

Підвищення точності кількісних оцінок графічного методу Холла—Вільямсона за рахунок цифрової обробки XRD-дифрактограм

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

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: rzh.natali@gmail.com

Представлено методику цифрової обробки XRD-дифрактограм, рівнозначну підвищенню роздільної здатності обладнання, на прикладі її застосування для дослідження дефектного стану порошків W після розмелу різної тривалості. Ефект підвищення роздільної здатності обладнання забезпечується використанням стійкого методу регуляризації Тихонова до відновлення профілів фізичного уширення. Для розділення ефектів дифракції на областях когерентного розсіювання та мікродеформаціях запропоновано модифікацію графічного методу Холла—Вільямсона, яка полягає у застосуванні його до інтегральних ширин відновлених фізичних профілів. На прикладах розрахунку параметрів субструктури порошків W та WC показано, що розроблена методика, зберігаючи простоту методу Холла—Вільямсона, дозволяє досягти точності методу гармонічного аналізу форми рентгенівських ліній.

Ключові слова: роздільна здатність, деконволюція, фізичний профіль, дефектний стан.

Постановка проблеми

Методи рентгенографії за допомогою сукупного аналізу дифракційних максимумів за їхніми положеннями визначають тип і параметри кристалічної ґратки, а за формою фізичних профілів (фізичним уширенням) — характер її дефектів.

У процесі рентгенівської зйомки розсіяні через дефектність фізичні профілі зазнають додаткового, інструментального, розсіювання. Формально сукупний результат розсіювання рентгенівських променів, зумовленого різними факторами, задається згортою функцій розсіювання за кожним окремим фактором. Тому розв'язок задачі відновлення фізичного профілю задається моделлю, що базується на рівнянні згортки [1]:

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

де $f(x)$, шукана функція — функція розсіювання дефектами кристалічної структури матеріалу, тобто фізичний профіль; $h(x)$, права частина рівняння — результат зйомки після попередньої обробки; $g(x)$, ядро рівняння — функція інструментального розсіювання.

Оскільки для бездефектного матеріалу (еталону) розсіювання, зумовлене дефектами, відсутнє, то його фізичний профіль можна вважати функцією, пропорційною до імпульсного сигналу $\delta_{2\theta^*}$, де $2\theta^*$ — положення дифракційного максимуму. У цих припущеннях встановлення профілю

інструментального розсіювання, яке залежить від положення дифракційного максимуму $g = g_{2\theta^*}$, за відповідним рефлексом рентгенограми еталону не викликає ускладнень завдяки тривіальності згортки імпульсної функції (фізичного уширення бездефектного матеріалу) з неперервною інструментальною кривою дифрактометра. Щоб забезпечити ідентичність функцій інструментального розсіювання, умови проведення зйомки дифрактограм зразка й еталону мають бути однаковими.

Операція відновлення фізичного профілю f вважається найбільш проблемною порівняно з усіма іншими етапами обробки навіть за звичайних умов аналізу (кількаразове перевищення ширини відповідних рефлексів зразка над еталонними), що головним чином зумовлено нестійкістю задачі, яка є частинним випадком нестійкої задачі обробки даних фізичного експерименту.

Нестійкість задачі відновлення фізичного профілю, так само як задачі визначення деконволюції (1), на практиці проявляється у надчутливості розв'язку f до похибок, неминучих при одержанні та попередній обробці даних експерименту. Щоб компенсувати вплив нестійкості, традиційні методи визначають не сам профіль, а лише певні його характеристики, такі як інтегральна ширина (метод апроксимації), центральний момент другого порядку (метод моментів), амплітуди гармонік його Фур'є-образу (метод гармонічного аналізу форми рентгенівських ліній (ГАФРЛ)) тощо [2—4]. Саме через нестійкість задачі результативність кожного з відомих методів її розв'язання може бути різною в залежності від об'єкта і навіть від предмета досліджень.

Графічний метод Холла—Вільямсона аналізу інтегральних ширин [3], завдяки своїй простоті, є одним з найбільш застосовуваних. Однак точність його кількісних оцінок суттєво поступається результатам використання методу ГАФРЛ, у першу чергу, через похибки у визначенні фізичного уширення, яке традиційно знаходять методом апроксимації. Внаслідок цього метод рекомендується рядом авторів лише для якісного оцінювання змін елементів тонкої структури кристалів при обробці, а для кількісних оцінок — в комбінації з методом гармонічного аналізу [5—7].

При звичайних умовах аналізу чутливість задачі до похибок в одержанні та підготовці даних експерименту може призвести до необхідності повторного проведення експерименту або, принаймні, до уточнення попередньої обробки його результатів.

При аналізі крихких високомодульних матеріалів (конструкційної кераміки) нерідко має місце незначне перевищення β_h — інтегральної ширини рефлексу дифрактограми зразка над еталонною шириною β_g [8].

У таких випадках нестійкість задачі деконволюції не компенсується застосуванням традиційних методів і призводить до недопустимих спотворень результату навіть через незначні похибки, неминучі при дифрактометричній зйомці та попередній обробці її результатів. В цьому разі підвищення роздільної здатності обладнання, яке рівнозначне зменшенню ширин еталонних кривих, дозволило б перейти до звичайних умов аналізу, в яких застосовні традиційні методи. Роздільну здатність наявного обладнання, не вдаючись до його заміни, можна підвищити, якщо реєстрацію імпульсів доповнити відповідною математичною обробкою результатів, яка

полягає у відновленні фізичного профілю f із зареєстрованого результату зйомки h . Застосування нових підходів до відновлення фізичного профілю із використанням сучасних стійких цифрових методів, будучи рівнозначним підвищенню роздільної здатності наявного обладнання, забезпечує різке розширення області застосовності і збільшення точності загально-вживаних методів аналізу тонкої структури [8—10].

Сучасні стійкі методи дозволяють звести нестійку задачу до розв'язання стійкої, зазвичай із залученням додаткових, відомих чи прогнозованих, відомостей про шукану функцію. Аналіз загально-вживаних методів субструктурного аналізу [2—4] показав, що їхня реалізація також потребує тих чи інших апіорних припущень та їхньої апостеріорної перевірки. Так, для методу апроксимації точні значення інтегральної ширини фізичного профілю можуть бути одержані лише в окремих випадках, наприклад якщо обидва профілі h та g є одночасно функціями Коші або Гаусса. Для решти випадків на практиці користуються параболічним наближенням [5—7], що відповідає припущенню про те, що f та g є функціями Коші й Гаусса відповідно. Субструктурні характеристики розраховуються методом моментів та ГАФРЛ у припущенні, що закон розподілу мікродеформацій є гауссовим. Аналіз субструктурних параметрів методом ГАФРЛ здійснюється в області, де похибка наближення розподілу мікродеформацій нормальним розподілом незначна, що звужує область аналізу функцій розсіювання, зумовлених різними факторами, до областей в околах їхніх максимумів. Таким чином, необхідність додаткових припущень є характерною рисою самої задачі обробки результатів рентгенівського експерименту незалежно від методу її вирішення. Щодо сучасних стійких методів можна стверджувати, що практично всі вони різними шляхами визначають оптимальність компромісу між точністю та стійкістю розв'язку [9].

