

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

Роженко Наталія Миколаївна

УДК 519.642:539.261

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

Спеціальність: 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ.

Науковий керівник кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
КАРТУЗОВ ВАЛЕРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, завідувач відділу.

Офіційні опоненти доктор фізико-математичних наук, професор
СЕМЕНЬКО МИХАЙЛО ПЕТРОВИЧ,
Київський національний університет імені Тараса
Шевченка, кафедра фізики металів;

доктор фізико-математичних наук, професор
УСТИНОВ АНАТОЛІЙ ІВАНОВИЧ,
Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН
України, завідувач відділу.

Захист відбудеться “ 13 ” листопада 2019 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 Інституту проблем матеріалознавства НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано “ _____ ” жовтня 2019 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01

Н. П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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, разом із результатами Г. В. Вульфа та У. Г. Брега і У. Л. Брега (1913 р.), започаткувало сучасну рентгенівську кристалографію. Подальші дослідження П. Шеррера і П. Дебая, Н. Я. Селякова, А. Р. Стокса і Дж. С. Вільсона, Ф. У. Джонса, Б. Е. Уоррена і Б. Л. Авербаха 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. 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. 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 мікрODEформацій, 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 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 мікрODEформаціях кристалічної ґратки, яка базується на сукупному аналізі відновлених фізичних кривих і включає визначення розподілу мікрODEформацій;
- провести перевірку адекватності та ефективності пропонованої 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, метод регуляризації Тихонова, метод Ньютона, метод хорд; методика вибору варіанту наближеного розв'язку рівняння згортки; методика 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 еталону 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 варіанту 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 функцій 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 рентгенівський променів на ґратці 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.

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 пропонованої 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 (РТИКР) до задачі відновлення фізичного профілю за даними рентгенодифракційної зйомки, напрацювання та обґрунтування рекомендацій щодо автоматизованого вибору варіанту наближення профілю виконано здобувачем самостійно. Автором особисто розроблено процедуру розділення ефектів дифракції рентгенівських 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 ІПМ 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, створений і постійно удосконалюваний на кафедрі фізики металів і напівпровідників “НТУ” ХП 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) 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; Международная конференция по порошковой металлургии «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее», 22–25 апреля 2014 г., Киев; П’ятнадцята міжнародна наукова конференція ім. акад. Михайла Кравчука, 15–17 травня, 2014 р., Київ.

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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.

Дослідження дефектного стану кристалічної структури матеріалів методами рентгенографії проводиться за їхніми рентгенодифракційними кривими (XRD-дифрактограмами) через аналіз фізичних дифракційних ліній, уширення яких спричинено виключно дефектами кристалічної структури. У різних джерелах їх називають фізичним уширенням, фізичним профілем, радіальним розподілом інтенсивності відбиття (розсіювання) тощо.

Формально сукупний результат розсіювання рентгенівських променів, зумовленого різними факторами, описується згортою функцій розсіювання за кожним окремим фактором. Тому розв'язок задачі відновлення функції розсіювання рентгенівських променів дефектами кристалічної структури з XRD-дифрактограми зразка задається моделлю, що базується на рівнянні згортки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(2\theta - \tau)d\tau = f(2\theta) \oplus g(2\theta) = h(2\theta) \quad (1)$$

де f – шукана функція розсіювання рентгенівського випромінювання дефектами кристалічної структури матеріалу, h – результат зйомки дифрактограми зразка після попередньої обробки, g – функція інструментального розсіювання, яку одержують при аналізі ліній еталонного (практично бездефектного) зразка.

Визначення параметрів субструктури здійснюють через розділення ефектів дифракції, зумовлених різними факторами, сукупний вплив яких також задається моделлю згортки типу (1), де в якості правої частини виступає відновлена на попередньому етапі функція f .

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 ОКР та мікродеформацій. Так, аналіз інтегральних ширин методом Холла–Вільямсона здійснюється у припущенні про те, що профілі функцій розсіювання на дефектах різної природи є одночасно функціями Коші або Гаусса. У методі Шонінга для тих же цілей користуються апроксимацією функцією Фойгта. Розрахунок субструктурних характеристик методами моментів та ГАФРЛ здійснюється у припущенні, що закон розподілу мікродеформацій є гауссовим.

З огляду на нестійкість задачі обробки даних рентгенівського експерименту загалом і розв'язку рівняння згортки зокрема, апріорні припущення виступають у ролі додаткової інформації, необхідної для практичного розв'язання задачі. Однак жорсткість апріорних припущень призводить, зокрема, до неможливості встановлення істинного закону розподілу мікродеформацій (мікронапружень) у загальному випадку, а також до зниження точності одержаних числових оцінок, особливо у разі незначного перевищення інтегральної ширини рефлексу дифрактограми зразка над еталонною шириною.

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, що спричинено як похибками розрахунку числових характеристик фізичного профілю, так і відмінністю у апіорних припущеннях. Ефективність кожного з відомих методів може бути різною в залежності від об'єкта і навіть від предмета досліджень, і, очевидно, залежить від адекватності апіорних припущень у кожному конкретному випадку.

Щодо сучасних стійких математичних методів, застосованих до задачі визначення деконволюції, то практично всі вони різними шляхами визначають оптимальність компромісу між точністю та стійкістю розв'язку, і також потребують додаткової інформації про шуканий розв'язок. Наразі область застосування стійких математичних методів як для розв'язання обернених задач спектроскопії, так і для більш широкого класу нестійких задач, щороку розширюється.

На підставі проведеного аналізу стійких методів визначення деконволюції вибір здійснено на користь методу регуляризації Тихонова як ефективного і відповідного поставленій задачі відновлення фізичного профілю за дифракційними лініями. Перевагою обраного методу над рядом інших є те, що у якості додаткової інформації він потребує лише найбільш загальних уявлень про властивості шуканої функції, що дозволяє відмовитися від жорстких апіорних припущень, притаманних традиційним методам. Основна ідея регуляризації Тихонова полягає в заміні нестійкої задачі на стійку (регуляризовану), точний розв'язок якої є наближеним, у даному випадку, для рівняння (1). Основні обчислення програмною реалізацією методу, так само як і за методом ГАФРЛ, здійснюються у просторі об'єкта, тобто для прообразів Фур'є вхідних функцій, а її результатом є явний вигляд фізичного профілю як функція від кутової координати. На практиці метод регуляризації Тихонова «перекладає» проблеми, спричинені слабообумовленістю задачі, у вибір наближеного розв'язку рівняння (1), який базується на загальних уявленнях про властивості функції фізичного уширення. Програмна реалізація методу регуляризації Тихонова забезпечує можливість візуального керування вибором компромісу між точністю та стійкістю розв'язку через вибір числового параметра відносної нев'язки, взятого за варіативний параметр сімейства наближених розв'язків.

