750.3523			
-0.0007	2689.9331			
Допоміжні дані:				
ПОГРЕШНОСТІ:				
	ПРАВОЙ ЧАСТИ	:	0.100000000D-01	
	ОПЕРАТОРА	:	0.000000000D+00	
.	КОД ЗАВЕРШЕНИЯ	:	0	
.	НЕВЯЗКА	:	0.100000000D-01	
.	ПАРАМЕТР РЕГУЛЯРИЗАЦИИ	:	0.343152838D-04	

*a**б*

Рисунок 2.3 – Фрагменти текстових файлів, які містять вхідні (*a*) та вихідні (*б*) параметри модифікованої програми РТІКР (розрахунок наближення функції фізичного уширення методом регуляризації Тихонова).

аналітично за допомогою підпрограми-функції на розширеному носіїві. Тим часом на практиці значення обох функцій,  $h$  та  $g$ , зчитуються з масивів, одержаних в результаті попередньої обробки рентгенограм, при цьому розмір масиву значень функції  $h$ , як правило, виявляється не рівним  $2^k, k \in N$ . Тому в блоці передачі вхідних даних до модифікованої програми [47] додатково передбачено довизначення функції  $h$  на розширений носій так, щоб кількість вузлів розбиття розширеного носія була рівною  $2^k, k \in N$ , а середина нового

інтервалу співпадала з центром ваги функції  $h$ . Функція  $g$  таким же чином до визначається на розширеній носій і її значення також передаються до модифікованої програми РТІКР з масиву даних, замість знаходження  $g$  за допомогою підпрограми-функції. Для визначення масиву функції ядра  $g(2\theta)$  за масивом рентгенограми еталона  $G(2\theta_k)$  передбачається передача до програми положення дифракційного максимуму еталона  $2\theta^*$  (рисунок 2.3, а, допоміжні дані) та нормування програмою масиву  $G(2\theta_k)$  на  $\|G\|_{L_1} = \int_R G d2\theta$ .

До блоку вводу даних оригінальної програми РТІКР [15] входять квадрати значень абсолютних квадратичних похибок правої частини і ядра рівняння. На практиці, зазвичай, в наявності є відносні оцінки похибок, тому в модифікованій програмі [47] відносні оцінки передбачені як вхідні параметри, за якими визначаються і передаються до основної програми значення абсолютних похибок.

Програма РТІКР може бути запущена у двох режимах: режим 1 – визначення розв'язку при фіксованому наперед заданому значенні параметра регуляризації  $\alpha$  та режим 2 – автоматичний підбір параметра регуляризації  $\alpha = \alpha(\mu, \delta)$  за значеннями абсолютних похибок  $\mu$  та  $\delta$  вхідних функцій  $G(2\theta_k)$  та  $h(2\theta_k)$  у відповідності із принципом мінімізації узагальненої нев'язки [15]:

$$\rho(\alpha) = \|g \oplus f_\alpha - h\|_{L_2}^2 - (\delta + \mu \|f_\alpha\|_{W_2^1})^2 = 0, \quad (2.1)$$

де  $\rho(\alpha)$  – узагальнена нев'язка,  $\|f\|_{L_2}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} f^2 dx$ ,  $\|f\|_{W_2^1}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (f^2 + f'^2) dx$ .

Індикатором обраного режиму є нульове (режим 1) або строго додатне (режим 2) значення узагальненої нев'язки у блоці вводу допоміжних даних (рисунок 2.3, а).

Для урахування внесених змін знадобилося додатково використати підпрограми визначення інтегралу функції, її центра ваги, максимуму та норми  $\|h\|_{L_2}$ .

Для зручності оцінки наближення розв'язку у вихідних параметрах програми, крім значення абсолютної нев'язки  $\Phi = \|g \oplus f - h\|_{L_2}^2$ , наводиться також значення зручнішої й більш уживаної оцінки наближення розв'язку – відносної нев'язки –  $\Phi_{\text{відн}} = \frac{\sqrt{\Phi}}{\|h\|_{L_2}}$  (рисунок 2.3, б, допоміжні дані). Обидві нев'язки, абсолютна й відносна, в певному сенсі є оцінками точності знайденого наближеного розв'язку, однак вибрана відносна нев'язка, будучи відносним середньоквадратичним відхиленням модельного рефлексу (згортки наближеного розв'язку із апаратною функцією) від експериментального (правої частини), є наглядною загальноприйнятою оцінкою.

Розрахована деконволюція  $f$  виводиться програмою РТІКР як функція від кутової координати  $2\theta$ , за якою здійснюється розрахунок. Адаптований варіант програми передбачає також вивід результату (рисунок 2.3, б, основні дані) як функції від дифракційної координати  $\Delta h$ , перехід до якої виконується згідно з формулою (1.8) та як формальну залежність від деформації другого роду [21]

$$\varepsilon = \varepsilon(\theta) = \frac{\Delta d}{d} = \frac{(\sin \theta^* - \sin \theta)}{\sin \theta}. \quad (2.2)$$

Для цього передбачено передачу до програми значення кратності рефлексу  $h^0$  (рисунок 2.3, б, допоміжні дані). Такі доповнення спрощують подальше дослідження деконволюції  $f$  як результату сумісного розмиття дефектами різної природи (розділ 2.3).

Час роботи модифікованої програми РТІКР на ПЕОМ не перевищує

кількох хвилин, тому обробка дифракційних ліній із її застосуванням здійснюється у режимі реального часу.

### 2.2.2 Визначення інструментальної функції за дифрактограмою еталона

Згідно з прийнятою моделлю [7, 8, 10, 11] сумісний вплив різних факторів, що зумовлюють розсіяння рентгенівського випромінювання, виражаються згортокою функцій уширення, зумовлених кожним із факторів, тому рефлекс дифракційної кривої, одержаної в результаті зйомки, можна представити у вигляді  $h(2\theta) = f_h(2\theta) \oplus g(\Delta 2\theta)$ , де  $f_h(2\theta)$  – функція розсіяння рентгенівських променів реальним матеріалом,  $g(\Delta 2\theta)$  – функція інструментального розсіяння,  $2\theta^*$  – положення дифракційного максимуму, а  $\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta^*$  – відхилення від нього. В свою чергу  $f_h(2\theta) = f_g(2\theta) \oplus f(\Delta 2\theta)$ , де  $f_g(2\theta)$  – функція розсіяння випромінювання ідеальним кристалом, а  $f(\Delta 2\theta)$  – функція розсіяння дефектами субструктури реального матеріалу. Інструментальна функція  $g = g_{2\theta^*}(\Delta 2\theta)$ , залежить від обладнання, умов проведення зйомки, лінійного коефіцієнту ослаблення рентгенівських променів на конкретному матеріалі тощо, а також від значення кута дифракції [13]. За (зовнішній) еталон обирають практично бездефектний матеріал, для якого лінійний коефіцієнт ослаблення рентгенівських променів і положення дифракційних піків близькі за величиною до таких для досліджуваного зразка [13] наприклад, добре відпалений зразок того ж матеріалу. Для бездефектного матеріалу справедливо  $f(\Delta 2\theta) = \delta$  (дельта-функція Дірака). Обладнання та умови проведення зйомки рентгенограм еталона та досліджуваного зразка мають бути однаковими [13]. Тоді у результаті рентгенівської зйомки реального матеріалу одержимо лінію  $h(2\theta) = f_g(2\theta) \oplus f(\Delta 2\theta) \oplus g(\Delta 2\theta)$ , ідеального кристалу –  $G(2\theta) = f_g(2\theta) \oplus g(\Delta 2\theta)$ , а тому  $h(2\theta) = G(2\theta) \oplus f(\Delta 2\theta) =$

$= G(2\theta + 2\theta^*) \oplus f(2\theta)$  і функцію  $g = g_{2\theta^*}(\Delta 2\theta)$  ядра рівняння (1.1) в кожному з положень дифракційного максимуму  $2\theta^*$  може бути визначена за формулою

$$g_{2\theta^*}(2\theta) = G_{2\theta^*}(2\theta + 2\theta^*) / \int_R G_{2\theta^*}(2\theta) d2\theta. \quad (2.3)$$

Розв'язуючи рівняння (1.1) з правою частиною  $h_{2\theta^*}(2\theta)$  та ядром  $g_{2\theta^*}(2\theta)$ , визначеним за (2.3), одержимо  $f(2\theta)$  – фізичний профіль рефлексу зразка з положенням дифракційного максимуму  $2\theta^*$ . Функція інструментального уширення нормована таким чином, щоб  $\int_R g_{2\theta^*}(2\theta) d2\theta = 1$ , тому, як видно з рівняння згортки (1.1), інтегральні інтенсивності фізичного уширення  $f(2\theta)$  та правої частини  $h(2\theta)$  збігаються:

$$\int h d2\theta = \int (g \oplus f) d2\theta = \int g d2\theta \times \int f d2\theta = \int f d2\theta.$$

Для дослідження властивостей матеріалу встановлюються такі основні характеристики функції фізичного уширення  $f$ , як її інтегральна ширина, напівширина, положення центра ваги, асиметрія профілю, які не змінюються при множенні функції  $f$  на константу. У зв'язку з цим надалі функції  $h$ ,  $g$  і  $f$  розглядають у тому чи іншому нормованому вигляді.

Якщо зйомка здійснюється в поліхроматичному випромінюванні, функцію  $g$  можна записати у вигляді  $g = \Lambda \oplus g_1$ , де  $\Lambda = \sum_{i=1}^k \alpha_i \delta(2\theta - \Delta_i)$  – функція спектру випромінювання,  $k$  – кількість складових,  $\alpha_i$  і  $\Delta_i$  – частка інтегральної інтенсивності і зсув  $i$ -ї складової,  $\delta$  – функція Дірака.  $g_1$  іноді називають власне інструментальною функцією, а  $g$  – функцією розсіяння, хоча термін «інструментальна функція» до неї також застосовують [21]. Рівняння (1.1) при цьому має вигляд:  $h = f \oplus g = f \oplus (g_1 \oplus \Lambda)$ . Зазвичай на

практиці спочатку позбавляються від впливу спектру випромінювання  $\Lambda$  на рефлекси рентгенограми зразка й еталона, під час попередньої обробки рентгенограм визначаючи  $h_1$  і  $g_1$  такі, що  $h = h_1 \oplus \Lambda$  та  $g_1 \oplus \Lambda = g$ . Зокрема, якщо випромінювання має лише  $K\alpha_1$  – й  $K\alpha_2$  – складові, первинна обробка включає виокремлення дублету як  $h_1$  з  $h$ , так і  $g_1$  з  $g$  [21], наприклад, методом Речингера [16]. Для визначення  $f$  розв'язують рівняння (1.1) з правою частиною  $h_1$  і ядром  $g_1$ .

Розповсюдженість такого підходу спричинена додатковими потребами у інформації про функцію  $h_1$  найуживаніших методів розшифровки рентгенограм – гармонічного аналізу та апроксимацій. Якщо першому для перерахунку коефіцієнтів розкладу Фур'є необхідні лише значення центру ваги функції  $h_1$ , то другий повністю базується на наближенні кожної з функцій  $h_1$  та  $g_1$  однією з стандартних дзвоноподібних функцій [10, 13, 32, 48]. При реалізації такого підходу – виключення впливу спектру випромінювання  $\Lambda$  на етапі попередньої обробки – нерідко зростає похибка при визначенні правої частини й інструментальної функції внаслідок високої чутливості до проведення фону при виділенні дублету, особливо на ділянках зйомки з меншим значенням кута дифракції, а також при накладанні дифракційних максимумів на рентгенограмі зразка. З огляду на нестійкість задачі (1.1), зростання похибки є вкрай небажаним.

Метод регуляризації Тихонова, на відміну від згаданих вище, не потребує апроксимації функцій правої частини та ядра шаблонними функціями. Тому рівняння (1.1) за методом регуляризації можна розв'язувати, не виключаючи при попередній обробці вплив наявності кількох складових випромінювання на профілі дифракційних піків зразка й еталона. Нехай ядро  $g_1$  і права частина  $h_1$  одержані на етапі підготовки даних після виділення  $K\alpha_1$ -складової рефлексу,  $\Lambda$  – функція спектру випромінювання, тоді  $h_1 = f \oplus g_1$ . Згортаючи праву й ліву частини цього співвідношення з  $\Lambda$ , одержуємо

$$h_1 \oplus \Lambda = h = f \oplus g = f \oplus (g_1 \oplus \Lambda) = (f \oplus g_1) \oplus \Lambda,$$

звідки видно, що розв'язок рівняння (1.1) з ядром  $g_1$  і правою частиною  $h_1$  також буде задовольняти рівнянню згортки з ядром  $g = g_1 \oplus \Lambda$  і правою частиною  $h = h_1 \oplus \Lambda$ . Тому, розв'язуючи рівняння (1.1) із цими  $h$  та  $g$ , у результаті одержимо фізичний профіль  $f$ , позбавлений від інструментальних спотворень, і в тому числі й від наявності кількох складових випромінювання, наприклад, дублету (рисунок 2.2).

Такий підхід дозволяє не тільки уникнути додаткових розрахунків, але, що важливіше, також пов'язаного з ними накопичення похибок.

У випадку, коли на рентгенограмі зразка присутнє накладання піків,  $h = h_{2\theta_1^*} + h_{2\theta_2^*}$ ,  $2\theta_1^* \approx 2\theta_2^* \approx 2\theta^*$ , рівняння (1.1) розв'язуватимемо у вигляді  $h = h_{2\theta_1^*} + h_{2\theta_2^*} = f_{2\theta_1^*} \oplus g_{2\theta_1^*} + f_{2\theta_2^*} \oplus g_{2\theta_2^*} \approx (f_{2\theta_1^*} + f_{2\theta_2^*}) \oplus g_{2\theta^*} = f \oplus g$ , де  $g = g_{2\theta^*}$  – функція розсіяння для подвоєного кута дифракції  $2\theta^*$ , близького до положення дифракційних максимумів складових правої частини. При попередній обробці профіль правої частини  $h = h_{2\theta_1^*} + h_{2\theta_2^*}$  не розділятимемо на складові. Результат розв'язку  $f = f_{2\theta_1^*} + f_{2\theta_2^*}$  візуально легше розділити на складові внаслідок менш розмитої форми піків  $f$  і, якщо випромінювання має кілька складових, через меншу загальну кількість складових  $f$  порівняно з  $h$ .

При накладанні дифракційних максимумів зразка, у випадку коли їхнє розділення на етапі попередньої обробки ускладнене, ефективність стандартних методів аналізу дифракційних кривих знижується. Отже, і в цьому разі обраний підхід дозволяє зменшити кількість додаткових розрахунків і пов'язаного з ними накопичення похибок.

У роботах [72, 73] розглянута модель взаємодії гармонічного квантового осцилятора з нескінченним квантовим кристалом. Взаємодія

часток у кристалі вважається гармонічною, а матриця коефіцієнтів взаємодії (так звана «динамічна матриця» [74]) – такою, що визначає строго додатній оператор  $D$ . Припускається, що його спектр абсолютно неперервний  $\sigma(D) = \sigma_{ac}(D) = [\omega_{\min}^2; \omega_{\max}^2]$ ,  $0 < \omega_{\min} < \omega_{\max} < \infty$ . Це припущення, зокрема, виконується у випадку трансляційної інваріантності оператора  $D$  [74]. Об'єктом спостереження є еволюція в часі виділеного осцилятора [75].

У межах модельних припущень з перших принципів показано, що часова поведінка визначається точковим спектром динамічної матриці об'єднаної системи, а згасання виділеного осцилятора у часі рівносильна відсутності власних значень у динамічній матриці системи [72, 73, 75]. Встановлено, що необхідною умовою згасання осцилятора із власною частотою є знаходження  $\omega_0$  в області  $(\omega_{\min}; \omega_{\max})$ , яка відповідає так званій «смугі поглинання» кристалу [75, 76]. Якщо власна частота осцилятора  $\omega_0$  знаходиться за межами області  $[\omega_{\min}; \omega_{\max}]$ , еволюція в часі розглядуваної системи асимптотично наближається до часової поведінки системи, яка складається із того ж кристалу і окремого (без взаємодії з кристалом) осцилятора із деякою власною частотою  $\tilde{\omega}_0 > 0$ , яка в загальному випадку не збігається із частотою  $\omega_0$ . У роботах [72, 73] показано, що збурення або згасання осцилятора в області поглинання  $\omega_0 \in (\omega_{\min}; \omega_{\max})$  визначається асимптотичною поведінкою близько країв смуги поглинання функції  $\Delta(s)$ , побудованою за динамічною матрицею системи із взаємодією таким чином, що її нулі є власними значеннями матриці.  $\Delta(s) = \omega_0^2 - s + \langle (s - D)^{-1} \bar{\lambda}, \bar{\lambda} \rangle$ ,  $\bar{\lambda} = (\lambda_k, k \in N)$  – вектор коефіцієнтів взаємодії виділеного осцилятора з квантовими частками у вузлах кристала,  $\langle \cdot, \cdot \rangle$  – скалярний добуток у просторі  $l_2(R^z)$ . Функція  $\Delta(s)$  є аналогічною так званій спеціальній функції, введеної у роботі [77] для дослідження часової поведінки квантового осцилятора у полі нескінченної системи бозонів.

Критерієм згасання осцилятора є одночасне виконання умов



$\left\{ \lim_{s \uparrow \omega_{\min}^2} \Delta(s) < 0; \lim_{s \downarrow \omega_{\max}^2} \Delta(s) > 0 \right\}$ , розсіяння забезпечується виконанням лише однієї з них. Невиконання жодної з двох умов приводить до «появи» (в сенсі асимптотики часової поведінки) двох різних осциляторів, що трактується як аномальне розсіяння [75]. Таким чином, умова виникнення аномального розсіяння залежна від власної частоти виділеного осцилятора й характеру його взаємодії з квантовими частками кристала, що узгоджується із результатами досліджень, представлених у праці [76]. Згідно з результатами цієї роботи, області, у яких спостерігається аномальна дисперсія, визначаються співвідношеннями між положенням дифракційного максимуму досліджуваного рефлексу, довжиною хвилі використовуваного випромінювання та атомним складом кристала, яким, в свою чергу, визначаються межі смуг поглинання.

Припустимо, що атомний склад кристала у сукупності з умовами зйомки призводить до появи розсіяння, відомого як аномальне проходження рентгенівських променів у кристалах [76], із функцією розсіяння  $\tilde{\Lambda}(\Delta 2\theta)$ . Припускаючи, що у разі дотримання вимог до вибору та умов зйомки еталона параметри, відповідальні за додаткове розсіяння, для зразка й еталона практично співпадають (що справедливо для зразка й еталона з однаковими ґратками та атомним складом), отримаємо  $\tilde{\Lambda}(\Delta 2\theta) \approx \tilde{\Lambda}_h(\Delta 2\theta) \approx \tilde{\Lambda}_G(\Delta 2\theta)$ . Із рівностей  $h = f \oplus g \oplus \tilde{\Lambda}_h$  та  $G = g \oplus \tilde{\Lambda}_G$  видно, що розв'язок рівняння (1.1) з ядром, визначеним за рефлексами еталона  $G$  згідно з (2.3), є фізичним профілем дифрактограми зразка. Це означає застосовність представленого підходу також і в області додаткового (аномального) розсіяння.

Припущення про те, що  $g$  – ядро рівняння згортки (1.1), визначене за формулою (2.3), є інструментальною функцією, відповідає кінематичній теорії розсіяння в кристалах [48], тому  $g$  зазвичай називають інструментальним (апаратним) уширенням [7, 8, 11, 13, 21, 48]. Згідно з динамічною теорією розсіяння [48, 76, 78], функція  $g$ , розрахована за дифракційними лініями еталона за формулою (2.3), не є інструментальним

уширенням. Однак розв'язок рівняння (1.1) із ядром  $g$  у припущенні, що дотримання стандартних вимог до вибору еталона забезпечує сумісність додаткового розсіювання ліній зразка й еталона, є шуканим фізичним профілем, що показує несуперечливість обраної моделі з динамічною теорією розсіювання.

### 2.2.3 Вибір варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки, шуканого методом регуляризації Тихонова

На рисунку 2.4 представлено наближені розв'язки рівняння згортки, визначені різними методами за рефlekсами (110) (а) та (321) (б) дифракційних ліній порошку  $W$  після розмелу тривалістю 4 год із відношенням інтегральної ширини рефlekсу зразка до еталона  $\beta_h / \beta_g \approx 1,5$  (а) та  $\beta_h / \beta_g \approx 4$  (б).

Функція  $f_0$ , яка з високою точністю задовольняє рівнянню (1.1), із  $h$  та  $g$ , що містять похибки (рисунок 2.4, (-◇-) – «точний» розв'язок), є одним з наближень істинного фізичного профілю  $f^0$ . Як видно з рисунка 2.4, а, лінія (-◇-), профіль  $f_0$  («точний» розв'язок) може виявитися непридатним для подальшої фізичної інтерпретації навіть при малих похибках відомих функцій  $h$  та  $g$  [9, 11, 12, 48], що є наслідком нестійкості задачі. Очевидне й обернене твердження – істинна функція фізичного уширення  $f^0$  є наближеним розв'язком рівняння (1.1) і не співпадає з «точним» розв'язком  $f_0$ , оскільки на практиці при зйомці та попередній обробці кривих  $h$  та  $g$  похибки неминучі.

Зазвичай спотворення розв'язку, викликані похибками зйомки та/або попередньої обробки, мають вигляд «шкідливих» (нефізичних) осциляцій [11, 12], які при застосуванні методу ГАФРЛ частково компенсуються внаслідок автоматичного зрізання частот [13] (рисунок 2.4, лінія (-○-)). Метод апроксимації, завдяки апріорним припущенням про тип функції

фізичного уширення, не призводить до появи нестійких розв'язків (рисунок 2.4, лінія  $(-\Delta-)$ ), однак має меншу точність визначення інтегральної ширини [13, 21, 48]. Відмінність між фізичними уширеннями, розрахованими у результаті застосування різних традиційних методів (рисунок 2.4, лінії  $(-o-)$  та  $(-\Delta-)$ ) збільшується при зменшенні  $\beta_h$  – ширини рефлексу зразка, і стає особливо помітною при співвідношенні  $\beta_h \leq 3\beta_g$  [20].

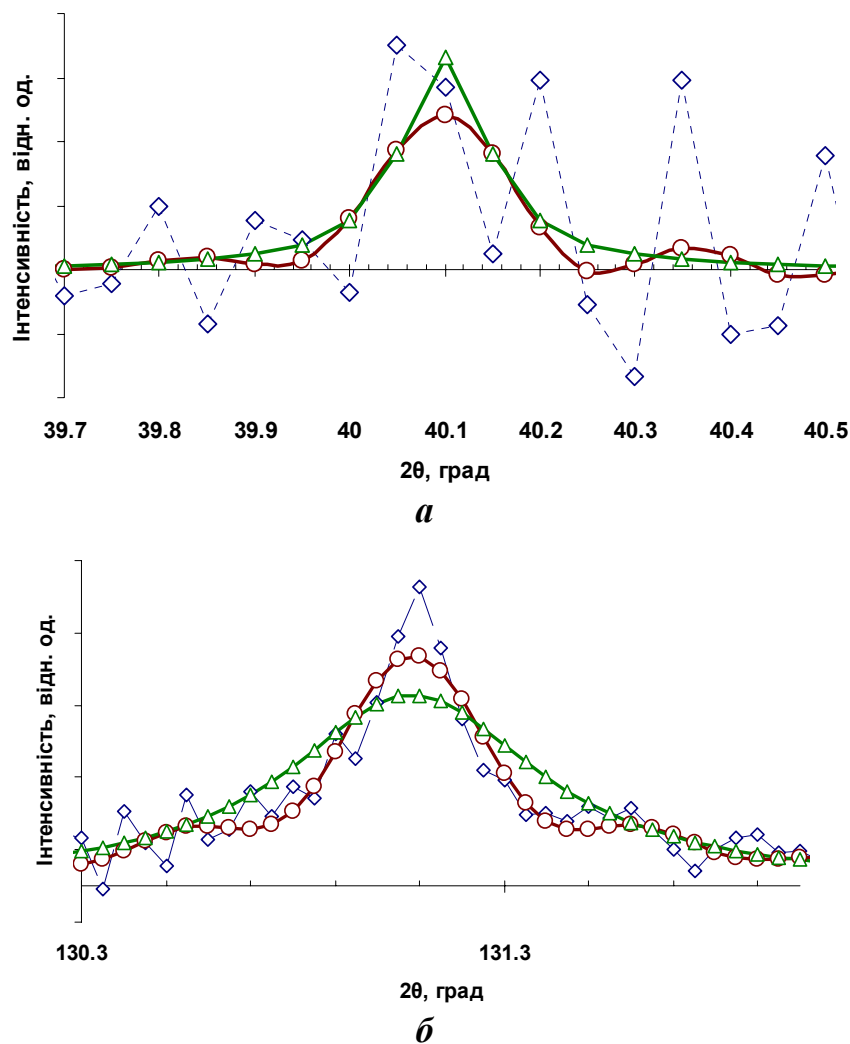


Рисунок 2.4 – Наближені розв'язки рівняння згортки, визначені різними методами за рефлексами (110) (а) та (321) (б) дифракційних ліній порошку W після розмелу тривалістю 4 год:  $(-o-)$  – ГАФРЛ,  $(-\Delta-)$  – метод апроксимацій,  $(-\diamond-)$  – «точний» розв'язок.

Метод регуляризації Тихонова для кожного наперед заданого параметра регуляризації  $\alpha \geq 0$  однозначно визначає відповідний йому

розв'язок задачі (1.5) із згладжуючим функціоналом вигляду (1.6), який, в свою чергу, є наближеним розв'язком рівняння (1.1). Отже, для множини параметрів  $\{\alpha : \alpha \geq 0\}$  одержимо сімейство наближень фізичних профілів  $\{f_\alpha : \alpha \geq 0\}$ . На рисунку 2.5, а представлені приклади розв'язків рівняння згортки, одержані за різними значеннями наперед заданого параметра регуляризації  $\alpha$ . Лінія  $f_0$  (рисунок 2.5, а, лінія 1) відповідає  $\alpha = 0$ , є точним розв'язком рівняння (1.1) із наближеними  $h$  та  $g$  (рисунок 2.4,  $(-\diamond-)$  – «точний» розв'язок) [50].

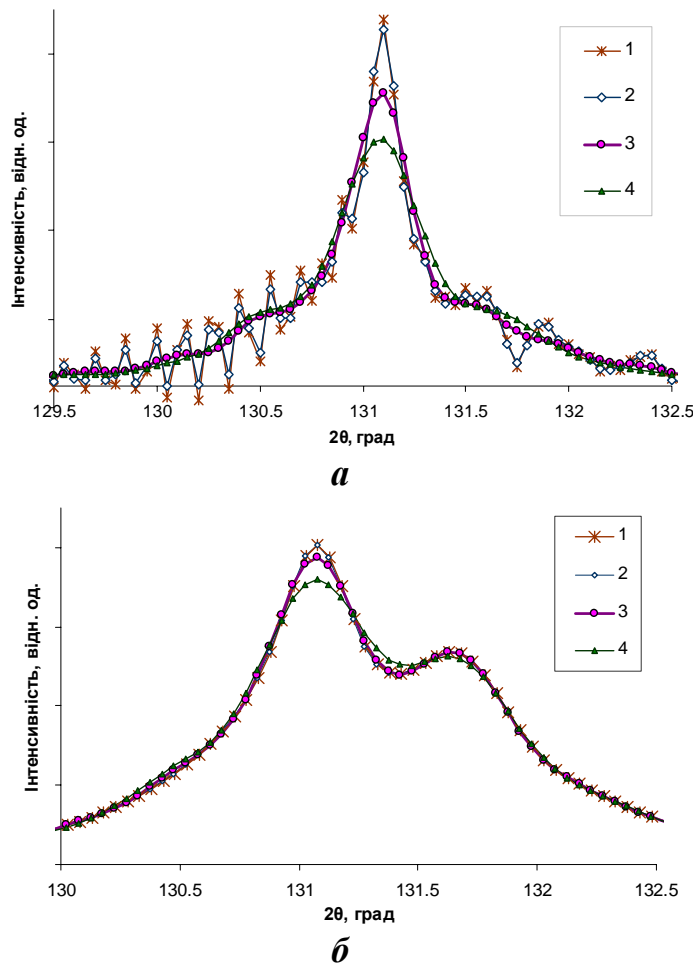


Рисунок 2.5 – Приклади наближених розв'язків рівняння згортки, розрахованих методом регуляризації за дифрактограмою порошку W після розмелу тривалістю 4 год з різними значеннями параметра регуляризації (а) та відповідні їм модельні фрагменти дифрактограми (б). 1 –  $\alpha = 0$ ,  $\Phi_{\text{відн}} = 0$ ; 2 –  $\alpha = 10^{-10}$ ,  $\Phi_{\text{відн}} \approx 0,00017$ ; 3 –  $\alpha = 10^{-04}$ ,  $\Phi_{\text{відн}} \approx 0,018$ ; 4 –  $\alpha = 10^{-03}$ ,  $\Phi_{\text{відн}} \approx 0,055$ .

Якщо відомі точні значення абсолютних похибок правої частини  $\delta_0$  та ядра  $\mu_0$ , то за цими похибками метод регуляризації Тихонова однозначно визначає  $f_{opt}$  – оптимальний наближений розв’язок рівняння (1.1), відхилення якого від істинного фізичного профілю  $f^0$  мінімальне по множині  $\{f_\alpha : \alpha \geq 0\}$  [9, 15]. Оптимальний наближений розв’язок  $f_{opt}$  відповідає параметру регуляризації  $\alpha_{opt} = \alpha(\mu_0, \delta_0)$  і має абсолютну нев’язку  $\Phi_{opt} = (\delta_0 + \mu_0 \|f_\alpha\|_{W_2^1})^2$  у відповідності із принципом мінімізації узагальненої нев’язки (2.1).

Оскільки на практиці відомі лише наближені функції правої частини і ядра і верхні оцінки похибок  $\delta$  і  $\mu$ , виникає проблема вибору наближеного розв’язку з множини  $\{f_\alpha : \alpha \geq 0\}$ . Саме таким чином метод регуляризації Тихонова, визначаючи сімейство стійких розв’язків, перекладає труднощі, пов’язані з нестійкістю задачі, у вибір наближеного розв’язку.

### 2.2.3.1 Вибір параметра регуляризації і відповідного йому варіанта наближеного розв’язку в режимі діалогу

Для більшості стійких методів розв’язання рівняння згортки вибір наближеного розв’язку є результатом компромісу між точністю і стійкістю розв’язку із урахуванням деяких додаткових відомостей про нього [12]. Для методу регуляризації достатньо навіть напівінтуїтивних уявлень про шукану функцію  $f$  [12], які базуються на її фізичних властивостях як функції фізичного уширення і уявленні про її «схожість» до функції правої частини, внаслідок чого передбачається невід’ємність  $f$  та сумірність кількості її піків з числом піків функції  $h$ . Відповідність наближеного розв’язку очікуваному виду профілю  $f$  контролюється візуально (рисунок 2.5, а). Так, крива  $f_\alpha$  з  $\alpha = 10^{-10}$  (рисунок 2.5, а, лінія 2), так само як «точний» розв’язок  $f_0$  (рисунок 2.5, а, лінія 1), не можуть бути функцією фізичного уширення,

оскільки суперечить очікуваному виду функції  $f$  через наявність «шкідливих» бічних піків і навіть недопустимих від'ємних значень. У роботі [12] такі розв'язки називають «зашумленими». Зашумленість розв'язку свідчить про те, що  $\Phi < \Phi_{opt}$ . Збільшення параметра  $\alpha$  згладжує «шкідливі» осциляції і відповідні йому розв'язки не суперечать прогнозу щодо виду функції  $f$  (рисунок 2.5, а, лінії 3, 4).

На рисунку 2.5, б представлені модельні рефлекси, побудовані як  $h_{mod} = g \oplus f_\alpha$  за кривими  $f_\alpha$  з рисунка 2.5, а, при цьому  $g \oplus f_0 = h$  – експериментальна крива (рисунок 2.5, б, лінія 1). З рисунка 2.5, лінії 3, 4, видно, що збільшення параметра регуляризації сприяє згладженню шуму, однак призводить до зростання розбіжності між модельним і експериментальним рефлексом, яка є досить значною для лінії 4. У роботі [12] такі розв'язки називають «загладженими». Для загладжених розв'язків  $\Phi > \Phi_{opt}$ .

Точність наближеного розв'язку контролюється відносною нев'язкою

$$\Phi_{\alpha, \text{відн}} = \frac{\|g \oplus f_\alpha - h\|_{L_2}}{\|h\|_{L_2}} = \frac{\sqrt{\Phi_\alpha}}{\|h\|_{L_2}},$$

яка є відносним середньоквадратичним

відхиленням модельного рефлексу  $h_{mod} = g \oplus f_\alpha$  (рисунок 2.5, б, лінії 2 – 4) від експериментального рефлексу  $h$  (рисунок 2.5, б, лінія 1), тому при розрахунках за програмою РТІКР нема необхідності у візуальному контролі за модельними кривими. Залежність нев'язки  $\Phi_\alpha$  від  $\alpha$  є монотонною [9], так що зменшення параметра регуляризації  $\alpha$  знижує нев'язку. Наведені на рисунку 2.5 приклади показують, що мінімальність нев'язки, хоч і є однією з важливих умов, однак не може бути критерієм вибору розв'язку, інакше був би обраний розв'язок  $f_0$  із найменшим значенням параметра регуляризації  $\alpha=0$  (і з нульовою нев'язкою), той самий, який візуально суперечить очікуваному виду фізичного профілю  $f$ , оскільки містить найінтенсивніші невласиві осциляції (рисунок 2.5, а, лінія 1).