Метод регуляризації Тихонова [11] — один із сучасних стійких методів і так само потребує при застосуванні додаткової інформації про шуканий розв'язок, маючи при цьому ту перевагу над іншими стійкими методами, що при використанні потребує в якості додаткової інформації лише деяких найбільш загальних, напівінтуїтивних уявлень про шукану функцію (невід'ємність, ступінь гладкості, число екстремумів тощо) і дозволяє візуальне автоматизоване керування адекватністю одержаного результату через варіювання числового параметра. Основна ідея метода регуляризації [11] полягає в заміні нестійкої задачі розв'язання рівняння згортки (1) на стійку задачу, точний розв'язок якої є наближеним для рівняння (1). Для цього будують згладжуючий функціонал $M^\alpha[f] = \|f \oplus g - h\|_{L_2}^2 + \alpha\Omega[f]$, де $\Omega[f] = \|f\|_{L_2}^2 + \|f'\|_{L_2}^2$ — стабілізуючий оператор; $\alpha > 0$ — параметр регуляризації, і обчислюють функцію f , яка мінімізує цей функціонал при наперед заданому $\alpha > 0$, а $\|f\|_{L_2}$ — є нормою функції f у просторі функцій $L_2(R)$, яка визначається за формулою $\|f\|_{L_2} = \sqrt{\int_R f^2(\tau)d\tau}$. Таким чином, для множини параметрів $\{\alpha : \alpha > 0\}$ одержуємо сімейство наближених розв'язків рівняння згортки $\{f_\alpha : \alpha > 0\}$.

За точними значеннями похибок визначення функцій ядра та правої частини рівняння (1) метод регуляризації однозначно встановлює оптимальне наближення розв'язку з множини $\{f_a\}$. Хоча у роботі [10] потреба розглядуваного методу у точних оцінках похибок для вибору оптимального наближеного розв'язку характеризується як суттєва перешкода для його застосування, у роботі [9] показано, що це ускладнення долається, принаймні, підбором параметра регуляризації в режимі діалогу („метод візуального підбору”). На практиці, коли відомі лише наближені верхні оцінки похибок визначення функцій g та h з рівняння (1), метод регуляризації Тихонова „перекладає” проблеми, зумовлені нестійкістю задачі, у проблему вибору наближеного розв'язку.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Метод регуляризації Тихонова успішно застосовується для численних нестійких задач, серед яких задачі комп'ютерної томографії [12], відновлення зображень [13], обернені задачі реконструкції управлінь в динамічних системах [14] тощо.

Перспективність використання методу регуляризації Тихонова для розв'язання обернених задач спектроскопії та, в їхньому числі, задач рентгеноструктурного аналізу, зазначалася неодноразово [5, 8—10]. Апробація методу пройшла успішно для задач рентгеноелектронного аналізу атомної структури [15] та обробки експериментальних даних мессауерівської спектроскопії [16], де з рівняння (1) визначають інструментальну функцію. Щодо прикладів застосування методу регуляризації Тихонова до вирішення конкретних практичних задач рентгеноструктурного аналізу, то вони нечисленні і стосуються виділення складових з відомої функції фізичного уширення [17].

Особливості та результати використання нами зазначеного підходу для відновлення функції фізичного уширення за рефlekсами рентгенограм зразка й еталону опубліковано в роботах [18—22]. У процесі виконаних досліджень напрацьовано методику вибору варіанта наближеного розв'язку рівняння (1) за наперед заданою відносною нев'язкою [19], яка успішно долає проблему вибору розв'язку із однопараметричної множини наближених розв'язків, визначених за методом регуляризації.

Постановка завдань

Для досягнення мети дослідження — підвищення точності кількісних оцінок графічного методу Холла—Вільямсона була розроблена методика цифрової обробки XRD-дифрактограм, рівнозначна підвищенню роздільної здатності обладнання. Для забезпечення реалізації такої методики було поставлено і вирішено наступні задачі:

адаптовано стандартну програму розв'язку інтегрального рівняння типу згортки методом регуляризації Тихонова (РТИКР) [23] до задачі обробки рентгенограм;

розроблено та обґрунтовано рекомендації [19] щодо автоматизованого вибору варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки, розрахованого адаптованою програмою РТИКР;

запропоновано та застосовано методику розділення ефектів дифракції на ОКР (областях когерентного розсіювання) та мікрое деформаціях, яка

базується на застосуванні лінеаризації Холла—Вільямсона до фізичних профілів, відновлених за методом регуляризації Тихонова;

перевірено адекватність та ефективність розробленої методики шляхом проведення порівняльного аналізу її результатів та результатів, одержаних із застосуванням традиційних методів рентгенографічного аналізу дефектного стану у звичайних умовах для механоактивованих порошків W та WC.

Поетапне викладення методики

За об'єкти, на прикладі яких продемонстровано застосування розробленої методики, були обрані XRD-дифрактограми від порошків W після розмелу різної тривалості, що досліджено у роботі [18] (рис. 1). Інструментальну функцію визначали за дифракційними кривими порошку вольфраму в стані поставки (лінія 0 на рис. 1), уширення ліній якого зумовлене виключно інструментальними ефектами. Пружна ізотропія вольфраму дозволяє проводити аналіз тонкої структури одразу за всією сукупністю видимих рефлексів його рентгенограми, підвишуючи тим самим достовірність числових оцінок в рамках кожного із застосованих методів.

У табл. 1 наведено основні етапи обробки дифрактограм графічним методом Холла—Вільямсона у традиційному застосуванні та із використанням пропонованої методики відновлення фізичних профілів.

Етап підготовки експериментальних даних стандартний, він полягає у зрізанні фону, згладжуванні та розділенні рефлексів досліджуваних рентгенограм зразка й еталону (попередня обробка) і може бути проведений за допомогою будь-якої із загальноживаних спеціальних програм. У розглянутому застосуванні методики підготовка результатів рентгенівського експерименту виконана за допомогою програмного пакету New_profile [24] (рис. 2). Специфіка етапу 2.1 (відновлення фізичного профілю) пропонованої методики дозволяє при попередній

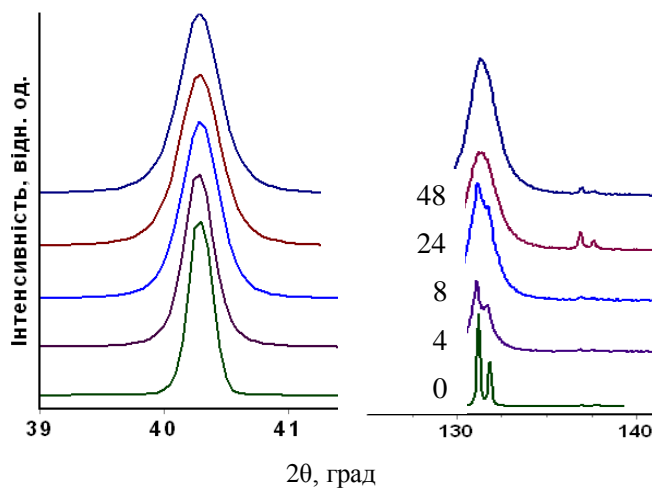


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм зразків порошку W, дослідженого в роботі [18]. Цифри при кривих — час розмелу в годинах. Лінії зсунуті вздовж осі ординат. Рефлекси при $2\theta = 127,55$ та $138,90^\circ$ — лінії еталону Si.

Т а б л и ц я 1. Основні етапи обробки дифрактограм із застосуванням традиційного й модифікованого графічного методу Холла—Вільямсона

Етап	Зміст етапу	
	за традиційною методикою	за модифікованою методикою на базі відновлених фізичних профілів
1. Підготовка даних	Стандартна попередня обробка рентгенограм зразка й еталону (рис. 2)	
2. Фізична інтерпретація	Розділення ефектів дифракції на ОКР та мікрodefормаціях	
2.1. Відновлення фізичного профілю	—	За рефlekсами зразка й еталону методом регуляризації Тихонова з автоматизованим вибором варіанту наближення (рис. 3—5)
2.2. Розрахунок характеристик фізичного профілю	За рефlekсами зразка й еталону методом апроксимації	За відновленим на етапі 2.1 профілем (рис. 6)
2.3. Розрахунок параметрів субструктури	За сукупністю розрахованих на етапі 2.2 інтегральних ширин (рис. 7)	
2.4. Розділення профілів розсіювання, зумовлених різними факторами	В окремих (граничних) випадках	За сукупністю відновлених на етапі 2.1 профілів

обробці не виділяти K_{α} -дублет у разі його наявності. Рефлекси зразка й еталону, одержані в результаті етапу попередньої обробки, є h (права частина) та g (ядро) рівняння (1). Вони мають бути виведені у текстові файли у вигляді масивів з однаковим кроком сітки й передані до програми розв'язання рівняння згортки (рис. 3, *a*).