У розділі також розглянуто базові граничні задачі, при яких зареєстроване розмиття дифрагованого випромінювання обумовлене лише одним фактором розсіювання, тобто розв'язок задачі визначення деконволюції (1) є тривіальним. Допустимі похибки дотримання формальних співвідношень, за якими встановлюється граничність задачі, співставлено із межами чутливості рентгенодифракційного методу.

У **другому розділі** представлено розроблену методіку 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, що є головною ідеєю для вирішення задачі дослідження.

Структура розділу відповідає основним етапам розробленої методики обробки дифрактограм (табл. 1).

Таблиця 1. Порівняння основних етапів обробки дифрактограм за традиційною та розробленою методиками

N	Етап	Традиційна методика	Запропонована методика
1	Підготовка даних	Попередня обробка рентгенограм зразка й еталона (рис. 1)	
2	Фізична інтерпретація	Розділення ефектів дифракції на ОКР та мікрдеформаціях	
2.1	Відновлення фізичного профілю	ГАФРЛ у просторі об'єкта, за Фур'є-трансформантами зразка й еталона	За рефlekсами зразка й еталона методом регуляризації Тихонова (рис. 2 – 4)
2.2	Розрахунок числових характеристик фізичного профілю	За рефlekсами зразка й еталона	За явним виглядом відновленого на етапі 2.1 фізичного профілю (рис.5)
2.3	Розрахунок параметрів субструктури	Згідно апріорних припущень про тип функцій розмиття на ОКР та мікрдеформаціях	З урахуванням форми відновленого фізичного профілю (система (2), рис. 6)
2.4	Визначення профілів розсіяння, зумовлених різними факторами	В окремих (граничних) випадках	У загальному випадку (формула (3), рис. 7)

За об'єкти, на прикладі яких у даному розділі продемонстровано застосування розробленої методики та проведено порівняння її результатів із розрахунками традиційними методами, були обрані XRD-дифрактограми від порошку W після розмелу різної тривалості. Пружна ізотропія вольфраму дозволяє проводити аналіз тонкої структури одразу за всією сукупністю рефлексів його рентгенограми, підвищуючи тим самим достовірність числових оцінок в рамках кожного із застосованих методів.

Етап підготовки експериментальних даних стандартний, він полягає у зрізанні фону, згладжуванні та розділенні окремих рефлексів досліджуваних рентгенограм зразка й еталону (попередня обробка) і може бути проведений за допомогою будь-якого із загальноновживаних спеціальних програмних продуктів. У представленій роботі підготовка результатів рентгенівського експерименту виконується за допомогою програмного пакету New_profile (рис. 1).

Специфіка етапу 2.1 запропонованої методики дозволяє при попередній обробці не виділяти $K\alpha$ -дублет у разі його наявності. Рефлекси зразка й еталону, одержані в результаті етапу попередньої обробки, суть h (права частина) та g (ядро) рівняння (1).

Наступним кроком методики (початком етапу фізичної інтерпретації) є етап 2.1 – відновлення функції фізичного уширення f . У відповідності до головної ідеї дослідження, відновлення фізичного профілю як розрахунок деконволюції рівняння (1) виконується із застосуванням методу регуляризації Тихонова. Стандартну програмну реалізацію методу мовою FORTRAN (програму PTIKR) було адаптовано здобувачем для її застосування до задачі обробки рентгенограм (рис. 2).

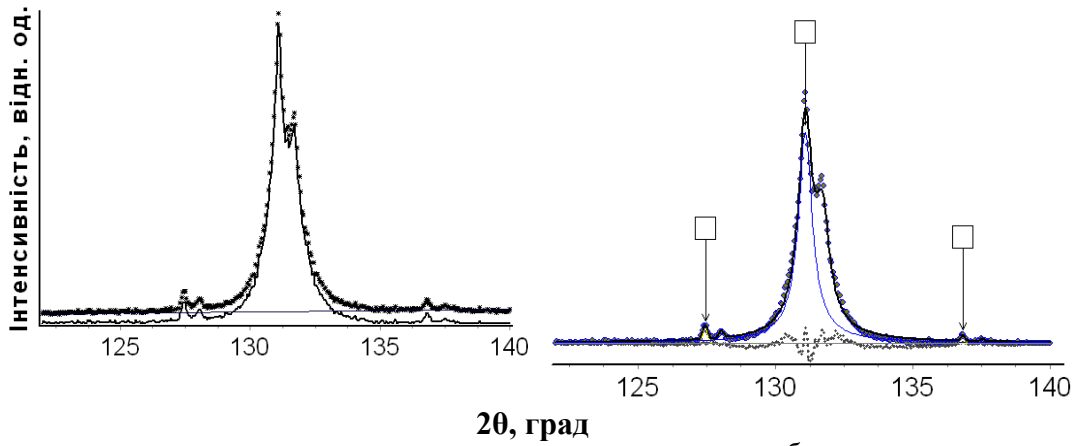


Рис. 1. Етап 1. Попередня обробка програмним пакетом New_profile фрагмента рентгенограми зразка порошку W після розмелу тривалістю 4 год: зрізання фону (а), розділення піків з одночасним згладжуванням (б). Рефлекси при $2\theta \approx 127,5$ та $136,9^\circ$ – лінії еталона Si.

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			
1.0e-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.	кратн

Основні масиви – наближення фізичного профілю як залежності від:	
подвоеного 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
мікродеоформацій:	
0.0007	6979.1849
0.0004	6400.7740
0.0000	5142.4043
-0.0004	3750.3523
-0.0007	2689.9331
Допоміжні дані:	
ПОГРЕШНОСТИ:	
ПРАВОЙ ЧАСТИ	: 0.1000000000-01
ОПЕРАТОРА	: 0.0000000000+00
КОД ЗАВЕРШЕННЯ	: 0
НЕВЯЗКА	: 0.1000000000-01
ПАРАМЕТР РЕГУЛЯРИЗАЦІЇ	: 0.3431528380-04

Рис. 2. Етап 2.1. Фрагменти текстових файлів, які містять вхідні (а) та вихідні (б) параметри модифікованої програми РТІКР (розрахунок наближення функції фізичного уширення методом регуляризації Тихонова).

Основними вхідними даними програми (рис. 2, а) є масиви рефлексів попередньо оброблених рентгенограм досліджуваного зразка та еталона – $h(2\theta_k)$ та $g(2\theta_k)$, відповідно, а також положення дифракційного максимуму еталону $2\theta^*$, значення кратності рефлексу та крок сітки масивів (крок зйомки) $\Delta 2\theta$. Крок зйомки має бути однаковим для обох масивів. До блоку вводу даних модифікованої програми РТІКР входять такі параметри, як значення відносних інтегральних похибок рефлексів зразка й еталона, індикатор режиму роботи

програми та стартове значення параметра регуляризації, які носять допоміжний характер.

