

5. Митлина Л. А., Харламов А. Д., Колосова И. В. Структурные дефекты и явления переноса в эпитаксиальных феррошпинелях//Электронная техника. Сер. 6. Материалы. Калуга, 1989. 15 с. Деп. в ВИНТИ. № 4987.
6. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974. 463 с.
7. Нагаев Э. Л. Магнитополярный ферромагнетизм//ФТТ. 1971. Т. 13. № 3. С. 891—893.
8. Кривоглаз М. А. Флуктуонные состояния электронов//УФН. 1973. Т. II. Вып. 4. С. 617—654.
9. Ирхин Ю. П., Туров Е. А. К феноменологической теории электропроводности ферритов и антиферромагнетиков//Ферриты: Сб. тр. Минск: Изд-во АН БССР, 1968. С. 7—19.
10. Крупицка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 2. 504 с.
11. Griffiths B. A., Elwell D., Parker R. The Thermoelectric Power of the System $NiFe_2O_4-Fe_3O_4$ //The Philosophical Magazine. 1970. V. 22. № 175. P. 163—174.
12. Шкловский В. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, 416 с.

УДК 621.791

С. П. ТКАЧЕВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ НЕРАЗРЕШАЮЩИХСЯ ДИФРАКЦИОННЫХ МУЛЬТИПЛЕТАХ

Описаны алгоритмы реализации методов разделения, основанных на анализе формы профилей суммарных отражений, к которым относятся методы выделения отдельных линий, определения полуширины, интегральной или относительной интенсивности синглетов и межсинглетных расстояний. Анализ возможности применения трансформант Фурье при разделении мультиплетов показал, что, практически, область применения этих методов, включая методы Ритвельда и аппроксимаций, ограничена разделением дублетов. Рассмотрен метод центроидов, использующий зависимость положений центров тяжести мультиплетов от относительной интенсивности синглетов и параметров элементарных ячеек фаз, участвующих в отражении. Показано, что данный метод, обладая высокой разрешающей способностью, позволяет проводить прецизионное распределение размеров элементарных ячеек исследуемых фаз и при отсутствии в их дифракционных спектрах синглетных отражений.

Одной из наиболее сложных, но важных в практическом отношении проблем современной рентгенографии является проблема анализа кристаллических структур при неразрешающихся дифракционных мультиплетах. В частности, серьезные затруднения, связанные с выделением отдельных отражений, возникают при исследовании низкосимметричных структур, сплавов с памятью форм, мартенситных превращений, сплавов титана и т. д.

Появление линий с близкими вульф-брэгговскими углами отражений обусловлено немонахроматичностью спектрального состава характеристического излучения и параметрами кристаллической структуры фаз, участвующих в отражении. В последнем случае линии могут принадлежать разным фазам или одной, но отличаться при этом индексами Миллера.

Трудности, возникающие при анализе подобных объектов, связаны с построением профилей синглетов, составляющих мультиплет, определением их положений, интегральной ширины, межсинглетных расстояний и абсолютной или относительной интенсивности.

Вся исходная информация, необходимая для разделения, содержится в экспериментально найденной зависимости интенсивности отражения $I(\theta)$ от угла дифракции θ и физически обоснованной гипо-

тезе о строении мультиплета. Последняя необходима для построения замкнутой системы независимых уравнений, связывающих искомые параметры. Объем полезной информации определяется достоверностью исходных гипотез и разрешающей способностью методов, а ограничивается случайными и систематическими погрешностями эксперимента.

Способы решения поставленных задач можно условно разделить на две группы:

способы, основанные на анализе формы профилей дифракционных линий, к которым относятся гармонический анализ [1—5], а также методы моментов [6], аппроксимаций [7—10], разностные [11—13], Киттинга [14] и Ритвельда [15];

способы, использующие зависимость положений центров тяжести мультиплетов от структурных факторов и процентного содержания фаз, формирующих дифракционную картину [16—19].

При проведении расчетов необходимо тщательное исключение влияния геометрических и физических aberrаций на форму профилей в первом случае и на положение центров тяжести во втором. Но осуществить достаточно строгую коррекцию формы линий невозможно, так как для этого используются приближенные, полуэмпирические зависимости. В то же время, существуют графические и аналитические методы, которые позволяют практически полностью исключить смещение центров тяжести линий из вульф-брэгговских положений, вызванное систематическими погрешностями рентгеновской дифрактометрии [20], т. е. предпочтение при проведении прецизионных измерений следует отдать методам второй группы.