На етапі фізичної інтерпретації результатів оцінюються характеристики субструктури досліджуваного матеріалу через сукупний аналіз попередньо оброблених дифракційних максимумів рентгенограм зразка й еталону. Інформацію про дефекти кристалічної структури матеріалу містить функція фізичного уширення (фізичний профіль), яка формально задається як f — деконволюція рівняння (1). Наступним кроком методики (початком етапу фізичної інтерпретації) є відновлення функції фізичного уширення f (рис. 3—5).

У відповідності до головної ідеї дослідження відновлення фізичного профілю як розрахунок деконволюції рівняння (1) виконувалося із використанням метода регуляризації Тихонова. Стандартну програмну реалізацію методу (програму РТІКР [23]) було адаптовано для її застосування до задачі обробки рентгенограм.

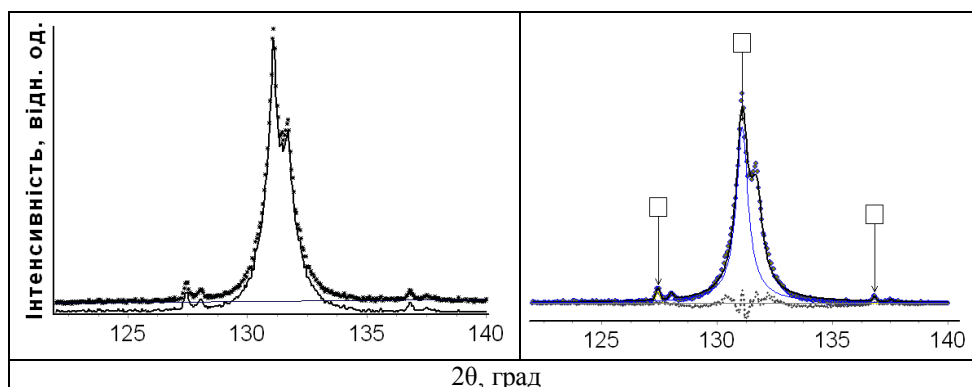


Рис. 2. Етап 1. Попередня обробка програмним пакетом New_profile фрагмента рентгенограми зразка порошку W після розмелу тривалістю 4 год. Зліва — зрізання фону, справа — розділення піків з одночасним згладжуванням. Рефлекси при $2\theta = 127,55$ та $138,90^\circ$ — лінії еталону Si.

Основними вхідними даними програми (рис. 3, а) є масиви рефлексів попередньо оброблених рентгенограм досліджуваного зразка та еталону — $h(2\theta_k)$ та $g(2\theta_k)$ відповідно, а також положення дифракційного максимуму еталону $2\theta^*$ значення кратності рефлексу та крок сітки масивів (крок

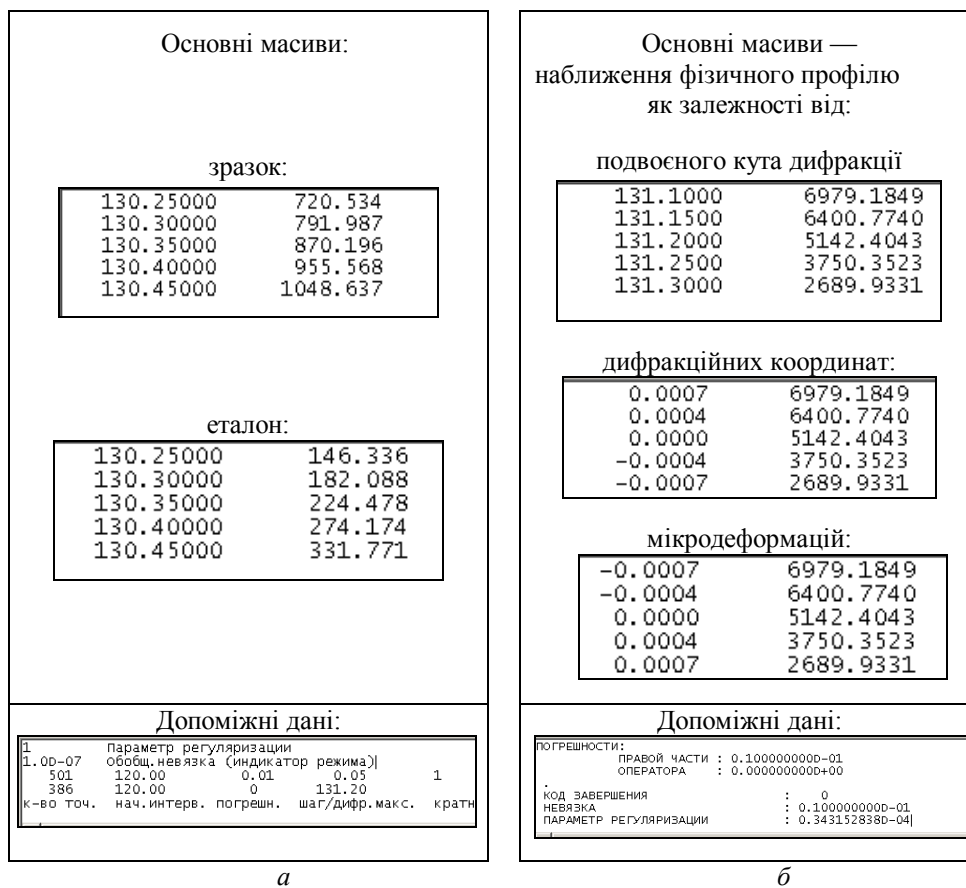


Рис. 3. Етап 2.1. Фрагменти текстових файлів, які містять вхідні (а) та вихідні (б) параметри адаптованої програми РТІКР (розрахунок наближення функції фізичного уширення методом регуляризації Тихонова).

зйомки) $\Delta 2\theta^*$. Крок зйомки має бути однаковим для обох масивів. До блоку вводу даних адаптованої програми РТІКР входять такі параметри, як значення відносних інтегральних похибок рефлексів зразка й еталону, індикатор режиму роботи програми та стартове значення параметра регуляризації, які носять допоміжний характер.

Основний результат роботи програми (рис. 3, б) — обчислена деконволюція f (відновлений фізичний профіль) — виводиться програмою РТІКР як функція від кутових координат 2θ , у яких здійснюється зйомка й розрахунок. В якості оцінки точності наближення розв'язку вихідні параметри програми містять значення відносної нев'язки

$$\Phi_{\text{відн}} = \frac{\|g \oplus f - h\|_{L_2}}{\|h\|_{L_2}} \text{ — середнього квадратичного відхилення модельного}$$

рефлексу $h_{\text{мод}} = g \oplus f$ від попередньо обробленого експериментального рефлексу h . Адаптований варіант програми передбачає додатково вивід результату як функції від дифракційних координат та як формальної залежності від мікродеформацій. Якщо подальший сукупний аналіз фізичних профілів покаже нехтовність впливу дисперсності на уширення дифракційних ліній, одержана формальна залежність від мікродеформацій (з точністю до амплітудного множника) є наближенням функції щільності розподілу мікродеформацій [22].