Основний результат роботи програми (рис. 2, б) – обчислена деконволюція f (відновлений фізичний профіль) – виводиться програмою РТІКР як функція від кутових координат 2θ , у яких здійснюється розрахунок. Модифікований варіант програми передбачає додатково вивід результату як функції від дифракційних координат та як формальної залежності від мікродеформацій. В якості оцінки точності наближення розв'язку вихідні параметри програми містять значення відносної нев'язки $\Phi_{\text{відн}} = \|h_{\text{мод}} - h\|_{L_2} / \|h\|_{L_2}$ – середнього квадратичного відхилення модельного рефлексу $h_{\text{мод}} = g \oplus f$ від експериментального рефлексу h .

Вибір наближеного розв'язку рівняння згортки, шуканого методом регуляризації, є найскладнішим питанням у практичному застосуванні обраного методу, оскільки на цей вибір «перекладено» основні труднощі, пов'язані з нестійкістю задачі.

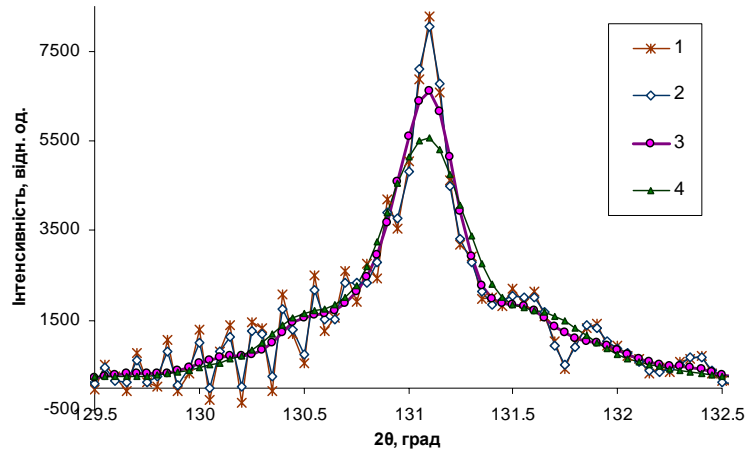
Реалізацію такого вибору забезпечують, з одного боку, можливість побудови однопараметричного сімейства розв'язків у результаті застосування методу регуляризації, та, з іншого боку, наявність необхідної додаткової інформації у вигляді певних апіорних уявлень про шуканий профіль. Прогноз щодо властивостей профілю f базується на її властивостях як функції фізичного уширення і уявленні про її «схожість» до функції правої частини, внаслідок чого передбачається невід'ємність кривої f та сумірність кількості її піків з числом піків функції h .

Для автоматизованого визначення варіанту наближеного розв'язку рівняння згортки за наперед заданою відносною нев'язкою $\Phi_{\text{відн}}$, взятою за варіативний параметр сімейства розв'язків, у вхідних даних модифікованої програми РТІКР слід задати режим автоматичного підбору параметра регуляризації, а значення відносних інтегральних похибок рефлексів зразка й еталона брати рівними наперед заданому $\Phi_{\text{відн}}$ та нулю, відповідно (рис. 2).

Завищена наперед задана точність ($\Phi_{\text{відн}} \rightarrow 0$) розв'язку наближає одержаний профіль (лінія 2 на рис. 3) до розв'язку рівняння (1) без регуляризації (лінія 1 на рис. 3), в якому чутливість до похибки експериментальних даних проявляється у значній зашумленості, тобто присутності «шкідливих» нефізичних осциляцій з амплітудою, більшою за 5% амплітуди головного максимуму. Низька наперед задана точність проявляється у заглаженості розрахованого профілю (лінія 4 на рис. 3) і призводить до втрати частини відомостей про шукану функцію. Встановлення компромісного розв'язку здійснюється збільшенням (зменшенням) попереднього значення відносної нев'язки, якщо відповідний йому наближений фізичний профіль виявився зашумленим (заглаженим). Компромис між точністю та відповідністю до прогнозованого вигляду досягається вибором найбільш точного з тих розв'язків, амплітуди шуму яких є нехтовно малими (меншими за 5% від головного піку). Так обране наближення (лінія 3 на рис. 3) близьке до оптимального і підлягає подальшій фізичній інтерпретації.

Рис. 3. Приклади наблизень фізичного профілю, відновленого з рентгенограми зразка порошку W після розмелу тривалістю 4 год, з різною наперед заданою відносною нев'язкою $\Phi_{\text{відн}}$:

- 1 – без регуляризації, $\Phi_{\text{відн}} = 0$;
- 2 – зашумлений, $\Phi_{\text{відн}} \approx 0,0002$;
- 3 – компромісний, $\Phi_{\text{відн}} = 0,01$;
- 4 – загладжений, $\Phi_{\text{відн}} \approx 0,06$.



Обчислювальний експеримент, проведений на рентгенограмах від порошків W, WC та Fe після розмелу різної тривалості та деяких інших матеріалів, 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'язку, придатного для подальшої фізичної інтерпретації (лінія 3 на рис. 3). Для вузьких ліній оптимальне значення відносної нев'язки виявляється меншим, а у разі накладання ліній – більшим. У загальному випадку пропонується задавати стартове значення наперед заданої відносної нев'язки $\Phi_{\text{відн}} = 0,01 \min\{(\beta_h / 3\beta_g)^{3/2}, 1\}$, яке дозволяє уникнути заглаженості одержаного розв'язку та мінімізує кількість наступних запусків програми.

На рис. 4 наведено приклади розв'язання рівняння згортки (1) методом регуляризації у випадку значного $\beta_h \approx 8\beta_g$ (а) й відносно незначного $\beta_h \approx 4\beta_g$ (б)

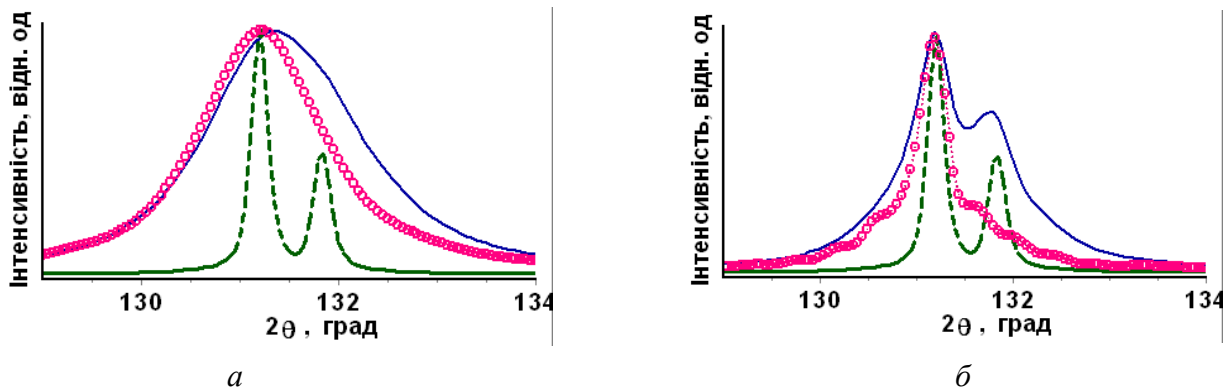


Рис. 4. Етап 2.1. Розв'язки f ($\bullet\circ$) рівняння згортки (1), одержані методом регуляризації за обробленими дифракційними лініями еталона g ($-\text{---}$) та зразків h ($-\text{—}$) порошку W після розмелу тривалістю 48 год (а) та 4 год (б).