Отже, в режимі діалогу підвищення точності реалізується повторним запуском програми РТІКР із меншим значенням параметра регуляризації  $\alpha$ , а заглажування «шкідливих» осциляцій досягається збільшенням  $\alpha$ . Компромісом між точністю і стійкістю буде вибір наближеного розв'язку з найменшим  $\alpha$  з множини тих, які відповідають очікуваному виду функції  $f$ . Для прикладів наближень фізичного профілю, наведених на рисунку 2.5, *a*, компромісним наближенням буде лінія 3. У роботі [12] описаний спосіб вибору розв'язку названий «методом візуального підбору» і уподібнюється до ручного регулювання контрасту телезображення. Описана методика вибору наближеного розв'язку у режимі діалогу (перший режим програми РТІКР) була застосована у роботі [47] для визначення фізичних ліній порошку карбиду вольфраму після розмелу тривалістю 72 год.

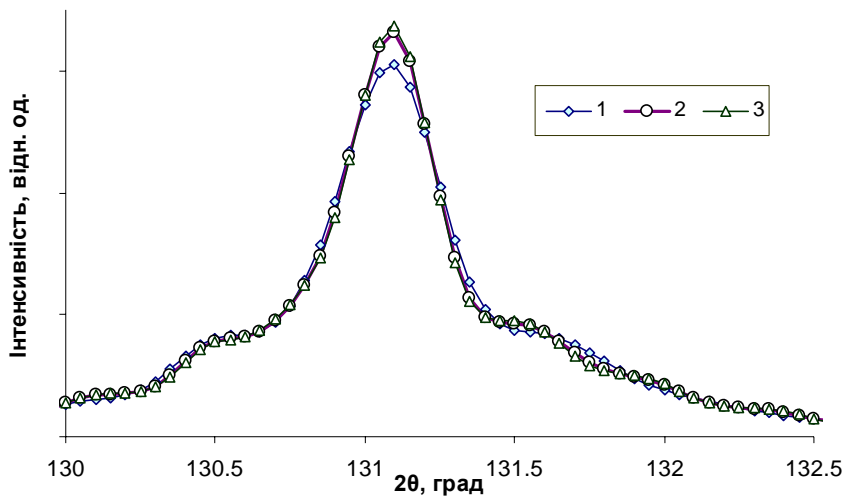
### 2.2.3.2 Автоматизований вибір варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки за наперед заданою відносною нев'язкою

При розв'язанні практичних задач, зазвичай, в наявності є деякі відносні оцінки точності вхідних функцій, за якими можна визначити верхні оцінки абсолютних похибок  $\mu$  та  $\delta$ . Запустивши адаптовану програму РТІКР у режимі автоматичного підбору параметра регуляризації за значеннями відносних похибок, знаходимо  $\alpha = \alpha(\mu, \delta)$  і відповідний йому наближений розв'язок  $f_\alpha$ . Приклад такого розв'язку для прийнятних [13] верхніх оцінок

похибок  $\mu_{\text{відн.}} = \frac{\Delta 2\theta}{\beta_g}$ ,  $\delta_{\text{відн.}} = \frac{\Delta 2\theta}{\beta_h}$  наведений на рисунку 2.6, лінія 1. Щодо так

знайдених розв'язків, у роботі [12] показано, що вони зазвичай виявляються «заглаженими». Похибка таких наближень буде тим більша, чим більш грубими є верхні оцінки точності вхідних функцій. Дійсно, представлений на рисунку 2.6 (лінія 1) розв'язок візуально відповідає попередньому уявленню про вигляд шуканої функції, оскільки він не містить шуму, викликаного нестійкістю. Однак, порівнюючи його із наближеним профілем,

розрахованим у розділі 2.2.3.1 в режимі діалогу (рисунок 2.6, лінія 2), за значеннями відносних нев'язок встановлюємо, що останній є більш точним. Щоб не втратити інформації про розв'язок, серію розрахунків варто розпочинати із дещо заниженого стартового значення нев'язки  $0 < \Phi_0 \leq \Phi_{opt}$ , оскільки зашумлений розв'язок легко визначити візуально. При цьому для скорочення кількості запусків програми бажано, щоб значення  $\Phi_0$  було якомога ближчим до оптимального  $\Phi_{opt}$ .



- 1 – режим автоматичного підбору параметра  $\alpha$  за похибками вхідних функцій,  $\alpha \approx 0,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $\Phi_{відн} \approx 0,03$ ;
- 2 – режим діалогу,  $\alpha = 10^{-4}$ ,  $\Phi_{відн} \approx 0,02$ ;
- 3 – режим автоматизованого підбору параметра  $\alpha$  за заданим значенням відносної нев'язки  $\Phi_{відн} = 0,01$ ,  $\alpha \approx 0,6 \cdot 10^{-4}$ .

Рисунок 2.6 – Порівняння вибраних різними способами наближених розв'язків рівняння згортки, розрахованих методом регуляризації за дифрактограмою порошку W після розмелу тривалістю 4 год.

Якщо модифікована програма РТІКР, що реалізує розв'язок рівняння згортки методом регуляризації Тихонова, буде запущена у другому режимі (автоматичний підбір параметра регуляризації), то за заданими у вхідних даних значеннями відносних похибок  $\mu_{відн} = 0$  та  $\delta_{відн} = \Phi_{відн}$  вхідних функцій  $g$  та  $h$ , у відповідності до принципу узагальненої нев'язки (2.1), одержимо розв'язок  $f_\alpha$ , який буде мати наперед задану відносну нев'язку  $\Phi_{відн}$  [50]. Тим



самим величини  $\mu$  та  $\delta$  формально перестають означати абсолютні похибки вхідних функцій і набувають іншого математичного смислу. В новому сприйнятті співвідношення  $\delta = \Phi_{\text{відн}} \|h\|_{L_2}$  і  $\mu = 0$  формально означають «задане квадратичне відхилення  $\delta$  модельного рефлексу  $f$  від правої частини  $h$  у припущенні, що функція ядра  $g$  є точною ( $\mu = 0$ )». Припущення  $\mu = 0$  не звужує множину можливих розв'язків внаслідок монотонної залежності нев'язки від  $\alpha$  і взаємно однозначної відповідності між  $\alpha$  та  $f_\alpha$  [9, 15, 79].

Обчислювальний експеримент, проведений на рентгенограмах від порошоків W [18, 19, 71, 79], WC [18, 19, 47] та Fe [80] після розмелу різної тривалості та від зразків боридної кераміки  $\text{HfB}_2$  [17] показав, що при  $\beta_h \geq 3\beta_g$  здебільшого достатньо одного запуску програми з вхідним значенням нев'язки  $\Phi_{\text{відн}} = 0,01$  для отримання розв'язків, які характеризуються незначною зашумленістю чи її відсутністю і є придатними для подальшої фізичної інтерпретації. Зменшення значення наперед заданої відносної нев'язки  $\Phi_{\text{відн}} < 0,01$  на таких профілях недоцільно, оскільки це призводить до зростання зашумленості розв'язку або ж практично не впливає на форму одержуваного профілю. Приклад розв'язку, знайденого за наперед заданою нев'язкою  $\Phi_{\text{відн}} = 0,01$  для рефлексу (321) дифрактограми від порошку W після розмелу тривалістю 4 год, наведено на рисунку 2.6, лінія 3. Цей розв'язок об'єднує в собі переваги розв'язків, одержаних в режимі автоматичного вибору параметра регуляризації (рисунок 2.6, лінія 1) і в режимі діалогу (рисунок 2.6, лінія 2), такі як однократний запуск програми у першому випадку і вища точність – у другому, і водночас позбавлений недоліків кожного з режимів (загладженість або багатократний запуск програми, відповідно) й при цьому не містить «шкідливих» осциляцій, притаманних «занадто» точному розв'язкові (рисунок 2.5, лінія 2).

Було також проведено аналіз вузьких ( $\beta_h < 3\beta_g$ ) високоінтенсивних рефлексів дифрактограм від порошоків W [18, 19, 71, 79], WC [18, 19, 47] та

HfB<sub>2</sub> [17], таких що виходять за рамки звичайних умов аналізу дифракційними методами [20]. При цьому значною мірою виявляється нестійкість задачі (рисунки 2.4, а, «точний» розв'язок). Обчислювальний експеримент показав, що для таких рефлексів у ряді випадків вхідне значення нев'язки  $\Phi_{\text{відн}} = 0,01$  має бути зменшене. При цьому, якщо  $\beta_h / \beta_g \rightarrow 1$ , то

$$\Phi_{\text{відн}} \rightarrow \frac{\delta_{\text{ст, min}}}{\beta_h} = \sqrt{10^{-7}} \sqrt{\frac{\beta_h}{\Delta 2\theta}}, \text{ тобто відносна нев'язка наближається до}$$

мінімальної відносної статистичної похибки дифракційної зйомки (розділ 1.4, [13, 65]).

Аналіз особливостей застосування модифікованої програми РТІКР на підставі результатів обчислювального експерименту [17 – 19, 47, 71, 79] дозволив сформулювати наступні рекомендації щодо роботи програми у режимі автоматичного вибору розв'язку за наперед заданою відносною нев'язкою  $\Phi_{\text{відн}}$ :

- якщо нерівність  $\beta_{h_{2\theta^*}} - \beta_{g_{2\theta^*}} \geq \Delta 2\theta$  не виконується, то значення фізичного уширення  $\beta_{f_{2\theta^*}}$  сумірне із похибкою експерименту (за обраних умов зйомки) і запуск програми недоцільний;
- якщо виконується нерівність  $\beta_{h_{2\theta^*}} - \beta_{g_{2\theta^*}} \geq \Delta 2\theta$ , слід задавати стартове значення відносної нев'язки  $\Phi_{0, \text{відн}} = 0,01 \min\{(\beta_h / 3\beta_g)^{3/2}, 1\}$ ;
- якщо одержаний розв'язок, має виражені «шкідливі» піки (нефізичні осциляції з амплітудою, більшою за 5% амплітуди головного максимуму), це означає, що похибки експерименту занадто великі для досягнення рівня точності, заданого вибраною нев'язкою, тому  $\Phi_{\text{відн}}$  слід збільшити;
- якщо одержаний розв'язок не має виражених «шкідливих» піків, він приймається до подальшого аналізу, при цьому слабкі нефізичні осциляції загладжуються на наступному етапі обробки;

- при потребі підвищення точності розв'язку реалізується повторним запуском програми РТІКР із меншим значенням  $\Phi_{\text{відн}}$ , а одержаний розв'язок приймається до подальшого аналізу, якщо у ньому не з'явилися виражені «шкідливі» піки;
- збільшення/зменшення вхідного значення  $\Phi_{\text{відн}}$  реалізується за схемою поділу відрізка навпіл [81].

Методика автоматизованого вибору варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки, шуканого програмою РТІКР, має ряд переваг у порівнянні із вибором у режимі діалогу. У пропонованому режимі для встановлення прийняттого наближення фізичного профілю потрібно менше запусків модифікованої програми РТІКР, ніж у режимі діалогу. Для переважної більшості досліджених дифракційних ліній стартового значення нев'язки  $\Phi_{0,\text{відн}} = 0,01 \min\{(\beta_h / 3\beta_g)^{3/2}, 1\}$  виявилось достатньо, щоб відновити фізичний профіль (досягти компромісу між точністю та стійкістю) з першого запуску програми. На відміну від абстрактного параметра регуляризації, відносна нев'язка, будучи відносним середньоквадратичним відхиленням модельного рефлексу від експериментального, є наглядною загальноприйнятою оцінкою і не залежить від амплітудного множника дифракційної лінії зразка.

#### **2.2.4 Порівняння фізичних профілів, відновлених із застосування методу регуляризації, з визначеними іншими методами**

Проведено порівняння фізичних уширень рентгенограм від порошку вольфраму після розмелу тривалістю 4 год [71], знайдених із застосуванням різних методів. Порівнювалися фізичні профілі та коефіцієнти їхніх Фур'є-прообразів у околах найменшого  $2\theta^* \approx 40.2^\circ$  (рисунок 2.7) та найбільшого  $2\theta^* \approx 131.2^\circ$  (рисунок 2.8) положень дифракційних максимумів. Для визначення апаратної функції була використана рентгенограма від порошку вольфраму в стані поставки, уширення ліній якої викликане виключно інструментальними ефектами. Фізичні профілі та коефіцієнти їхніх Фур'є-

прообразів розраховувалися двома традиційними та двома стійкими методами як розв'язок рівняння (1.1). Щоб виключити залежність коефіцієнтів Фур'є від вибору інтервалу розкладу, порівнювалися нормовані величини  $|An, Bn| = \sqrt{An^2 + Bn^2}$ , де  $An$  – дійсні,  $Bn$  – уявні коефіцієнти.

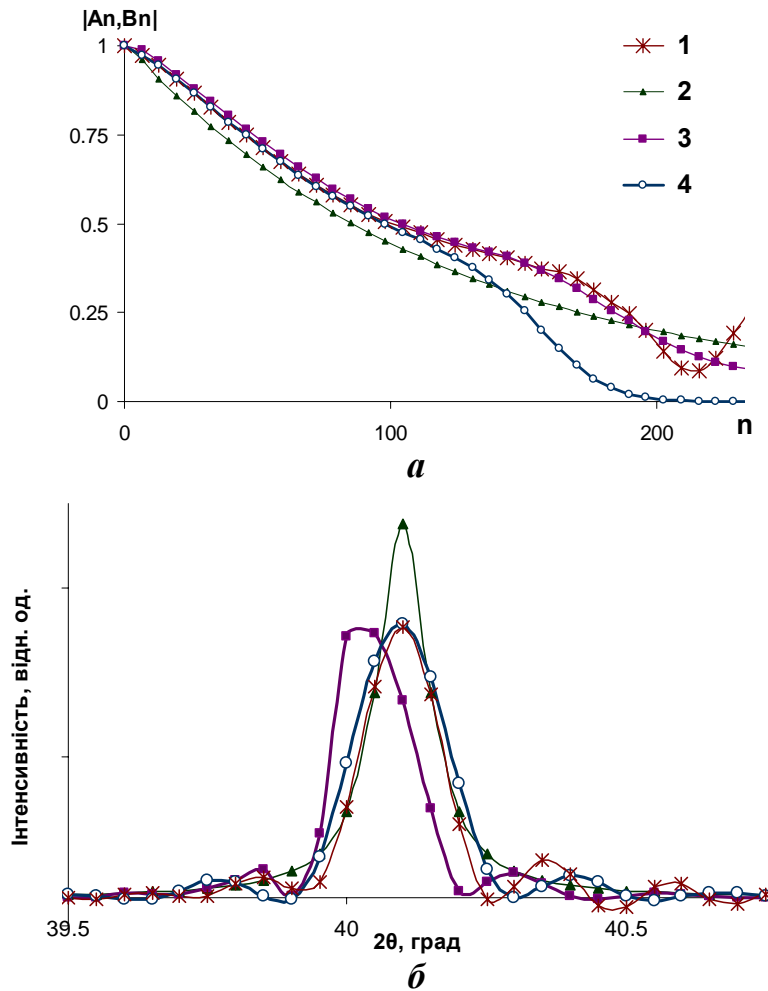


Рисунок 2.7 – Порівняння Фур'є-прообразів (а) та фізичних уширень (б) рефлексу  $(110)$  рентгенограми зразка порошку W після 4 год розмелу, розрахованих різними методами: 1 – ГАФРЛ; 2 – метод апроксимації; 3 – метод ітеративної регуляризації; 4 – метод регуляризації Тихонова.

Із застосуванням пакету New\_profile [16] знаходили коефіцієнти Фур'є-прообразів деконволюції рівняння (1.1) (лінії 1 на рисунках 2.7, а та 2.8, а, [50]). Їхні Фур'є-образи представлені на рисунку 2.4 («точний» розв'язок), вони збігаються із  $f_0$  – розв'язками рівняння (1.1) методом регуляризації Тихонова, відповідними значенню  $\alpha = 0$ .

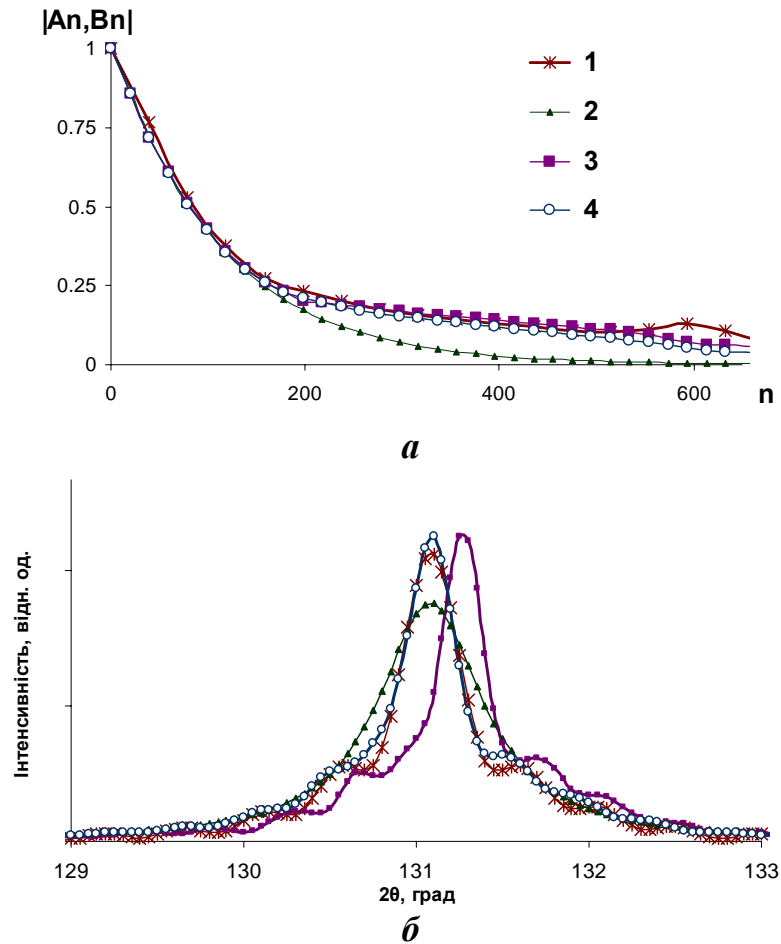


Рисунок 2.8 – Порівняння Фур'є-прообразів (а) та фізичних уширень (б) рефлексу (321) рентгенограми зразка порошку W після 4 год розмелу розрахованих різними методами: 1 – ГАФРЛ; 2 – метод апроксимації; 3 – метод ітеративної регуляризації; 4 – метод регуляризації Тихонова.

Як видно з рисунка 2.4, «точні» розв'язки містять нефізичні осциляції, при чому нестійкість більш суттєво проявляється для вузької лінії з  $\beta_h / \beta_g \approx 1,5$ . Такі осциляції позначаються лише на коефіцієнтах Фур'є з великими номерами, які не беруться до уваги при аналізі методом ГАФРЛ. Фактично це є так зване «автоматичне зрізання шуму» – спектра нефізичних частот [12], яке було застосовано до кривих 1 на рисунках 2.7, а та 2.8, а перед визначенням їхніх Фур'є-образів (лінії 1 на рисунках 2.7, б та 2.8, б), [50] через Фур'є-перетворення.

Для визначення фізичних уширень традиційним методом апроксимації (лінії 2 на рисунках 2.7, б та 2.8, б) були використані припущення

параболічного наближення (1.3), побудова профілів як функцій Коші із заданою інтегральною шириною проводилася за допомогою програмного пакету *New\_profile* [16]. За допомогою цього ж пакету, стійким методом ітеративної регуляризації визначалися профілі 3 на рисунках 2.7, б та 2.8, б. Вибір наближеного розв'язку, шуканого за стійким методом ітеративної регуляризації, здійснювався через візуальний підбір стартового параметра цього методу у режимі діалогу в програмному пакеті *New\_profile*.

Лінії 4 рисунків 2.7, б та 2.8, б – це криві фізичних уширень, знайдені стійким методом регуляризації Тихонова за допомогою модифікованої програми РТІКР з відносною нев'язкою  $\Phi_{\text{відн}} = 0,005$  та  $\Phi_{\text{відн}} = 0,01$  відповідно. Вибір наближеного розв'язку виконувався за наперед заданою відносною нев'язкою згідно з описаними у розділі 2.2.3.2 рекомендаціями.

Коефіцієнти Фур'є (лінії 2, 3, 4 рисунків 2.7, а та 2.8, а), відповідні розрахованим різними методами фізичним профілям, знайдені із застосуванням відповідної опції пакету *New\_profile*.

Як видно з рисунків 2.7, б та 2.8, б форми кривих фізичних уширень, розрахованих гармонічним та обома стійкими методами (лінії 1, 3 та 4), виявляють високий збіг між собою, та, як результат компромісу між точністю та стійкістю, містять незначні бічні піки. Форми й ширини ліній 2 обох цих рисунків, побудованих за припущеннями методу апроксимації, проявляють відмінність від решти ліній і не мають «шкідливих» осциляцій, що є наслідком жорстких апріорних припущень. У останньому випадку вибір між гладкістю й точністю, зроблений на користь гладкості, призводить до погіршення точності. Інтегральна ширина лінії 2 рисунку 2.8, б більша від інтегральної ширини решти ліній приблизно на 20%. При зменшенні відношення  $\beta_h/\beta_g$  з  $\beta_h/\beta_g \approx 4$  для рефлексу (321) (рисунок 2.8, б) до  $\beta_h/\beta_g \approx 1,5$  для рефлексу (110) (рисунок 2.8, а) розбіжність збільшується до  $\approx 40\%$ .

Коефіцієнти Фур'є-прообразів профілів, визначених методом

апроксимації (лінії 2 рисунків 2.7, *a* та 2.8, *a*), також виявляють помітну відмінність від решти (лінії 1, 3 та 4). Розбіжності між гармоніками Фур'є-прообразів профілів, визначених гармонічним методом (лінії 1 рисунків 2.7, *a* та 2.8, *a*) та обома стійкими методами (лінії 3, 4 рисунків 2.7, *a* та 2.8, *a*) проявляються при збільшенні номеру гармоніки. Розбіжності між лініями 1, 3 і 4, більш помітні для вужчої лінії (рисунок 2.7, *a*), знаходяться поза межами області значень номерів, у якій криві досліджуються методом гармонічного аналізу.

Важливою характеристикою фізичного профілю є положення його максимуму. З рисунків 2.7, *б* та 2.8, *б* видно, що положення максимумів усіх ліній, крім лінії 3, співпадають, а лінія 3 зсунута вздовж осі абсцис на 1-5 кроків сітки. Отже, при застосуванні методу ітеративної регуляризації слід додатково уточнювати положення одержаної кривої відносно осі абсцис, тобто усунути значний (до 10-кратного кроку дифракції для різних розрахунків [47]) зсув профілю, який, імовірно, не є притаманним використаному методу, а виникає внаслідок вад його програмної реалізації у застосованому пакеті `New_profile` [16].

Таким чином, методи апроксимації, ітеративної регуляризації і регуляризації за Тихоновим мають ту спільну рису, що обидва розраховують фізичні уширення як залежності від кутової координати, на відміну від методу ГАФРЛ, який визначає коефіцієнти Фур'є-прообразів фізичних профілів. Фізичні уширення, розраховані на відносно вузьких дифракційних кривих, виявили помітну відмінність результатів методу апроксимацій від решти розглянутих методів. Положення максимумів виявили помітну відмінність результатів методу ітеративної регуляризації від решти застосованих методів ближчими до гармонічним методом показало, що у із підтверджено.

Отже, метод регуляризації Тихонова виявився найбільш універсальним з усіх розглянутих методів, які визначають фізичні уширення як залежності від кутової координати.

### 2.2.5 Розрахунок числових характеристик фізичного профілю

Для дослідження субструктури матеріалу за його фізичними дифракційними кривими одним із групи методів аналізу інтегральної ширини [13, 21, 32, 60, 62] необхідно попередньо знайти значення інтегральної ширини та/або ширини на половині висоти фізичних профілів відповідних рефлексів.

Розрахунок необхідних числових характеристик фізичних профілів, після їхнього відновлення методом регуляризації, не складає труднощів і може бути здійснений, наприклад, програмним пакетом `New_profile`, в якому будують оптимальне наближення відновленого на попередньому етапі профілю шаблонними кривими та розраховуються їхні інтегральна ширина  $\beta_f$  та ширина на половині висоти  $2\beta_{1/2,f}$ .

При виборі стандартної кривої та відповідних їй характеристик, крім візуального збігу кривих, слід керуватися близькістю значень інтегральної інтенсивності апроксимованої й апроксимуючої кривих, оскільки ця величина є незмінною характеристикою усіх наближених розв'язків рівняння (1.1) з огляду на рівність

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(2\theta) \oplus g(2\theta) d2\theta = \int_{-\infty}^{\infty} f(2\theta) d2\theta \int_{-\infty}^{\infty} g(2\theta) d2\theta = \int_{-\infty}^{\infty} f(2\theta) d2\theta,$$

яка забезпечується внаслідок дотримання умови (2.3), завдяки якій  $\int_{-\infty}^{\infty} g(2\theta) d2\theta = 1$ . Значення інтегральної ширини так вибраної кривої підлягає методу аналізу інтегральних ширин, а сама крива може бути прийнята за наближення функції фізичного уширення. У програмний пакет `New_profile` забезпечує можливість апроксимації кривих функцією Пірсона VII типу із встановленням оптимального значення ступеня  $\chi = \chi(f) \in [1; \infty)$ , що дозволяє



не обмежуватися лише розподілами Коші ( $\chi(f) = 1$ ) чи Гаусса ( $\chi(f) = \infty$ ).

На рисунку 2.9 показано варіанти апроксимації шаблонними кривими на прикладі фізичних профілів, представлених вище на рисунку 2.2, а. У таблиці 2.1 представлено їхні числові характеристики.

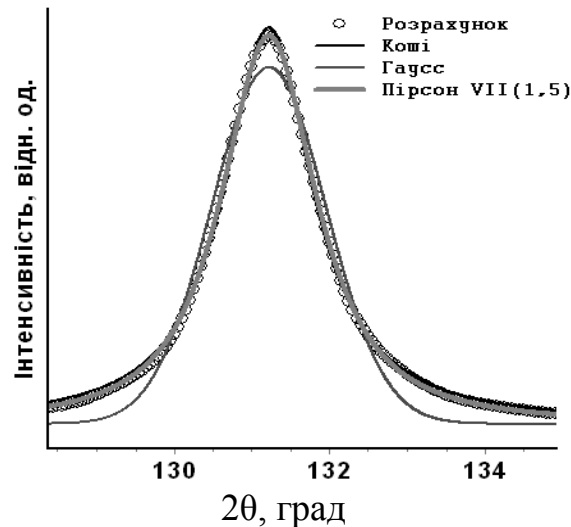


Рисунок 2.9 – Апроксимація шаблонними кривими (лінії) фізичного профілю ( $\circ$ ), відновленого з рефлексу (321) дифрактограми порошку вольфраму після розмелу тривалістю 48 год у програмному пакеті New\_profile. У дужках показник форми Пірсона VII типу.

Таблиця 2.1 – Розрахунок параметрів одиночного максимуму з рисунка 2.9 за результатами пакета New\_profile

Варіант розрахунку	Ступінь Пірсона VII, $\chi(f)$	Ступінь свободи, $n(f)$	$2\beta_{1/2,f}$	Інтегральна інтенсивність, відн. од.	$\beta_f$	$M_{2\beta_{1/2}}^2(f)$
За графіком	–	–	0,027	329	0,035	–
Коші	1	1	0,024	352	0,037	0,00042
Пірсон VII	1,5	2	0,025	330	0,035	0,00025
Гаусс	$\infty$	$\infty$	0,030	277	0,032	0,00017

Як видно з рисунка 2.9 й таблиці 2.1, для розглядуваного профілю найгіршим наближенням виявилася функція Гаусса, а найкращим – функція Пірсона VII з показником  $\chi(f)=1,5$ . Відмінність між їхніми інтегральними ширинами складає близько 10%, а її вплив на похибки числових оцінок

параметрів тонкої структури при розрахунку методом аналізу інтегральної ширини може виявитися ще вищим.

На рисунку 2.10 показано варіанти апроксимації шаблонами кривими фізичних профілів, представлених вище на рисунку 2.2, б. У таблиці 2.2 представлено їхні числові характеристики.

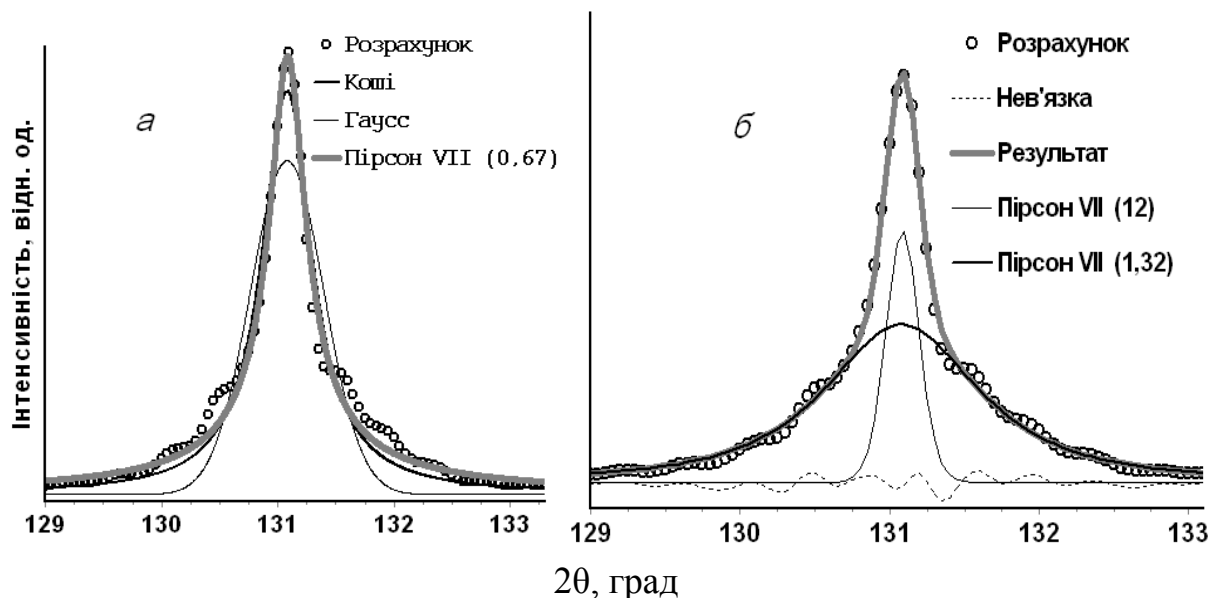


Рисунок 2.10 – Апроксимація програмним пакетом *New\_profile* фізичного профілю (○), відновленого з рефлексу (321) дифрактограми порошку вольфраму після розмелу тривалістю 4 год шаблонами кривими: а) – однією; б) – двома. У дужках показник форми Пірсона VII типу [50].

Таблиця 2.2 – Розрахунок параметрів одиночного максимуму з рисунка 2.10 за результатами пакета *New\_profile*

Варіант розрахунку	Ступінь Пірсона VII, $\chi(f)$	Ступінь свободи, $n(f)$	$2\beta_{1/2,f}$	Інтегральна інтенсивність, відн. од.	$\beta_f$	$M_{2\beta_{1/20}}^2(f)$
За графіком	–	–	0,007	101	0,014	–
Пірсон VII	0,67	–	0,007	114	0,017	–
Коші	1	1	0,009	88	0,014	0,00006
Гаусс	$\infty$	$\infty$	0,013	71	0,014	0,00003

Як видно з рисунка 2.10, а й таблиці 2.2, для розглядуваного профілю найкращим наближенням виявилася функція Коші, а найгіршим – функція

Гаусса. Відмінність між їхніми напівширинами складає більше 20%. Аномальний характер розрахункової кривої з рисунка 2.10 виражається в тому, що її найкраще візуальне наближення функцією Пірсона VII типу має ступінь  $\chi=0,67<1$  (рисунок 2.10, а). Такі функції не мають фізичного смислу функцій розсіяння [50]. Якщо вдатися до наближення сумою двох функцій Пірсона VII типу з показниками  $\chi \geq 1$ , що можна трактувати як біфракційність складу порошку W на початку розмелу, візуальна апроксимація значно покращується (рисунок 2.10, б).

Порівняння значень інтегральної ширини  $\beta_f$ , визначених за методом апроксимації у різних припущеннях щодо форми профілів зразка і еталона та за методом регуляризації, проведено для усіх рефлексів дифрактограми зразка W після 8 год розмелу і представлено на рисунку 2.11. Значення  $\beta_f$  інтегральної ширини фізичного профілю визначали методом апроксимації за формулою (1.2) з показниками  $\eta(f) = \eta(g) = 1$  (наближення Коші-Коші, символ  $\blacktriangle$ ),  $\eta(f) = \eta(g) = 2$  (наближення Гаусс-Гаусс, символ  $\circ$ ),  $\eta(f) = 1, \eta(g) = 2$  (параболічне наближення (1.3), символ  $\blacksquare$ ). Необхідні для застосування формул (1.2) і (1.3) значення інтегральних ширин зразка й еталона,  $\beta_h$  та  $\beta_g$ , знайдені із застосуванням програмного пакету New\_profile. Значення  $\beta_f$  фізичних профілів (символ  $\bullet$ ), відновлених за методом регуляризації, розраховані із застосуванням програмного пакету New\_profile, як показано вище (рисунки 2.9, 2.10, таблиці 2.1 та 2.2). На рисунку 2.11 значення інтегральних ширин фізичних профілів лінеаризовані за Холлом-Вільямсоном (у припущенні Коші-Коші щодо вигляду функцій, які характеризують розмиття рефлексу через дисперсність та наявність мікродеформацій [21, 32]).

З рисунка 2.11, видно, що значення інтегральних ширин, визначених у припущенні щодо вигляду функцій фізичного та інструментального уширень Коші-Коші, скрізь мають найменші значення, а у припущенні Гаусс-Гаусс – найбільші. Інтегральні ширини, знайдені за допомогою параболічного

наближення та із застосуванням методу Тихонова, лежать між ними і для зразка порошку вольфраму після 8 год розмелу виявляють досить високий збіг. Значення інтегральних ширин фізичного профілю, визначені із застосуванням методу регуляризації Тихонова, загалом дещо менші, ніж знайдені за параболічним наближенням, що повністю узгоджується із усталеним уявленням про взаємне розміщення визначених за параболічним наближенням і експериментальних точок [21].