Вибір наближеного розв'язку рівняння згортки, шуканого методом регуляризації, є найскладнішим питанням у практичному використанні обраного методу [9, 10], оскільки на цей вибір „перекладено” основні труднощі, зумовлені нестійкістю задачі. Реалізацію такого вибору забезпечують, з одного — можливість побудови однопараметричного сімейства розв'язків у результаті застосування методу Тихонова, та, з іншого — наявність необхідної додаткової інформації у вигляді певних апіорних уявлень про шуканий профіль. Прогноз щодо властивостей профілю f базується на його 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 .

Розроблені рекомендації для автоматизованого визначення варіанта наближеного розв'язку рівняння згортки за наперед заданим середнім квадратичним відхиленням лівої частини рівняння (1) від правої [19] базуються на можливості побудови однопараметричного сімейства розв'язків рівняння за значенням відносної нев'язки $\Phi_{\text{відн}}$, взятим за варіативний параметр сімейства. Для цього у вхідних даних адаптованої програми РТІКР слід задати режим автоматичного підбору параметра регуляризації, а значення відносних інтегральних похибок рефлексів зразка й еталону брати рівними наперед заданій відносній нев'язці та нулю відповідно (рис. 3, а, „допоміжні дані”).

Варіюванням параметра відносної нев'язки (наприклад, методом половинного ділення відрізка) здійснюється компроміс між точністю та стійкістю розв'язку (рис. 4). Занадто висока наперед задана точність розв'язку наближає одержаний профіль (лінія 2 на рис. 4) до розв'язку

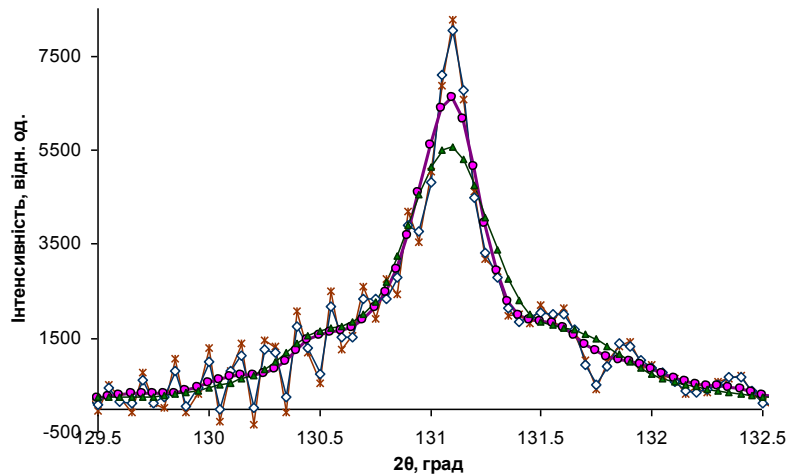


Рис. 4. Етап 2.1. Варіанти наближень фізичного профілю рентгенограми зразка порошку W після розмелу тривалістю 4 год із сімейства наближених розв'язків рівняння згортки, розрахованих адаптованою програмою РТІКР за наперед заданою відносною нев'язкою $\Phi_{\text{відн}}$. 1, * — $\Phi_{\text{відн}} = 0$, розв'язок без регуляризації; 2, \diamond — $\Phi_{\text{відн}} \approx 0,0002$, зашумлений; 3, \bullet — $\Phi_{\text{відн}} = 0,01$, компромісний; 4, \blacktriangle — $\Phi_{\text{відн}} \approx 0,06$, загладжений.

рівняння (1) без регуляризації (лінія 1 на рис. 3), в якому чутливість до похибки експериментальних даних проявляється у так званій зашумленості, тобто присутності „шкідливих” нефізичних осциляцій з амплітудою, більшою за $\approx 5\%$ амплітуди головного максимуму. Переважання стійкості над точністю у виборі компромісу між ними проявляється у заглаженості розрахованого профілю (лінія 4 на рис. 4) і через низьку точність призводить до втрати частини інформації про шукану функцію. Встановлення компромісного розв'язку здійснюється збільшенням (зменшенням) попереднього значення відносної нев'язки, якщо відповідний йому наближений фізичний профіль виявився зашумленим (заглаженим). Найточніший із розв'язків з нехтовно малими (меншими за $\approx 5\%$ від головного піку) амплітудами шуму є оптимальним (лінія 3 на рис. 4) у сенсі компромісу між точністю та відповідністю до прогнозованого вигляду і підлягає подальшій фізичній інтерпретації.

Для уникнення заглаженості розв'язку доцільно починати розрахунок із дещо заниженого стартового значення наперед заданої відносної нев'язки [9]. Обчислювальний експеримент, проведений на рентгенограмах від механоактивованих порошоків W, WC, Fe та деяких інших матеріалів [18—21], показав, що стартове значення наперед заданої відносної нев'язки $\Phi_{\text{відн}} = 0,01 \min\left(\left(\beta_h / 10\beta_g\right)^{3/2}, 1\right)$ близьке до оптимального в сенсі мінімізації кількості наступних запусків адаптованої програми РТІКР та, будучи дещо заниженим, не приводить до втрати інформації про розв'язок як при звичайних умовах аналізу, так і при їхньому порушенні. Обчислювальним експериментом також встановлено, що при звичайних умовах аналізу, зокрема при $\beta_h \geq 3\beta_g$, достатньо одного запуску програми з вхідним значенням нев'язки $\Phi_{\text{відн}} = 0,01$ [19] для отримання розв'язку, придатного для подальшої фізичної інтерпретації (лінія 3 на рис. 4).

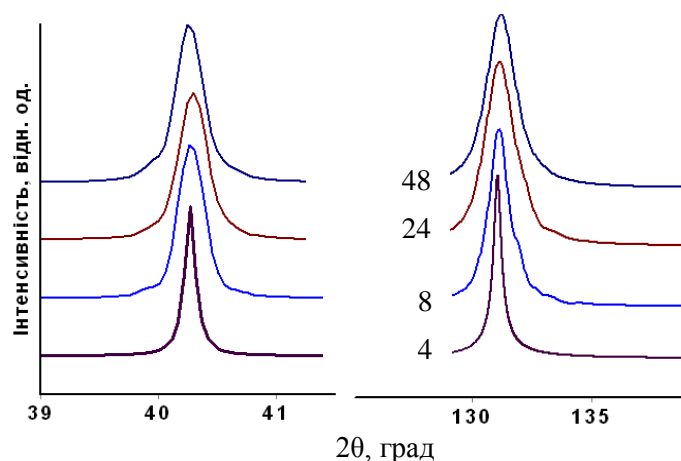


Рис. 5. Етап 2.1. Наближення кривих фізичних уширень зразків порошку W, цифри біля кривих — час розмелу в годинах. Лінії зсунуті вздовж осі ординат.

На рис. 5 наведено фізичні профілі дифрактограм від порошоків вольфраму з рис. 1, відновлені з використанням адаптованої програми РТІКР у режимі автоматизованого вибору наближеного розв'язку за наперед заданою відносною нев'язкою, значення якої потрапляє в інтервал $\Phi_{\text{відн}} \in [0,003; 0,02]$. Одержані таким чином рефлекси можна трактувати як результат зйомки на обладнанні з бездублетною інструментальною функцією, чия інтегральна ширина (міра роздільної здатності) сумірна з кроком дифракції.

Визначення фізичних характеристик — у даному дослідженні параметрів дефектної структури — є кінцевою метою математичної обробки результатів експерименту. При наявності відновлених на попередньому етапі 2.1 фізичних профілів, що підлягають сукупному аналізу (рис. 5), такі параметри субструктури, як $D_{\text{окр}}$ — середній розмір областей когерентного розсіювання та ϵ_{II} — середнє значення мікродеформації, можуть бути встановлені із застосуванням одного з методів аналізу інтегральної ширини (графічний метод Холла—Вільямсона, методів Шонінга, Рітвельда, їхніх модифікацій тощо) або методу моментів.