перевищення інтегральної ширини дифракційної лінії зразка над еталонною. Відносна нев'язка розв'язку рівняння згортки дорівнює 1%. Пік профілю f відповідає положенню складової K_{α_1} використовуваного випромінювання, на відміну від h та g , які містять обидві складові, K_{α_1} та K_{α_2} , чим пояснюється помітний на рис. 4, а зсув максимуму профілю f відносно правої частини h . На рис. 4, б помітні бічні піки, характерні для відновлення вузьких ліній методом

регуляризації як наслідок компромісу між точністю та стійкістю розв'язку. Нефізичні осциляції мають бути згладжені апроксимацією профілю шаблонними кривими, наприклад, за допомогою програмного пакету `New_profile` (рис. 5).

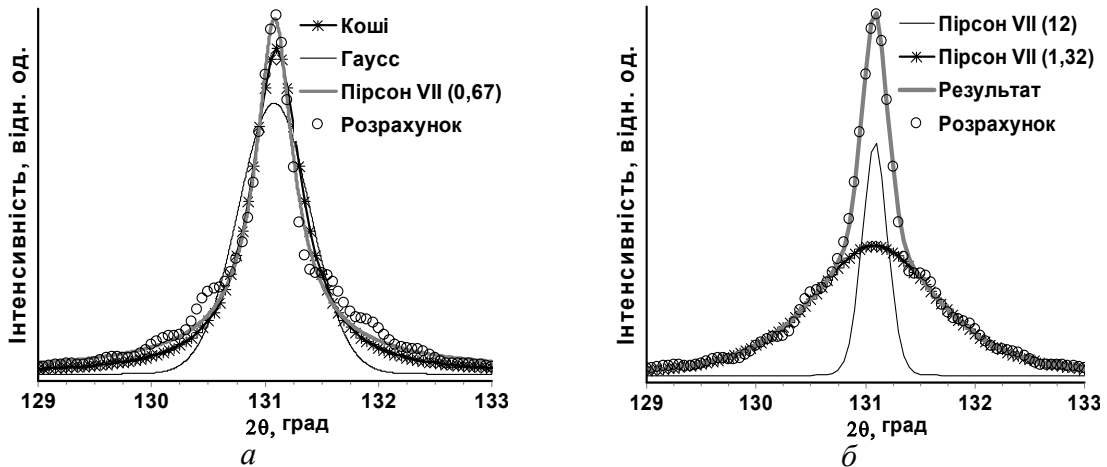


Рис. 5. Етап 2.2. Апроксимація програмним пакетом `New_profile` фізичного профілю, відновленого з дифрактограми порошку вольфраму після розмелу тривалістю 4 год (\circ), шаблонними кривими: *а*) – однією; *б*) – сумою двох. У дужках показник форми Пірсона VII типу.

Розрахунок необхідних числових характеристик (амплітуд гармонік Фур'є-образу, інтегральних ширин рефлексів або других центральних моментів) відновленого фізичного профілю може бути здійснений із застосуванням програмного пакету `New_profile` після апроксимації шаблонними кривими, зокрема, функцією Пірсона VII типу із оптимальним значенням ступеню $\chi = \chi(f) \in [1; \infty)$, частинними випадками якого є розподіли Коші ($\chi(f) = 1$) та Гаусса ($\chi(f) = \infty$) (рис. 5). Для розглянутого на рис. 4, б профілю найкращим наближенням виявилася функція Коші, а найгіршим – функція Гаусса (рис. 5, а). Аномальний характер розрахункової кривої з рис. 5 виражається в тому, що її найкраще візуальне наближення функцією Пірсона VII типу має показник $\chi = 0,67 < 1$ (рис. 5, а). У випадку $0 < \chi(f) < 1$ вважається, що профіль не має фізичного смислу і пропонується вдаватися до його апроксимації сумою двох функцій Пірсона VII типу з показниками $\chi(f) \geq 1$ (рис. 5, б), що трактується як наслідок біфракційності складу досліджуваного порошку.

Розділення ефектів дифракції на кристалічній ґратці з ОКР та мікродеформаціями базується на моделі згортки, яка задає сукупний вплив дифракції, зумовленої чинниками різної природи: $N(\Delta h) \oplus M(\Delta h) = f(\Delta h)$, де Δh – дифракційна змінна, N та M – функції, які характеризують розмиття рефлексу через найчастіше розглядувані фактори наявності ОКР та мікродеформацій кристалічної ґратки, f – відновлена на попередньому етапі функція фізичного уширення.

Щоб позбавитися від жорстких апріорних припущень про характер розподілу мікродеформацій, притаманних традиційним підходам, для розділення ефектів дифракції (етап 2.3) запропоновано систему співвідношень

$$\left\{ \frac{\tau}{2\langle *n \rangle} + \pi^2 h_0 \tilde{\varepsilon}_{II}^2 = \frac{\pi^2}{h_0} M_{h_0\tau}^2(f); h_0 \right\}, \quad (2)$$

де $\langle *n \rangle = 1/\langle n^{-1} \rangle$ – середня кількість площин, що містяться в ОКР, h_0 – порядок відбиття, $\tilde{\varepsilon}_{II} = \tilde{\varepsilon}_{II}(\tau) = \sqrt{\int_{-1/2\tau}^{1/2\tau} (\Delta h)^2 \varphi(\Delta h) d\Delta h}$ – середнє розподілу мікрореформацій $\varphi(\varepsilon)$ на відрізку $[-1/2\tau; 1/2\tau]$, профіль f нормований до щільності розподілу, $M_{h_0\tau}^2(f) = \int_{-1/2h_0\tau}^{1/2h_0\tau} (\Delta h)^2 f(\Delta h) d\Delta h$ – другий центральний момент профілю f як функції від дифракційної координати Δh , усіченої на скінченному інтервалі $[-1/2h_0\tau; 1/2h_0\tau]$, $\tau/2 = \max_{h^0}(\beta_{1/20,f}/h^0)$, $2\beta_{1/20,f}$ – ширина профілю на 1/20 його максимальної висоти.

Співвідношення (2) узагальнюють методи моментів та Холла–Вільямсона на довільний закон розподілу мікрореформацій $\varphi(\varepsilon)$, не залежать від вибору припущень щодо розподілу мікрореформацій і враховують оптимальність наближення розподілом Коші профілю $N(\Delta h)$. Вибір значення τ у формулі (2) мінімізує чутливість до похибок зрізання фону порядку $\leq 10\%$ максимуму інтенсивності та дозволяє у правій частині співвідношення (2) замість усічених взяти повні другі моменти, якщо вони скінченні. Система (2) допускає застосування також і для різних (не кратних) максимумів через стандартні припущення про інваріантність розмірів ОКР та сумісність мікронапружень.