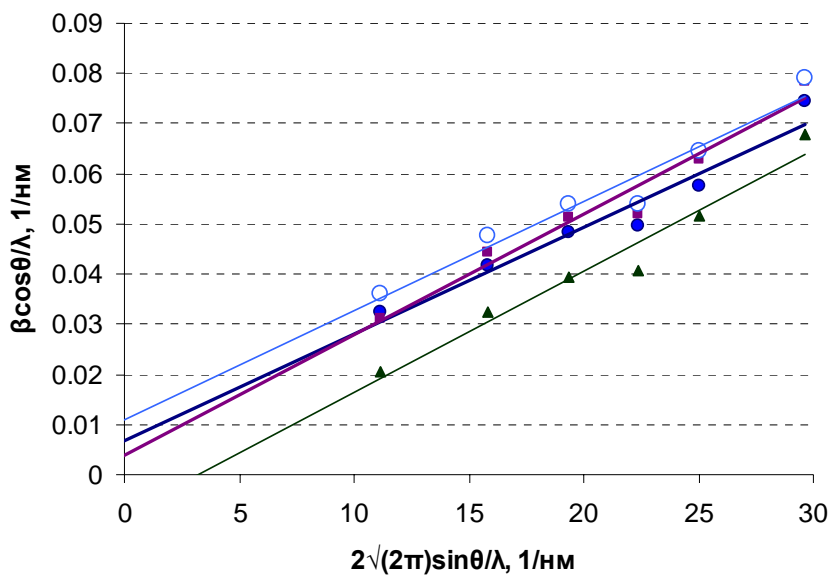


Рисунок 2.11 – Графіки (прямі) Холла-Вільямсона (у припущенні Коші-Коші) зразка порошку W після 8 год розмелу, побудовані за фізичними уширеннями (точки), знайденими різними способами: із застосуванням методу регуляризації Тихонова (●); методом апроксимації у наближеннях Коші-Коші (▲), Гаусс-Гаусс (○) та у параболічному наближенні (■).  $\lambda \approx 0,15406$  нм – довжина хвилі використовуваного випромінювання  $\text{CuK}\alpha_1$ .

Для застосування методу моментів [21, 64], який базується на формулі моментів [49], застосованої до згортки, необхідно знайти значення  $M_{\infty}^2(f)$  – центрального моменту другого порядку фізичного профілю  $f$ .

Значення  $M_{\infty}^2(f)$  визначають за оптимальною апроксимацією відновленого профілю  $f$  розподілом Стюдента [49], який співпадає з розподілом Пірсона VII типу (рисунки 2.9, 2.10, таблиці 2.1, 2.2) із цілим чи

напівцілим ступенем  $\chi(f) = (n+1)/2$ , де  $n = n(f)$  – ступінь свободи розподілу Стюдента. Коли момент  $M_\infty^2(f)$  нескінченний, розглядають другий момент усіченої функції [21], тобто інтеграл  $M_\tau^2(f) = \int_{-1/2\tau}^{1/2\tau} (2\theta)^2 f(2\theta) d2\theta$  на скінченному інтервалі довжиною  $\tau$ . При  $\tau \geq 2\beta_{1/20,f}$  справедливе наближення

$$M_\tau^2(f) \approx \begin{cases} \frac{\beta_f}{\pi^2} \tau, & \chi(f) = 1 \\ \frac{\beta_f^2}{4} \left( \ln \frac{2\tau}{\beta_f} - 1 \right), & \chi(f) = 1,5 \\ \frac{(\beta_{1/20,f})^2}{(2^{1/\chi} - 1)(2\chi(f) - 3)}, & \chi(f) \geq 2 \end{cases}, \quad (2.3)$$

де  $2\beta_{1/20,f}$  – ширина профілю на половині його максимальної висоти,  $2\beta_{1/20,f}$  – ширина профілю на 1/20 його максимальної висоти,  $\beta_f$  – інтегральна ширина та  $\chi(f)$  – оптимальний ступінь функції Пірсона VII типу розраховуються із застосуванням програмного пакету New\_profile.

У таблицях 2.1 і 2.2 наведено значення  $M_\tau^2(f)$  других моментів різних апроксимацій фізичного профілю функціями Пірсона VII типу при  $\tau = 2\beta_{1/20,f}$ .

У випадках, коли дисперсія (середнє розподілу)  $\sqrt{M_\infty^2(f)}$  не може бути визначена, зокрема, для розподілу Коші,  $\beta_{1/20,f}$  розглядають як деяку «середню» оцінку розподілу  $f$  [21]. На рисунку 2.12, символи (O), проведено порівняння цих величин для тих  $\chi(f)$ , де середнє існує. При  $\chi(f) \rightarrow \infty$  середнє розподілу Пірсона VII типу  $\sqrt{M_\infty^2(f)}$  наближається зверху

до середнього розподілу Гаусса [49],  $\sqrt{M_\infty^2(f)} \xrightarrow{\chi \rightarrow \infty} \frac{\beta_{1/20,f}}{\sqrt{2 \ln 2}} \approx 0,85\beta_{1/20,f}$

(пунктирна пряма (– –) рисунка 2.12). Для ступенів функції Пірсона VII

типу  $\chi(f) \geq 3,5$  (ступенів свободи розподілу Стюдента  $n(f) \geq 6$ ) справедливо  $\sqrt{M_{\infty}^2(f)} = \beta_{1/2,f} \pm 15\%$  (рисунок 2.12, символи (O)), при цьому для ступенів  $4 \leq \chi(f) \leq 5,5$  ( $7 \leq n(f) \leq 10$ ) дисперсія розподілу Пірсона VII типу збігається із значенням половини ширини на половині висоти  $\beta_{1/2,f}$  з

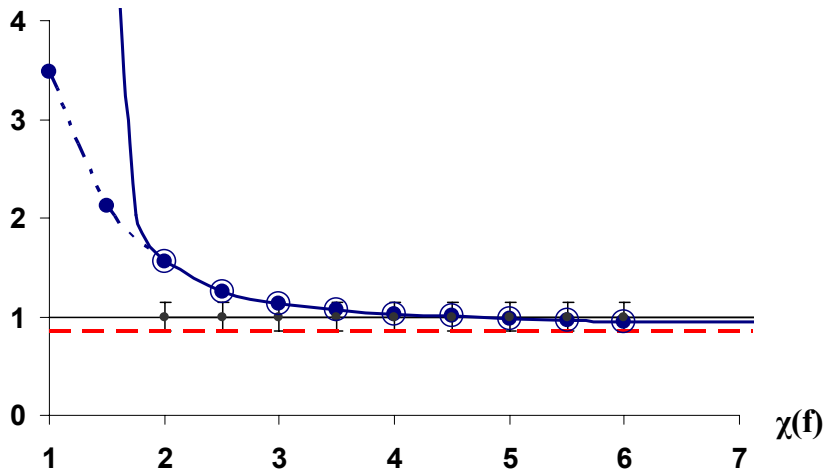


Рисунок 2.12 – Залежність відношень  $\sqrt{M_{\infty}^2(f)} / \beta_{1/2,f}$  (—O—) і  $\sqrt{M_{2\beta_{1/20},f}^2(f)} / \beta_{1/2,f}$  (--●--) від ступеня функції Пірсона VII типу  $\chi(f)$ . Пунктирна пряма  $y = 0,85 \approx \lim_{\chi(f) \rightarrow \infty} \sqrt{M_{\infty}^2(f)} / \beta_{1/2,f}$  (- -).

похибкою, яка складає менше 4% (рисунок 2.12). Для  $2 \leq \chi(f) \leq 3$  ( $3 \leq n(f) \leq 5$ ), як видно з рисунка 2.12, відношення середнього розподілу Пірсона VII типу до його напівширини є чутливим до його ступеня свободи, а для  $\chi(f) = \{1; 1,5\}$  ( $n(f) = \{1; 2\}$ ), коли другий момент нескінченний, доводиться розглядати другий момент усіченої функції (символи (●), межі відрізка інтегрування  $\mp \tau/2 = \mp \beta_{1/20,f}$ ), які залежать від довжини відрізка інтегрування  $\tau$  (формула (2.3)). Із збільшенням довжини відрізка інтегрування для  $\chi(f) = \{1; 1,5\}$  усічені другі моменти розподілу Пірсона VII типу нескінченно зростають, а для  $2 \leq \chi(f)$  мають скінченну границю (формула (2.3) та суцільна крива (—) рисунка 2.12).

Ця особливість других моментів розподілу Пірсона VII типу узгоджується із усталеним уявленням про високу чутливість методу моментів до похибок зрізання фону [13, 21] з огляду на те, що ступінь свободи визначає асимптотичну поведінку профілю на його «хвостах» [49], а межі відрізка інтегрування (так звані границі обриву [21]) безпосередньо визначаються рівнем зрізання фону.

### **2.3 Дослідження субструктури матеріалу за фізичними профілями, відновленими з його дифрактограми із застосуванням методу регуляризації**

Звільнення від жорстких апріорних припущень щодо форми функцій розсіяння, зумовлених факторами різної природи, при їх виділенні (розділи 2.3.1, 2.3.2) забезпечує уникнення похибок, спричинених цими припущеннями, при встановленні характеристик тонкої структури. Додаткові можливості, які забезпечує явний вигляд відновлених фізичних профілів, полягають у можливості побудови функції щільності розподілу мікродеформацій. Приклад встановлення закону розподілу мікродеформацій та його перевірку шляхом порівняння модельних та експериментальних рентгенівських рефлексів представлено у розділі 2.3.3.

#### **2.3.1 Методика розділення ефектів дифракції на ОКР та кристалічній ґратці з мікродеформаціями**

Якщо уширення дифракційних кривих у напрямку  $(h_0 k_0 l_0)$  зумовлене виключно впливом ОКР, то фізичні профілі цих кривих, записані як залежність від дифракційної координати  $f(\Delta h)$  і нормовані до рівності інтегральних інтенсивностей, будуть збігатися для усіх порядків відбиття (розділ 1.3). У протилежному випадку, коли уширення зумовлене виключно мікродеформаціями кристалічної ґратки, будуть збігатися фізичні профілі,

записані як залежність від мікродеформації  $f(\varepsilon) / \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon$  (розділ 1.3). Збіг відповідних кривих можна встановити за результатами роботи модифікованої програми РТІКР, не вдаючись до перевірки умов (1.16), (1.17) нехтовності впливу одного з чинників. У обох випадках середні значення розмірів ОКР та мікродеформацій легко можуть бути встановлені безпосередньо за інтегральними ширинами відновлених фізичних профілів згідно із співвідношеннями (1.11) або (1.12).

У загальному випадку для встановлення характеристик тонкої структури – середніх значень розмірів ОКР та мікродеформацій – може бути застосований один з групи методів аналізу до інтегральних ширин відновлених фізичних профілів (метод Холла–Вільямсона [32], метод Шонінга [60], їхні модифікації [21, 62, 63] тощо).

При застосуванні графічного методу Холла–Вільямсона наявність значення ступеня свободи оптимальної апроксимації профілю  $f$  розподілом Стюдента забезпечує можливість коректного вибору значень показників  $\eta_1, \eta_2$  у співвідношенні (1.2), застосованого до згортки (1.7) [50]. Для значень ступеня свободи розподілу Стюдента  $n(f) = \{1; 2\}$  (ступінь функції Пірсона VII типу  $\chi(f) = \{1; 1,5\}$ ) доцільно до згортки (1.7) застосувати систему (1.2) у формі «Коші–Коші», тобто з показниками  $\eta(N) = \eta(M) = 1$  [21, 32]. Для  $n(f) \geq 6$  ( $\chi(f) \geq 3,5$ ), коли  $f$  досить точно апроксимується гауссіаною, використовують припущення «Гаусс–Гаусс» і значення показників у (1.2)  $\eta(N) = \eta(M) = 2$  [21]. Для решти значень  $n(f)$  вибирають параболічне наближення (1.3) [13, 21]. У роботі [50] через припущення про розподіл усіх трьох функцій із згортки (1.7) функціями Пірсона VII типу формулу (1.2) узагальнено з  $\chi(f) \in \{1; \infty\}$  до  $\chi(f) \in [1; \infty)$ , при цьому її показники виявляються рівними  $\eta_1 = \eta_2 = \min(2, 2\chi(f) - 1)$ . У будь-якому разі, для розв'язання системи рівнянь (1.2), записаних для двох і більше рефлексів, які підлягають сукупному аналізу графічним методом необхідно,



щоб наближення функціями Пірсона VII типу фізичних профілів, за сукупністю яких здійснюється лінеаризація, мали близькі значення ступеня  $\chi(f)$ , що не завжди виконується на практиці.

Із відомого аналітичного виду профілю  $N$ , що описує вплив дисперсності [21], слідує, що його центральний момент другого порядку не є скінченним,  $M^2(N) = \infty$ , так само як і для найбільш коректної його апроксимації розподілом Пірсона VII типу із ступенем, рівним 1 (розподілом Коші). Тому до згортки (1.7) формула моментів  $M_\infty^2(N) + M_\infty^2(M) = M_\infty^2(f)$  [49], строго кажучи, незастосовна і при використанні методу моментів [21, 64] у співвідношенні (1.15) доводиться обмежитися визначенням  $M_\tau^2(f)$  – другим моментом усіченої функції, тобто інтегралом

$M_\tau^2(f) = \int_{-1/2\tau}^{1/2\tau} (\Delta h)^2 f(\Delta h) d\Delta h$  на скінченному інтервалі довжиною  $\tau$ ,  $[-1/2\tau; 1/2\tau]$  [21]. Із аналітичного виразу для функції  $N$  як функції від

дифракційної змінної  $\Delta h$  (або з її апроксимації функцією Коші), [21], для

$\tau \gg \beta_N$  одержимо  $M_\tau^2(N) \approx \frac{\beta_N \tau}{\pi^2}$ , де  $\beta_N$  – інтегральна ширина профілю  $N$ ,

що описує вплив ОКР, за шкалою дифракційної змінної  $\Delta h$ . Записуючи усічені на скінченних інтервалах  $[-1/2\tau h^0; 1/2\tau h^0]$ , де  $h^0$  – порядок

відбиття, другі моменти правої та лівої частини співвідношення згортки (1.7)

й урахувавши, що для будь-яких  $\tau$  виконується

$$\int_{-1/2\tau h_0}^{1/2\tau h_0} (\Delta h)^2 M(\Delta h) d\Delta h = h^{0^2} \int_{1/2\tau}^{1/2\tau} (\Delta h)^2 \varphi(\Delta h) d\Delta h, \text{ де } M \text{ – функція розсіяння,}$$

зумовленого мікродеформаціями,  $\varphi(\varepsilon)$  – щільність розподілу

мікродеформацій [21], одержимо [83]

$$h^0 \int_{-1/2\tau}^{1/2\tau} (\Delta h)^2 N(\Delta h) d\Delta h + h^{0^2} \int_{-1/2\tau}^{1/2\tau} (\Delta h)^2 \varphi(\Delta h) d\Delta h \approx \int_{-1/2h_0\tau}^{1/2h_0\tau} (\Delta h)^2 f(\Delta h) d\Delta h.$$

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 [21] і

позначивши  $\tilde{\varepsilon}_{II} = \tilde{\varepsilon}_{II}(\tau) = \sqrt{\int_{-1/2\tau}^{1/2\tau} (\Delta h)^2 \varphi(\Delta h) d\Delta h}$  – середнє розподілу

мікродеформацій  $\varphi(\varepsilon)$  на відрізку  $[-1/2\tau; 1/2\tau]$ , для рефлексів, які підлягають сукупному аналізу, отримаємо систему [83, 84]

$$\left\{ \frac{\tau}{2\langle *n \rangle} + \pi^2 h^0 \tilde{\varepsilon}_{II}^2 = \frac{\pi^2}{h^0} M_{h^0\tau}^2(f); h^0 \right\}, \quad (2.4)$$

де профіль  $f$  нормований до щільності розподілу,  $M_{h^0\tau}^2(f)$  – другий центральний момент профілю  $f$  як функції від дифракційної координати  $\Delta h$ , усіченої на скінченному інтервалі  $[-1/2h^0\tau; 1/2h^0\tau]$ ,  $\tau/2 = \max_{h^0}(\beta_{1/20,f} / h^0)$ .

Співвідношення (2.4) узагальнюють методи моментів та Холла–Вільямсона на довільний закон розподілу мікродеформацій, не залежать від вибору припущень щодо форми профілів  $M$  та  $f$  й ураховують тип профілю  $N(\Delta h)$ . Значення  $M_{h^0\tau}^2(f) = \int_{-1/2h^0\tau}^{1/2h^0\tau} (\Delta h)^2 f(\Delta h) d\Delta h$  визначають за апроксимацією відновленого профілю  $f$  розподілом Стюдента із оптимальним ступенем свободи  $n = n(f) \geq 1$ , застосовуючи формулу (2.3).

Значення  $\tilde{\varepsilon}_{II}$  і  $\langle *n \rangle$  можуть бути визначені із системи двох або більше лінійних рівнянь (2.4). Для розв'язання системи (2.4) зручно застосувати графічний метод, аналогічний лінеаризації Холла–Вільямсона (1.13) – (1.14) [32], при цьому значення ступеня розподілу Пірсона VII не входять до системи (2.4) і можуть бути різними для фізичних уширень різних порядків відбиття  $h^0$ , що нерідко має місце на практиці. Якщо прийняти, що закон

розподілу мікродеформацій є нормальний, система (2.4) зводиться до методу моментів (1.15).

Якщо  $\chi = \chi(f) = 1$ , то із урахуванням справедливості наближення  $M_{\tau}^2 \approx \tau\beta/\pi^2$  для розподілів Коші  $M$  та  $f$ , усічені моменти у співвідношенні (2.4) виявляються пропорційними до напівширин  $i$  (2.4) через  $\tau = 1$  зводиться до методу Холла–Вільямсона у припущенні, що мікродеформації розподілені за законом Коші ((1.13) із  $\eta_1 = \eta_2 = 1$ ). При цьому  $\varepsilon_{1/2} \cong \pi \tilde{\varepsilon}_{II}^2(\tau)/\tau \cong \pi \tilde{\varepsilon}_{II}^2(1)$ , розраховане за співвідношеннями (2.4) збігається із  $\varepsilon_{1/2} = \beta_{\phi}/\pi$ , одержаного із застосуванням методу Холла–Вільямсона.

Із відсутності другого центрального моменту у функції  $N$  і формули моментів [49], строго кажучи, слідує нескінченність другого моменту профілю  $f$  незалежно від його скінченності у функції  $M$ . Із усіх можливих наближень  $f$  розподілом Стюдента таку властивість, крім функції Коші (ступінь свободи  $n(f) = 1$ ), має лише розподіл із ступенем свободи  $n(f) = 2$  ( $\chi(f) \approx 1,5$ ). У цьому разі використання співвідношенням (2.4) у формі (1.13) [82] спрощує розрахунки, не призводячи до помітної втрати точності.

На практиці нерідко виявляється, що оптимальне наближення відновлених фізичних профілів розподілом Стюдента має ступінь свободи  $n(f) \geq 3$  ( $\chi(f) \geq 2$ ), тобто їхній другий момент є скінченним, що можливо внаслідок похибок при зрізанні фону та/або неховності розмиття через ОКР. У цьому разі у (2.4) при зростанні змінної  $\tau$  залежність від неї правої частини нівелюється. Вибір значення  $\tau$  у формулі (2.4) мінімізує чутливість до похибок зрізання фону порядку  $\leq 10\%$  і дозволяє у правій частині (2.4) замість усічених узяти повні другі моменти. Якщо моменти усіх правих частин системи (2.4) скінченні, обираючи для кожного з рівнянь  $h^0\tau = 2\pi M_{\infty}(f)$ , замість (2.4) одержимо співвідношення

$$\frac{1}{2\langle *n \rangle} + \frac{\pi h^{02} \langle \varepsilon^2 \rangle}{2M_\infty(f)} \approx \frac{\pi}{2} M_\infty(f), \text{ які при } \chi(f) \approx 2 \text{ близькі до формули (1.3) [84].}$$

Таким чином, якщо одна з нерівностей  $\chi(f) \geq 2$  або  $\chi(f) \leq 1,5$  виконується одночасно для усіх рефлексів, які підлягають сукупному аналізу, у системі рівнянь (2.4) залежність від меж відрізка інтегрування (границь обриву)  $\mp \tau/2$  можна усунути.

Отже, застосування співвідношення (2.4) узагальнює метод Холла–Вільямсона з  $\chi(N)=1$  та  $\chi(M)=1$  (припущення «Коші–Коші», [21, 32, 48]) або  $\chi(M)=\infty$  (параболічне наближення [21, 51]) на довільні значення ступеня  $\chi(M) \in [1; \infty)$  апроксимації розподілу мікрдеформацій функцією Пірсона VII типу.

Система (2.4) допускає застосування також і для різних (не кратних) максимумів через стандартні припущення про інваріантність розмірів ОКР та сумісність мікронапружень (модель Рейсса [48, 67]) або мікрдеформацій (модель Фойгта [48, 66]).

До системи рівнянь (2.4) може бути застосований, згідно з (1.8), перехід від дифракційної координати  $\Delta h$  до кутової  $2\theta$ . Однак, це може дещо знизити точність розрахованих характеристик субструктури.

Результатом проведеного аналізу є значення  $\langle *n \rangle$ , і, тим самим, профіль  $N$ , заданий як функція Коші з інтегральною шириною  $\beta_N = (2\langle *n \rangle)^{-1}$ , а також  $D_{\text{ОКР}} = d\langle *n \rangle$ ,  $d$  – міжплощинна відстань, яка відповідає розрахунку за рефlekсами першого порядку дифракції [21, 48].

Оскільки функцію інструментального розсіяння встановлено за дифракційними лініями реального матеріалу, для середніх значень розмірів ОКР і мікрдеформацій зразка ( $D_{\text{ОКР,зр}}$  та  $\tilde{\varepsilon}_{\text{II,зр}}$ ) з рівняння (1.1) і формули моментів слідує співвідношення  $D_{\text{ОКР,зр}}^{-1} = D_{\text{ОКР}}^{-1} + D_{\text{ОКР,ет}}^{-1}$  та  $\tilde{\varepsilon}_{\text{II,зр}}^2 = \tilde{\varepsilon}_{\text{II}}^2 + \tilde{\varepsilon}_{\text{II,ет}}^2$ , де  $D_{\text{ОКР,ет}}$  та  $\tilde{\varepsilon}_{\text{II,ет}}$  – відповідні характеристики еталона, для яких відомі лише оцінки  $\min(D_{\text{ОКР,ет}})$  та  $\max(\tilde{\varepsilon}_{\text{II,ет}})$  як умови нехтовності впливу дефектів

еталона на уширення дифракційних ліній [13]. З урахуванням цих співвідношень одержуємо такі оцінки параметрів субструктури зразка:

$$\frac{D_{\text{ОКР}}}{\left(1 + D_{\text{ОКР}}/\min(D_{\text{ОКР,ет}})\right)} \leq D_{\text{ОКР,зр}} \leq D_{\text{ОКР}}, \quad \tilde{\varepsilon}_{\text{II,зр}} = \tilde{\varepsilon}_{\text{II}} \pm \max(\tilde{\varepsilon}_{\text{II,ет}}). \quad (2.5)$$

Закон розподілу мікродеформацій  $\varphi(\varepsilon)$  встановлюється через повторне розв'язання рівняння згортки (1.7).

У загальному випадку, щоб встановити закон розподілу мікродеформацій  $\varphi(\varepsilon) \approx M(-h^0 \Delta h)$  (1.18), [21], у роботі [84] запропоновано повторно застосувати адаптовану програму РТІКР до рівняння згортки (1.7), де правою частиною є відновлений фізичний профіль  $f$ , у ролі ядра рівняння виступає профіль  $N$ , заданий як функція Коші з інтегральною шириною  $\beta_N = (2 \langle * n \rangle)^{-1}$ , розрахованою при розв'язанні системи (2.4). При цьому значення  $\tilde{\varepsilon}_{\text{II}}$  є додатковою інформацією про шукану функцію.

Для уникнення похибок, спричинених апроксимацією функції  $N$ , форму розподілу  $\tilde{\varphi}$  визначають повторним застосуванням модифікованої програми РТІКР до розв'язання рівняння

$$\tilde{\varphi}(-\Delta h) \oplus f_{h1^0}(\Delta h) = f_{h2^0}(\Delta h), \quad h1^0 < h2^0, \quad (2.6)$$

де  $h1^0, h2^0$  – різні порядки дифракції.

Справді, записавши  $f_{h^0}$  для обох порядків  $h1^0$  і  $h2^0$  як згортку (1.7), урахувавши співвідношення (1.9) і (1.18) й підставивши одержані вирази до (2.6), одержимо  $\tilde{\varphi}(-\Delta h) \oplus \varphi(-h1^0 \Delta h) \oplus N(\Delta h) = \varphi(-h2^0 \Delta h) \oplus N(\Delta h)$ , звідки

$$\tilde{\varphi}(-\Delta h) \oplus \varphi(-h1^0 \Delta h) = \varphi(-h2^0 \Delta h). \quad (2.7)$$

Оскільки, згідно з роботою [70], розподіл мікродеформацій є стійким, тобто застосування операції самозгортки до функції щільності розподілу зберігає

форму профілю, то ступені Пірсона VII типу розподілів  $\tilde{\varphi}(-\Delta h)$  і  $\varphi(\varepsilon) \approx M(-h^0 \Delta h)$  однакові. Масштаб розподілу задається розрахунком на попередньому етапі значенням  $\tilde{\varepsilon}_H$ .

Одержаний таким чином розв'язок дає явний вигляд розподілу  $\varphi(\varepsilon)$ , за яким встановлюється, крім інтегральної ширини  $\beta_\varepsilon$ , напівширини  $2\varepsilon_{1/2}$  та середнього  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  (якщо воно існує), оптимальний ступінь апроксимації функцією Пірсона VII типу й досліджується асиметрія розподілу мікродеформацій. Застосувавши формулу моментів до (2.6) та (2.7), які не залежать від апроксимації профілю  $N$ , можна показати, що розраховане таким чином значення  $\tilde{\varepsilon}_H$  буде збігатися із розрахунком за системою (2.4), що свідчить про незалежність одержаного розподілу  $\varphi(\varepsilon)$  від апроксимації профілю  $N$ .

Якщо ступінь свободи  $n(f) \approx const$  для усіх кратних рефлексів, то апроксимація форми розподілу мікродеформацій встановлюється без застосування програми РТІКР як розподіл Стюдента з тим же значенням ступеня свободи [50, 70] і масштабом  $\tilde{\varepsilon}_H$ . Зокрема, якщо  $\chi(f) \approx 1$  для усіх рефлексів, то  $\varphi(\varepsilon)$  є функцією Коші із значенням її інтегральної ширини, рівним  $\beta_\varphi = \pi^2 \tilde{\varepsilon}_H^2(\tau) / \tau$ .

У граничному випадку, якщо вплив розсіяння через дисперсність виявляється нехтовно малим (1.17), фізичні профілі, які виводяться модифікованим варіантом програми РТІКР як формальна залежність від мікродеформацій  $\varphi(\varepsilon)$ , після нормування до виконання  $\int \varphi(\varepsilon) d\varepsilon = 1$  є наближеннями функції щільності розподілу мікродеформацій [85].

### 2.3.2 Приклади застосування представленого підходу до розрахунку параметрів субструктури та їх порівняння із результатами традиційних методів

Тестування розробленої методики проведено для XRD-дифрактограм від порошку W після розмелу різної тривалості (4, 8, 24 та 48 год) [71]. Інструментальну функцію визначали за дифракційними кривими порошку вольфраму в стані поставки, уширення ліній якого обумовлене виключно інструментальними ефектами.

Ізотропність вольфраму та припущення про ізотропність форми ОКР у різних кристалографічних напрямках дозволяють провести сумісний аналіз інтегральних ширин усіх рефлексів. Коректність такого аналізу підтверджується малими відхиленнями розрахункових точок від прямих на лінеаризаціях типу Холла-Вільямсона (1.13) [32], побудованих для усіх чотирьох зразків (рисунок 2.13).

В усьому інтервалі кутів дифракції відновлені фізичні профілі цих зразків виявилися такими, що їхні оптимальні наближення розподілами Стьюдента не мають скінченного другого моменту [71], тому система (2.4) еквівалентна методу Холла-Вільямсона у припущенні Коші-Коші щодо вигляду функцій, які характеризують розмиття рефлексу через наявність ОКР та мікродеформацій, застосованого до інтегральних ширин фізичних профілів, відновлених методом регуляризації Тихонова (рисунок 2.13). З рисунка видно, що розрахункові точки із досить високою точністю накладаються на пряму, що дозволяє визначити параметри субструктури порошків згідно з (1.13) та (1.14). На рисунку 2.13 кутовий коефіцієнт лінійного тренду відповідає середньому значенню мікродеформації, а вільний член – величині, оберненій до  $D_{ОКР}$ . Довжина хвилі використовуваного випромінювання  $\lambda \approx 0,15406$  нм.

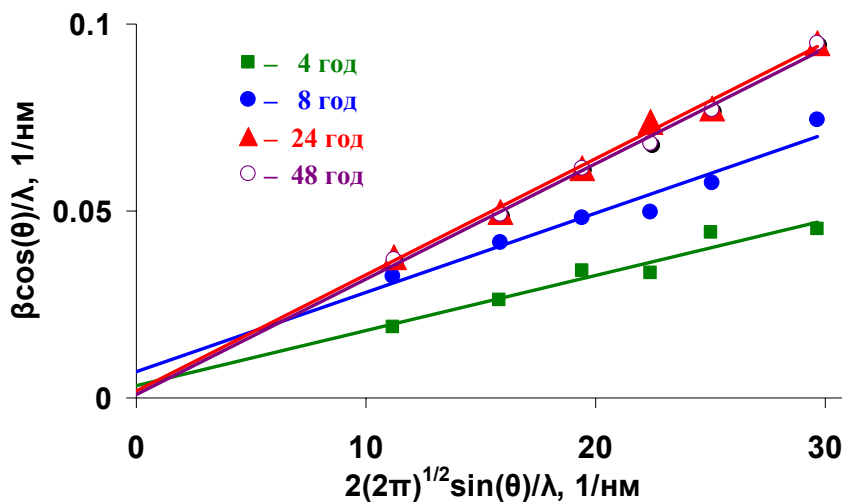


Рисунок 2.13 – Визначення субструктурних характеристик зразків порошку W після розмелу різної тривалості за інтегральними ширинами їхніх відновлених фізичних профілів. Лінійні тренди:

$$y = 0,0015x + 0,0033 \text{ (—■—)}; \quad y = 0,0021x + 0,0069 \text{ (—●—)};$$

$$y = 0,0031x + 0,0019 \text{ (—▲—)}; \quad y = 0,0031x + 0,0008 \text{ (—○—)}.$$

Лінеаризовані функції перетинаються з віссю абсцис з точністю до похибок вимірювань у області нульових значень (рисунок 2.13), і це означає дуже малу величину уширення кривих через дисперсність з розміром ОКР, більшим 100 нм. При цьому практично все уширення кривих визначається деформаціями другого роду, величина яких, вимірювана по нахилу прямих на рисунку 2.13, опиняється в інтервалі  $1,5 \cdot 10^{-3} - 3,1 \cdot 10^{-3}$ , послідовно збільшуючись у міру наростання тривалості розмелу з 4 до 24 год.

Згідно з результатами праць [50, 71], з усіх чотирьох зразків найменший середній розмір ОКР досягається при розмелі тривалістю 8 год. Оскільки розраховане значення середнього розміру ОКР потрапляє у межі чутливості рентгенодифракційного методу тільки для порошку W після 8-годинного розмелу, то порівняння параметрів субструктури, визначених різними методами, проводилося саме для цього матеріалу.

Для того, щоб підтвердити надійність кількісних оцінок, ряд авторів вдаються до гармонічного методу як до найбільш точного [13, 86], принаймні при визначенні середніх розмірів ОКР [21, 48]. Для визначення



субструктурних характеристик методом гармонічного аналізу був обраний кристалографічний напрямок (110), для якого наявні рентгенівські лінії двох порядків відбиття. Розділення перетворень Фур'є фізичних уширень цих ліній ( $A1(n)$  та  $A2(n)$ ) на компоненти  $AL(n)$  та  $Au(n)$ , що відповідають за розмиття на ОКР та мікродеформаціях, відповідно до класичного співвідношення (1.10) представлено на рисунку 2.14. Розділення було виконано з використанням розкладу у ряд Маклорена [81] проміжних та шуканих функцій.