Для того щоб скористатися одним із методів аналізу інтегральної ширини, необхідно попередньо знайти значення інтегральної ширини β_f фізичних профілів відповідних рефлексів. Розрахунок інтегральної ширини фізичних профілів завдяки їхній наявності у явному вигляді не складає труднощів і може бути здійснений, наприклад, програмним пакетом *New_profile* (рис. 6, табл. 2), в якому будують наближення відновленого на попередньому етапі профілю шаблонними кривими (рис. 6) та знаходять їхню інтегральну ширину (табл. 2).

При виборі найкращого наближення стандартною кривою та відповідної їй інтегральної ширини слід керуватися близькістю значень інтегральних інтенсивностей апроксимованої й апроксимуючої кривих, оскільки ця величина є незмінною характеристикою усіх наближених розв'язків рівняння (1). Як слідує з табл. 2, для розглядуваного профілю найкращим наближенням виявилася функція Коші, а найгіршим — функція Гауса.

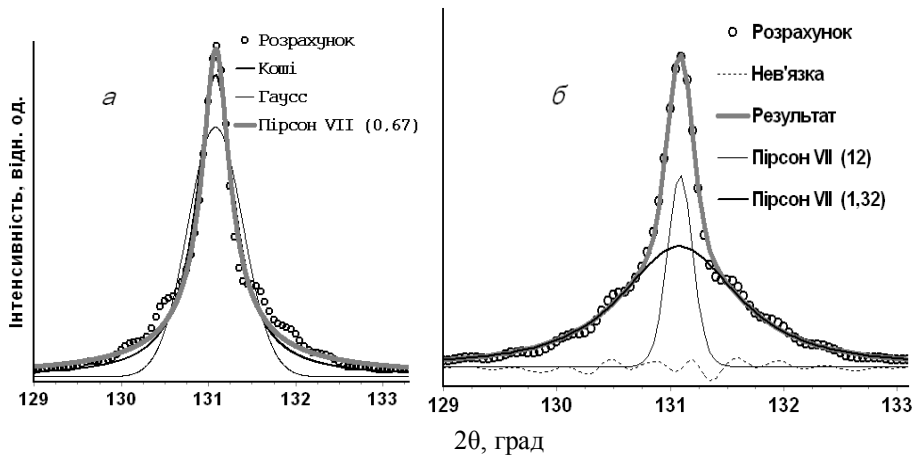


Рис. 6. Етап 2.2. Апроксимація програмним пакетом *New_profile* фізичного профілю, розрахованого за експериментальними даними (○) шаблонними однією (а) та двома (б) кривими. У дужках — показник форми Пірсона VII типу.

Таблиця 2. Розрахунок параметрів одиночного максимуму пакетом *New_profile*

Варіант розрахунку	Показник форми Пірсона VII χ	Положення піку, град	Напівширина, град	Інтегральна інтенсивність	Інтегральна ширина, град
По графіку	—	131,10	0,450	5781	0,86
Пірсон VII	0,67	131,08	0,430	6516	0,98
Коші	1	131,08	0,527	5058	0,82
Коші ^{1,5}	1,5	131,08	0,598	4506	0,78
Коші ²	2	131,08	0,634	4333	0,77
Гаусс	∞	131,08	0,747	4046	0,80

Значення інтегральної ширини так вибраної кривої підлягає методу аналізу інтегральних ширин, а сама крива може бути прийнята за наближення функції фізичного уширення. Аномальний характер розрахункової кривої на рис. 6 виражається в тому, що її найкраще візуальне наближення функцією Пірсона VII типу має показник $\chi = 0,67 < 1$ (рис. 6, а). Такі функції не мають фізичного смислу функцій розсіювання. 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, тоді апроксимація значно покращується (рис. 6, б).

Для розрахунку параметрів субструктури на наступному кроці (етап 2.3) обрана модифікація графічного методу Холла—Вільямсона аналізу інтегральної ширини, яка полягає у застосуванні його до розрахованих за Тихоновим ліній фізичного профілю зразка.

Метод Холла—Вільямсона базується на співвідношенні інтегральних ширин згортки $f = N \oplus M$:

$$\left(\frac{\beta_N}{\beta_f} \right)^n + \left(\frac{\beta_M}{\beta_f} \right)^n = 1, \quad (2)$$

де N та M — функції, які характеризують розмиття рефлексу через дисперсність та наявність мікродеформацій відповідно; $\eta = 1$, якщо усі вхідні функції мають форму розподілу Коші та $\eta = 2$ — для функцій Гауса [3, 6].

Одержані криві фізичного уширення (рис. 6) в усьому інтервалі кутів дифракції досить точно описуються функціями Пірсона VII типу з величиною показника χ форми кривих в інтервалі його значень $\chi \in [1; 2]$. Відносно низька величина показника χ дозволяє апроксимувати одержані криві функціями Коші при виконанні подальших розрахунків параметрів субструктури досліджуваних порошоків. Справді, як видно на рис. 7, на графіках Холла—Вільямсона в припущенні, що криві, які відповідають за розсіювання на мікродеформаціях та внаслідок дисперсності, є функціями Коші, розрахункові точки з високою точністю накладаються на пряму.

У відповідності до графічного методу Холла—Вільямсона за коефіцієнтами кожного з лінійних трендів $y = Ax + B$ на рис. 7 знаходимо середні значення мікродеформацій та розмірів ОКР (табл. 3) досліджуваного матеріалу за співвідношеннями: $\epsilon_{II} = B$, $1/D_{OKP} = A$. Внаслідок того, що середні значення розмірів ОКР перевищують 100 нм (табл. 3), фізичне уширення головним чином визначається розсіюванням на мікродеформаціях. У розглянутому випадку наближення фізичного уширення профілем Коші виявляється більш точним, ніж апроксимація функцією Гауса (рис. 6), так само як і для більшості з рефлексів, за якими проводився розрахунок параметрів, наведених у табл. 3. У роботі [22] показано, що розподіли мікродеформацій у розглядуваних порошках W після тривалого (24 та 48 год) розмелу мають своїм найкращим наближенням функції Пірсона VII типу з величиною показника χ , рівною 1,51 й 1,44 відповідно. Вірогідність результатів підтверджено там же збігом модельних дифракційних максимумів з експериментальними. Тим часом для аналізу мікродеформацій традиційно використовується розподіл Гауса, зокрема у методах моментів та ГАФРЛ таке припущення є апіорним [5—7].

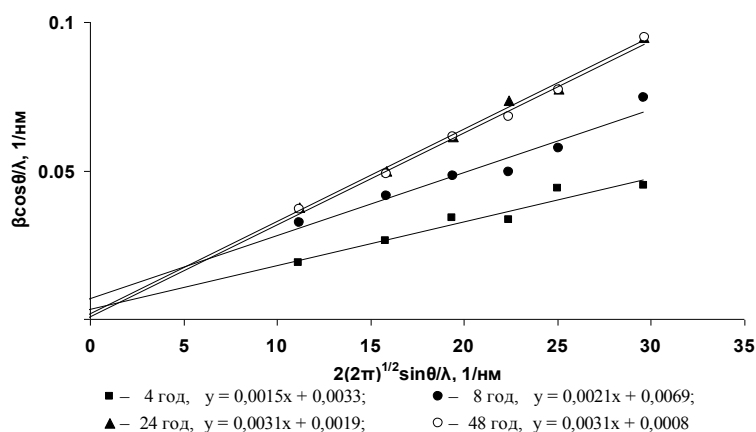


Рис. 7. Етап 2.3. Графіки Холла—Вільямсона для фізичного уширення кривих зразків порошку W після розмелу різної тривалості [18]. λ — довжина хвилі використовуваного випромінювання.