Значення $M_{\tau h_0}^2(f) = \int_{-1/2h_0\tau}^{1/2h_0\tau} (\Delta h)^2 f(\Delta h) d\Delta h$ визначають за оптимальною

апроксимацією відновленого профілю f розподілом Стюдента, який співпадає з розподілом Пірсона VII типу із цілим чи напівцілим ступенем $\chi(f) = (n+1)/2$, $n = n(f)$ – ступінь свободи розподілу Стюдента. Вибір меж інтегрування дозволяє скористатися апроксимацією $M_{\tau h_0}^2(f) \approx \tau h_0 \beta_f / \pi^2$ при $1 \leq n(f) \leq 2$ і

$M_{\tau h_0}^2(f) \approx M_{\infty}^2(f) = \frac{(\beta_{1/2,f})^2}{(2^{1/\chi} - 1)(2\chi(f) - 3)} < \infty$ при $n(f) \geq 3$. $2\beta_{1/2,f}$ – ширина на

половині висоти, β_f – інтегральна ширина та $\chi(f)$ – оптимальний ступінь Пірсона VII типу розраховуються програмним пакетом New_profile.

Якщо усі фізичні профілі, які підлягають сукупному аналізу, є функціями Коші ($\chi = \chi(f) = 1$), усічені моменти у співвідношенні (2) виявляються пропорційними до напівширин і система (2) через $\tau = 1$ зводиться до методу Холла–Вільямсона у припущенні, що мікрореформації розподілені за законом Коші, при цьому $\varepsilon_{1/2} \cong \pi \tilde{\varepsilon}_{II}^2(\tau) / \tau \cong \pi \tilde{\varepsilon}_{II}^2(1)$. Якщо моменти усіх правих частин системи (2) скінченні, обираючи $\tau = 2\pi M_{\infty}(f) / h_0$, одержимо співвідношення

$\frac{1}{2\langle *n \rangle} + \frac{\pi h_0^2 \langle \varepsilon^2 \rangle}{2M_\infty(f)} = \frac{\pi}{2} M_\infty(f)$, де $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ – середнє розподілу мікродеформацій.

При $\chi(f) \approx 2$ формула (2) близька до параболічного наближення методу апроксимацій. У припущенні, що закон розподілу мікродеформацій є нормальним, система (2) зводиться до методу моментів.

Значення $\tilde{\varepsilon}_{II}$ і $\langle *n \rangle$ легко можуть бути визначені із системи рівнянь (2). Для розв'язання системи (2) зручно застосувати графічний метод, аналогічний лінеаризації Холла–Вільямсона, при цьому значення ступеня розподілу Пірсона VII типу можуть бути різними для фізичних уширень різних порядків відбиття h_0 , що нерідко має місце на практиці.

Результатом проведеного аналізу (завершення етапу 2.3) є значення середніх параметрів $\tilde{\varepsilon}_{II}$ і $\langle *n \rangle$, і, тим самим, оптимальна апроксимація функції N , задана 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 першого порядку дифракції.

Оскільки функцію інструментального розсіяння встановлено за дифракційними лініями реального матеріалу, для середніх значень розмірів ОКР і мікродеформацій ($D_{\text{ОКР,зр}}^{-1}$ та $\tilde{\varepsilon}_{II,\text{зр}}$) зразка виконуються співвідношення $D_{\text{ОКР,зр}}^{-1} = D_{\text{ОКР}}^{-1} + D_{\text{ОКР,ет}}^{-1}$ та $\tilde{\varepsilon}_{II,\text{зр}}^2 = \tilde{\varepsilon}_{II}^2 + \tilde{\varepsilon}_{II,\text{ет}}^2$, де $D_{\text{ОКР,ет}}$ та $\tilde{\varepsilon}_{II,\text{ет}}$ – відповідні характеристики еталона, для яких відомі $\min(D_{\text{ОКР,ет}})$ та $\max(\tilde{\varepsilon}_{II,\text{ет}})$ як умови нехтовності впливу дефектів еталона. З урахуванням цих співвідношень одержуємо наступні оцінки параметрів субструктури зразка

$$\frac{D_{\text{ОКР}}}{(1 + D_{\text{ОКР}}/\min(D_{\text{ОКР,ет}}))} \leq D_{\text{ОКР,зр}} \leq D_{\text{ОКР}}, \quad \tilde{\varepsilon}_{II,\text{зр}} = \tilde{\varepsilon}_{II} \pm \max(\tilde{\varepsilon}_{II,\text{ет}}). \quad (3)$$

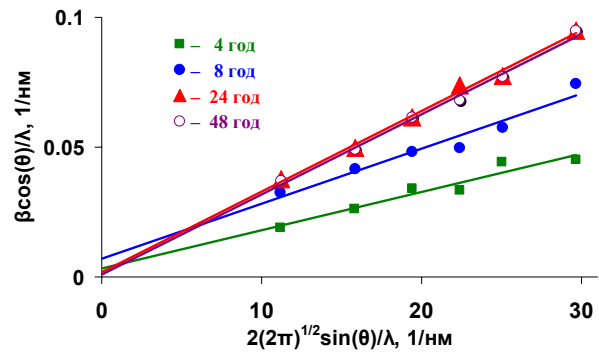
Закон розподілу мікродеформацій $\varphi(\varepsilon)$ у загальному випадку (етап 2.4) встановлюється через повторне розв'язання рівняння $N(\Delta h) \oplus M(\Delta h) = f(\Delta h)$. Для уникнення похибок, спричинених апроксимацією функції N , форма розподілу $\tilde{\varphi}$ визначається повторним застосуванням модифікованої програми РТІКР до розв'язання рівняння $\tilde{\varphi}(-\Delta h) \oplus f_{h1_0}(\Delta h) = f_{h2_0}(\Delta h)$, де $h1_0$, $h2_0$ – різні порядки дифракції, $h1_0 < h2_0$. Якщо ступінь свободи $n(f) \approx \text{const}$ для усіх кратних рефлексів, то апроксимація форми розподілу мікродеформацій встановлюється без застосування програми РТІКР як розподіл Стюдента з тим же значенням ступеня свободи. Масштаб розподілу задається розрахунком на попередньому етапі значенням $\tilde{\varepsilon}_{II}$. У граничному випадку, коли впливом розсіювання через ОКР можна знехтувати, 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.

Тестування розробленої методики проведено для XRD-дифрактограм від

порошку W після розмелу різної тривалості (4, 8, 24 та 48 год). Інструментальну функцію визначали за дифракційними кривими порошку вольфраму в стані поставки, уширення ліній якого обумовлене виключно інструментальними ефектами.