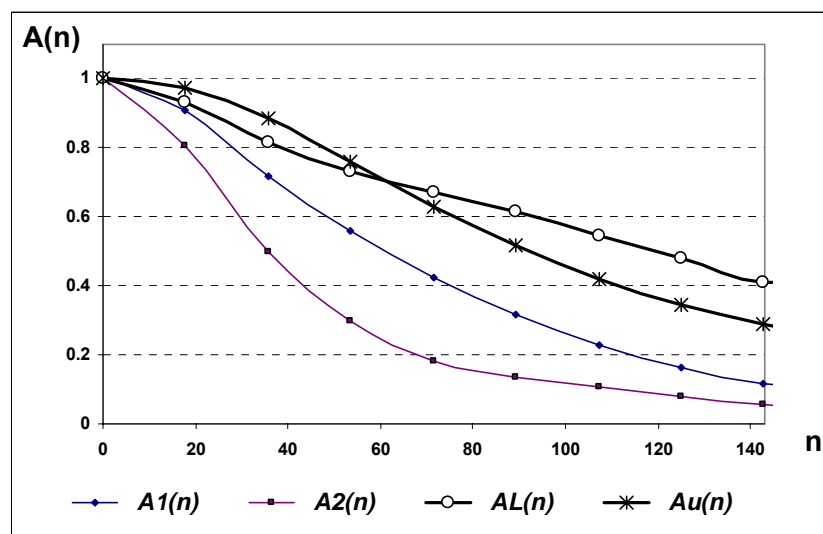


Рисунок 2.14 – Прообрази Фур'є фізичних профілів рефлексів (110) та (220) дифрактограми від порошку W після розмелу тривалістю 8 год ( $A1(n)$  та  $A2(n)$ ) та їх розділення на компоненти  $AL(n)$  та  $Au(n)$ , що відповідають за вплив ОКР та мікродеформацій

У таблиці 2.3 представлено субструктурні характеристики порошку вольфраму після 8 год розмелу, визначені із застосуванням розробленого підходу (рисунок 2.13, (●)), розраховані за методами ГАФРЛ (рисунки 2.14, 2.15) та Холла–Вільямсона у його традиційному застосуванні, для чого розрахунок фізичних уширень виконаний за параболічним наближенням (1.3) (рисунок 2.11, (■)). Для коректності порівняння із середнім значенням мікродеформацій, визначеного методом ГАФРЛ, для двох інших підходів у

якості середнього узято  $\varepsilon_{II} = \beta_{\varepsilon} / \sqrt{2\pi}$ . Так вибране  $\varepsilon_{II}$  відповідає співвідношенню (1.11) і співпадає з  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  у тому разі, якщо розподіл є нормальним.

Таблиця 2.3 – Субструктурні характеристики порошку вольфраму після 8 год розмелу, визначені різними методами. Розрахунки за методом Холла–Вільямсона зроблені у різних припущеннях щодо форми функцій, зумовлених впливом ОКР та мікродеформацій (К – функція Коші, Г – функція Гаусса)

Параметри субструктури	Метод ГАФРЛ, напрямок (110)	Розроблений підхід	Метод Холла–Вільямсона у припущеннях:		
			К–К	Г–Г	К–Г
$D_{\text{ОКР}}, \text{ нм}$	120	150	250	120	300
$\varepsilon_{II} \cdot 10^3$	2,2	2,1	2,4	2,6	2,6

За розрахованими лініями  $AL(n)$  та  $Au(n)$  (рисунок 2.14) було встановлено, згідно з роботою [48], значення середніх розмірів ОКР та мікродеформацій у напрямку (110) (рисунок 2.15). Порівняння одержаних параметрів субструктури досліджуваного порошку вольфраму (таблиця 2.3) показало, що їхні значення, розраховані методом Холла–Вільямсона, загалом вищі від знайдених як за представленою методикою, так і за методом ГАФРЛ у межах його застосовності. Порівняння із результатами методу ГАФРЛ приводить до висновку, що відносні відхилення середніх мікродеформацій, знайдених методом Холла–Вільямсона від значень, розрахованих методом ГАФРЛ (10–20%), у 2–4 рази перевищують відхилення значень тих же параметрів, визначених запропонованим методом (5%). Абсолютна розбіжність пропонованого підходу із методом ГАФРЛ у значеннях середніх мікродеформацій ( $10^{-4}$ ) не перевищила межі чутливості рентгенодифракційного методу. Найменше відхилення середніх

мікродеформацій від значень, визначених іншими методами, виявило припущення Коші–Коші графічного методу Холла–Вільямсона, тим самим підтвердивши попередній висновок про близькість фізичних профілів до розподілів Коші, зроблений на етапі їх відновлення методом регуляризації [71].

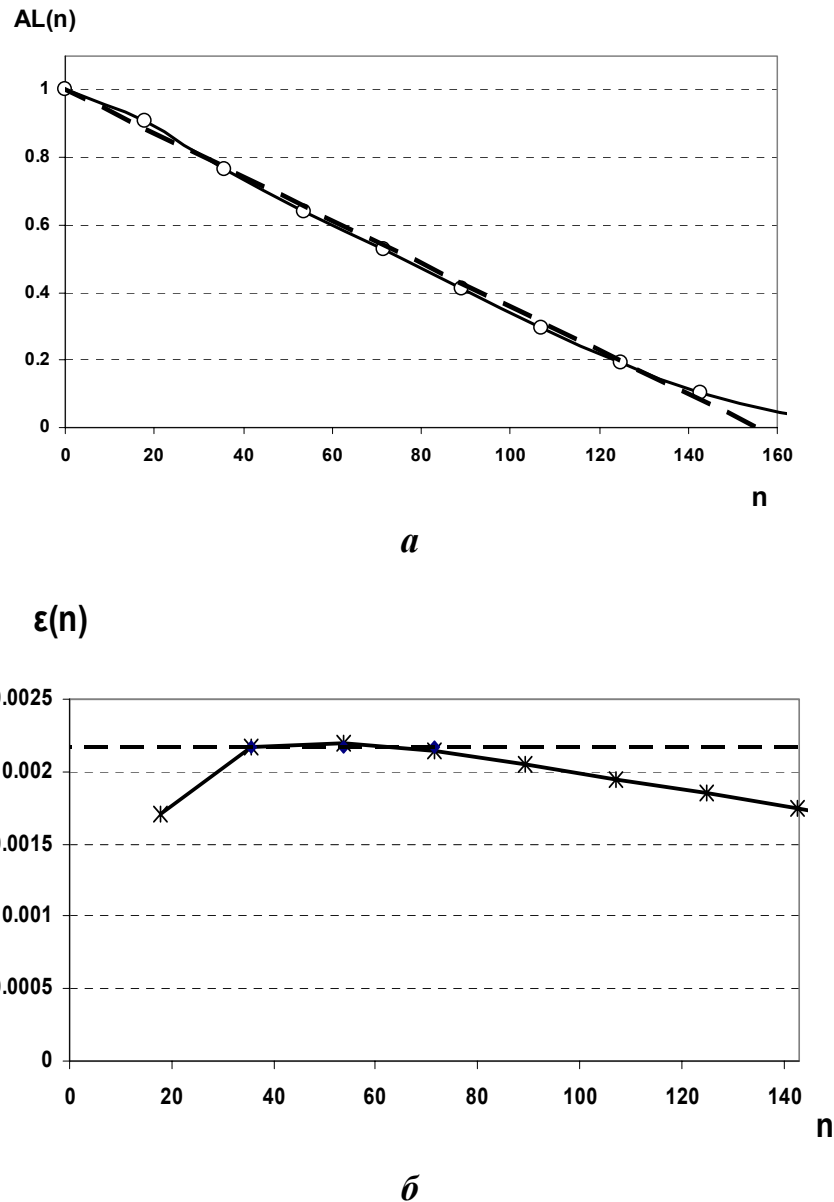


Рисунок 2.15 – До визначення середніх значень розмірів ОКР (*a*) та мікродеформацій (*b*) порошку W після розмелу тривалістю 8 год у напрямку (110) за компонентами  $AL(n)$  та  $Au(n)$ .

Уширення фізичних дифракційних ліній спричинене, головним чином, мікродеформаціями, оскільки середні значення  $D_{ОКР}$ , визначені усіма

методами (таблиця 2.3), виявилися більшими за 100 нм.

Незначний внесок дисперсності у розмиття фізичних профілів є головною причиною близькості значень мікродеформацій, знайдених у різних припущеннях, в умовах помітного розкиду середніх розмірів ОКР.

Справді, якщо  $\left(\frac{1}{D_{ОКР}}\right) \approx 0$ , то співвідношення (1.13) наближається до

$\beta_M = 2\sqrt{2\pi}\varepsilon_{II} \tan \theta^*$  з (1.12) і не залежить від показників  $\eta(M)$ ,  $\eta(N)$ , залежних від припущень щодо функцій, відповідальних за розмиття через мікродеформації та дисперсність. Тому кількісна оцінка значень середніх мікродеформацій  $\varepsilon_{II} = 2,35 \cdot 10^{-3} \pm 10\%$ , визначена за усіма представленими в таблиці 2.3 значеннями, виявила високу точність.

Оскільки вплив ОКР на ширину і форму дифракційних кривих у розглядуваному випадку нехтовний, то розбіжність у встановленні їхніх розмірів різними методами має другорядне значення після порівняння середніх мікродеформацій. Відносне відхилення середнього розміру ОКР, визначеного із застосуванням розробленого підходу, порівняно з результатом методу ГАФРЛ становить 25%, що значно менше, ніж відхилення результату застосування методу Холла–Вільямсона у припущенні Коші–Коші (110%).

### **2.3.3 Приклади побудови функції щільності розподілу мікродеформацій у зразку за фізичними уширеннями, визначеними за його дифрактограмою**

Наявність відновлених фізичних профілів забезпечує можливість дослідження їхньої форми. Зокрема, при виконанні умови (1.17) вплив ОКР на фізичні уширення нехтовно малий і за кривими фізичних уширень  $f(\varepsilon)$ , заданими як формальна залежність від мікродеформацій, можна побудувати функцію щільності розподілу мікродеформацій  $\varphi(\varepsilon)$  (1.18).

Для порошку W, розмеленого протягом 24 та 48 год, сукупний аналіз

розрахованих фізичних профілів (рисунок 2.13), показав, що практично все їхнє уширення обумовлене мікродеформаціями [71, 85].

На рисунку 2.16 представлено кутову залежність інтегральної ширини ( $\circ$ ) розрахованих функцій фізичного уширення дифракційних максимумів зразка порошку W, розмеленого протягом 24 год, у порівнянні з характерними кривими, які, згідно з (1.17) та (1.16), слугують ознаками впливу на розсіяння виключно мікродеформацій (суцільна лінія) або ОКР (штрихова лінія). З рисунка 2.16 видно, що значення інтегральної ширини профілів накладаються на тангенціальну криву з похибкою  $\delta_{\text{відн}} = 20\%$ . У відповідності до співвідношення (1.17) це означає нехтовність впливу ОКР на ширину дифракційних ліній у межах чутливості рентгенографічного методу.

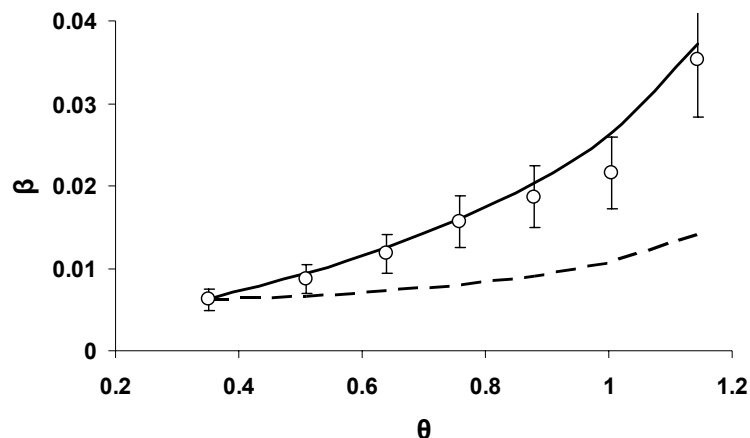


Рисунок 2.16 – Кутова залежність інтегральної ширини  $\beta = \beta_{f,2\theta^*}$  ( $\circ$ ) розрахованих фізичних дифракційних максимумів порошку вольфраму після 24 год розмелу та її порівняння з характерними кривими, пропорційними до функцій  $\tan(\theta)$  (—) та  $\cos^{-1}(\theta)$  (— —).

Виконання умови (1.17) дозволяє знехтувати впливом функції розсіяння на ОКР і визначати щільність розподілу мікродеформацій безпосередньо за фізичним профілем  $f = f(\varepsilon)$ , виведеним модифікованою програмою РТІКР як формальна залежність від деформації другого роду, так щоб виконувалося  $\varphi(\varepsilon) = f(\varepsilon) / \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon$ . На рисунку 2.17, а різними

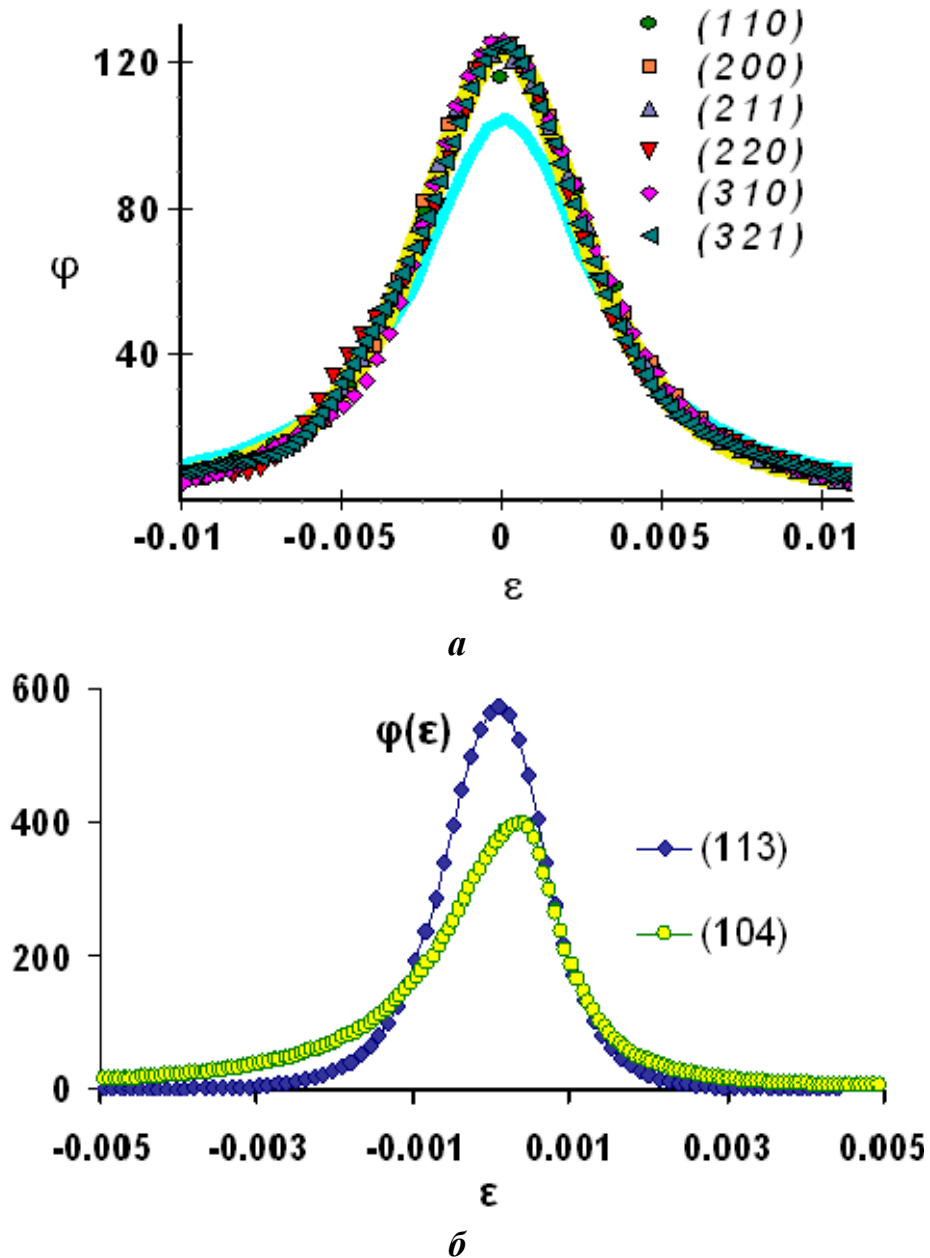


Рисунок 2.17 – Побудова функції щільності розподілу мікродеформацій за фізичними профілями, розрахованими методом регуляризації як залежність від мікродеформацій за рефlekсами з індексами  $(hkl)$  дифрактограм порошоків вольфраму після розмелу тривалістю 24 год (а) та  $\text{HfB}_2+2\%\text{CrB}_2$  (б). Суцільна лінія на (а) – щільність розподілу, знайдена за припущеннями методу апроксимації (—).

символами представлено наближення щільності розподілу  $\varphi(\varepsilon)$ , побудовані за відновленими методом регуляризації фізичними профілями порошку W після тривалого (24 год) розмелу для різних напрямків  $(hkl)$ . За цими

наближеннями, які підлягають сукупному аналізу внаслідок пружної ізотропії вольфраму, визначено функцію щільності розподілу мікрореформацій (таблиця 2.4).

Таблиця 2.4 – Порівняння параметрів функції щільності розподілу мікрореформацій у порошку вольфраму після 24 год розмелу, знайденої із застосуванням різних методів для відновлення фізичного профілю

Метод	Ступінь Пірсона	$\varepsilon_{1/2} 10^3$	$\beta_\varepsilon 10^3$	$\varepsilon_{II} 10^3$
Регуляризації	1,5	3,1	8,0	3,2
Апроксимації	1	3,3	9,6	3,8



Збіг відповідних кривих (рисунок 2.17, а) встановлюється безпосередньо за результатами роботи модифікованої програми РТІКР, що дозволяє не вдаватися до перевірки умови (1.17) умов нехтовності впливу та до порівняння з характерними кривими (рисунок 2.16).

Збіг усіх наближень функції щільності розподілу (символи рисунка 2.17, а) між собою помітний навіть для вузьких рефлексів (символи ●, ■), для яких нестійкість задачі деконволюції проявляється значною мірою. Суцільна лінія (—) на рисунку 2.17, а – це щільність розподілу, побудована у рамках припущення Коші–Коші із розрахованою за методом апроксимації інтегральною шириною  $\beta_\varepsilon \approx 9,6 \cdot 10^{-3}$  і напівшириною  $2\varepsilon_{1/2} \approx 6,5 \cdot 10^{-3}$ .

На рисунку 2.17, б для порівняння наведено щільності розподілу мікрореформацій, побудовані за фізичними профілями дифрактограми кераміки  $\text{HfB}_2 + 2\% \text{CrB}_2$  [17]. На відміну від вольфраму (рисунок 2.17, а), спостерігаємо як кристалографічну анізотропію розподілів, так і виражену їхню асиметрію, найімовірніше зумовлену суттєвою відмінністю між максимальними мікронапруженнями розтягу та стиску

Хоча на рисунку 2.17, а помітно відмінність між функціями щільності розподілу мікрореформацій  $\varphi(\varepsilon)$ , знайденими за двома різними підходами, порівняння їхніх параметрів (таблиця 2.4) виявляє збіг із похибкою  $< 10\%$  за

напівшириною та  $\approx 20\%$  за іншими параметрами, що зумовлено розбіжністю форми кривих, показником якої є ступінь Пірсона. Таким чином, виявлено, що для досліджуваного зразка застосування методу апроксимацій дозволяє одержати середні оцінки розподілу мікродеформації із прийнятною (згідно з [10, 21]) точністю, однак не дає достатньо інформації для встановлення закону розподілу.

Для перевірки достовірності висновку про характер дефектів субструктури досліджуваного порошку, в тому числі розрахованої функції щільності розподілу  $\varphi(\varepsilon)$ , було змодельовано рефлекси дифрактограми матеріалу за встановленими характеристиками та наявною інструментальною функцією [85]. Для цього у визначеній функції щільності  $\varphi(\varepsilon)$  треба повернутися до кутової змінної  $2\theta$  згідно з формулою (2.2) для усіх положень наявних дифракційних максимумів  $2\theta^*$ . З урахуванням нехтовного впливу ОКР, так знайдені профілі є не що інше, як фізичні уширення  $f_{2\theta^*}(2\theta)$ . Згортаючи кожен з них із відповідним положенню максимуму інструментальним уширенням згідно з формулою (1.1), одержимо розрахункові (модельні) дифракційні криві  $h_{\text{мод}} = g \oplus f$ . Їхній збіг з експериментальними кривими досліджуваного зразка було встановлено для усіх профілів з рисунка 2.17 а. Приклади порівняння відповідних кривих у трьох положеннях дифракційних максимумів  $2\theta^*$  представлено на рисунку 2.18, де експериментальні криві представлено після зрізання фону і згладжування. Збіг модельних дифракційних ліній  $h_{\text{мод}} = g \oplus f$  (рисунок 2.18, жирна лінія ) з експериментальними  $h$  (рисунок 2.18, лінія ) для кратних відбиттів  $(110)$  та  $(220)$  на рисунку 2.18 є підтвердженням вірогідності зроблених висновків про характер і розподіл дефектів субструктури у напрямку  $(110)$ .

У розглядуваному випадку пружна ізоотропія вольфраму дозволяє обмежитися перевіркою будь-яких двох рефлексів. Малість різниці розрахованих й експериментальних кривих, представленої на рисунку 2.18



тонкою кривою (—), не тільки повністю підтверджує висновки про субструктуру досліджуваного зразка, зроблені із застосуванням методу регуляризації Тихонова до розв'язання рівняння згортки, але й показує, що розшифровка дифрактограм пропонуваним методом зберігає достатньо інформації для визначення закону розподілу мікродеформацій.

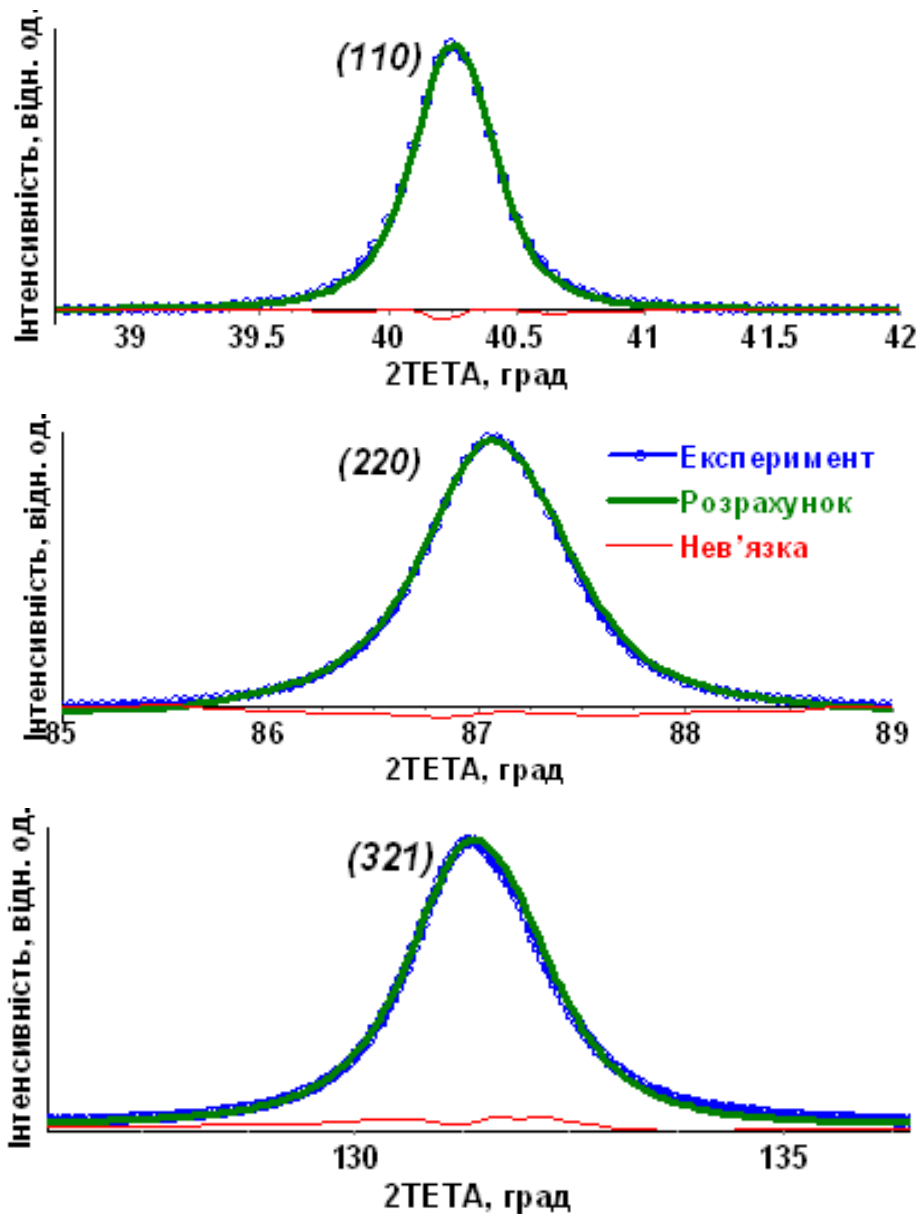


Рисунок 2.18 – Порівняння розрахованих (жирна лінія —) та експериментальних (символи —○—) дифракційних ліній з різними індексами ( $hkl$ ) зразка порошку W після 24-годинного розмелу. Тонка лінія (—) – функція нев'язки.

## 2.4 Порівняння основних етапів розробленого підходу із традиційними методами обробки дифрактограм

У таблиці 2.5 підсумовано основні етапи обробки дифрактограм за розробленою методиками у порівнянні із традиційними підходами.

Таблиця 2.5 – Основні етапи обробки дифрактограм за традиційною та розробленою методиками

N	Етап	Традиційна методика	Запропонована методика
1	Підготовка даних	Стандартна попередня обробка рентгенограм зразка й еталона (розділ 2.1, рисунок 2.1)	
2	Фізична інтерпретація	Розділення ефектів дифракції на ОКР та мікродеформаціях	
2.1	Відновлення фізичного профілю	Тільки ГАФРЛ у просторі об'єкта, за Фур'є-трансформантами зразка й еталона	За рефlekсами зразка й еталона методом регуляризації Тихонова (розділ 2.2, рисунки 2.2, 2.3 та 2.6)
2.2	Розрахунок числових характеристик фізичного профілю	За рефlekсами зразка й еталона	За явним виглядом відновленого на етапі 2.1 фізичного профілю (розділ 2.2.5, рисунки 2.9, 2.10, таблиці 2.1 та 2.2)
2.3	Розрахунок параметрів субструктури	Згідно з апіорними припущеннями про тип функцій розмиття на мікродеформаціях та ОКР (рисунки 2.11, 2.14 та 2.15)	З урахуванням форми відновленого фізичного профілю (розділ 2.3.1, система (2.4), рисунки 2.11, 2.13)
2.4	Визначення профілів розсіяння, зумовлених різними факторами	В окремих (простих або граничних) випадках	У загальному випадку (розділ 2.3.2, формула (2.6))

Етап підготовки експериментальних даних стандартний, він полягає у зрізанні фону, згладжуванні та розділенні окремих рефлексів досліджуваних рентгенограм зразка й еталона (попередня обробка) і може бути проведений за допомогою будь-якого із загальноживаних спеціальних програмних продуктів. Особливістю представленої методики на цьому етапі є можливість не виділяти  $K\alpha$ -дублет у разі його наявності.

Етап 2.1 є ключовим моментом розробленої методики. Він полягає у відновленні функції істинного фізичного уширення  $f$  із застосуванням модифікованої програми РТІКР, яка реалізує метод регуляризації Тихонова розв'язання рівняння згортки [9, 15, 50, 79]. На відміну від методу ГАФРЛ [8, 11, 13, 21, 48], який встановлює форму фізичних профілів у просторі об'єкта, розроблений підхід визначає фізичний профіль у просторі спостережуваних, тобто як функцію від кутової та від дифракційної координати. Традиційні методи, які здійснюють аналіз субструктури без переходу до простору об'єкта, визначають не сам фізичний профіль, а лише певні його характеристики, такі як інтегральна ширина (група методів аналізу інтегральних ширин [21, 32, 60 – 63]), центральні моменти другого порядку (метод моментів [21, 64]) тощо за відповідними параметрами дифракційних ліній зразка й еталона (етап 2.2). Розроблений підхід передбачає встановлення числових параметрів фізичного профілю за його явним виглядом, що дозволяє уникнути похибок, спричинених наближеннями дифракційних ліній зразка й еталона у рамках апріорних припущень традиційних методів. Ця перевага пропонованого підходу є особливо суттєвою для відносно вузьких ліній зразка,  $\beta_h \leq 3\beta_g$ , коли похибка застосування традиційних методів становить більше 30 % [20].

Розрахунок параметрів субструктури (етап 2.3) традиційними методами передбачає жорсткі апріорні припущення про тип функцій розмиття на ОКР та мікродеформаціях, свої для кожного з методів (розділ 1.5). Розбіжність у їх застосуванні до визначення середніх мікродеформацій та розмірів ОКР зумовлена відмінністю апріорних припущень різних підходів і може

становити 30% і більше навіть для відносно широких ліній [13, 21]. Розроблений підхід передбачає встановлення середніх мікродеформацій та розмірів ОКР за системою співвідношень (2.4), вільною від жодних апріорних припущень, що дозволяє уникнути спричинених цими припущеннями похибок. Необхідні для розв'язання системи (2.4) числові характеристики фізичного профілю забезпечуються його явним виглядом, одержаним на етапі 2.1.

Етап 2.4 полягає у визначення профілів розсіяння, зумовлених впливом ОКР та мікродеформацій кристалічної ґратки.

Граничні випадки, у яких встановлення профілів розсіяння може бути здійснено із застосуванням традиційних методів, характеризуються нехтовністю впливу на розмиття дифракційних ліній зразка будь-яких двох факторів із трьох (інструментальне уширення, розмиття через ОКР та мікродеформації), розділ 1.4. Метод ГАФРЛ з високою вірогідністю визначає функцію розмиття на ОКР у просторі об'єкта [13, 21], а розподіл мікродеформацій – за умови, що він близький до нормального [10]. Якщо дифракційні лінії зразка й еталона є функціями Коші, маємо простий випадок розв'язання рівнянь згортки (1.1) і (1.7) (розділ 1.2.1), який дозволяє в якості профілів розмиття на ОКР та мікродеформаціях узяти функції Коші із інтегральними ширинами, розрахованими за методом апроксимації згідно з (1.2) [10, 32].

У рамках представленого підходу розширюється область граничних і простих випадків. Тепер граничні випадки характеризуються нехтовністю впливу на розмиття дифракційних ліній зразка одного з двох факторів (розмиття на ОКР або мікродеформаціях), а якщо фізичні профілі усіх кратних рефлексів мають однакові ступені розподілу Пірсона VII типу, то розподіл мікродеформацій матиме такий самий ступінь. У загальному випадку представлений підхід дозволяє встановити оптимальні апроксимації профілю розмиття на ОКР за результатами етапу 2.3 і щільності розподілу мікродеформацій за співвідношенням (2.6), можливість застосування якого забезпечується результатами ключового етапу 2.1.

## Висновки до Розділу 2

Програму розв'язку рівняння згортки методом регуляризації Тихонова (РТИКР) адаптовано до задачі математичної обробки рентгенограм.

Розроблено й обґрунтовано методику автоматизованого вибору варіанта наближення фізичного профілю, шуканого за методом регуляризації, за наперед заданим значенням відносної нев'язки розв'язку рівняння згортки, яка дозволяє досягти компромісу між точністю та стійкістю розв'язку.

Метод регуляризації, який не потребує припущень про форму дифракційних ліній, дозволив розвинути підхід до визначення середніх значень мікрODEформації та розміру ОКР, вільний від апріорних припущень щодо форми профілів, уширення яких зумовлено кожним з цих факторів, а отже і від похибок, зумовлених цими припущеннями.

Проведене порівняння фізичних профілів та параметрів субструктури, знайдених за допомогою класичного методу ГАФРЛ, методу апроксимації, методу ітеративної регуляризації та розробленої методики показує, що аналіз результатів представленого підходу на основі сучасних знань в області фізики твердого тіла свідчить про їх достовірність та об'єктивність.

Застосування методу регуляризації дозволяє підвищити роздільну здатність рентгенодифракційного методу й чутливість до порушення симетрії за рахунок усунення інструментального уширення та переходу від зафіксованих експериментальних кривих до фізичних дифракційних кривих розглядуваних об'єктів.

Показано, що розроблений підхід розширює межі рентгенодифракційного методу для дослідження субструктури кристалічних матеріалів, дифракційні криві яких сумірні за шириною з еталонними, а також забезпечує можливість встановлення закону розподілу

мікродеформацій. Вірогідність встановлених розподілів підтверджено збігом експериментальних та модельних дифракційних ліній.

Комп'ютерна реалізація методу не потребує значних обчислювальних ресурсів і може бути включена до існуючих програмних пакетів обробки дифрактограм в режимі реального часу, розширивши можливості їхнього застосування.

Застосування комп'ютерної реалізації методу регуляризації для відновлення фізичних дифракційних ліній фактично є створенням цифрової «апаратної приставки» до наявного обладнання, рівнозначної заміні обладнання на більш точне, і не призводить при цьому до збільшення витрат та екологічних ризиків.

### РОЗДІЛ 3

#### ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНОГО ПІДХОДУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СУБСТРУКТУРИ МЕХАНОАКТИВОВАНИХ ПОРОШКІВ W, WC ТА Fe

У виробництві твердих сплавів підготовка шихт є одним з найважливіших етапів, що визначають закономірності спікання і властивості виробів. При одержанні нових конструкційних та функціональних матеріалів методом порошкової металургії використовують методи механоактивації вихідних порошків, що приводить до росту дефектності їхньої кристалічної структури. Дослідження дефектів кристалічної структури механоактивованих порошків представляє особливий інтерес, оскільки порушення ідеальності різних типів впливають на властивості твердих тіл не меншою мірою, ніж склад та атомно–кристалічна структура.

Підвищення рівня дефектності механоактивованих порошків фіксується як зростання уширення їхніх рентгенівських ліній у порівнянні з бездефектними зразками. Уширення дифракційних кривих може виникати як внаслідок накопичення мікрореформацій, так і появи ОКР з розмірами, меншими за 100 нм. Встановлення природи уширення дифракційних ліній механоактивованих порошків вольфраму [71], карбїду вольфраму [82] та залїза [80] здійснене за представленою у розділі 2 методикою, яка базується на аналізі форми фізичних дифракційних кривих, відновлених за методом регуляризації Тихонова.