Таблиця 3. Середні значення розміру ОКР, величини мікродеформацій та мікронапружень другого роду, що накопичуються в зразках порошку W [18] у міру наростання тривалості розмелу

Тривалість розмелу, год	Розмір ОКР, нм	Середня мікродеформація ε_{II} , %	Середнє мікронапруження, ГПа
4	300	0,15	0,6
8	150	0,21	0,8
24	>>300	0,31	1,2
48	>>300	0,31	1,2

Висновки про подрібнення ОКР при збільшенні тривалості розмелу від 4 до 8 год та подальше укрупнення кристалітів і про неоднорідність фракційного складу порошку W на початку розмелу повністю узгоджуються із дослідженням механоактивованих порошків W, проведеним із застосуванням інших експериментальних методів у роботі [18].

Порівняння результатів, одержаних із застосуванням представленої методики й традиційних методів

Проведено порівняння фізичних профілів та коефіцієнтів їхніх Фур'є-перетворень, відновлених різними методами, для механоактивованих порошків вольфраму (рис. 8—10). Встановлено, що наближення фізичних профілів, визначених із застосуванням традиційного методу апроксимації

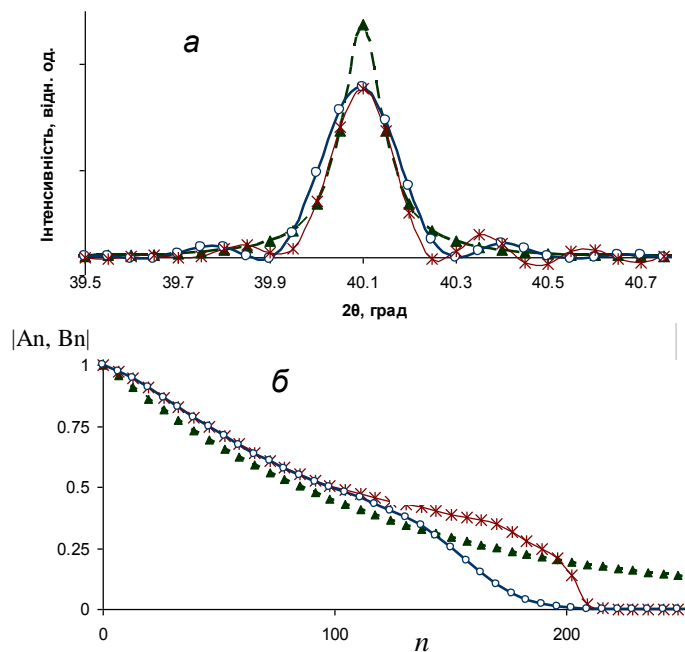


Рис. 8. Порівняння фізичних уширень (а) та їхніх коефіцієнтів Фур'є (б) рентгенограми зразка порошку W після 4 год розмелу в околі подвоєного кута дифракції $2\theta \approx 40,1^\circ$, розрахованих різними методами.

$|An, Bn| = \sqrt{An^2 + Bn^2}$, де An — дійсні, Bn — уявні коефіцієнти Фур'є: 1, \blacktriangle — апроксимація; 2, * — ГАФРЛ; 3, \circ — регуляризація Тихонова.

(лінія 1 на рис. 8, а), виявляються найменш точними та найменш зашумленими. Переважання точності над стійкістю профілів, знайдених методом ГАФРЛ, проявляється у вигляді зашумленості (осцилюючих „хвостів”) відбиттів при невеликих (<60 град) кутах дифракції (лінія 2 на рис. 8, а), для яких більш характерною є нестійкість задачі через зближення інтегральних ширин рефлексів зразка й еталону. Профілі, розраховані методом регуляризації за Тихоновим (лінії 3 на рис. 8, а, б), являючи собою компроміс між точністю і стійкістю, виявляють збіг їхніх коефіцієнтів розкладу Фур’є із знайденими гармонічним методом в тих областях значень номерів гармонік, де коефіцієнти аналізуються методом ГАФРЛ (лінії 2, 3 на рис. 8, б). Порівняння профілів, відновлених вказаними методами, показало, що, будучи більш простим у практичному застосуванні, метод регуляризації за Тихоновим не поступається точністю методу ГАФРЛ на етапі відновлення функції фізичного уширення.

Оскільки розраховане для всіх досліджених зразків значення середнього розміру ОКР потрапляє у межі чутливості рентгенодифракційного методу тільки для порошку W після 8-годинного розмелу (робота [18], табл. 3), то порівняння параметрів субструктури, визначених різними методами, проводилося саме для цього матеріалу. На рис. 9 показано лінеаризацію за Холлом—Вільямсоном фізичних уширень, розрахованих стійким (лінія 1) та традиційним (лінія 2) методами, для зразка порошку W після розмелу тривалістю 8 год. Лінеаризацію проведено за усією сукупністю видимих рефлексів. Розраховані за коефіцієнтами лінійних трендів середні значення мікродеформацій та розмірів ОКР досліджуваного матеріалу наведені у табл. 3.

Для визначення субструктурних характеристик порошку вольфраму після розмелу тривалістю 8 год методом гармонічного аналізу був обраний

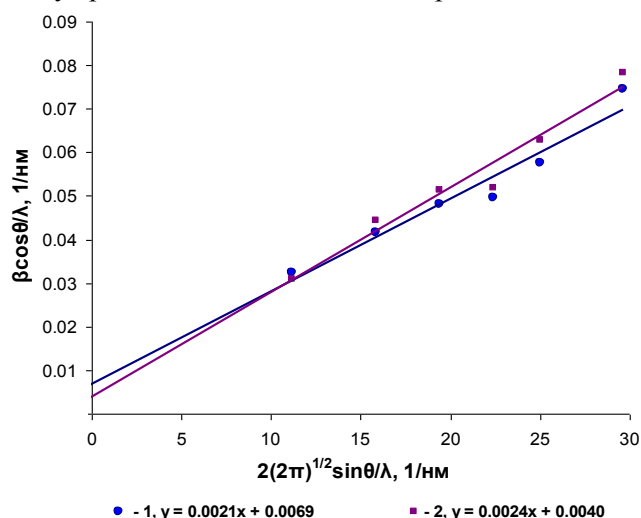


Рис. 9. Графіки (прямі) Холла—Вільямсона (у припущенні Коші—Коші) зразка порошку W після 8 год розмелу, побудовані за інтегральними ширинами (точки), знайденими різними способами: 1, ● — із застосуванням методу регуляризації Тихонова; 2, ■ — методом апроксимації у параболічному наближенні.

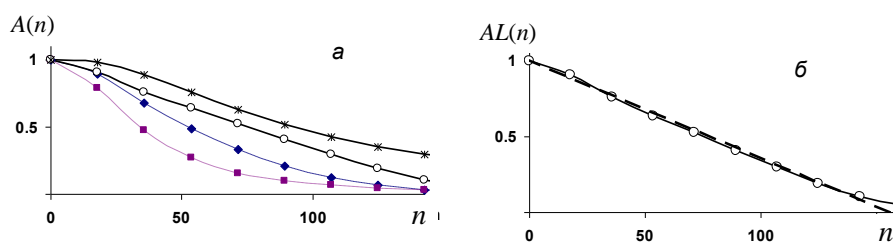


Рис. 10. Розділення перетворень Фур'є фізичних профілів двох пор n відбиття ($A1(n)$ (♦) та $A2(n)$ (■)) порошку вольфраму після розмелу тривалістю 8 год у кристалографічному напрямку [110] на компоненти $AL(n)$ (○) та $Au(n)$ (*), що відповідають за дисперсність і мікродеформацію (а) та визначення середніх значень розмірів ОКР (б).