В усьому інтервалі кутів дифракції відновлені фізичні профілі цих зразків виявилися такими, що їхні оптимальні наближення розподілами Стьюдента не мають скінченного другого моменту, тому лінеаризацію системи (2) застосовано до інтегральних ширин відновлених фізичних профілів (рис. 6). З рис. 6 видно, що розрахункові точки із досить високою точністю накладаються на прямі, що дозволяє визначити параметри субструктури порошків згідно з (2). Лінеаризовані функції перетинаються з віссю абсцис з точністю до похибок вимірювань у області нульових значень (рис. 6), і це означає дуже малу величину уширення кривих через ОКР з їх розміром, більшим 100 нм. При цьому практично все уширення кривих визначається деформаціями другого роду, величина яких, вимірювана за нахилом прямих на рис. 6, опиняється в інтервалі $1,5 \cdot 10^{-3} - 3,1 \cdot 10^{-3}$, послідовно збільшуючись у міру наростання тривалості розмелу.

Рис. 6. Етап 2.3. Визначення субструктурних характеристик зразків порошку W після розмелу різної тривалості за інтегральними ширинами фізичних дифракційних кривих. $\lambda \approx 0,15406$ нм – довжина хвилі використаного випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$.



Проведено порівняння субструктурних характеристик порошку вольфраму після 8 год розмелу, визначених із застосуванням розробленого підходу, із розрахованими за методами Холла–Вільямсона та ГАФРЛ (таблиця 2). У якості середнього значення мікродеформацій узято $\varepsilon_{II} = \beta_{\varepsilon} / \sqrt{2\pi}$ для коректності його порівняння із значенням середнього, визначеного методом ГАФРЛ. Якісний аналіз результатів розрахунку підтвердив висновок про те, що розмиття ліній фізичних профілів спричинене, головним чином, мікродеформаціями, оскільки середні значення D_{OKP} , визначені усіма методами (табл. 2), виявилися більшими за 100 нм.

Порівняння одержаних параметрів субструктури досліджуваного порошку вольфраму 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 Холла-Вільямсона, тим самим підтвердивши попередній висновок про близькість фізичних профілів до розподілів Коші, зроблений на етапі їх відновлення.

Таблиця 2. Субструктурні характеристики порошку вольфраму після 8 год розмелу, визначені різними методами. Розрахунки за методом Холла-Вільямсона зроблені у різних припущеннях щодо форми функцій, зумовлених ОКР та мікродеформаціями (К – функція Коші, Г – функція Гаусса)

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

Побудовані функції щільності розподілу мікродеформацій у порошках W, розмелених протягом 4, 8, 24 та 48 год. На рис. 7, а різними символами

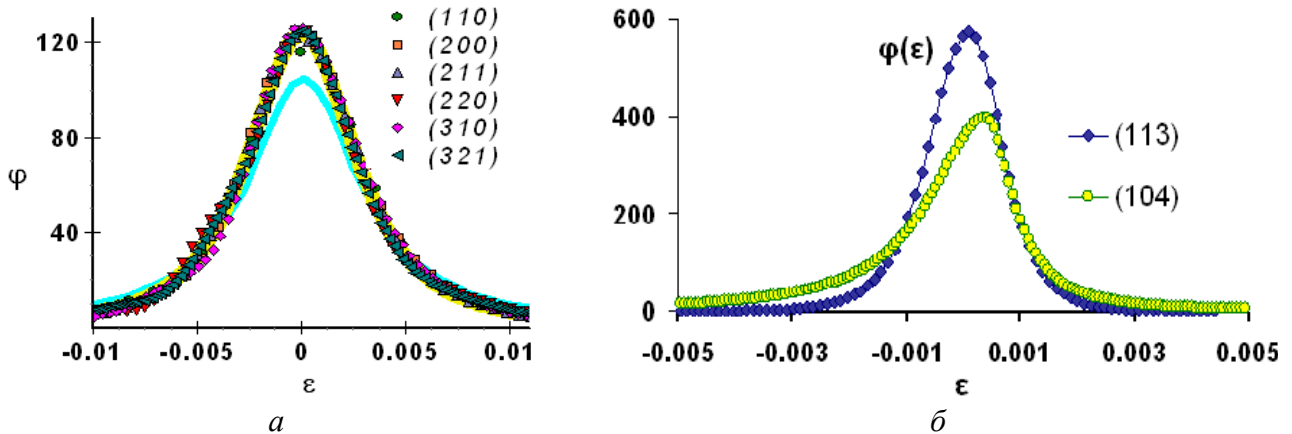


Рис. 7. Етап 2.4. Побудова функції щільності розподілу мікродеформацій за фізичними профілями, розрахованими методом регуляризації як залежність від мікродеформацій за рефлексами з індексами (hkl) дифрактограм порошків вольфраму після розмелу тривалістю 24 год (а) та $\text{HfB}_2+2\%\text{CrB}_2$ (б). Суцільна лінія на (а) – щільність розподілу, знайдена за припущеннями методу апроксимації.

представлено наближення щільності розподілу $\varphi(\varepsilon)$, побудовані за відновленими фізичними профілями порошку W після тривалого (24 год) розмелу для різних напрямків (hkl). Збіг усіх наближень функції щільності розподілу (символи) між собою помітний навіть для вузьких рефлексів (символи \bullet , \blacksquare), для яких нестійкість задачі деконволюції проявляється більшою мірою. Суцільна лінія на рис. 7, а – щільність розподілу, побудована у рамках припущення Коші-Коші із розрахованими за методом апроксимації інтегральною шириною $\beta_\varepsilon \approx 9,6 \cdot 10^{-3}$ і напівшириною $2\varepsilon_{1/2} \approx 6,5 \cdot 10^{-3}$.

Встановлено, що для зразків порошків W після тривалого (24 і 48 год) розмелу розподіли мікродеформацій $\varphi(\varepsilon)$ практично збігаються із симетричними розподілом Пірсона VII типу із $\chi \approx 1,5$ (розподіл Стюдента із 2 ступенями свободи) з інтегральною шириною $\beta_\varepsilon \approx 8,0 \cdot 10^{-3}$ та напівшириною $2\varepsilon_{1/2} \approx 6,0 \cdot 10^{-3}$.

На рис. 7, б для порівняння наведено щільності розподілу мікродеформацій, розраховані за дифрактограмою кераміки $\text{HfB}_2+2\% \text{CrB}_2$. На відміну від вольфраму (рис. 7, а), спостерігаємо як кристалографічну анізотропію розподілів, так і виражену їхню асиметрію, найімовірніше зумовлену суттєвою відмінністю між максимальними мікронапруженнями розтягу та стиску.

Вірогідність зроблених висновків перевіряли, порівнюючи модельні та експериментальні дифракційні лінії (рис. 8) досліджуваних зразків для усіх розглянутих напрямків (hkl).