Дослідження проводили на рентгенограмах зразків металевих і керамічних матеріалів, які були одержані в режимі поточкового  $\theta$ -2 $\theta$  сканування з кроком  $\Delta 2\theta = 0.02$ – $0.1^\circ$  і при фокусуванні по Бреггу-Брентано у  $\text{Cu-K}_\alpha$ - й  $\text{Co-K}_\alpha$ -випромінюванні на дифрактометрах HZG-4 і ДРОН-4.

У розділі 3.1 досліджено вплив часу розмелу порошку вольфраму в кульовому млині на зміну середніх значень мікронапружень та розмірів ОКР

[71]. Визначені характеристики та їх залежності від тривалості розмелу узгоджуються із висновками, одержаними іншими методами експериментальних досліджень [71].

У розділі 3.2 представлено дослідження дефектної структури порошків карбіду вольфраму при тривалому (72 год) розмелі шихти сплаву ВК8 в кульовому млині в середовищі ацетону, виконане методами рентгенографії [82]. Результати аналізу форми профілів і ширини рентгенівських дифракційних ліній сумісні з уявленнями про формування при розмелі неоднорідного дефектного стану порошків карбіду вольфраму та їхньої бідисперсності, з нанорозмірною компонентою [82].

У розділі 3.3 представлено застосування розробленої методики до визначення характеристик дефектного стану механоактивованих порошків заліза, досліджених у роботах [80, 87]. Наведено результати дослідження впливу режиму розмелу у високоенергетичному млині та його тривалості на параметри субструктури порошку заліза.

Наведено порівняння результатів дослідження субструктури, одержаних із застосуванням описаної методики, з результатами застосування інших методів, проведений їхній порівняльний аналіз.

### **3.1 Дослідження впливу кульового розмелу на субструктурні характеристики порошку вольфраму**

Завдяки своїм унікальним властивостям вольфрам одержав широке застосування в різних областях техніки і, особливо тих, що потребують високої стійкості в екстремальних умовах роботи – як в самостійному вигляді, так і у складі сплавів, сполук, композитів і ін. Проте отримання з нього високощільних заготовок методом порошкової металургії вельми утруднене [88 – 90], що негативно позначається на службових характеристиках готових виробів. У роботах [91 – 93] показано, що здатність до спікання значно підвищується при використанні сумішей із субмікронним



і навіть нанометровим розміром фаз, синтезованих шляхом сумісного розмелу початкових порошків вольфраму і міді – в цьому випадку може бути досягнута щільність зразків, близька до теоретичної.

Відомо, що будь-який вид подрібнення є механоактивацією, оскільки під дією зовнішніх сил збільшується запас енергії подрібнюваної речовини. У сучасному виробництві для здійснення цієї операції найчастіше використовують різного роду млини [94, 95]. Умови подрібнення істотно впливають на дисперсність, морфологію, дефектність частинок. Згідно з результатами, викладеними в роботі [96], із збільшенням тривалості розмелу порошку WC в кульовому млині знижується середній розмір частинок і підвищується ступінь їхньої дефектності. При цьому відмічено, що диспергування порошку носить затухаючий характер, а пластична деформація частинок здійснюється розмноженням і ковзанням дислокацій.

Відомо, що пластична деформація тією чи іншою мірою завжди супроводжує руйнування навіть досить крихких матеріалів при різноманітних видах навантаження [97]. Так, результати дослідження особливостей руйнування і пластичної деформації при плющенні порошків BN [98-101], AlN [102], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [103] та ін. свідчать про істотну зміну їхнього структурного стану, що забезпечує активацію порошків в подальших процесах технологічного переділу і поліпшення властивостей готових виробів. Це привело до появи нового напрямку в технології плющення – активації крихких порошків [104].

Викладене приводить до висновку про доцільність дослідження впливу механічного подрібнення на структурні характеристики порошку вольфраму. У розділі представлено дослідження впливу часу розмелу порошку вольфраму в кульовому млині на зміну його субструктурних параметрів за результатами роботи [71].

### 3.1.1 Мета й методи досліджень

Розмел проводили у барабані з неіржавіючої сталі при співвідношенні твердосплавних куль і порошку вольфраму 6:1. Швидкість обертання барабана складала 74 об/хв. Для попередження помітного окислення і злипання дрібних частинок як середовище використовували ацетон.

Рентгенографічний аналіз порошків проводили на дифрактометрі Дрон-4 в  $CuK\alpha$  фільтрованому випромінюванні. Запис дифрактограм здійснювали покроковим скануванням з кроком  $0,05^\circ$ . Первинну обробку (зрізання фону, згладжування, виокремлення піків) виконували за допомогою програмного пакету New\_profile [16], параметри субструктури встановлювали згідно з методикою, представленою в роботах [83, 84] (розділ 2).

У роботі [71] досліджено впливу часу розмелу порошку вольфраму на дисперсність і форму частинок. Дисперсність частинок вимірювали за допомогою лазерного аналізатора зернистості «PRO-7000». Для оцінки питомої поверхні порошків використовували метод теплової десорбції азоту (установка MPP2). Форму частинок порошку W і морфологію їхньої поверхні вивчали електронно-мікроскопічним методом (Superprobe-731).

### 3.1.2 Результати досліджень та їх обговорення

За дифракційними лініями п'яти зразків порошку вольфраму (рисунок 3.1), після їхньої попередньої обробки з використанням програмного пакету New\_profile, були відновлені криві фізичних профілів (рисунок 3.2) для усіх видимих рефлексів дифрактограм від порошків, які зазнали розмелу.

Інструментальну функцію визначали за дифракційними кривими порошку вольфраму в початковому стані (лінія 0 на рисунку 3.1), уширення ліній якого обумовлене виключно інструментальними ефектами. Фізичні дифракційні криві визначали з використанням адаптованої програми РТІКР (розділ 2.2) у режимі автоматизованого вибору наближеного розв'язку за

наперед заданою відносною нев'язкою [50, 79], значення якої потрапляє в інтервал [0,003;0,02].

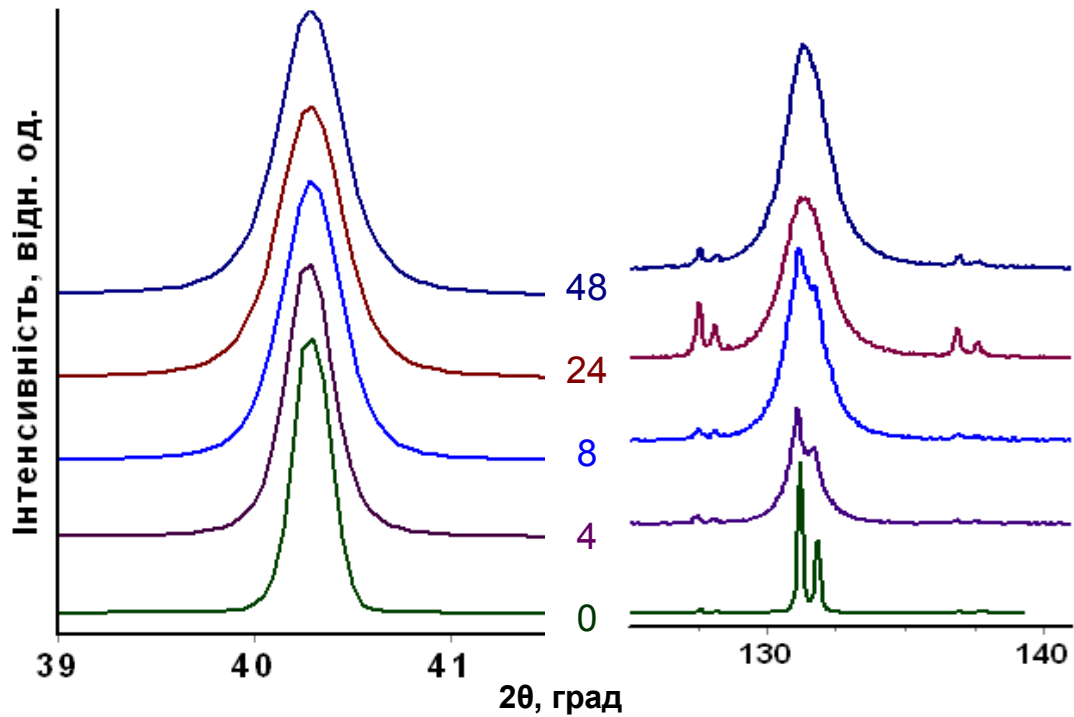


Рисунок 3.1 – Дифракційні лінії зразків порошку W, цифри біля кривих – час розмелу в годинах. Лінії зсунуті вздовж осі ординат. Рефлекси при  $2\theta \approx 127,55$  та  $136,90^\circ$  – лінії еталона Si.

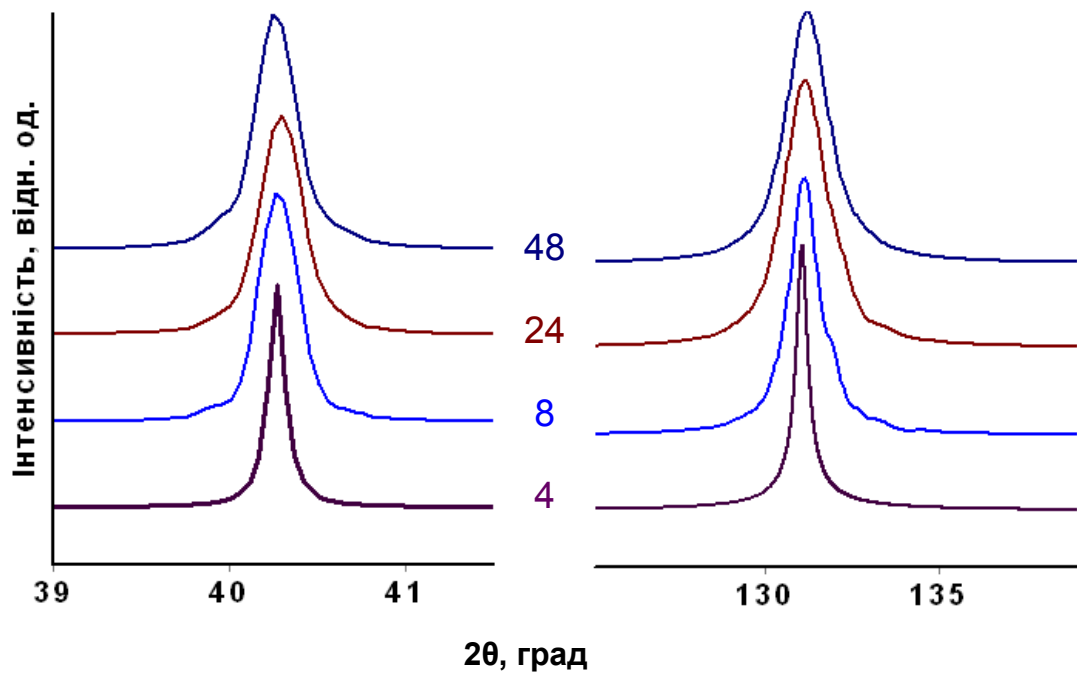


Рисунок 3.2 – Фізичні дифракційні лінії зразків порошку W, цифри біля кривих – час розмелу в годинах. Лінії зсунуті вздовж осі ординат.

У розділі 2.3.2 проведено сумісний аналіз інтегральних ширин усіх рефлексів кожного з чотирьох зразків (рисунок 2.13) згідно з системою (2.4). Одержані фізичні дифракційні лінії, приклади яких наведено на рисунку 3.2, в усьому інтервалі кутів дифракції досить точно описуються функціями Пірсона VII із величиною показника  $\chi$  в інтервалі його значень  $\chi \in [1; 1,75)$ , тобто їхні оптимальні наближення розподілами Стюдента не мають скінченного другого моменту. Тому система (2.4) зводиться до методу Холла–Вільямсона у припущенні Коші–Коші щодо вигляду функцій, які характеризують розмиття рефлексу через наявність ОКР та мікродеформацій, застосованого до інтегральних ширин фізичних профілів, відновлених методом регуляризації (рисунок 2.13). У таблиці 3.1 представлено розраховані згідно з лінеаризацією рисунка 2.13 середні значення розмірів ОКР, мікродеформацій  $\varepsilon_{II} = \beta_{\varepsilon} / \sqrt{2\pi}$  (у роботі [71] узято  $\varepsilon_{II} = \beta_{\varepsilon} / 2$ ) та відповідних  $\varepsilon_{II}$  середніх мікронапружень. Оцінка розміру ОКР зразка проведена з урахуванням розрахованих за рисунком 2.13 значень  $D_{\text{ОКР}}$  та оцінок (2.5) разом із значенням  $\min(D_{\text{ОКР,ет}}) = 150$  нм [13].

Таблиця 3.1 – Середні значення розміру ОКР, величини мікродеформацій та мікронапружень другого роду, що накопичуються у зразках порошку W у міру наростання тривалості розмелу

Тривалість розмелу, год	Середній розмір ОКР, нм		Середнє мікродеформацій, $\varepsilon_{II} \cdot 10^3$	Середнє мікронапруження, ГПа
	максимум	мінімум		
4	200	85	1,5	0,6
8	150	75	2,1	0,8
24	500	115	3,1	1,2
48	1200	135	3,1	1,2

Наявність відновлених фізичних профілів надає можливості більш детального дослідження розподілу мікродеформацій, дозволяючи знаходити, крім його середніх значень (таблиця 3.1), функцію щільності розподілу

згідно з (2.6). У разі, якщо вплив ОКР на розвиття дифракційних ліній нехтовний, можна скористатися процедурою побудови функції щільності розподілу мікродеформацій, представленою у розділі 2.3.2 на прикладі зразка порошку вольфраму після 24 год розмелу (рисунок 2.17), що було здійснено у роботі [85] також і для порошку, розмеленого протягом 48 год. З рисунка 3.3 видно, що і в цьому разі значення інтегральної ширини профілів ( $\circ$ ) накладаються на тангенціальну криву (суцільна лінія) з похибкою  $\delta_{\text{відн}} \leq 10\%$ , що у відповідності до співвідношення (1.17) означає нехтовність впливу ОКР на ширину дифракційних ліній у межах чутливості рентгенографічного методу.

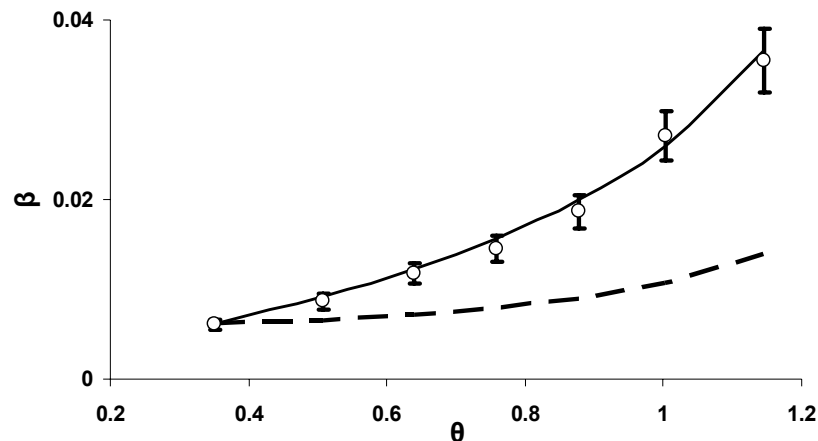


Рисунок 3.3 – Кутова залежність інтегральної ширини  $\beta = \beta_{f,2\theta^*}$  ( $\circ$ ) фізичних дифракційних максимумів порошку вольфраму після 48 год розмелу та її порівняння з характерними кривими, пропорційними до функцій  $\tan(\theta)$  (—) та  $\cos^{-1}(\theta)$  (— —) [71].

Тому щільність розподілу мікродеформацій для зразка після тривалого (48 год) розмелу була побудована безпосередньо за сукупністю фізичних дифракційних кривих, представлених як формальна залежність від мікродеформації, аналогічно рисунку 2.17. У зразків порошку W, тривалість розмелу яких становила 4 та 8 год, середній розмір ОКР виявився дещо меншим, ніж у зразків після більш тривалого розмелу (таблиця 3.1),

внаслідок чого їхні фізичні профілі, побудовані як залежність від  $\varepsilon$ , виявили помітні розбіжності на відміну від прикладу на рисунку 2.17. Ступінь Пірсона для усіх ліній першого зразка виявилася близькою до 1, а другого – до 1,5, що дозволило побудувати апроксимації функцій щільності розподілу мікрдеформацій як функції Пірсона VII типу із відповідним значенням ступеня й інтегральною шириною, розрахованою за результатами попереднього етапу (рисунок 2.13, таблиця 3.1). Параметри розподілів мікрдеформацій в усіх чотирьох зразках представлені у таблиці 3.2, а самі функції щільності розподілів – на рисунку 3.4, *г*.

Таблиця 3.2 – Порівняння параметрів функції щільності розподілу мікрдеформацій у порошках вольфраму після розмелу різної тривалості

Тривалість розмелу, год	$\varepsilon_{1/2} \cdot 10^3$	$\beta_{\varphi(\varepsilon)} \cdot 10^3$	Ступінь Пірсона
4	1,2	3,9	1
8	2,1	5,3	1,5
24	3,1	8,0	1,5
48	3,0	7,8	1,5

Одержані результати рентгенографічних досліджень (таблиця 3.1) приводять до висновку, що у використовуваних режимах розмелу порошку вольфраму практично все уширення його дифракційних ліній визначається деформаціями другого роду, обумовленими полями напружень хаотично розподілених дислокацій, що вводяться при розмелі. Розмел протягом перших 4–8 год супроводжується істотним зростанням мікронапружень до рівня 0,8 ГПа з подальшим насиченням і стабілізацією мікронапружень на рівні 1,2 ГПа при збільшенні часу розмелу до 24–48 годин (таблиця 3.1, рисунок 3.4, *в*). У той же час інтенсивні процеси подрібнення відбуваються протягом перших стадій процесу розмелу (до 8 год), коли має місце подрібнення досить крупних ОКР до мінімального рівня розмірів порядку 75–150 нм, після чого спостерігається подальше укрупнення ОКР (таблиця 3.1, рисунок 3.4, *а*). Цьому процесу відповідає і збільшення розмірів часток–

агломератів (рисунок 3.4, б), виявлене у роботі [71] методом розсіювання лазерного випромінювання на дисперсних частинках. Фактично за використаних умов розмелу виявляється перехід до стабільного в часі стану (рисунок 3.4), коли енергія, що підводиться, витрачається не на подальше

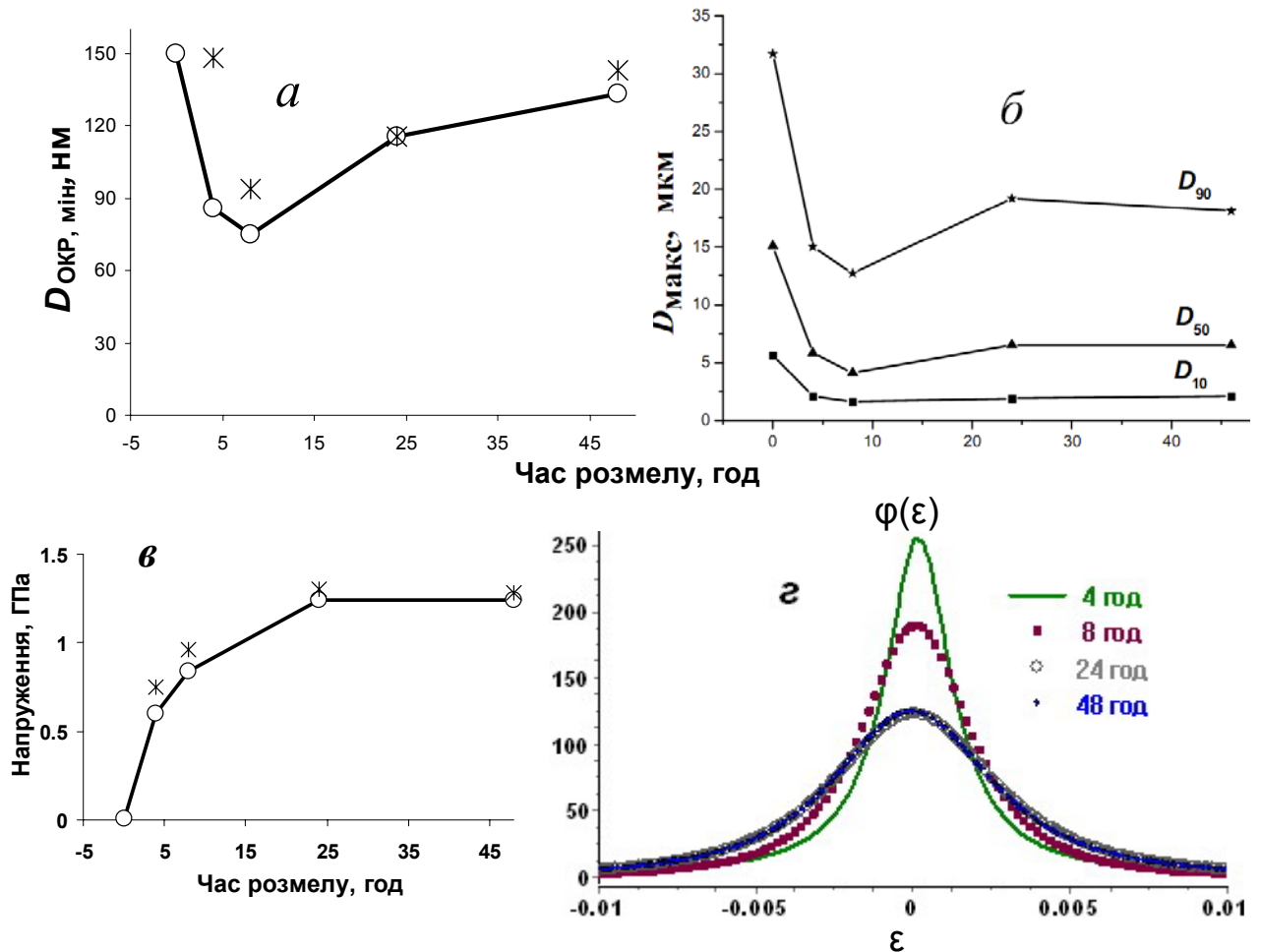


Рисунок 3.4 – Накопичення дефектів у процесі розмелу порошку W. Вплив тривалості розмелу на: нижню межу середніх розмірів ОКР зразка (а); характеристичні розміри частинок (б) [71]; середнє значення мікронапружень (в); щільності розподілу мікродеформацій (г). Методи розрахунку параметрів субструктури: O – регуляризації; ж – апроксимації.

подрібнення ОКР, а на процеси їх пластичної деформації і руйнування з подальшим агломеруванням, що виявляється у стабілізації рівня запасеної енергії деформацій і збігові розподілів мікродеформацій у зразках після тривалого (24 та 48 год) розмелу. Висновок про стабілізацію фракційного

складу порошку при збільшенні тривалості розмелу понад 24 год зроблено у роботі [71] також із застосуванням електронно-мікроскопічного методу та за аналізом кінетики осідання частинок у воді (рисунок 3.5, *a*), а методом теплової абсорбції азоту там же показано різке зростання питомої поверхні порошоків при розмелі до 8 год із подальшим уповільненням цього процесу (рисунок 3.5, *б*).

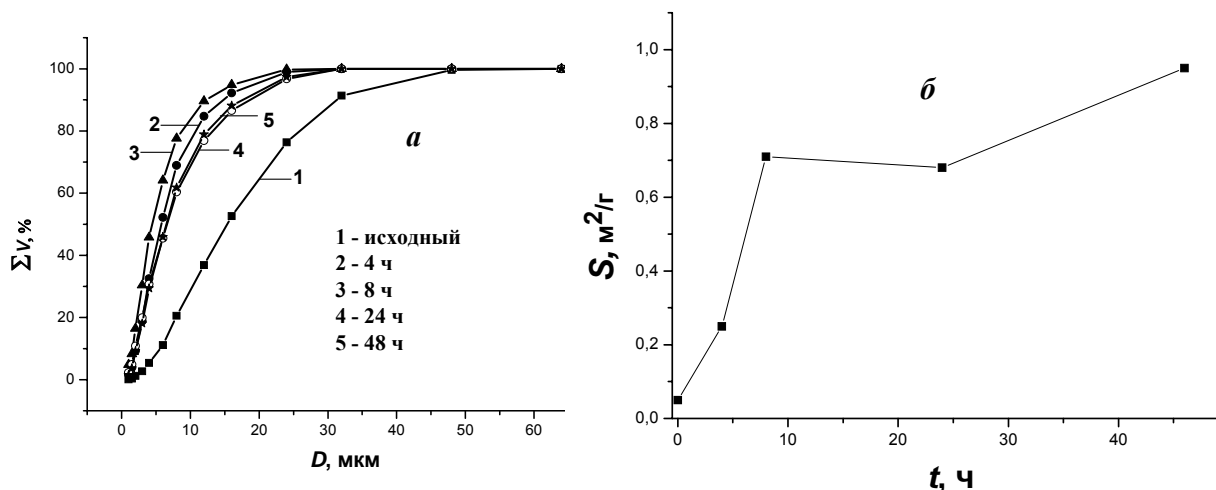


Рисунок 3.5 – Вплив тривалості розмелу на кінетику осідання в воді (*a*) та величину питомої поверхні частинок порошку вольфраму (*б*) [71].

Дослідження роботи [71] показали, що тривалість розмелу нелінійно впливає на розподіл частинок за розмірами. Як впливає з даних, наведених на рисунку 3.5, *a*, найбільший об'єм дрібних фракцій виходить після 8 год розмелу ( $R_{cp} \approx 4,5$  мкм; рисунок 3.5, *a*, лінія 3). Збільшення тривалості процесу веде до укрупнення частинок ( $R_{cp} \approx 6,5-6,6$  мкм) і стабілізації фракційного складу порошку (рисунок 3.5, *a*, лінії 4, 5). Аналіз оптимальних апроксимацій фізичних дифракційних ліній сумою двох шаблонних кривих для порошку після 4 год розмелу (рисунок 2.10, *б*) та однією – після 48 год розмелу (рисунок 2.9) узгоджується із висновком роботи [71] про фракційну неоднорідність порошку на початку розмелу і подальшу стабілізацію його фракційного складу.



Встановлені різними методами часові інтервали, які характеризуються різким впливом розмелу на досліджувані властивості порошків (до 8 год), і ті, що відповідають стабілізації в часі характеристик структури порошку (після 24 год), загалом узгоджуються між собою (рисунки 3.4, 3.5). Порівняння числових оцінок параметрів субструктури може бути проведене тільки у рамках рентгенографічного методу за результатами застосування різних підходів. У розділі 2.3.2 проведене порівняння субструктурних характеристик порошку вольфраму після 8 год розмелу, визначених за розробленим підходом, за методом ГАФРЛ і методом Холла-Вільямсона у припущенні Коші-Коші. Для інших значень тривалості розмелу був проведений розрахунок параметрів субструктури методом Холла-Вільямсона у припущенні Коші-Коші (символ (ж) на рисунку 3.4, а, в) і встановлено, що вони дещо більші від розглядуваної величини з таблиці 3.1 (символ (О) на рисунку 3.4, а, в), при цьому розбіжності у значеннях середніх розмірів ОКР більш значні, ніж для середніх мікронапружень (розрахованих за середніми мікродеформаціями), що особливо помітно для порошків після розмелу тривалістю 4 і 8 год, чиї дифракційні криві мають меншу ширину (рисунок 3.1). Результати порівняння відповідають уявленням про взаємне розміщення експериментальних точок і визначених за методом аналізу інтегральної ширини [21], а також про вплив відношення  $\beta_h / \beta_g$  на похибку обчислень [20].

Встановлення закону розподілу мікродеформацій у зразку може бути здійснене за допомогою постановки рентгенівського експерименту у спеціальних умовах [10, 13]. Якщо дані такого експерименту відсутні, для перевірки висновків про закон розподілу мікродеформацій вдаються до обчислювального експерименту [42, 44]. Для цього було змодельовано рефлекси дифрактограми матеріалу за встановленими функцією щільності розподілу  $\varphi(\varepsilon)$ , апроксимацією розподілом Коші профілю, що відповідає за розмиття на ОКР та наявною інструментальною функцією [85]. Накладання модельних та експериментальних дифракційних кривих ([85], рисунок 2.18)

для рефлексів, які підлягають сукупному аналізу, підтвердило достовірність висновків про характер дефектів субструктури досліджуваного порошку, в тому числі про закон розподілу мікродеформацій.

### **3.2 Дослідження субструктури порошку карбіду вольфраму при розмелі**

За станом на середину 80-х років результати численних досліджень на цю тему, виконаних, в основному, методами електронної мікроскопії і рентгенографії, були узагальнені в монографії Т.Б. Горбачової [105]. Вивчався вплив на кінетику розмелу порошоків WC таких параметрів, як дефектність початкової структури (порошки «низько»- й «високотемпературного» синтезу), присутність добавок металів (кобальту), середовища і умов розмелу тощо. Дані по уширенню дифракційних кривих на рентгенограмах від порошоків з різними умовами розмелу інтерпретувалися як результат накопичення в мікронних і субмікронних частинках мікродеформацій і появи ОКР з розмірами аж до 3–5 нм. Вважалося, що розвитку цих процесів сприяє пластичність карбіду вольфраму, яка при виникненні значних температур при ударах і терті частинок призводить до ковзання по базисній площині і, як наслідок, до накопичення дислокацій, деформаційних дефектів упаковки (як результат розщеплювання базальних дислокацій) і до фрагментації частинок. Проте результати перших досліджень допускали й інше трактування. Так, дані [106] по кінетиці зміни розмірів зерен і ОКР, а також мікродеформацій і питомої поверхні, показали вищу швидкість подрібнення ОКР, у порівнянні з швидкістю подрібнення зерен (частинок). В той же час, швидкість приросту питомої поверхні виявилася проміжною між швидкостями, що задаються змінами розмірів зерен і ОКР. З цього слідує висновок про те, що у розмелюваному порошку можуть бути присутні у вигляді окремих частинок нанорозмірні фракції, за розміром відповідні величині виявлених ОКР.

Подальші дослідження [107] підтвердили висновок про те, що при розмелі порошків WC можливо диспергування частинок до нанорозмірів і карбід вольфраму є однією з небагатьох тугоплавких сполук, у яких процес механічного розмелу може бути основою ефективної технології отримання нанорозмірних порошків [108, 109]. Ці результати представляють особливий інтерес у зв'язку з показаною можливістю збереження наноструктури у спечених зразках. Так спікання під невеликим тиском ( $T=1420^{\circ}\text{C}$ ,  $P=7$  МПа) нанорозмірних порошків WC (без добавки кобальту) після інтенсивного розмелу дозволило одержати зразки з відносною щільністю 92% з розміром зерна 25 нм [107].

Тому представляється актуальним дослідження закономірностей і механізмів подрібнення порошків WC і шихт сплавів ВК при розмелі. У розділі представлені результати вивчення методами рентгенографії змін структурного стану порошку при розмелі в кульовому млині протягом 72 год в середовищі ацетону за результатами роботи [82].

### **3.2.1 Матеріали та методика досліджень**

Використовували порошки виробництва Кіровоградського заводу твердих сплавів (Росія), що позначаються далі як порошки WCK. Для роботи використовували шихти сплаву ВК8. Розмел порошків здійснювали в кульовому млині протягом 72 год в середовищі ацетону.

При рентгенівських зйомках у якості зовнішнього еталона використовували порошки, отримані у вигляді дослідно-промислової партії. Питома поверхня порошку була  $0,13$  м<sup>2</sup>/г, максимальний розмір часток 10–12 мкм, мінімальний 1,8–2 мкм.

Дифрактометричні зйомки порошків проводили в  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з використанням вигнутого графітового монохроматора на дифрагованому пучку. В якості внутрішнього еталона використовували порошок кремнію. Обробка кривих (виключення фону, згладжування,

розділення кривих, що накладаються і виділення  $K\alpha 1$ -складової) виконувалася за допомогою програмного пакету New\_profile [16], який також дозволяє проводити визначення параметрів форми кривих. З метою визначення середніх значень розміру ОКР та мікродеформації застосовували метод Холла–Вільямсона [32] та розроблений підхід [83, 84], представлений у розділі 2. У випадках, коли визначені різними методами параметри тонкої структури виявляли суттєві відмінності, застосовували метод гармонічного аналізу [8, 48].

### 3.2.2 Результати рентгенографічного дослідження порошків та їх обговорення

Морфологію порошків WC у стані поставки і після 72-годинного розмелу показано на рисунку 3.6. В обох випадках порошки агломеровані з видимими розмірами часток у інтервалі 0,2–2 мкм і 0,1–1 мкм в стані поставки і після розмелу, відповідно. Слід зазначити полідисперсність порошків, що розвивається при розмелі.

Масштаби і характер уширення дифракційних кривих при розмелі представлено на рисунку 3.7.

Відомо, що форма кривих зазвичай варіюється між двома фізично обґрунтованими граничними випадками, відповідними функціям Коші (відносно гострі вершини при широких, високоінтенсивних «хвостах») і Гаусса (менш виражені хвости та гострота вершини). Для опису форми кривих зручно користуватись функціями типу Пірсона VII типу, де параметр форми  $\chi$  – будь-яке число в інтервалі  $[1; +\infty)$ , причому значення  $\chi=1$  відповідає функції Коші і  $\chi \geq 3,5$  – близьке до функції Гаусса.

Еталонні порошки карбіду вольфраму в початковому стані мали високий ступінь досконалості, на що вказувала мала ширина дифракційних кривих (сумірна з шириною кривих еталона кремнію) і практична відсутність фону дифузного розсіювання. Форма дифракційних максимумів відповідає

функції Гаусса у області малих кутів із зменшенням параметра форми  $\chi$  до значень  $\sim 2$  при великих кутах дифракції.