Таблиця 4. Субструктурні характеристики механоактивованих порошків W та WC, визначені різними методами

Матеріал, тривалість розмелу, напрямок	$D_{\text{ОКР}}$, нм			ε_{II} , %		
	ГАФРЛ	Холла—Вільямсона		ГАФРЛ	Холла—Вільямсона	
		традиц.	модиф.		традиц.	модиф.
W [18], 8 год, [110]	120	250	150	0,22	0,24	0,21
WC [21], 72 год, [100]	30	>100	40	0,43	0,50	0,44

кристалографічний напрямку [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 дисперсність та мікродеформацію, представлено на рис. 10, а. Розділення виконано з використанням розкладу у ряд Маклорена проміжних та шуканих функцій, що дозволило мінімізувати „хук“-ефект у компоненті $AL(n)$ (рис. 10, б).

За розрахованими лініями $AL(n)$ та $Au(n)$ встановлено, згідно з роботою [7], значення середніх розмірів ОКР та мікродеформацій у кристалографічному напрямку [110] (рис. 10, табл. 4). У табл. 4 проведено порівняння середніх значень розмірів ОКР та мікродеформацій, розрахованих традиційним і модифікованим графічним методом Холла—Вільямсона у припущенні Коші—Коші та методом ГАФРЛ для порошку W та WC (за результатами роботи [21]) за напрямками [110] та [100] відповідно. Порівняння параметрів субструктури порошку W після розмелу тривалістю 8 год, розрахованих різними методами (табл. 4), показало, що їхні значення, розраховані модифікованим методом, загалом нижчі від знайдених традиційним методом Холла—Вільямсона. Відхилення середніх мікродеформацій, знайдених модифікованим методом, від значень, визначених методом ГАФРЛ, удвічі менші (5%), ніж для розрахованих цим же методом у його традиційному застосуванні (10%). Абсолютна розбіжність модифікованого методу аналізу інтегральних ширин із методом ГАФРЛ у значеннях середніх мікродеформацій (10^{-4}) не перевищила межі чутливості рентгенодифракційного методу. При

застосуванні модифікованого методу Холла—Вільямсона відносно відхилення значення $D_{\text{окр}}$ від розрахованого за методом ГАФРЛ виявилось значно меншим, аніж при стандартному підході (25 і 100%). Аналогічні співвідношення значень параметрів субструктури, визначених різними методами, отримано при рентгенодифракційному дослідженні порошку WC після розмелу тривалістю 72 год (табл. 4, робота [21]).

Узагальнення співвідношень Холла—Вільямсона

Знайдені методом Холла—Вільямсона характеристики субструктури будуть залежати від показника η із співвідношення (2), який обумовлюється припущенням щодо вигляду вхідних функцій. У тому разі, коли одна з інтегральних ширин, наприклад β_N , нехтовно мала у порівнянні із інтегральною шириною фізичного уширення β_f , залежність від показника η виявляється несуттєвою, $\beta_M \approx \beta_f$, а профіль функції розсіювання M практично збігається із відновленим фізичним профілем f . Таким чином, у граничних випадках $\beta_M \approx \beta_f$ або $\beta_N \approx \beta_f$ комбінацією методів Холла—Вільямсона та регуляризації можна здійснювати аналіз не тільки інтегральної ширини, але й форми профілів.

Для урахування форми фізичного профілю у загальному випадку скористаємося формулою центральних моментів другого порядку для згортки $f = N \oplus M$:

$$M_2(N) + M_2(M) = M_2(f), \quad (3)$$

де M_2 — центральний момент другого порядку відповідної функції.

Нехай існує скінченний момент $M_2(f)$, тоді існують і скінченні моменти $M_2(N)$ та $M_2(M)$ і завдяки співвідношенню $M_2(f(x/\beta_f)) = \beta_f^2 M_2(f(x))$ формулу (3) можемо записати у вигляді

$$\left(\frac{\beta_N}{\beta_f}\right)^2 \frac{M_2(N(x/\beta_N))}{M_2(f(x/\beta_f))} + \left(\frac{\beta_M}{\beta_f}\right)^2 \frac{M_2(N(x/\beta_M))}{M_2(f(x/\beta_f))} = 1. \quad (4)$$

Якщо припустити, що функції N , M мають той самий закон розподілу, що й профіль f , з формули (4) одержимо формулу (2) з показником $\eta = 2$, тобто таку саму, як для припущення про гауссовий розподіл функцій, які входять до згортки. Зауважимо, що функції Пірсона VII типу з величиною показника форми кривих $\chi > 1,5$ мають скінченні центральні моменти другого порядку і не мають його, коли $\chi \in [1; 1,5]$.

У випадку, коли профіль f не має скінченного моменту, формулу (3) запишемо для усічених функцій: $f_\tau^{yc}(x) = f(x)$, якщо $|x| \leq \tau$, і $f_\tau^{yc}(x) = 0$, якщо $|x| > \tau$ (тут, не обмежуючи загальності, покладаємо, що центр функції знаходиться в нулі). Момент такої функції $M_{2,\tau}^{yc}(f)$ (усічений момент) існує при будь-якому $0 < \tau < \infty$ і формулу (3) для кожного параметра усічення τ можна записати для усічених моментів.

Тоді у формулі (4), зважаючи на масштабування аргумента інтегральною шириною β , своєю для кожного профілю, параметр усічення буде рівний τ/β . Задавшись наближеннями усіх трьох профілів $N(x/\beta_N)$, $M(x/\beta_M)$ та $f(x/\beta_f)$ функціями Пірсона VII типу з однаковим показником форми $\chi \in [1; \infty)$, запишемо для такої функції формулу усічених моментів

$$M_{2,\tau/\beta}^{yc} = \frac{\int_1^{\tau/\beta} \frac{\xi^2 d\xi}{(1 + (\xi/\sigma)^2)^\chi}}{\int_1^{\tau/\beta} \frac{d\xi}{(1 + (\xi/\sigma)^2)^\chi}},$$

де σ — масштабний множник, який залежить тільки від показника форми χ . Підставляючи цей вираз у формулу (4), записану для усічених моментів, і переходячи до границі при $\tau \rightarrow \infty$, одержимо

$$\left(\frac{\beta_N}{\beta_f}\right)^\eta + \left(\frac{\beta_M}{\beta_f}\right)^\eta = 1, \quad \eta = \min(2, 2\chi - 1), \quad (5)$$

де χ — показник форми функції Пірсона VII типу, $\chi \in [1; \infty)$.

Нехай функція f є розподілом Пірсона VII типу з показником форми χ , а про одну з функцій, N або M , відомо, що вона також є розподілом Пірсона VII із своїм значенням показника форми. У таких припущеннях, скориставшись властивостями розподілу Пірсона VII типу, можна довести, що обидва профілі, N та M , є функціями Пірсона VII типу з таким же показником форми, як у функції f . Отже, у цих припущеннях в узагальненій формулі (5) показник $\eta = \min(2, 2\chi - 1)$ визначається тільки за показником форми χ профілю f .

Зауваживши, що для розподілів Пірсона VII типу з однаковим значенням χ відношення напівширин $\beta_{1/2,f} : f(\beta_{1/2,f}) = 1/2 \max_R f$ рівні відношенню інтегральних ширин, формулу (5) можемо переписати у вигляді

$$\left(\frac{\beta_N}{\beta_f}\right)^\eta + \left(\frac{\beta_{1/2,M}}{\beta_{1/2,f}}\right)^\eta = 1, \quad \eta = \min(2, 2\chi - 1), \quad (6)$$

Аналогічно (6) можемо записати співвідношення для середніх $\langle f^2 \rangle^{1/2}$, якщо вони існують. Узагальнена формула (6) дозволяє побудувати лінеаризацію типу Холла—Вільямсона, аналогічну традиційній, із значенням показника $1 \leq \eta \leq 2$, який визначається за показником форми $1 \leq \chi < \infty$ фізичного профілю f . Зауважимо, що при $\chi = 1$ (розподіл Коші) формула (6) дає значення показника $\eta = 1$, а при $\chi = \infty$ (розподіл Гаусса) показник має значення $\eta = 2$, і у цих граничних випадках з формули (6) одержуємо класичну лінеаризацію Холла—Вільямсона.