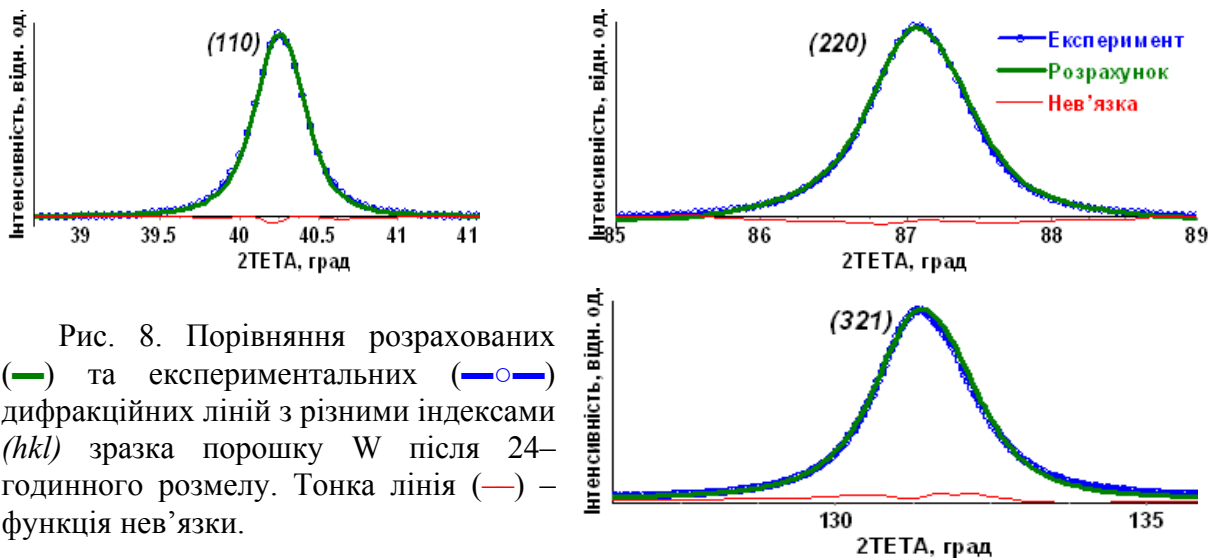


Рис. 8. Порівняння розрахованих (—) та експериментальних (—○—) дифракційних ліній з різними індексами (hkl) зразка порошку W після 24-годинного розмелу. Тонка лінія (—) – функція нев'язки.

Розрахункові (модельні) криві дифракційних максимумів одержували згідно з формулою (1) як $h_{\text{мод}} = g \oplus f$, де f – побудований за розрахованими $D_{\text{ОКР}}$ та щільністю розподілу мікродеформацій фізичний профіль, g – інструментальне уширення з відповідним положенням максимуму. Збігом модельних і експериментальних дифракційних ліній досліджуваних зразків для усіх розглянутих напрямків (hkl) (рис. 8) підтверджено адекватність встановленого закону розподілу мікродеформацій, що не тільки повністю підтверджує зроблені висновки про дефектний стан порошків, але й показує, що розшифровка рентгенограм пропонуваним методом зберігає достатньо інформації для визначення закону розподілу мікродеформацій.

У **третьому розділі** із застосуванням розробленої методики проведено аналіз дефектного стану механоактивованих порошків W, WC та Fe за їхніми XRD-дифрактограмами. Рентгенограми зразків та еталонів були одержані в режимі поточкового $\theta-2\theta$ сканування з кроком $\Delta 2\theta = 0.02-0.1^\circ$ і при фокусуванні за Бреггом–Брентано в $\text{Cu-K}\alpha$ - й $\text{Co-K}\alpha$ -випромінюванні на дифрактометрах HZG-4 і ДРОН-4. Перевірка адекватності методики проведена шляхом співставлення її результатів з даними, одержаними за допомогою інших методів дослідження тонкої структури зразків.

Досліджено вплив часу розмелу порошку вольфраму в шаровому млині в середовищі ацетону на зміну параметрів розподілу мікродеформацій, середніх значень мікронапружень та розмірів ОКР (табл. 3). Оцінка розміру ОКР зразка проведена з урахуванням оцінок (3) разом із $\min(D_{\text{ОКР,er}}) = 150 \text{ нм}$.

Таблиця 3. Середні значення розміру ОКР, мікронапружень та параметри розподілу мікрдеформацій другого роду, що накопичуються в зразках порошку W у міру наростання тривалості розмелу

Тривалість розмелу, год	$D_{\text{ОКР}}$, нм		Параметри розподілу мікрдеформацій			Середнє мікронапруження, ГПа
	максимум	мінімум	ступінь Пірсона	$\varepsilon_{1/2} \cdot 10^3$	$\beta_\varepsilon \cdot 10^3$	
4	200	85	1	1,3	3,9	0,6
8	150	75	1,5	2,1	5,3	0,8
24	500	115	1,5	3,1	8,0	1,2
48	1200	135	1,5	3,0	7,8	1,2

Одержані результати рентгенографічних досліджень (табл. 3) приводять до висновку, що у використуваних 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 уповільненням і стабілізацією мікронапружень на рівні 1,2 ГПа при збільшенні часу розмелу до 24–48 годин (табл. 3). В 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. Фактично за використаних умов розмелу виявляється перехід до стабільного в часі стану дисперсного середовища (рис. 9), коли енергія, що підводиться,

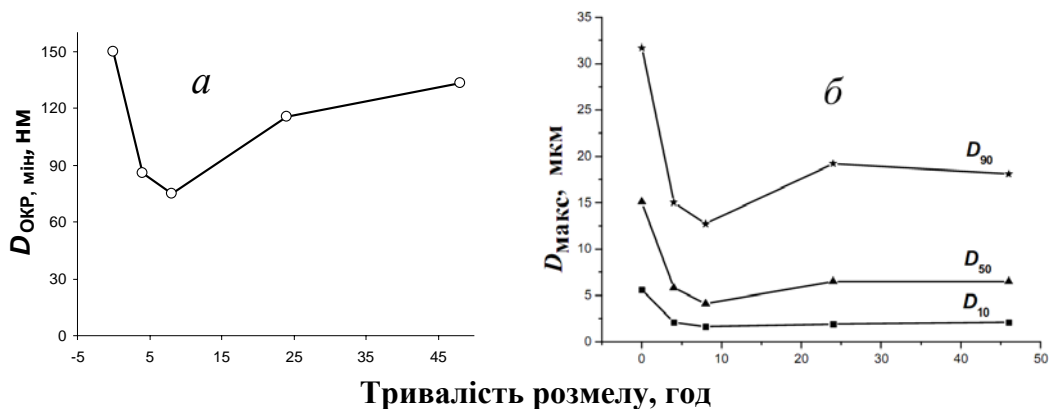


Рис. 9. Залежності від тривалості розмелу порошку W нижньої межі середніх розмірів ОКР (а) та характеристичних розмірів частинок (б).

витрачається не на подальше подрібнення ОКР та частинок, а на процеси їх пластичної деформації і руйнування з подальшим агломеруванням, що виявляється в стабілізації як фракційного складу частинок, так і рівня запасеної в них енергії деформацій.

Порівняння залежностей нижньої межі розмірів ОКР (рис. 9, а) та характеристичних розмірів частинок, встановлених методом розсіювання лазерного випромінювання (рис. 9, б) від тривалості розмелу показало, що ці залежності мають аналогічний характер.