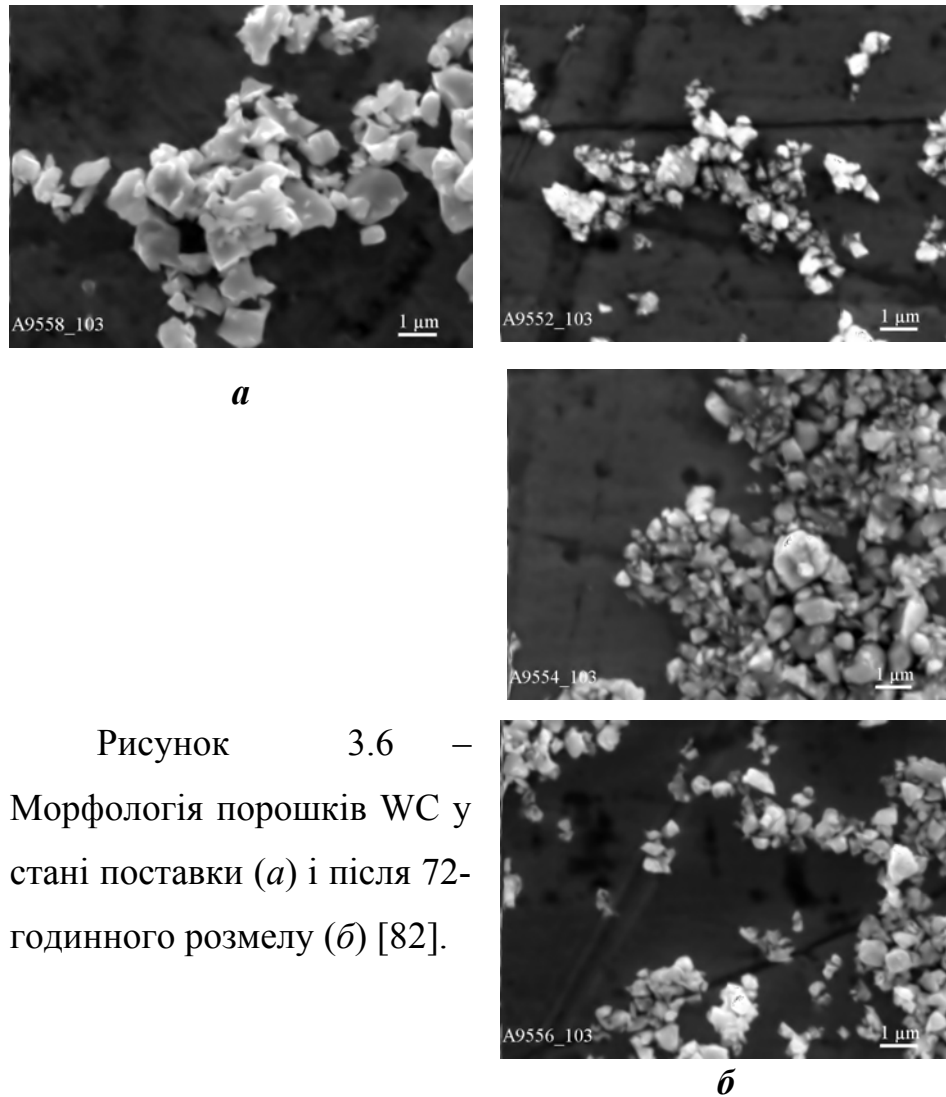


Рисунок 3.6 – Морфологія порошків WC у стані поставки (*a*) і після 72-годинного розмелу (*б*) [82].

Для дифракційних кривих, одержаних від порошків WCK після розмелу (рисунок 3.7), характерна висока інтенсивність на хвостах кривих, що максимальною мірою відповідає функціям Коші. Криві в усіх кутових діапазонах були симетричними. При цьому у відбиттів (100) і (101) інтенсивність у області «хвостів» була значно більшою, ніж у функцій Коші, апроксимуючих ці криві. Цей факт може вказувати на структурну неоднорідність порошків – присутність в них фракцій, які розрізняються розмірами ОКР або часток з неоднорідною щільністю дефектів, наприклад дислокацій, за об'ємом. Другу причину можна виключити, оскільки неоднорідність розподілу дефектів за об'ємом, крім уширення кривих,

приводить до їх різко вираженої асиметрії, чого не спостерігається на рентгенограмах. Тому вказані ефекти слід розглядати як наслідок неоднорідності за розмірами ОКР порошоків, що розмелюються.

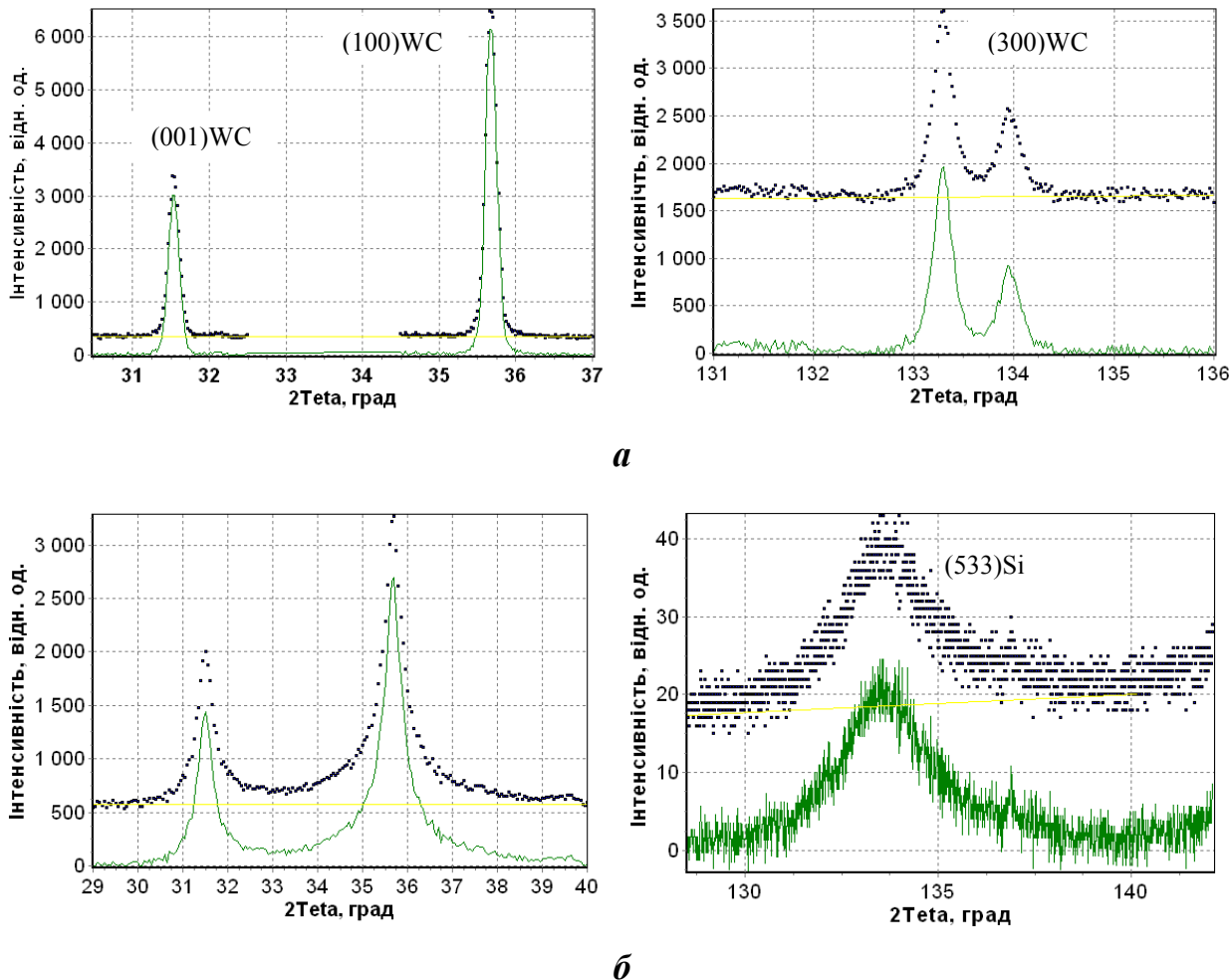


Рисунок 3.7 – Фрагменти дифрактограм з відбиттями (001), (100) і (300) порошоків WC у початковому стані (а) й після 72-годинного розмелу (б) [82].

Відомо, що функцію розподілу кристалітів за розмірами можна визначити за другою похідною від залежних від розмірів ОКР коефіцієнтів Фур'є  $AL(n)$  функції фізичного уширення [21]. Проте цей метод вимагає використання коефіцієнтів Фур'є з високими номерами, точність визначення яких зазвичай дуже невисока, що робить даний метод ненадійним. Тому, крім методу гармонічного аналізу, була використана методика прямого розділення на складові початкових експериментальних ліній (або відновлених фізичних

кривих), що відповідають принаймні двом розмірним фракціям ОКР. Ця методика базується на тому, що при визначенні параметрів і форми кривих задовільна нев'язка при підгонці профілів забезпечувалася лише через представлення розглядуваної кривої у вигляді суми двох компонент, що накладаються і розрізняються своїми ширинами (рисунки 3.8, 3.9). Можна вважати, що ці компоненти відповідають двом структурним складовим порошку, які утворюється при обробці, умовно позначених як «WCI» і «WCII», з різними рівнями розмірів ОКР.

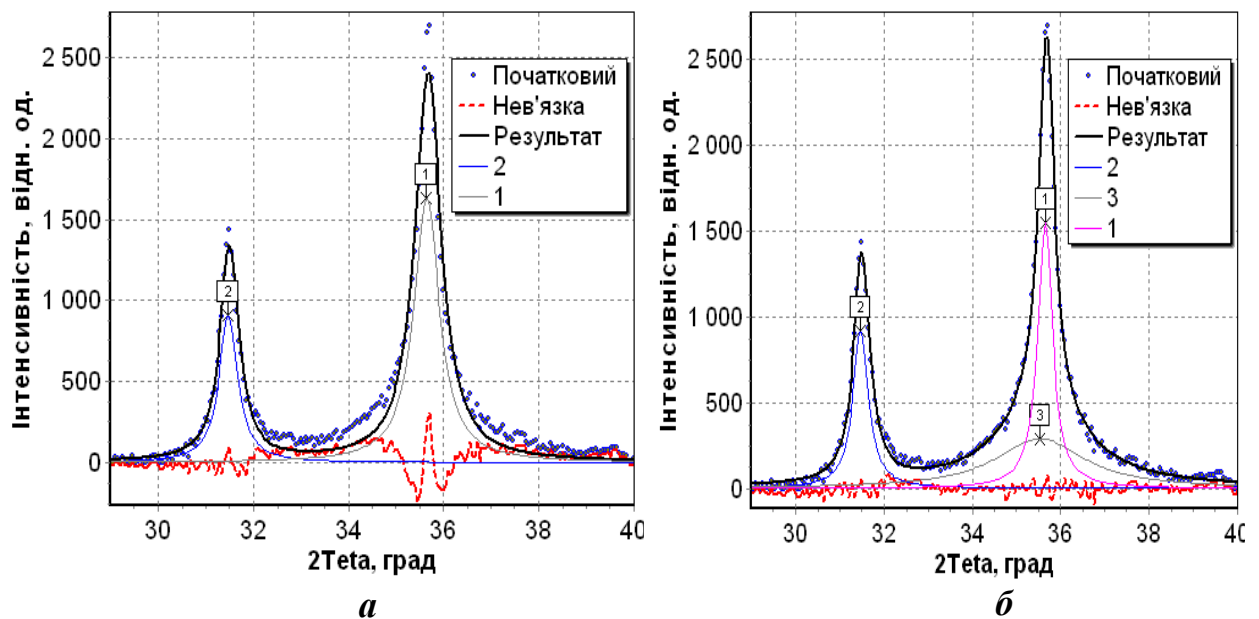


Рисунок 3.8 – Дифракційні криві та їхні нев'язки при апроксимації рефлексу (100) одно- (а) й двокомпонентною (б) кривою[82].

Для (100), (101) та інших рефлексів складова WCI, що формує центральний максимум кривої відбиття з шириною  $0,3-1^\circ$  по  $2\theta$ , залежно від інтенсивності розмелу й кута дифракції, відповідає основній субмікронній фракції розмеленого порошку.

Складова WCII має типову ширину дифракційних максимумів порядку  $3^\circ$  по  $2\theta$  і тому вона проявляється тільки на малих кутах дифракції, оскільки на відбиттях високого порядку ширина, що збільшується, робить практично неможливим її виділення на великих кутах. Тому аналіз природи уширення

другої складової утруднений у зв'язку з необхідністю його проведення по одній – двом лініям. Високе уширення ліній WCP може бути обумовлено малістю розмірів ОКР (порядку 4 нм) [42, 58] або мікрдеформаціями, які еквівалентні неприпустимо високими мікронапруженням понад 10 ГПа. Тому можна припустити утворення при розмелі порошоків карбіду вольфраму складової з нанорозмірними ОКР. Оскільки у високодисперсних порошках зазвичай забезпечені умови релаксації напруг, то уширення кривих може розглядатися як обумовлене, в основному, малістю розмірів ОКР [42, 82].

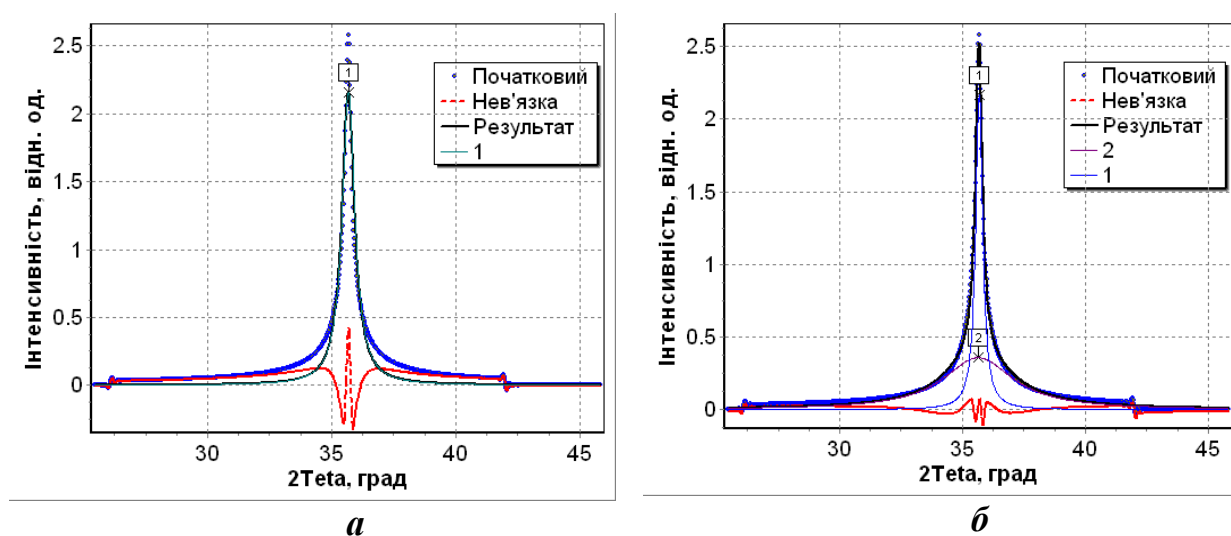


Рисунок 3.9 – Фізичні дифракційні криві та нев'язки апроксимації рефлексу (100) функціями Пірсона VII типу одно- (а) і двокомпонентною (б) кривою [82].

Було виконано аналогічний аналіз фізичних дифракційних кривих, які були отримані як розв'язок рівняння згортки (1.1) за експериментальними лініями зразка й еталона із застосуванням методу регуляризації Тихонова [15] (розділ 2.2). Методика розділення кривих на компоненти, що відповідають принаймні двом розмірним фракціям порошоків, була застосована не до експериментальних дифракційних ліній (рисунок 3.8), а безпосередньо до відновлених фізичних кривих (рисунок 3.9). Встановлено, що і в цьому випадку при визначенні параметрів і форми кривих задовільна



нев'язка при підгонці профілів забезпечувалася лише через представлення лінії фізичного уширення у вигляді суми двох компонент, що накладаються.

### 3.2.2.1 Структурні характеристики фракцій WCI і WCII, знайдені методом аналізу інтегральної ширини дифракційних ліній

Кутова залежність інтегральної ширини  $K\alpha_1$ -компоненти відбиттів дифракційних кривих в близька до тангенціальної (рисунок 3.10).

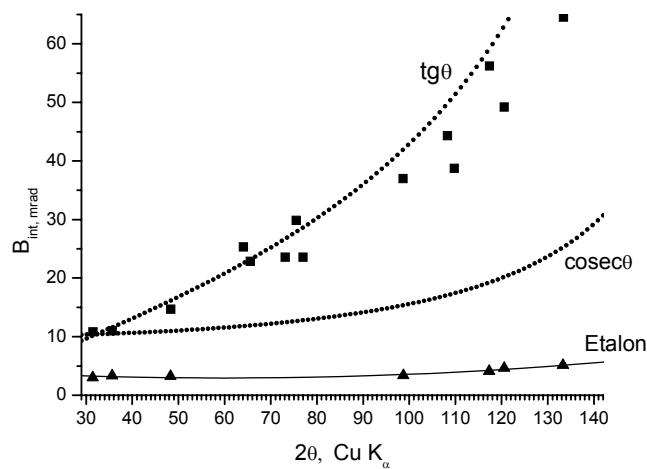


Рисунок 3.10 – Кутова залежність інтегральної ширини рентгенівських відбиттів еталонного порошку WC та порошку після 72-х годин розмелу [82].

Для кількісного аналізу природи уширення кривих були використані графіки Холла-Вільямсона аналізу інтегральної ширини, побудовані на кратних порядках відбиттів для трьох кристалографічних напрямків (001), (100) і (101), а також для всіх зафіксованих відбиттів (рисунок 3.11). Фізичне уширення, яке піддавали аналізу, розраховане за параболічним наближенням (1.3). Всі графіки, з точністю до помилки вимірювань, перетинають вісь ординат поблизу нуля, з чого слідує, що розмір ОКР для кожного з вказаних напрямків не менший за 100–200 нм, а величина мікродеформацій при 72 годинах розмелу має порядок  $(5-6)\cdot 10^{-3}$  без помітної кристалографічної анізотропії (рисунок 3.11, *a – в*). Аналогічний результат одержано і з

графіків Холла–Вільямсона, побудованих за всіма відбиттями (рисунки 3.11, з). Визначені таким чином числові характеристики субструктури наведено у таблиці 3.3.

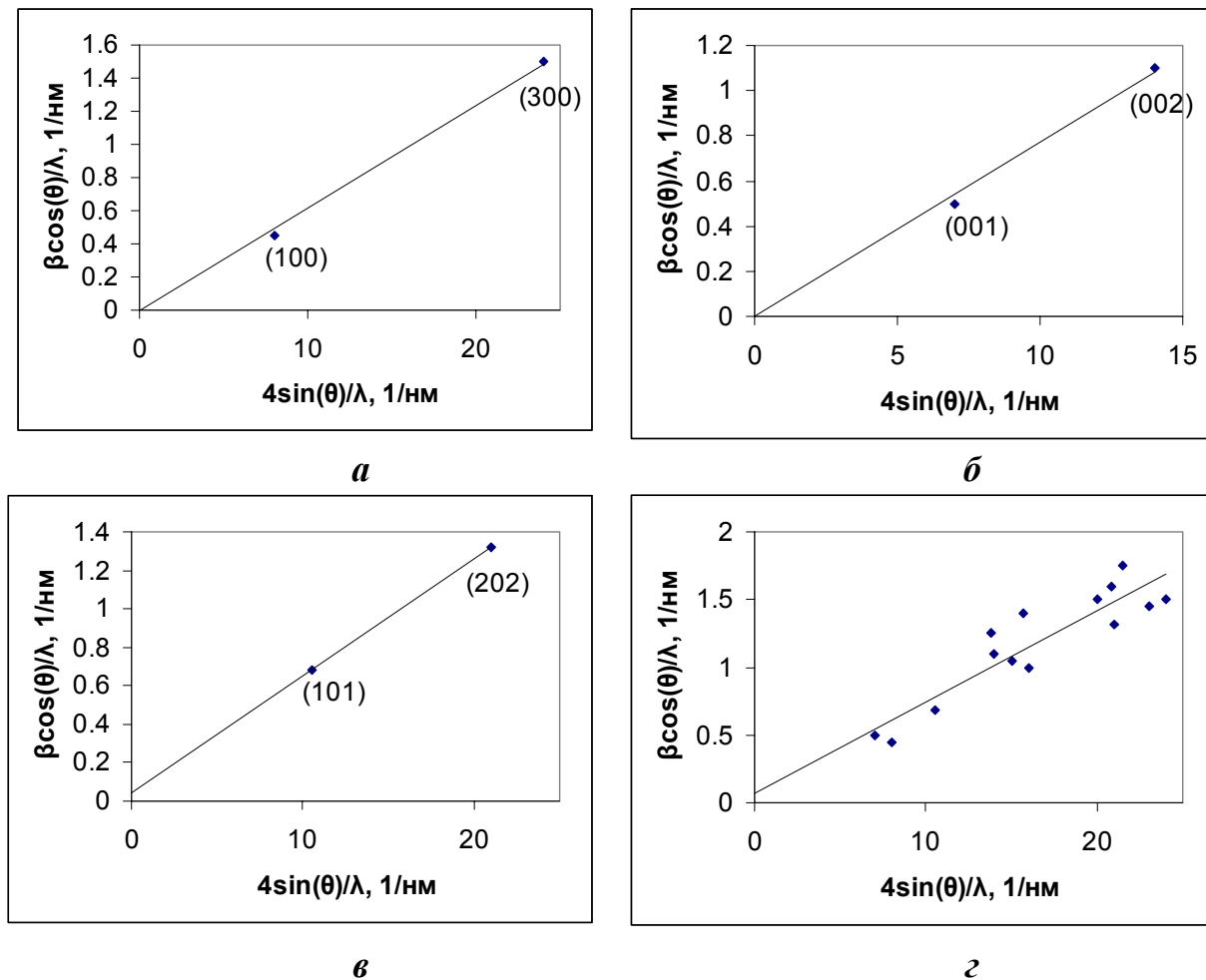


Рисунок 3.11 – Графіки Холла-Вільямсона дифракційних кривих порошоків WC після 72-х годинного розмелу в представленні функцій розмиття на ОКР і мікрореформаціях функціями Коші: кратні порядки відбиттів: *a* – (100)–(300); *б* – (001)–(002); *в* – (101)–(202) і узагальнений графік для всіх відбиттів (*hkl*) – *з* [82].

Крім того, відбиття (*hkl*) із співвідношенням індексів  $h-k=3N\pm 1$ , чутливі до присутності дефектів упаковки, не мають додаткового уширення порівняно з рештою відбиттів. Це означає, що з точністю до чутливості методу не виявляються дефекти упаковки, утворення яких при розмелі було відмічено в ранніх роботах [110, 111].

Таблиця 3.3 – Порівняння субструктурних характеристик порошку карбіду вольфраму після 72 год розмелу, визначених різними методами [82]

Фракція	Параметри суб-структури	ГАФРЛ	Метод Холла–Вільямсона у припущенні Коші-Коші				Пропонований підхід			
			(100)	(100)	(101)	(001)	всі	(100)	(101)	(001)
WCI	$\varepsilon_{II} \cdot 10^3$	4,3	5	6	6	5,5	4,4	5,7	6,6	5,4
	$D_{OKP}, \text{ нм}$	30	>100	>100	>100	>100	40	>100	>100	100
WCII		–	2–4	4–6	>100	–	2	3–4	6–9	–

Той факт, що в рамках застосованого методу компонента WCII проявляється тільки у рефлексів від призматичних і пірамідальних площин (100) й (101) і вона відсутня на відбиттях (001), вказує на анізотропію нанорозмірних ОКР, що виявляється.

З урахуванням помилок виділення профілю компоненти WCII, обумовлених похибками зрізання фону широких кривих, можна стверджувати, що розміри кристалітів у призматичних напрямках  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  знаходяться в інтервалі 2–4 нм та в інтервалі 4–6 нм для пірамідальних напрямків  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ , які складають в ґратці WC кут приблизно  $45^\circ$  з напрямками (001) і  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (таблиця 3.3). Для напрямку (001) їх розмір складає більше 100 нм, якщо прийняти результати, одержані для WCI. Це означає, що кристаліти WCII мають таку пластинчасту форму, яка може бути утворена при сколах по призматичних площинах  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  у процесах стирання і руйнування мікронних частинок карбіду вольфраму, що розмелюються. Цей висновок повністю узгоджується з результатами ранніх досліджень [110, 111], в яких було встановлено, що призматичні площини карбіду вольфраму, в першу чергу  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , є площинами спайності.

Внаслідок цього спостерігається тріщиноутворення по вказаних площинах, як при високотемпературній деформації в результаті утворення коттрелівських бар'єрів при ковзанні по пересічних площинах і дислокаційних реакціях типу  $1/6\langle 2\bar{1}\bar{1}3 \rangle + 1/6\langle \bar{1}\bar{1}2\bar{3} \rangle = 1/6\langle 1\bar{2}10 \rangle$ , так і в процесах низькотемпературного чисто крихкого руйнування [82]. Причому в останньому випадку встановлене явище галуження тріщин, що розповсюджуються, з утворенням систем мікротріщин в площинах  $(10\bar{1}0)$ , яке, кінець кінцем, може приводити до пластинчастої форми продуктів руйнування [82].

### 3.2.2.2 Структурні характеристики фракцій WCI та WCII, знайдені методом аналізу відновлених фізичних дифракційних ліній

За дифрактограмою зразка порошку карбиду вольфраму після розмелу тривалістю 72 год, фрагменти якої представлені на рисунку 3.7, б, після її попередньої обробки з використання програмного пакету New\_profile [16] були одержані фізичні профілі для усіх видимих рефлексів згідно з підходом, описаним у розділі 2.2.

Інструментальну функцію визначали за дифракційними кривими порошку карбиду вольфраму в початковому стані (рисунок 3.7, а), уширення ліній яких обумовлене виключно інструментальними ефектами. Фізичні уширення визначали з використанням адаптованої програми РТІКР [15] у режимі автоматичного обчислення параметра регуляризації [79] (розділ 2.2.3) за наперед заданою відносною нев'язкою, рівною 1–1,5%.

Одержані фізичні профілі в інтервалі кутів дифракції  $2\theta > 60^\circ$  досить точно описуються розподілами Пірсона VII типу з оптимальним значенням ступеня  $\chi \approx 1$ , що спрощує подальше встановлення характеристик субструктури досліджуваних порошоків згідно з системою (2.4). При

визначенні параметрів та форми кривих фізичного профілю в області кутів дифракції  $2\theta < 60^\circ$  задовільна нев'язка при підгонці профілів забезпечувалася тільки після представлення профілів у вигляді суми двох компонент, що накладаються (рисунок 3.9), за виключенням рефлексу (001) з найменшим значенням положення піку, рисунок 3.12. На цьому етапі проявилася суттєва розбіжність при застосуванні двох різних методів при обробці відбиття (001), лінію фізичного уширення якого, знайдену методом регуляризації, також довелося представити як двокомпонентну (рисунок 3.12). Виділені компоненти також виявилися симетричними і, за величинами  $\chi \approx 1$  їхніх оптимальних значень ступеня розподілу Пірсона VII типу, можемо вважати обидві одержані криві функціями Коші.

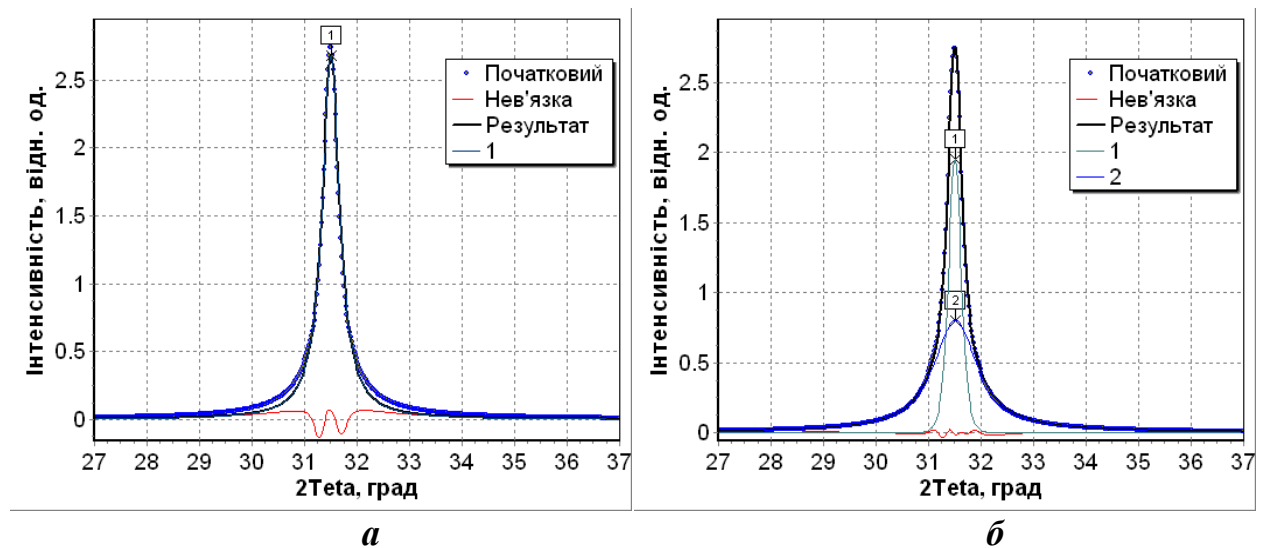


Рисунок 3.12 – Фізичне уширення рефлексу (001) дифракційної кривої та його апроксимації функціями Пірсона VII типу одно– (а) й двокомпонентною (б) кривою [82].

Кутова залежність інтегральної ширини фізичних ліній першої складової також близька до тангенціальної (рисунок 3.13). Це вказує на домінуючий вклад мікродеформацій в уширення кривих складової WCI проти вкладу ОКР.

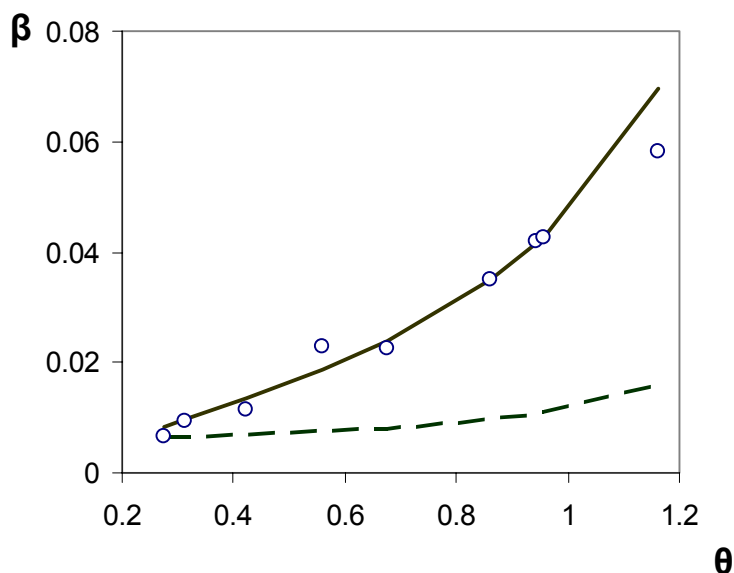
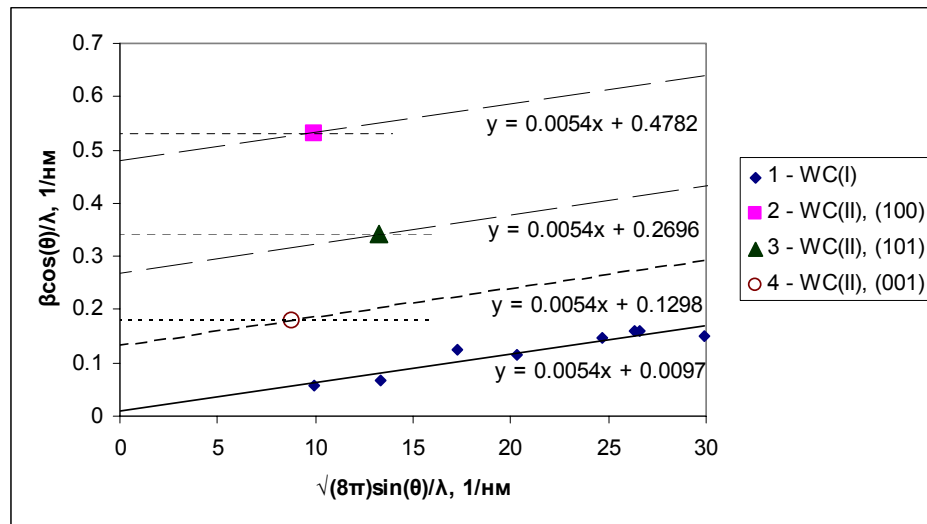
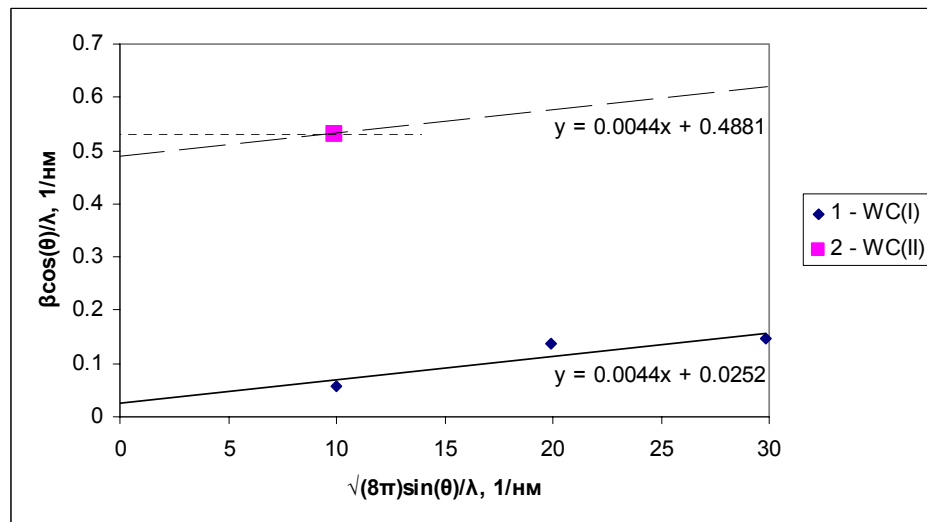


Рисунок 3.13 – Кутова залежність інтегральної ширини  $\beta = \beta_{f,2\theta^*}$  (○) відновлених фізичних профілів фракції WCI порошку WC після 72-х год розмелу та її порівняння з характерними кривими, пропорційними до функцій  $\tan(\theta)$  (—) та  $\cos^{-1}(\theta)$  (— —) [82].