Значення показника χ , інтегральної ширини β_f та напівширини $\beta_{1/2,f}$ найкращого наближення профілю f розподілом Пірсона VII типу можуть бути встановлені із використанням програмного пакету New_profile (обробка профілів) [24].

Висновки

Представлена методика цифрової обробки XRD-дифрактограм, рівнозначна підвищенню роздільної здатності обладнання, забезпечує можливість встановлення форми фізичних профілів та суттєво зменшити похибку визначення їхньої інтегральної ширини у порівнянні із розрахованими методом апроксимації і тим самим позбавитися одного з факторів, який негативно позначається на кількісних оцінках методу Холла—Вільямсона.

Використання розкладу у ряд Маклорена при розділенні ефектів дифракції методом гармонічного аналізу дозволило мінімізувати „хук”-ефект у компоненті, що відповідає за дисперсність.

Запропоноване узагальнене співвідношення для лінеаризації за Холлом—Вільямсоном значною мірою долає негативний вплив припущень щодо типу функцій розсіювання, зумовлених різними факторами, на точність визначення числових характеристик субструктури.

Представлена модифікація графічного методу Холла—Вільямсона, зберігаючи його простоту, підвищує точність розрахунку параметрів субструктури й розширює межі його застосовності на область порушення звичайних умов аналізу.

Той факт, що основні обчислення представленої методики здійснюються програмою РТІКР саме для перетворень Фур’є вхідних функцій, дає підстави вважати запропонований підхід комбінацією методів гармонічного аналізу (в неявному) та апроксимації (в явному вигляді), що свідчить про його надійність.

Застосування пропонованої цифрової обробки забезпечує можливість виявлення асиметрії та слабких ліній, розмитих при реєстрації дифрактометричним обладнанням, розширюючи межі інформації про тонку структуру досліджуваних матеріалів.

1. *Lones F. W.* The measurement of particle size by the X-ray method // Proc. Roy. Soc. Series A. — London. — 1938. — **166 (924)**. — P. 16—48.
2. *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. — **23**. — P. 497—512.
3. *Williamson G. K.* X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram / G. K. Williamson, W. H. Hall // Acta Metall. — 1953. — **1**. — P. 22—31.
4. *Wilson A. J. C.* On variance as a measure of line broadening in diffractometry // Proc. Phys. Soc. — 1962. — **80**. — P. 286—294.
5. *Вишняков Я. Д.* Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. — М.: Металлургия, 1975. — 480 с.
6. *Васильев Д. М.* Дифракционные методы исследования структур. — М.: Металлургия, 1977. — 248 с.
7. *Иверонова В. И.* Теория рассеяния рентгеновских лучей / В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. — М.: Изд. МГУ, 1978. — 277 с.
8. *Григорьев О. Н.* Керамика и керметы на основе бескислородных тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. — 2012. — № 11. — С. 100—116.

9. Сизиков В. С. Устойчивые методы обработки результатов измерений: Эл. учебник. — СПб : ГИТМО(ТУ). — 240 с. (<http://dsp-book.narod.ru/SIZIKOV.pdf>).
10. Čerňanský M. Restoration and preprocessing of physical profiles from measured data // Microstructure analysis from diffraction / Eds. R. L. Snyder, H. J. Bunge and J. Fiala. — Oxford : Oxford University Press, 1999. — P. 613—651.
11. Тихонов А. Н. Методы решения некорректных задач / А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. — М. : Наука, 1986. — 288 с.
12. Гуров И. П. Методы восстановления изображений в рентгеновской томографии / И. П. Гуров, В. С. Сизиков, Д. С. Щекотин // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. — 2003. — № 11. — С. 97—104.
13. Sizikov V. S. Operating sequence when noise is being filtered on distorted images / V. S. Sizikov, R. A. Ekzemplyarov // J. of Optical Technology. — 2013. — **80**, No. 1. — P. 28—34.
14. Короткий М. А. Восстановление управлений и параметров методом Тихонова с негладкими стабилизаторами // Изв. вузов. Математика. — 2009. — № 2. — С. 76—82.
15. Немцова О. М. Применение метода регуляризации для обработки рентгено-электронных спектров в структурном анализе кварца / О. М. Немцова, О. М. Канунникова // Журн. структурной химии. Приложение. — 2011. — **52**. — С. 165—170.
16. Немцова О. М. Развитие и применение методов регуляризации для обработки экспериментальных данных мессбауэровской спектроскопии: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Ижевск, 2002. — 131 с.
17. Додонов В. Г. Применение методов рентгеновской дифракции для исследования структуры микрокластеров в конденсированных средах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Кемерово, 2000. — 135 с.
18. Григорьев О. Н. Влияние шарового размолла на структурные характеристики порошка вольфрама / [О. Н. Григорьев, Л. А. Крячко, Н. Д. Бега и др.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2013. — Вып. 19. — С. 114—122.
19. 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. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2015. — Вып. 17. — С. 27—36.
20. 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 та ін. // Там же. — 2016. — Вып. 18. — С. 72—79.
21. Бега М. Д. Дослідження методами рентгенографії субструктури порошку карбіду вольфраму після размелу / [М. Д. Бега, В. Б. Винокуров, Б. О. Галанов та ін.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2016. — Вып. 22. — С. 58—72.
22. 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. — Вип. 57. — С. 161—167.
23. 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.
24. <http://www.remaxsoft.ru>

Повышение точности количественных оценок графического метода Холла—Вильямсона за счет цифровой обработки XRD-дифрактограмм

О. Н. Григорьев, В. В. Картузов, Н. Н. Роженко

Представлена методика цифровой обработки XRD-дифрактограмм, равнозначная повышению разрешающей способности оборудования, на примере ее применения для исследования дефектного состояния порошков W после размола разной длительности. Эффект повышения разрешающей способности оборудования обеспечивается использованием устойчивого метода регуляризации Тихонова к восстановлению профилей физического уширения. Для разделения эффектов дифракции на областях когерентного рассеивания и микродеформациях предложена модификация графического метода Холла—Вильямсона, которая заключается в применении его к интегральным ширинам восстановленных физических профилей. На примерах расчета параметров субструктуры порошков W и WC показано, что разработанная методика, сохраняя простоту метода Холла—Вильямсона, позволяет достичь точности метода гармонического анализа формы рентгеновских линий.

Ключевые слова: разрешающая способность, деконволюция, физический профиль, дефектное состояние.

Increase of exactness of quantitative estimates of the Hall—Williamson graphic method due to digital processing of X-ray patterns

O. N. Grigoryev, V. V. Kartuzov, N. M. Rozhenko

A technique for digital processing of X-ray patterns is presented, which is equivalent to increasing the resolution of equipment, using its example to study the defective state of powders W after grinding of different durations. The effect of increasing the resolution of the equipment is provided by applying the stable Tikhonov regularization method to the restoration of the physical broadening profiles. To separate the diffraction effects in the coherent scattering regions (CSR) and microdeformation, a modification of the Hall—Williamson graphic method is proposed, which consists in applying it to the integral widths of the reconstructed physical profiles. Examples of calculation of the parameters of the substructure of powders W and WC show that the developed technique, while maintaining the simplicity of the Hall-Williamson method, makes it possible to achieve the accuracy of the method of harmonic analysis of the shape of the X-ray lines within its applicability.

Keywords: resolution, deconvolution, physical profile, defective state.