Методами рентгенографії із застосуванням розробленої методики виконано дослідження дефектної структури порошків карбіду вольфраму при тривалому (72 год) розмелі шихти сплаву ВК8 в кульовому млині в середовищі ацетону (табл. 4).

Таблиця 4. Порівняння субструктурних характеристик порошку карбіду вольфраму після 72 год розмелу, визначених різними методами

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

Встановлено, що результатом розмелу порошку карбіду вольфраму протягом 72 год є формування неоднорідного дефектного стану, що характеризується біфракційністю складу з компонентою, яка містить нанорозмірні ОКР, вплив якої виявлено на інтервалі зйомки $2\theta \leq 50^\circ$ (табл. 4). 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 ≈ 2 нм та ≈ 40 нм для нано- та субмікронної складових, відповідно. Середні розміри ОКР у інших напрямках становлять $D_{\text{ОКР}} > 100$ нм для субмікронної складової та $D_{(101)} \approx 2D_{(100)}$ й $D_{(001)} \geq 3D_{(100)}$ для нанорозмірної компоненти. Це дає уявлення про характер утворення нанорозмірної фази як наслідку сколів по призматичних площинах. Числові оцінки параметрів тонкої структури, визначені за методом Холла–Вільямсона, більші, ніж розраховані за іншими методами. Найбільш суттєва відмінність виявилася у розрахунках розміру ОКР субмікронної складової за напрямком (100), значення якого, визначене за розробленим підходом і за методом ГАФРЛ, виявилось значно меншим середнього за усією сукупністю відбиттів. Встановлено надійні кількісні оцінки середніх значень мікрореформацій мікронної компоненти в межах від $4 \cdot 10^{-3}$ у напрямку (100) до $6 \cdot 10^{-3}$ у напрямках (001) та (101), які відповідають середнім мікронапруженням 3 – 4 ГПа. Встановлено, що у субмікронній фракції WC_I ступінь свободи розподілу мікрореформацій дорівнює 1 (розподіл Коші) з параметрами, представленими у табл. 5.

Таблиця 5. Параметри розподілу мікрореформацій у субмікронній фракції порошку карбіду 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

Із застосуванням розробленої методики визначено характеристики дефектного стану механоактивованих порошків заліза. В якості вихідного використовували залізний порошок марки ПЖРВ 3.200.28, механоактивацію якого здійснювали в удосконаленому вібраційному млині оригінальної конструкції протягом 15' та 30' при максимальній швидкості обертання млина. Дифрактометричні зйомки фракції +63 мкм цих порошків проводили на установці ДРОН-3 у СоКа-випромінюванні,

фіксувалися й досліджувалися рефлекси (110) та (220). У табл. 6 наведено результати дослідження різними методами впливу розмелу у високоенергетичному млині та його тривалості на параметри субструктури порошку заліза.

Таблиця 6. Порівняння субструктурних характеристик механоактивованих порошків заліза, визначених різними методами за напрямком (110)

Тривалість розмелу	Характеристика субструктури	Метод Холла–Вільямсона у припущенні Гаусс–Гаусс	Розроблений підхід	Незалежний розрахунок
15'	$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$	75	75	80
	$\varepsilon_{\text{II}} \cdot 10^3$	0,3	0,4	0,6
30'	$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$	60	60	60
	$\varepsilon_{\text{II}} \cdot 10^3$	0,5	0,4	0,7

Аналіз результатів застосування різних методів до визначення параметрів дефектного стану механоактивованих порошків 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 мікродеформацій, 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 мікродеформацій двох зразків у рамках кожного з методів також не перевищує межі чутливості методу. Тому можна із певністю твердити про наявність в обох зразках мікродеформацій 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

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-дифрактограмами 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 розсіяння 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 розсіяння через малість ОКР.

5. Визначено середні значення розмірів ОКР та мікродеформацій механоактивованих порошків 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.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ У РОБОТАХ:

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. Головова, Н.Н. Рожено, Е.И. Берсудский // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2013. – №19. – С. 114–122.
2. 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. Рожено, 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. Рожено // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2017. – №23. – С. 16–35.
4. Рожено, 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. 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.
 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.
 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. 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.
 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.

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.

Дисертаційна робота присвячена розробці методики дослідження дефектного стану кристалічних матеріалів, що базується на цифровій обробці їхніх XRD-дифрактограм, рівнозначній заміні на обладнання з більш високою (порівнянною з кроком дифракції) роздільною здатністю.

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 ОКР та кристалічній ґратці з мікродеформаціями, яка узагальнює методи моментів та Холла–Вільямсона, вільна від апріорних припущень щодо закону розподілу мікродеформацій, враховує форму враховує форму фізичних дифракційних ліній та характер функції розмиття на областях когерентного розсіяння і дозволяє визначати функцію щільності розподілу мікродеформацій.

За допомогою представленої методики проведено дослідження дефектного стану порошків 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.

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

АННОТАЦИЯ

Роженко Н. Н. Использование метода регуляризации для определения характеристик субструктуры кристаллических материалов по форме дифракционных кривых. – Рукопись.

Диссертация на получение ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена разработке методики исследования дефектного состояния кристаллических материалов, которая базируется на цифровой обработке их XRD-дифрактограм, равнозначной повышению разрешающей способности оборудования. Эффект повышения разрешающей способности достигается устранением инструментального уширения методом регуляризации Тихонова и переходом от экспериментальных дифракционных

линий к физическим дифракционным кривым исследуемых объектов. Разработанная методика включает процедуру разделения эффектов дифракции на ОКР и кристаллической решетке с микродеформациями, которая обобщает методы моментов и Холла–Вильямсона, свободна от априорных предположений относительно закона распределения микродеформаций, учитывает форму физических дифракционных линий, характер функции размытия на областях когерентного рассеяния и позволяет определять функцию плотности распределения микродеформаций.

С помощью представленной методики проведено исследование дефектного состояния порошков W, WC и Fe после размолта разной длительности, определены такие характеристики тонкой структуры, как средние значения микродеформаций и размеров ОКР, их зависимость от длительности размолта, а также закон распределения микродеформаций в порошках W и WC.

Ключевые слова: дифракционные методы, дефектное состояние, метод регуляризации, физическое уширение, разрешающая способность, распределение микродеформаций.

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 dissertation is devoted to development of methods for studying the defective state of crystalline materials, which is based on digital processing of their X-ray patterns', that amount to increase the resolving ability of the equipment. 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 diffraction lines to the physical diffraction curves of the objects.

The developed method includes a procedure of separation of X-ray diffraction effects on 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 complete physical profile, the nature of a blur function in the coherent scattering region and allows you to define the density distribution function microstrain.

Using the presented technique, the defect state of W, WC, and Fe powders after grinding of different durations was studied; such fine structure characteristics as average values of microstrains and CSR sizes, their dependence on grinding time, and the distribution of microstrains in W and WC powders were determined.

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