Оптимальність апроксимації одержаних кривих функціями Коші, як показано у розділі 2.3.1, забезпечує еквівалентність системи (2.4) до методу Холла-Вільямсона у припущенні Коші–Коші, застосованого до інтегральних ширин відновлених фізичних профілів. Справді, як видно з рисунка 3.14, *a*, лінія 1, розрахункові точки для всіх досліджених відбиттів із задовільною точністю накладаються на пряму, а лінеаризовані функції, що дозволяють визначити параметри субструктури порошків, перетинаються з віссю абсцис, з точністю до похибок вимірювань, у області нульових значень, і це означає малий вклад ОКР у величину уширення. При цьому практично все уширення кривих визначається деформаціями другого роду, обумовленими полями мікронапружень, що вводяться при розмелі. Величина середніх мікрдеформацій, вимірювана по нахилу лінійного тренду 1 на рисунку 3.14, *a*, виявляється близькою до  $5,4 \cdot 10^{-3}$ . Обидві визначені таким чином числові характеристики субструктури узгоджуються із знайденими методом апроксимацій у його традиційній формі (таблиця 3.3).



а



б

Рисунок 3.14 – Встановлення параметрів субструктури за шириною відновлених фізичних дифракційних ліній порошку WC після 72 год розмелу: а – узагальнений графік для всіх відбиттів ( $hkl$ ); б – за рефlekсами напрямку (100) [82].

Графіки типу Холла-Вільямсона, побудовані для фізичних уширень складової WCI на кратних порядках відбиттів для кристалографічних напрямків (101) та (001), дають значення середнього розміру ОКР порядку 100 нм та величину середніх мікродеформацій порядку  $(5,7-6,6) \cdot 10^{-3}$ , що близькі до значень, знайдених за всіма рефlekсами обома методами (таблиця 3.3). Для напрямку (100) застосований метод (рисунок 3.14, б) дає результати, відмінні від одержаних методом апроксимації, особливо щодо

середнього розміру ОКР, який у результаті застосування цього підходу виявляється близьким до 40 нм (приблизно у 3–5 разів меншим від розрахованого раніше), розбіжність у середньому значенні мікродеформації менш суттєва і не перевищує 15% (таблиця 3.3).

Аналіз природи уширення наноскладової WCI утруднений через відсутність кратних порядків відбиттів, однак його можливо здійснити у зробленому вище припущенні забезпечення умови релаксації напруг внаслідок високої дисперсності складової [42, 82]. Тому лінеаризація для наноскладової WCI на рисунку 3.14 побудована у припущенні, що значення середньої мікродеформації в усякому разі не більше, ніж встановлене для WCI. Для цього через точки, що відповідають кожному з рефлексів наноскладової WCI (символи (■), (▲) і (○) на рисунку 3.14) проведено до перетину з віссю ординат по дві прямі – горизонтальну, що відповідає відсутності мікронапружень (горизонтальні прямі на рисунку 3.14) та під тим самим нахилом, що й для субмікронної складової WCI (похилі на рисунку 3.14). За точками перетину цих прямих з віссю ординат визначено, що середні розміри ОКР наноскладової становлять  $\approx 2$  нм, 3–4 нм та 6–9 нм у напрямках (100), (101) та (001) відповідно (таблиця 3.3).

Для того, щоб підтвердити надійність кількісних оцінок, особливо з огляду на розбіжність висновків різних методів, зазвичай вдаються до методу гармонічного аналізу, який ряд авторів вважає найбільш точним, принаймні для встановлення розмірів ОКР [13, 21, 48]. Оскільки для фракції WCI субструктурні характеристики, визначені двома різними методами, відрізняються для напрямку (100), до кратних відбиттів цього ж напрямку був застосований метод гармонічного аналізу (рисунки 3.15, 3.16). За коефіцієнтами перетворення Фур'є зразка й еталона визначали коефіцієнти фізичного уширення рефлексів (100) та (200) (лінії  $A1(n)$ ,  $A2(n)$  на рисунку 3.15). З кратних перетворень Фур'є  $A1(n)$  та  $A2(n)$  виділяють складові  $AL(n)$  і  $Au(n)$ , що відповідають за ОКР та за мікродеформації (рисунок 3.15), з використанням співвідношень (1.10). Розділення на складові було виконано з



використанням розкладу у ряд Маклорена [81] проміжних та шуканих функцій.

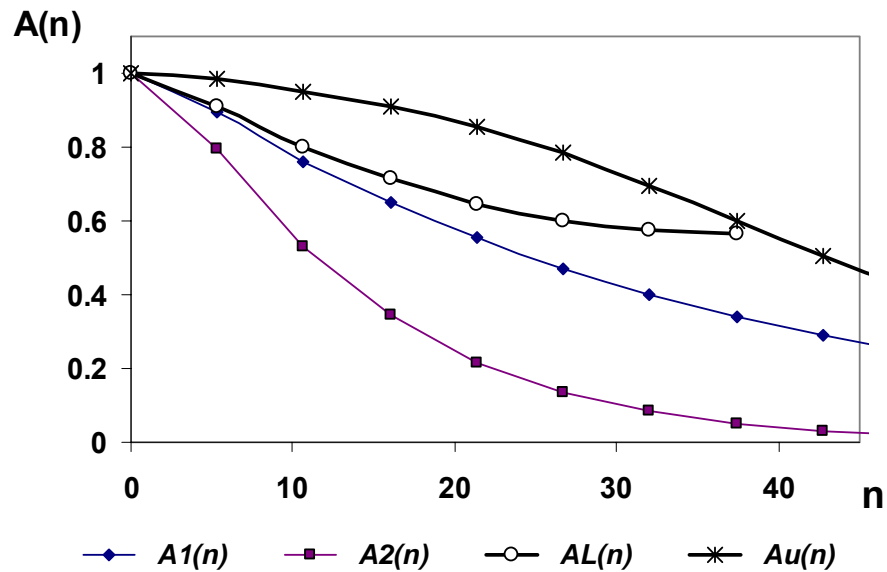


Рисунок 3.15 – Розділення перетворень Фур’є фізичних профілів двох порядків відбиття ( $A1(n)$  та  $A2(n)$ ) у напрямку (100) на компоненти  $AL(n)$  та  $Au(n)$ , що відповідають за ОКР та мікродеформації [82].

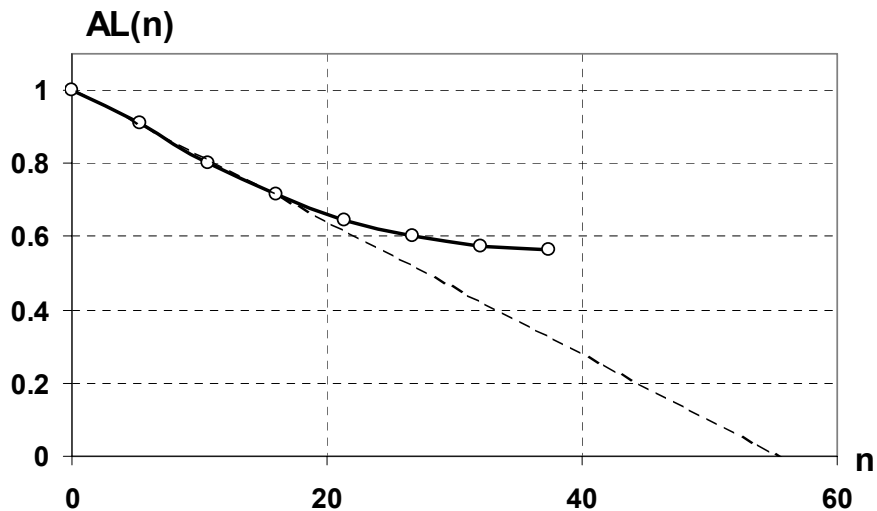


Рисунок 3.16 – До визначення середніх значень розмірів ОКР ( $a$ ) та мікродеформацій ( $\bar{b}$ ) у кристалографічному напрямку (100) за компонентами  $AL(n)$  та  $Au(n)$  [82].

Середнє значення мікродеформацій, визначене за виділеною складовою  $Au(n)$  (рисунок 3.15) має значення  $\approx 0,0043$ , що відповідає середньому

мікронапруженню порядку  $\approx 3$  ГПа. Як слідує з рисунка 3.16, середній розмір ОКР у напрямку (100) становить  $\approx 30$  нм.

Як видно з таблиці 3.3, середнє значення мікродеформацій складової WCI у напрямку (100), знайдене із застосуванням методу регуляризації, співпадає з даними методу гармонічного аналізу з точністю, близькою до 2%, а значення середнього розміру ОКР – з похибкою, не вищою за 30%, що свідчить на користь кількісних оцінок, знайдених цим методом проти методу апроксимації, для якого відмінності у знайдених характеристиках становлять близько 25% та  $>200\%$  відповідно.

Щодо розбіжностей, виявлених при застосуванні двох методів до аналізу тонкої структури складової WCII, особливо значних у напрямку (001), то для їхнього роз'яснення неможливо скористатися гармонічним методом через неможливість надійного виділення кратних рефлексів зазначеної фракції із дифрактограми зразка. З урахуванням кількісних оцінок середніх розмірів ОКР другої фракції, визначених із застосуванням методу Холла-Вільямсона та розробленого підходу (таблиця 3.3), можна стверджувати, що має місце різка анізотропія розмірів ОКР фракції WCII, при якій  $D_{(100)} \ll D_{(001)} \cdot D_{(101)}$  при цьому виявляється проміжним між  $D_{(100)}$  та  $D_{(001)}$ , що підтверджує пластинчасту форму часток фракції WCII, яка формується. Таким чином, висновок про анізотропію розмірів кристалітів та їхню пластинчасту форму, одержаний за допомогою методу апроксимації, підтверджується розрахунками, проведеними із застосуванням методу регуляризації. Висновок про утворення фази WCII внаслідок сколів по призматичних площинах  $(10\bar{1}0)$  у процесі розмелу навіть посилюється завдяки тому, що визначений із застосуванням методу регуляризації і підтверджений гармонічним методом (таблиця 3.3) середній розмір ОКР мікронної компоненти WCI в цьому напрямку виявився значно меншим, ніж середній за всією сукупністю відбиттів.

Наявність фізичних дифракційних ліній, відновлених згідно з розробленою методикою, забезпечує можливість більш детального дослідження розподілу мікрдеформацій, дозволяючи знаходити, крім його середніх значень (таблиця 3.3), також функцію щільності розподілу як розв'язок рівнянням згортки (2.6). Оптимальний ступінь Пірсона VII типу фізичних профілів в усьому інтервалі кутів дифракції виявляється близьким до 1, що дозволяє досить точно описати розподіли мікрдеформацій функціями Коші із значеннями інтегральної ширини, розрахованими за результатами попереднього етапу (таблиця 3.3). Характеристики цих розподілів Коші, які дещо відрізняються для різних  $(hkl)$ , наведено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Параметри розподілу мікрдеформацій у субмікронній фракції порошку карбиду вольфраму після 72 год розмелу

Напрямок, $(hkl)$	$\varepsilon_{1/2} \cdot 10^3$	$\beta_\varepsilon \cdot 10^3$
(100)	3,5	11,0
(101)	4,6	14,3
(001)	5,3	16,5

Встановлення закону розподілу мікрдеформацій у зразку може бути здійснене за допомогою постановки рентгенівського експерименту у спеціальних умовах [10, 13]. Якщо дані такого експерименту відсутні, для перевірки висновків про закон розподілу мікрдеформацій вдаються до обчислювального експерименту [42, 44]. Для цього було змодельовано рефлекси дифрактограми матеріалу за фізичним профілем фракції WCII, встановленими для фракції WCI функцією щільності розподілу  $\varphi(\varepsilon)$  й апроксимацією розподілом Коші профілю, що відповідає за розмиття на ОКР та наявною інструментальною функцією. Порівняння модельних та експериментальних дифракційних кривих проведено на рисунку 3.17, де експериментальні лінії представлено після зрізання фону без згладжування. Накладання розрахункових (—) і експериментальних (°°°) профілів кратних порядків відбиття підтверджує достовірність зроблених висновків про

характер дефектів субструктури досліджуваного порошку, в тому числі про закон розподілу мікрODEФОРМАЦІЙ і наявність двох складових у рефлексу (001).

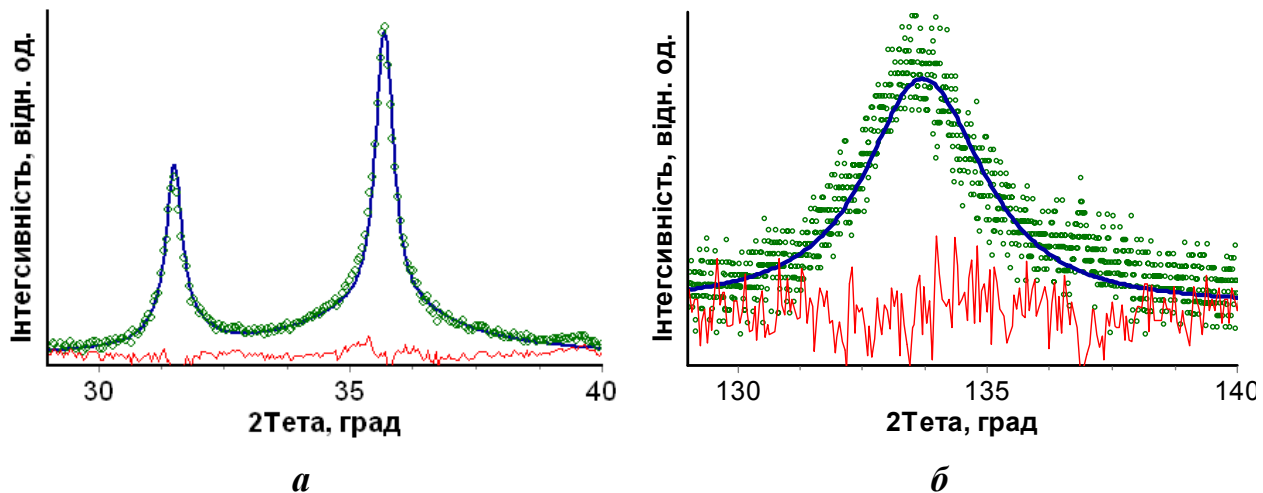


Рисунок 3.17 – Порівняння модельних (—) та експериментальних (ooo) дифракційних ліній досліджуваного зразка з індексами (001), (100) (а) та (300) (б). Тонка лінія (—) – функція нев'язки.

### 3.3 Застосування методу регуляризації Тихонова до дослідження дефектного стану механоактивованих порошків заліза

Порошки заліза широко застосовуються у порошковій металургії та в електротехніці, використовуються при одержанні пігментів і каталізаторів, являються компонентами магнітних рідин і піротехнічних сполук тощо [112]. Істотне підвищення реакційної здатності металевих порошків (знижені температури спікання, окислення, займання) внаслідок механоактивації обумовлено збільшенням частки атомів на поверхні частинок металу, що дозволяє у відносно м'яких умовах отримувати матеріали з особливими властивостями [113]. Відомі різноманітні конструкції розмельного обладнання, які дозволяють здійснювати механоактивацію порошкових матеріалів – це кульові й планетарні млини, дробарки, подрібнювальні комплекси тощо [114]. Для високоенергетичного механічного впливу на

порошок заліза був використаний удосконалений вібраційний млин оригінальної конструкції [115], яка забезпечує підвищення інтенсивності подрібнення та продуктивності, а також зменшення вібраційних навантажень на основу [114].

Наразі без рентгенографічного дослідження атестація та сертифікація матеріалів не вважається повною. Підвищення дефектності механоактивованих порошків фіксується як зростання уширення їхніх рентгенівських ліній в порівнянні з бездефектними зразками. Дослідження дефектів кристалічної структури розмелених у цьому млині порошків заліза методом рентгенографії представлено у роботах [80, 87].

### 3.3.1 Матеріали та методика досліджень

В якості вихідного використовували залізний порошок марки ПЖРВ 3.200.28, механоактивацію якого здійснювали в удосконаленому вібраційному млині оригінальної конструкції [115] протягом 15' та 30' при максимальній швидкості обертання млина [87]. Дифрактометричні зйомки фракції +63 мкм цих порошків проводили на установці ДРОН-3 у  $\text{CoK}_\alpha$ -випромінюванні, фіксувалися й досліджувалися рефлекси (110) та (220). В якості зовнішнього еталона використовували бездефектний порошок механічного заліза, уширення дифракційних ліній якого викликане виключно апаратним розсіюванням. Обробка кривих (зрізання фону, згладжування, розділення кривих, що накладаються і виділення  $K_{\alpha 1}$ -складової) виконувалася програмним пакетом New\_profile [16], який дозволяє також проводити визначення параметрів форми кривих.

Дані по уширенню дифракційних кривих на рентгенограмах від порошків з різною тривалістю розмелу інтерпретувалися як результат накопичення в мікронних і субмікронних частинках мікродеформацій і появи ОКР з розмірами, меншими за 100 нм. Проблема розділення впливу ОКР та мікродеформацій на уширення дифракційних кривих досліджуваних

порошків для розглядуваних ліній ускладнюється сумірністю ширин дифракційних кривих зразка й еталона, а також суттєвими відмінностями у формі ліній, що відповідають різній кратності відбиття одного й того ж напрямку та слабкістю рефлексу (220). Розділення впливу ОКР та мікродеформацій проведено із застосуванням методів аналізу інтегральної ширини [21, 32, 48] та розробленого підходу [80, 83], представленого у розділі 2. Результати застосування різних підходів порівнювалися між собою, а також із результатами статті [87], одержані за методикою, описаною у роботі [116].

### **3.3.2 Результати рентгенографічного дослідження характеристик субструктури порошків та їх обговорення**

Масштаби і характер уширення дифракційних кривих при розмелі представлено на рисунку 3.18.

Еталонні порошки заліза мали високий ступінь досконалості, на що вказувала мала ширина дифракційних кривих і незначний фон дифузного розсіювання (рисунок 3.18, *a*). Оптимальна апроксимація функцією Пірсона VII типу рефлексу (110) еталона має параметр форми  $\chi \sim 12$  із зменшенням його до значення  $\chi \sim 4$  для  $K\alpha_1$ -складової рефлексу (220), тобто близька до апроксимації обох відбиттів функцією Гаусса. Уширення дифракційних кривих обох зразків після розмелу більш помітне для рефлексу (220) (рисунок 3.18), а параметр форми зменшується із  $\chi \geq 3,5$  для відбиття (110) до  $\chi \sim 1,2$  для (220), що може свідчити, з точністю до зрізання фону, про близькість форми останнього до функції Коші.

Для встановлення середніх значень розмірів ОКР та мікродеформацій за кратними рефлексами дифрактограм зразків і еталона (рисунок 3.18) були використані метод Холла–Вільямсона аналізу інтегральних ширин фізичних профілів і розроблений підхід. У першому випадку аналізувалися інтегральні ширини, розраховані методом апроксимації, в другому – відновлені із

застосуванням методу регуляризації Тихонова [9, 15] (розділ 2.2) фізичні дифракційні криві.

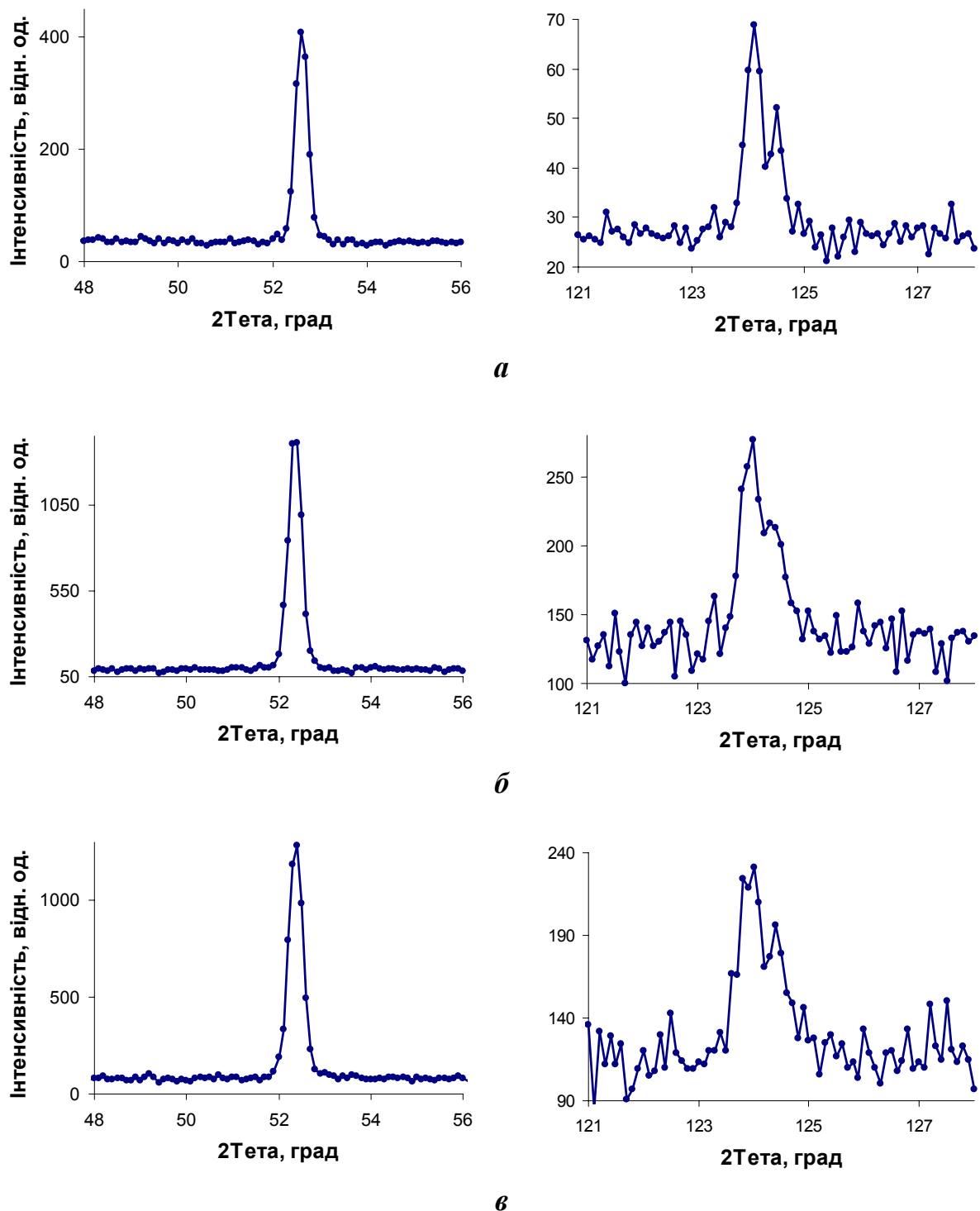


Рисунок 3.18 – Фрагменти дифрактограм з рефлексами (110), ліворуч та (220), праворуч порошоків заліза: еталонного (*a*) та після розмелу тривалістю 15' (*б*) та 30' (*в*).

Для розрахунку значень фізичного уширення  $\beta_f$  методом апроксимації було застосовано співвідношення (1.2) між інтегральними ширинами  $\beta_g$ ,  $\beta_f$  та  $\beta_h$ . З урахуванням форми досліджуваних дифракційних ліній для рефлексу (110) у формулі (1.2) вважали, що  $\eta(f) = \eta(g) = \eta(\Gamma) = 2$ , а для (220) –  $\eta(f) = 1$ ,  $\eta(g) = 2$ . Так знайдені значення уширень  $\beta_f = \beta_{hkl}$  для обох зразків наведені в таблиці 3.5. Застосування до визначення

Таблиця 3.5 – Порівняння субструктурних характеристик механоактивованих порошків заліза, розрахованих різними методами. Розрахунки за методом Холла–Вільямсона зроблені у різних припущеннях щодо форми функцій, зумовлених впливом ОКР та мікродеформацій (К – функція Коші, Г – функція Гаусса)

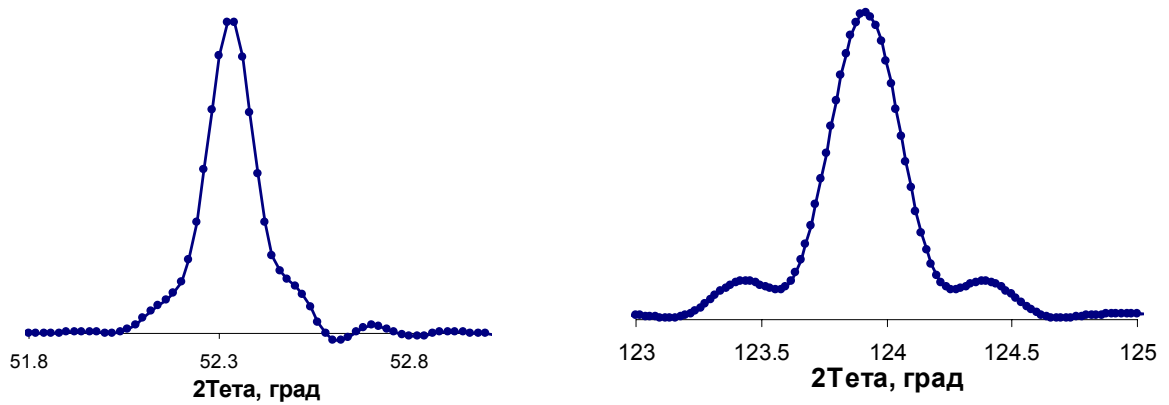
Тривалість розмелу	Характеристика субструктури	Метод Холла–Вільямсона у припущеннях			Розроблений підхід	Результати роботи [87]
		Г–Г	К–Г	К–К		
15'	$\beta_{110}$ , мрад	2,80			3,07	2,27
	$\beta_{220}$ , мрад	5,84			6,57	6,13
	$D_{\text{ОКР}}$ , нм	74	74	79	73	78
	$\varepsilon_{II} \cdot 10^3$	0,3	0,2	0,1	0,4	0,6
30'	$\beta_{110}$ , мрад	3,67			3,51	2,92
	$\beta_{220}$ , мрад	8,04			7,34	9,00
	$D_{\text{ОКР}}$ , нм	58	59	64	59	60
	$\varepsilon_{II} \cdot 10^3$	0,5	0,3	0,2	0,4	0,7

інтегральних ширин співвідношення (1.2) з іншими показниками призводить до результатів, які відрізняються від наведених у таблиці 3.5 у 1,5 – 2 рази, що є наслідком сумірності ширини ліній зразків з еталонною шириною [20]. Лінеаризацію типу Холла–Вільямсона (1.13) у різних припущеннях щодо типу функцій, які входять до згортки (1.7), було застосовано до значень інтегральних ширин, наведених у таблиці 3.5, для визначення числових

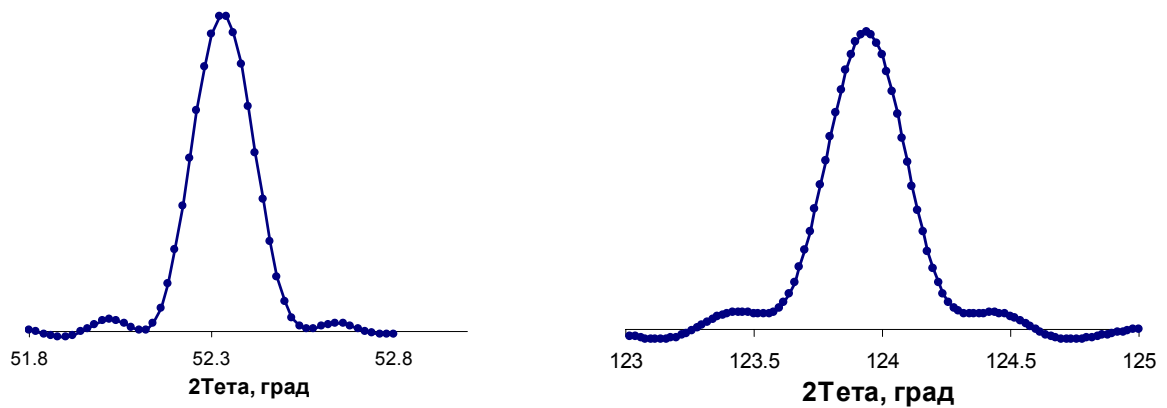


характеристик тонкої структури [21]. За коефіцієнтами (1.14) лінеаризованого співвідношення (1.13) між інтегральними ширинами кратних відбиттів  $\beta_{110}$  та  $\beta_{220}$  з показниками, відповідними кожному припущенню, знаходили невідомі  $D_{ОКР}$  та  $\varepsilon_{II}$  – середні значення розмірів ОКР та мікродеформацій (таблиця 3.5). Значення  $\varepsilon_{II}$  розраховувалися за співвідношеннями (1.12).

Для встановлення характеристик субструктури також була застосована розроблена методика, викладена у розділі 2. Фізичні дифракційні лінії, відновлені за методом регуляризації, представлені на рисунку 3.19.



Розмел тривалістю 15'



Розмел тривалістю 30'

Рисунок 3.19 – Фізичні дифракційні профілі  $f(2\theta)$  з індексами (110), ліворуч та (220), праворуч порошоків заліза після розмелу різної тривалості.

Розрахунок здійснювався із застосуванням адаптованої програми РТІКР (розділ 2.2, [15]) за відповідними дифракційними лініями зразків та еталона (рисунок 3.18) після їхньої попередньої обробки пакетом New\_profile [16]. Вибір наближених розв'язків здійснювався в режимі автоматичного визначення параметра регуляризації за відносними похибками інтегральної ширини вхідних функцій  $\delta_{\text{відн}} = \Delta 2\theta / \beta_h$ . При цьому відносна нев'язка (відносне середньоквадратичне відхилення модельного профілю  $h_{\text{мод}} = g \oplus f$  від експериментального  $h$ ) виявилася  $\Phi_{\text{відн}} \approx 0,5\%$  для рефлексу (110) і  $\Phi_{\text{відн}} \approx 10\%$  для менш інтенсивного рефлексу (220). На рисунку 3.19 помітні бічні осциляції, викликані нестійкістю задачі розв'язання рівняння згортки (1.1), яка проявляється внаслідок сумірності ширин дифракційних ліній зразків з еталонними:  $(\beta_h / \beta_g)_{110} \approx 1,1 - 1,2$ ;  $(\beta_h / \beta_g)_{220} \approx 1,6 - 1,8$ . Наявність бічних осциляцій фізичних профілів дещо утруднює візуальний вибір оптимального наближення із множини шаблонних кривих. Для таких випадків важливо керуватися умовою близькості значень інтегральної інтенсивності апроксимованої й апроксимуючої кривих (розділ 2.2.5).

Для усіх розрахованих профілів  $f(2\theta)$  з рисунка 3.19 із застосуванням пакету New\_profile [16] встановлювалися оптимальні наближення функціями Пірсона VII типу. Усі вони мають ступінь  $\chi \geq 3,8$ , тобто мають скінченний другий момент, значення якого розраховується за формулою (2.3). Тому співвідношення (2.4) було застосовано у вигляді системи

$$\left\{ \frac{1}{2\langle *n \rangle} + \frac{\pi h^{02} \langle \varepsilon^2 \rangle}{2M_\infty(f)} \approx \frac{\pi}{2} M_\infty(f), \quad h^0 = 1, 2 \right\}, \quad \text{за розв'язками якої визначені}$$

числові характеристики тонкої структури досліджуваних зразків (таблиця 3.5, розроблений підхід). В цьому разі значення  $\varepsilon_{II}$  є не що інше, як дисперсія розподілу мікродеформацій,  $\varepsilon_{II} = \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ .

У роботі [87] розрахунок числових параметрів, наведених у таблиці 3.5, здійснювався за методикою, представленою у роботі [116], а у роботі [80]

ці ж параметри визначали методом аналізу інтегральної ширини, застосованим до інтегральних ширин фізичних дифракційних кривих, відновлених за методом регуляризації.

Аналіз результатів застосування різних методів до встановлення фізичних уширень (таблиця 3.5) показав, що розбіжність у їхніх значеннях для вужчих рефлексів (110) досягає 20%, а для рефлексів (220) становить не більше 10%, загалом за абсолютною величиною не перевищуючи  $\Delta 2\theta = 1,75$  мрад. Встановлено, що уширення дифракційних ліній в основному спричинене впливом ОКР. Із усіх розглянутих припущень методу Холла–Вільямсона найближчі до одержаних двома іншими підходами значень параметрів субструктури дає припущення Гаусс–Гаусс. Аналіз результатів застосування різних методів до визначення параметрів дефектного стану механоактивованих порошоків заліза виявив тенденцію до зменшення на  $\approx 15\text{--}25\%$  середніх розмірів ОКР у напрямку (110) при збільшенні тривалості розмелу від 15' до 30'. Високе узгодження у визначенні середніх розмірів ОКР обох зразків різними методами, а саме  $78 \text{ нм} \pm 4\%$  та  $60 \text{ нм} \pm 2\%$  для тривалостей розмелу 15' та 30' відповідно, свідчить про надійність цих кількісних оцінок. Щодо мікрореформацій, то їхній вплив на уширення ліній незначний у порівнянні із впливом ОКР, а розкид їхніх середніх значень, знайдених різними підходами, загалом не виходить за межі чутливості рентгенодифракційного методу. Різниця між значеннями середніх мікрореформацій двох зразків у рамках кожного з методів також не перевищує межі чутливості методу. Тому можна із певністю твердити про наявність в обох зразках мікрореформацій із середнім значенням у межах  $(0,3\text{--}0,7) \cdot 10^{-3}$  та незначний вплив на цей параметр тривалості розмелу у розглянутому діапазоні.

### Висновки до Розділу 3

Встановлено, що процес розмелу порошку W супроводжується різким зростанням величини мікронапружень в частинках порошку від нульових значень до 0,8 ГПа протягом перших 8 годин, повільним зростанням до 1,2 ГПа за подальші 16 годин розмелу і стабілізацією мікронапружень на рівні 1,2 ГПа при збільшенні часу розмелу до 24–48 годин. В той же час інтенсивні процеси подрібнення ОКР відбуваються протягом перших стадій процесу розмелу (до 8 год), коли має місце подрібнення досить крупних ОКР до мінімального рівня розмірів порядку 75–150 нм, після чого спостерігається подальше укрупнення ОКР. При цьому вплив ОКР на уширення кривих дифракції практично відсутній або незначний у порівнянні із впливом деформацій другого роду.

Встановлено, що результатом розмелу порошку карбиду вольфраму протягом 72 год є формування неоднорідного за розмірами ОКР дефектного стану, який характеризується нанорозмірною і субмікронною компонентами. Виявлено анізотропію розмірів ОКР обох фракцій WC. При цьому  $D_{(100)}$  – середній розмір ОКР у напрямку (100) – для обох компонент виявився найменшим. Його значення становить  $\approx 2$  нм та  $\approx 40$  нм для нано- та мікророзмірної складової, відповідно. Розраховано середні розміри ОКР у інших напрямках:  $D > 100$  нм для мікророзмірної складової й  $D_{(101)} \approx 2D_{(100)}$  та  $D_{(100)} \leq 3D_{(001)} < 100$  нм – для нанорозмірної. Це дає уявлення про характер утворення нанорозмірної фази, ОКР якої мають пластинчасту форму, як наслідку сколів по призматичним площинам. Встановлено, що середні значення мікрореформацій субмікронної компоненти знаходяться в межах від  $4 \cdot 10^{-3}$  у напрямку (100) до  $6 \cdot 10^{-3}$  у напрямках (001) та (101), які відповідають середнім мікронапруженням від 3 ГПа до 4 ГПа.

Розраховано субструктурні характеристики порошку заліза, механоактивацію якого здійснювали в удосконаленому вібраційному млині

оригінальної конструкції протягом 15' та 30' при максимальній швидкості обертання млина. Встановлено, у результаті розмелу після 15' до 30' середніх розмірів ОКР у напрямку (110) зменшуються з 80 нм до 60 нм. У тонкій структурі досліджуваних порошків присутні мікродеформації кристалічної ґратки порядку  $(0,1-0,7) \cdot 10^{-3}$ , на величину яких вплив розмелу у вказаному проміжку часу виявляється несуттєвим.

Порівняння результатів, одержаних із застосуванням різних методів дослідження субструктури розглянутих об'єктів показало, що аналіз результатів представленого підходу на основі сучасних знань в області фізики твердого тіла свідчить про їх достовірність та об'єктивність.

Додаткові можливості, які забезпечує розроблена методика, дозволили встановити закони розподілу мікродеформацій у порошках W після розмелу різної тривалості та у субмікронній фракції порошку WC. Достовірність встановлених розподілів підтверджено збігом експериментальних та модельних дифракційних ліній.

Встановлення кривих щільності розподілу мікродеформацій відкриває нові можливості при дослідженні поля неоднорідних пружних деформацій у продуктах розмелу, їх залежності від умов розмелу та впливу на експлуатаційні властивості матеріалів.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертації наведено узагальнення та нове вирішення наукової задачі фізики твердого тіла, що полягає в розробці методики дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів на основі відновлення фізичних дифракційних кривих із XRD-дифрактограм та аналізу їхньої форми.

На підставі результатів проведеної роботи можна сформулювати такі основні висновки:

1. Адаптовано й застосовано програмну реалізацію стійкого методу регуляризації Тихонова до розв'язання задачі відновлення функції розсіювання рентгенівських променів, зумовленої дефектами кристалічної структури, з XRD-дифрактограми зразка.

2. Розроблено методику автоматизованого вибору варіанта наближення фізичного профілю, шуканого за методом регуляризації, за наперед заданим значенням відносної нев'язки розв'язку рівняння згортки.

3. Розроблена методика цифрової обробки XRD-дифрактограм фактично рівнозначна створенню цифрової «апаратної приставки» до наявного обладнання, яка підвищує його роздільну здатність до рівня, сумірного з кроком дифракції, за рахунок усунення інструментального уширення та переходу від зафіксованих експериментальних кривих до фізичних дифракційних кривих розглядуваних об'єктів.

4. Вперше розроблено й застосовано процедуру розділення ефектів дифракції рентгенівських променів на ОКР та кристалічній ґратці з мікродеформаціями, яка узагальнює методи моментів та Холла–Вільямсона, не потребує апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій, враховує форму фізичного профілю та характер функції розсіювання через малість ОКР.

5. Визначено середні значення розмірів ОКР та мікродеформацій механоактивованих порошоків W, WC і Fe після розмелу різної тривалості та їхню залежність від тривалості розмелу. Встановлено закони розподілу

мікродеформацій у порошках W після розмелу різної тривалості та у субмікронній фракції порошку WC після розмелу тривалістю 72 год. Достовірність встановлених законів розподілу мікродеформацій підтверджується збігом усіх рефлексів модельних та експериментальних дифракційних ліній.

6. Аналіз результатів представленого підходу на основі сучасних знань в галузі фізики твердого тіла свідчить про їх достовірність та об'єктивність.

7. Комп'ютерна реалізація запропонованої методики на ЕОМ забезпечує принципову можливість включення її до існуючих програмних пакетів обробки рентгенограм в режимі реального часу, розширивши можливості їх застосування.

8. Представлений підхід розширює можливості рентгенодифракційного методу для дослідження субструктури кристалічних матеріалів, дифракційні криві яких сумірні за шириною з еталонними. Встановлення кривих щільностей розподілу мікродеформацій відкриває нові можливості при дослідженні поля неоднорідних пружних деформацій у продуктах розмелу, їх залежності від умов розмелу та впливу на експлуатаційні властивості матеріалів.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Friedrich, W. Interferenzen-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen / W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue // Sitzungsberichte der Mathematisch-Physikalischen Klasse der Koniglich Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München. – 1912. – P.303–322.
2. Wulf, G. Die Krystallröntgenogramme / G. Wulf // Physikalische Zeitschrift. – 1913. – Bd. 14. – S.217–220.
3. Bragg, W.H. The Reflection of X-rays by Crystals / W.H. Bragg, W.L. Bragg // Proc. R. Soc. Lond. – 1913. – V.88. – No605. – P.428–438.
4. Debye, P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht / P. Debye, P. Scherrer // Phys. Zeit. – 1916.–17. – S.277–283.
5. Селяков, Н.Я. Рентгеновы лучи и структура вещества / Н.Я. Селяков. – Петроград: Химтехиздат, 1923 – 57 с.
6. Stokes, A.R. The Diffraction of X-rays by Distorted Crystal Aggregates-I / A.R. Stokes, A.J.C. Wilson // Proc. Phys. Soc. Lond. – 1944. – V.56. – P.174–181.
7. Jones, F.W. The Measurement of Particle Size by the X-ray Method / F.W. Jones, W.L. Bragg // Proc. Roy. Soc. Series A. – London. – 1938. – V.166 (924), P.16–48.
8. Warren, B.E. The separation cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns / B.E. Warren, B.L. Averbach // J.Appl.Phys.–1952.–V.23. – P.497–512.
9. Тихонов, А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М., Наука, 1986. – 288 с.
10. Васильев, Д.М. Некоторые рентгенографические методы изучения пластически деформированных металлов / Д.М. Васильев, Б.И. Смирнов // Успехи физ. наук. – 1961. – Т.73. – С.503–558.
11. Čerňanský, M. Restoration and preprocessing of physical profiles from measured data. in R.L. Snyder, J. Fiala & H.J. Bunge (eds.) Defect and



- Microstructure Analysis by Diffraction. – Oxford, Oxford University Press, 1999. – P.613–651.
12. Сизиков, В.С. Устойчивые методы обработки результатов измерений. Учебное пособие / В.С. Сизиков. – СПб., "Спецлит", 1999. – 240 с.
  13. Вишняков, Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов / Я.Д. Вишняков. – М., Metallurgia, 1975. – 480 с.
  14. Григорьев, О.Н. Керамика и керметы на основе бескислородных тугоплавких соединений / О.Н. Григорьев // Порошковая металлургия. – 2012. – №11. – С.100–116.
  15. Тихонов, А.Н. Численные методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, А.В. Гончарский, В.В. Степанов, А.Г. Ягола. – М., Наука, 1990. – 232 с.
  16. Решетняк, М.В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы  $W_2 B_5 - TiB_2$  при использовании программы обработки рентгendifракционных данных "New\_profile" / М.В. Решетняк, О.В. Соболев // Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т.6. – №3–4. – С.180–188.
  17. Роженко, Н.М. Застосування методу регуляризації Тихонова в рентгеноструктурному аналізі / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григорьев, Л.М. Мелак // Міжнародна науково-практична конференція «Математика в сучасному технічному університеті» (Київ, Україна, 19–20 квітня 2013). Матеріали конф. — Київ, 2013. – С.141–145.
  18. Роженко, Н.М. Застосування методу регуляризації Тихонова для інтерпретації рентгенограм зразків порошків вольфраму після розмелу різної тривалості / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григорьев // Международная конференция по порошковой металлургии «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее» (Киев, Украина, 22–25 апреля 2014). Тезисы докладов. – Киев, 2014. – С.117.

19. Роженко, Н.М. Интегральне рівняння згортки у рентгеноструктурному аналізі / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григорьев // П'ятнадцята міжнародна наукова конференція ім. акад. Михайла Кравчука (Київ, Україна, 15–17 травня, 2014). Матеріали конференції. Т. 1. Диференціальні та інтегральні рівняння, їх застосування. – Київ, 2014. – С.264–267.
20. Анисович, А.Г. Рентгеноструктурный анализ в практических вопросах материаловедения / А.Г. Анисович. – Минск, Беларус. навука, 2017. – 206 с.
21. Васильев, Д.М. Дифракционные методы исследования структур / Д.М. Васильев. – М., Металлургия, 1977. – 248 с.
22. Василенко, Г.И. Восстановление изображений / Г.И. Василенко, А.М. Тараторин. – М., Радио и связь, 1986. – 304 с.
23. Phillips, D.L. A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind / D.L. Phillips // Journal of the ACM (JACM). – 1962. – V.9. – №.1. – P.84–97.
24. Twomey, S. On the numerical solution of Fredholm integral equations of the first kind by the inversion of the linear system produced by quadrature / S. Twomey // Journal of the ACM (JACM). – 1963. – V.10. – №.1. – P.97–101.
25. Гантмахер, Ф.Р. Теория матриц / Ф.Р. Гантмахер. – М., Наука, 1966. – 576 с.
26. Верлань, А.Ф. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы / А.Ф. Верлань, В.С. Сизиков. – К., Наук. думка, 1986. – 544 с.
27. Иванов, В.К. Теория линейных некорректных задач и ее приложения / В.К. Иванов, В.В. Васин, В.П. Танана. – М., Наука, 1978. – 206 с.
28. Бакушинский, А.Б. Некорректные задачи. Численные методы и приложения / А.Б. Бакушинский, А.В. Гончарский. – М., МГУ, 1989. – 199 с.
29. Сизиков, В.С. Обработка смазанного изображения методами дифференцирования, преобразования Хартли и регуляризации Тихонова /

- В.С. Сизиков, М.В. Российская, А.В. Козаченко // Изв. вузов. Приборостроение. – 1999. – Т.42. – №7. – С.11–15.
30. Тихонов, А.Н. Первый советский компьютерный томограф / В.Я. Арсенин, И.Б. Рубашов, А.А. Тимонов // Природа. – 1984. – №4. – С.11–21.
31. Чейссон, Э.Дж. Первые результаты с космического телескопа «Хаббл» / Э.Дж. Чейссон // В мире науки. – 1992. – №8. – С.6–14.
32. Williamson, G.K. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram / G.K. Williamson, W.H. Hall // Acta Metall. – 1953. – V.1. – P.22–31.
33. Лаврентьев, М.М. Некорректные задачи математической физики и анализа / М.М. Лаврентьев, В.Г. Романов, С.П. Шишатский. – М., Наука, 1980. – 286 с.
34. Морозов, В.А. Регулярные методы решения некорректно поставленных задач / В.А. Морозов. – М., Наука, 1987. – 240 с.
35. Сизиков, В.С. Анализ методов локальной регуляризации и формулировка метода субоптимальной фильтрации решения уравнений I рода / В.С. Сизиков // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 1999. – Т.39. – №.5. – С.718–733.
36. Василенко, Г.И. Теория восстановления сигналов: О редукции к идеальному прибору в физике и технике / Г.И. Василенко. – М., Сов. Радио, 1979. – 279 с.
37. Васильев, В.Н. Компьютерная обработка сигналов в приложении к интерферометрическим системам / В. Н. Васильев, И. П. Гуров. – СПб., БХВ – Санкт-Петербург, 1998. – 240 с.
38. Воскобойников, Ю.Е. Математическая обработка эксперимента в молекулярной газодинамике / Ю.Е. Воскобойников, Н.Г. Преображенский, А.И. Седельников. – Новосибирск, Наука, 1984. – 240 с.
39. Drits, V.A. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures: Theory and Applications to Microdivided Silicates and Carbons / V.A. Drits, C. Tchoubar. – Berlin, Springer Verlag, 1990. – 371 p.

40. Кривоглаз, М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах / М.А. Кривоглаз. – К., Наук, думка, 1984. – 287 с.
41. Scardi, P. Whole powder pattern modelling / P. Scardi, M.Leoni, Y.H. Dong // Commission on powder diffraction. Newsletter. – 2000. – V.24. – P.23–24.
42. Яценко, Д.А. Метод моделирования дифракционных картин для наноразмерных кристаллических систем / Д.А. Яценко, С.В. Цыбуля // Вестник НГУ. Физика. – 2008. – Т. 3. – С.47–51.
43. Ustinov A.I., in Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, edited by R.Snyder, J.Fiala and H.J.Bunge. Oxford Science Publication, New York, 1999. – P.264–317.
44. Сизиков, В.С. Восстановление непрерывных спектров методом регуляризации с использованием модельных спектров. / В.С. Сизиков, А.В.Кривых // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т.117. – №6. – С.1040–1048.
45. Немцова, О.М. Применение метода регуляризации для обработки рентгеноэлектронных спектров в структурном анализе кварца / О.М. Немцова, О.М. Канунникова // Журнал структурной химии. – 2011. – Т.52. – С.165–170.
46. Додонов, В.Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов. Пакет прикладных программ / В.Г. Додонов // IX Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Тез. докл. Томск, 1996. – С.139–140.
47. Роженко, Н.М. Застосування методу регуляризації Тихонова для визначення фізичних уширень рентгенограм / Н.М. Роженко, О.М. Григорьев, В.В. Картузов, Л.М. Мелак // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2012. – №14. – С.35–46.
48. Иверонова, В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. – М., Изд-во МГУ, 1972, – 246 с.

49. Королюк, В.С. Справочник по теории вероятностей и математической статистике / В.С. Королюк, Н.И. Портенко, А.В. Скороход, А.Ф. Турбин. – М., Наука, 1985, – 640 с.
50. Григор'єв, О.М. Підвищення точності кількісних оцінок графічного методу Холла–Вільямсона за рахунок цифрової обробки XRD-дифрактограм / О.М. Григор'єв, В.В. Картузов, Н.М. Роженко // *Электронная микроскопия и прочность материалов*. – 2017. – №23. – С.16–35.
51. Wagner, C.N.J. Analysis of the broadening of powder pattern peaks from cold-worked face-centered and body-centered cubic metals / C.N.J. Wagner, E.N. Aqua // *Advances in X-ray Analysis*. – 1963. – V.7. – P.46–65.
52. Писаревский, Б.М. Беседы о математике и математиках / Б.М. Писаревский, В.Т. Харин. – М., Физматлит, 2004. – 208 с.
53. Åkesson, E.O. Parameter selection methods for axisymmetric flame tomography through Tikhonov regularization / E.O. Åkesson, K.J. Daun // *Applied Optics*. – 2008. – V.47. – №.3. – P.407–416.
54. Liao, H. Selection of regularization parameter in total variation image restoration / H. Liao, F. Li, M. K.Ng // *JOSA A*. – 2009. – V.26. – №.11. – P.2311–2320.
55. Daun, K.J. Infrared species limited data tomography through Tikhonov reconstruction / K.J. Daun // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2010. – V.111. – P.105–115.
56. Babanov, Y.A. Local atomic structure of solid solutions with overlapping shells by EXAFS: The regularization method / Y.A. Babanov, D.A. Ponomarev, V.V. Ustinov, A.N. Baranov, Y.V. Zubavichus // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2016. – V.211. – P.1–11.
57. Немцова, О.М. Повышение разрешающей способности метода регуляризации Тихонова при решении обратной задачи мёссбауэровской спектроскопии / О.М. Немцова, Г.Н. Коныгин // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2018. – Т.85, №5. – С.824–829

58. Додонов, В.Г. Применение методов рентгеновской дифракции для исследования структуры микрокластеров в конденсированных средах: автореф. дис. на соиск. учен. степ. к.ф.-м.н.: спец. 02.00.04 «Физическая химия» / В.Г. Додонов. – Кемерово, 2000. – 22 с.
59. Уоррен, Б.И. Рентгенографическое изучение деформированных металлов / Б.И. Уоррен // Успехи физики металлов. – М., Изд. черной и цветной металлургии – 1963. – С.171–237.
60. Schoening, F.R.L. Strain and Particle Size Values from X-Ray Line Breadths / F.R.L. Schoening // Acta Cryst. – 1965. – V.18. – P.975–976.
61. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H.M. Rietveld // Acta Cryst. – 1967. – V.22. – Is. 1. – P.151–152.
62. Keijser, Th.H. The Determination of Crystallite-Size and Lattice-Strain Parameters in Conjunction with the Profile-Refinement method for the Determination of Crystal Structures / Th.H. Keijser, E.J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal // J. Appl. Cryst. – 1983. – V.16. – P.309–316.
63. Nolze, G. PowderCell: A mixture between crystal structure visualizer, simulation and refinement tool / G. Nolze // POWDER DIFFRACTION: Proceedings of the II International School on Powder Diffraction. – 2002. – С.146–155.
64. Wilson, A.J.C. On variance as a measure of line broadening in diffractometry / A. J.C. Wilson // Proc. Phys. Soc. – 1962. – V.80. – P.286–294.
65. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М., Физматлит, 1961. – 862 с.
66. Voigt, W. Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper / W. Voigt // Annalen der physik. – 1889. – V.274. – №.12. – P.573–587.
67. Reuss, A. Vereinfachte Berechnung der plastischen Formänderungsgeschwindigkeiten bei Voraussetzung der Schubspannungsfließbedingung / A. Reuss // Ztschr. Angew. Math. und Mech. – 1933. – V.13, No.5. – P.365–370.
68. Иверонова, В.И. Определение величины блоков и микроискажений

- решетки по дебаевским линиям с различными индексами / В.И. Иверонова, Н.Н. Осипенко // Заводская лаборатория. – 1965. – Т.31. – №.11. – С.1349–1352.
69. Мысливченко, А.Н. Структурное состояние литых высокоэнтропийных сплавов с ГЦК-решёткой и его влияние на характеристики твёрдости / А.Н. Мысливченко, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка // Металлофизика и новейшие технологии. – 2017. – Т.39. – №12. – С.1589–1598.
70. Золотарев, В.М. Одномерные устойчивые распределения / В.М. Золотарев. – М., Наука, 1983. – 304 с.
71. Григорьев, О.Н. Влияние шарового размола на структурные характеристики порошка вольфрама / О.Н. Григорьев, Л.А. Крячко, Н.Д. Бега, А.В. Лаптев, М.Е. Головкова, Н.Н. Роженко, Е.И. Берсудский // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2013. – №19. – С.114–122.
72. Rozhenko, N.N. Quantum oscillator in an infinite-particle harmonic system / N. N. Rozhenko // Ukr. Math. J. – 1993. – №45(9). – P.1421–1429. (переклад з рос.).
73. Роженко, М.М. Квантова логіка (Теорія. Історія. Філософія) / М.М. Роженко, Н.М. Роженко. – К., Укр. центр духовної культури, 2000. – 308 с.
74. Березанский, Ю.М. Спектральные методы в бесконечномерном анализе / Ю. М. Березанский, Ю.Г. Кондратьев – К., Наук. думка, 1988. – 680 с.
75. Глаубер, Р. Когерентность и детектирование квантов / Р. Глаубер // Когерентные состояния в квантовой теории. – М., Мир. – 1972. – С.26–70.
76. Даценко, Л.И. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами в области аномальной дисперсии / Л.И. Даценко, В.П. Кладько, В.Ф. Мачулин, В.Б. Молодкин. – К., Академперіодика, 2002. – 352 с.
77. Arai, A. Spectral analysis of a quantum harmonic oscillator coupled to infinitely many scalar bosons / A. Arai // J. Math. Anal. Appl. – 1989. – V.140.

– №.1. – Р.270–288.

78. Пинскер, З.Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах / З.Г. Пинскер. – М., Наука. – 1974. – 369 с.
79. Роженко, Н.М. Автоматичне визначення варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки, шуканого за методом регуляризації, за наперед заданою відносною нев'язкою / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григор'єв // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2015. – №17. – С.27–36.
80. Баглюк, Г.А. Особливості застосування методу регуляризації Тихонова до визначення параметрів дефектного стану механоактивованого порошку заліза / Г.А. Баглюк, О.В. Власова, В.В. Картузов, А.А. Мамонова, Н.В. Могила, Н.М. Роженко // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2016. – №18. – С.72–79.
81. Математический энциклопедический словарь. / Гл. ред. Ю.В. Прохоров. – М., Сов. энциклопедия, 1988. – 847 с.
82. Бега, М.Д. Дослідження методами рентгенографії субструктури порошку карбиду вольфраму після розмелу / М.Д. Бега, В.Б. Винокуров, Б.О. Галанов, О.М. Григор'єв, В.В. Картузов, П.В. Мазур, Н.М. Роженко, А.В. Степаненко // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2016. – №22. – С.58–72.
83. Роженко, Н.М. Застосування цифрового аналогу підвищення роздільної здатності рентгенодифракційного обладнання для дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів / Н.М. Роженко, О.М. Григор'єв, В.В. Картузов // Металофізика та новітні технології. – 2018. – №40(9). – С.1149–1164.
84. Роженко, Н.М. Метод аналізу форми дифракційних ліній, що не потребує переходу до простору об'єкта / Н.М. Роженко, О.М. Григор'єв, В.В. Картузов // Доповіді Національної Академії Наук України. – 2019. – №1. – С.47–54.
85. Роженко, Н.М. Визначення методом рентгенографії функції розподілу



- мікрдеформацій у механоактивованих порошках вольфраму / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, Д.А. Гусачук // Наукові нотатки. – 2017. – №57. – С.161–167.
86. Chatterjee, S. K. An integral breadth analysis for particle size and strain determinations in cold-worked FCC alloys / S. K. Chatterjee, S. P. S. Gupta // J. Phys. D. Appl. Phys. – 1972. – V.5. – №.3. – P.609.
87. Мамонова, А.А. Влияние пластической деформации на формирование субструктуры в порошках железа / А.А. Мамонова, О.В Власова., Г.А. Баглюк // 5я Международная конференция HighMatTech (Киев, Украина, 5–8 октября 2015). Материалы конф. – Киев, 2015. – С.84.
88. Радченко, П.Я. Связь структурообразования при спекании с механическими свойствами спеченного вольфрама / П.Я. Радченко, Ю.Н. Подрезов, В.В. Паничкина, В.В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1990. – №8. – С.36–41.
89. Паничкина В.В. Изменения пористой структуры при активном и активированном изотермическом спекании вольфрама / В.В. Паничкина, П.Я. Радченко, В.В. Скороход // Порошковая металлургия. – 1983. – №6. – С.24–28.
90. Keqiang, Mu. Study on brittleness, toughness and termal shock resistance of W-Cu composite / Mu Keqiang, Kuang Yongeng, Xu Guanlan, Wei Angbang // Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Plansee Seminar. – 1997 – V.1 – P.381–392.
91. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Н.П. Лякишева; Т.2, – М., Машиностроение, 1997. – 1024 с.
92. Da Costa, F.A. The influence of the dispersion technique on the characteristics of the W–Cu powders and on the sintering behavior / F.A. da Costa, A.G.P. da Silva, U.U. Gomes // Powder Technology. – 2003. – V.134. – №.1-2. – P.123–132.
93. Moon, I.H. Activated Sintering of W-Cu Contact Materials / I.H. Moon, J.S. Lee // Powder Metallurgy. – 1979. – V.22. – №.1. – P.5–7.

94. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск, Наука, 1986. – 305 с.
95. Кузьмина, В.П. Механохимическая активация полупродуктов для сухих строительных смесей / В.П. Кузьмина // Современные технологии строительной химии. – 2005. – С.84–88.
96. Пауль, А.В. Исследование процессов деформации порошка карбида вольфрама, подвергнутого измельчению в шаровой мельнице / А.В. Пауль, С.Ф. Гнусов, Ю.Ф. Иванов и др. // Изв. вузов. Физика. – 1992. – №5. – С.62–67.
97. Павлов, И.М. Хладноломкость и структура вольфрама / И.М. Павлов. Е.В. Ушаков, Е.К. Дробышева. – М., Наука, 1984. – 126 с.
98. Волкогон, В.М. Влияние сдвиговых напряжений на полиморфные превращения в вюрцитном нитриде бора / В.М. Волкогон // Сверхтвердые материалы. – 1993. – №3. – С.19–22.
99. Волкогон, В.М. Особенности прокатки порошков вюрцитного нитрида бора / В.М. Волкогон // Сверхтвердые материалы. – 1993. – №2. – С.38–41.
100. Олейник, Г.С. Структурные превращения в частицах вюрцитного нитрида бора при прокатке / Г.С. Олейник, В.М. Волкогон, С.К. Аврамчук // Порошковая металлургия. – 2002. – №5. – С.26–35.
101. Волкогон, В.М. Влияние предварительной обработки порошка прокаткой на фазовое превращение вюрцит-сфалерит при спекании гексанита-Р/ В. М. Волкогон, Г. С. Олейник // Порошковая металлургия. – 2003. – №1. – С.22–31.
102. Катрус, О.А. Влияние прокатки на структуру и свойства порошка нитрида алюминия и горячепрессованного материала на его основе / О.А. Катрус, Ю.Г. Ткаченко, Г.С. Олейник и др. // Порошковая металлургия. – 1992. – №3. – С.41–44.
103. Осипова, И.И. Влияние обработки в валках на структуру и свойства порошка нитрида кремния и шихты на его основе / И.И. Осипова, О.А. Катрус, О.Н. Григорьев, В.А. Назаренко, А.В. Перепелкин // Порошковая

- металлургия. – 1995. – №3/4. – С.14–19.
104. Гогаев, К.А. Формование порошковых систем / К.А. Гогаев, А.К. Радченко. – Донецк, Ноулидж, 2011. – 478 с.
105. Горбачева, Т.Б. Рентгенография твердых сплавов / Т.Б. Горбачева. – М., Metallurgia, 1985. – 103 с.
106. Bengtsson, B. Some Aspects of the Milling of Cemented Carbide Powder / B. Bengtsson, T. Johannesson, L. Lindau // Powder Met. – 1973. – V.16. – №.32. – P.220–235.
107. Ungár, T. Dislocation structure and crystallite size distribution in hexagonal nanomaterials from X-ray peak profile analysis: Dedicated to Professor Dr. Haël Mughrabi on the occasion of his 65th birthday / T. Ungár, J. Gubicza // Zeitschrift für Metallkunde. – 2002. – V.93. – №.7. – P.694-698.
108. Porat, R. Synthesis and processing of nanocrystalline WC/Co powders / R. Porat, S. Berger, A. Rosen // 14th International Plansee Seminar'97. – 1997. – P.582–595.
109. Goren-Muginstein, G.R. Sintering studies of nanocrystalline WC powder / G.R. Goren-Muginstein, S. Berger, A. Rosen // Proceedings of the 14th International Plansee Seminar. – 1997. – №. 2. – P.622–633.
110. Lay, S. Mécanismes de déformation des carbures réfractaires: application aux composites carbure de tungstène-cobalt / S. Lay, G. Nouet, J. Vicens // Journal de microscopie et de spectroscopie électroniques. – 1986. – V.11. – №.3. – P.179–194.
111. Ponc, L. Plastic properties in tungsten monocarbide / L. Ponc // in Anisotropy in single-crystal refractory compounds, ed. by Vahldiek F., Mersol S.A. – N.-Y., Plenum Press, 1968, – V.2, – P.393–444.
112. Brown, M.E. Use of thermomagnetometry in the study of iron containing pyrotechnic systems / M.E. Brown, M.J. Tribelhorn, M.G. Blenkinsop // J. Therm. Anal. – 1993. – V.40. – №. 3. – P.1123–1130.
113. Коршунов, А.В. Влияние дисперсности порошков железа на закономерности их окисления при нагревании на воздухе / А.В. Коршунов

- // Изв. Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С.5–11.
114. Власова, О.В. Исследование условий спекания механоактивированных порошков на основе меди / О.В. Власова, Г.А. Баглюк // Электрические контакты и электроды. Сер.: Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия. – 2014. – №.2014. – С.90–96.
115. Патент України №50786 „Вібраційний млин” / В.М. Коваль, Г.А. Баглюк, В.Я. Куровський та ін. – Опубл. 25.06.10, Бюл. № 12.
116. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М., МИСИС, 2002. – 357 с.

## ДОДАТОК

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Григорьев, О.Н. Влияние шарового размола на структурные характеристики порошка вольфрама / О.Н. Григорьев, Л.А. Крячко, Н.Д. Бега, А.В. Лаптев, М.Е. Головкова, Н.Н. Роженко, Е.И. Берсудский // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2013. – №19. – С. 114–122.
2. Бега, М.Д. Дослідження методами рентгенографії субструктури порошку карбіду вольфраму після розмелу / М.Д. Бега, В.Б. Винокуров, Б.О. Галанов, О.М. Григор'єв, В.В. Картузов, П.В. Мазур, Н.М. Роженко, А.В. Степаненко // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2016. – №22. – С. 58–72.
3. Григор'єв, О.М. Підвищення точності кількісних оцінок графічного методу Холла–Вільямсона за рахунок цифрової обробки XRD-дифрактограм / О.М. Григор'єв, В.В. Картузов, Н.М. Роженко // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2017. – №23. – С. 16–35.
4. Роженко, Н.М. Застосування цифрового аналогу підвищення роздільної здатності рентгенодифракційного обладнання для дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів / Н.М. Роженко, О.М. Григор'єв, В.В. Картузов // Металофізика та новітні технології. – 2018. – №40(9). – С. 1149–1164.
5. Роженко, Н.М. Метод аналізу форми дифракційних ліній, що не потребує переходу до простору об'єкта / Н.М. Роженко, О.М. Григор'єв, В.В. Картузов // Доповіді Національної Академії Наук України. – 2019. – №1. – С. 47–54.
6. Rozhenko, N.N. Quantum oscillator in an infinite-particle harmonic system / N. N. Rozhenko // Ukr. Math. J. – 1993. – №45(9). – P. 1421–1429.

7. Роженко, Н.М. Визначення методом рентгенографії функції розподілу мікродеформацій у механоактивованих порошках вольфраму / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, Д.А. Гусачук // Наукові нотатки. – 2017. – №57. – С. 161–167.
8. Роженко, М.М. Квантова логіка (Теорія. Історія. Філософія) / М.М. Роженко, Н.М. Роженко. – К.: Укр. центр духовної культури, 2000. – 308 с.
9. Роженко, Н.М. Застосування методу регуляризації Тихонова для визначення фізичних уширень рентгенограм / Н.М. Роженко, О.М. Григорьев, В.В. Картузов, Л.М. Мелак // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2012. – №14. – С. 35–46.
10. Роженко, Н.М. Автоматичне визначення варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки, шуканого за методом регуляризації, за наперед заданою відносною нев'язкою / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григорьев // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2015. – №17. – С. 27–36.
11. Баглюк, Г.А. Особливості застосування методу регуляризації Тихонова до визначення параметрів дефектного стану механоактивованого порошку заліза / Г.А. Баглюк, О.В. Власова, В.В. Картузов, А.А. Мамонова, Н.В. Могила, Н.М. Роженко // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2016. – №18. – С. 72–79.
12. Роженко, Н.М. Застосування методу регуляризації Тихонова в рентгеноструктурному аналізі / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григорьев, Л.М. Мелак // Міжнародна науково-практична конференція «Математика в сучасному технічному університеті» (Київ, Україна, 19–20 квітня 2013). Матеріали конф. – Київ, 2013. – С. 141-145. .(Усна доповідь)
13. Роженко, Н.М. Застосування методу регуляризації Тихонова для інтерпретації рентгенограм зразків порошків вольфраму після розмелу різної тривалості / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григорьев // Международная конференция по порошковой металлургии «Порошковая

- металлургия: современное состояние и будущее» (Киев, Украина, 22-25 апреля 2014). Тезисы докладов. – Киев, 2014. – С. 117. (Стендова доповідь)
- 14.Роженко, Н.М. Интегральне рівняння згортки у рентгеноструктурному аналізі / Н.М. Роженко, В.В. Картузов, О.М. Григорьев // П'ятнадцята міжнародна наукова конференція ім. акад. Михайла Кравчука (Київ, Україна, 15–17 травня, 2014). Матеріали конференції. Т. 1. Диференціальні та інтегральні рівняння, їх застосування. – Київ, 2014. – С. 264–267. (Усна доповідь)