При проведении большинства рентгенографических исследований, включающих измерение ширины линий, максимальной или интегральной интенсивности, анализе формы профиля и т. д., необходимо разделение K_α -дублетов. Решению этой задачи посвящено большое количество работ [1—5, 7—9, 11—14, 21—25]. Исходной информацией при этом является экспериментально установленная зависимость интенсивности суммарного отражения от угла дифракции $J(\theta)$, которая определяется равенством.

$$J(\theta) = J_1(\theta) + J_2(\theta), \quad (1)$$

где $J_1(\theta)$ и $J_2(\theta)$ — интенсивности α_1 - и α_2 -составляющих дублета. Чтобы решить это уравнение относительно $J_1(\theta)$, необходимо знать функции, описывающие профили K -компонент, междублетное расстояние δ и относительную интенсивность синглетов k . Величина δ определяется материалом анода рентгеновской трубки, а также углом дифракции и априорно известна. Если съемки проводились без монохроматора, то $k=0,5$, в противном случае ее можно определить с помощью методов, описанных в работах [3, 5, 22]. Более сложной является задача установления функциональной связи между α_1 - и α_2 -компонентами. В работе [24] предложен метод для разделения K_α -дублетов, в котором не делаются предположения о форме K_α -синглетов, а ищется связь между ними на основании данных спектрального анализа. В силу некорректности поставленной задачи для ее решения необходимо привлекать специальные методы регуляризации [26], что существенно усложняет вычислительный процесс и делает этот метод неудобным в практическом применении.

Для реализации остальных методов необходимы исходные гипотезы, в соответствии с которыми способы разделения дублетов можно разбить на три типа.

В методах первого типа форма компонент предполагается подобной и симметричной, второго — произвольной, но подобной, и в последнем случае задается функция, зависящая от небольшого числа параметров, которая достаточно точно описывает профили компонент дублета.

Компоненты дублета подобны и симметричны. В этом случае для определения интегральной ширины синглета можно воспользоваться методом, описанным в работе [8], и уравнение (1) переписать в виде

$$J(\vartheta) = J_0 \cdot f(\vartheta) + kJ_0 \cdot f(\vartheta - \delta). \quad (2)$$

Из (2) и условия симметричности линий следует

$$J\left(-\frac{k\delta}{1+k}\right) = J_0 + kJ_0 f(\delta); \quad J\left(\frac{\delta}{1+k}\right) = kJ_0 + J_0 f(\delta). \quad (3)$$

Далее

$$J_0 = \frac{k}{1-k^2} \left[\frac{1}{k} J\left(-\frac{k\delta}{1+k}\right) - J\left(\frac{\delta}{1+k}\right) \right]. \quad (4)$$

Из (2) — (4) окончательно получим

$$b = S / [(1+k)J_0], \quad (5)$$

где J_0 — максимальная интенсивность; S — суммарная площадь, ограниченная профилем дублета и уровнем фона; b — интегральная ширина синглета. Начало отсчета совмещено с центром тяжести дублета.

Папулисом был предложен метод [13] определения положений K_α -синглетов в угловом интервале измерений и полного или частичного построения профиля K_α -составляющей. От остальных разностных методов он выгодно отличается тем, что начало отсчета не совмещается с точкой пересечения профиля линии и фона, точное определение которой невозможно, так как интенсивность линии убывает асимптотически. Используя обозначения работы [13], представим уравнение (2) в виде

$$P(\varphi) = f(\varphi) + kf(\varphi - \delta), \quad (6)$$

где $\varphi = 2\vartheta$; $k = 0,5$. Обозначим через $A(\varphi)$ площадь под кривой $P(\varphi)$ от $-\infty$ до φ :

$$A(\varphi) = \int_{-\infty}^{\varphi} P(\varphi) d\varphi. \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) следует

$$A(\varphi) = \int_{-\infty}^{\varphi} f(\varphi) d\varphi + k \int_{-\infty}^{\varphi} f(\varphi - \delta) d\varphi = \int_{-\infty}^{\varphi} f(\varphi) d\varphi + k \int_{-\infty - \delta}^{\varphi - \delta} f(\varphi) d\varphi, \quad (8)$$

далее

$$kA(\varphi + \delta) = k \int_{-\infty}^{\varphi + \delta} f(\varphi) d\varphi + k^2 \int_{-\infty}^{\varphi} f(\varphi) d\varphi. \quad (9)$$

Заменяя в выражениях (8) и (9) φ на α_1 и сложив их, получим

$$A(\alpha_1) + kA(\alpha_1 + \delta) = (1+k^2) \int_{-\infty}^{\alpha_1} f(\varphi) d\varphi + k \left[\int_{-\infty - \delta}^{\alpha_1 - \delta} f(\varphi) d\varphi + \int_{-\infty}^{\alpha_1 + \delta} f(\varphi) d\varphi \right].$$

Поскольку $f(\varphi)$ симметрична относительно α_1 , то

$$\int_{-\infty}^{\alpha_1 - \delta} f(\varphi) d\varphi + \int_{-\infty}^{\alpha_1 + \delta} f(\varphi) d\varphi = \int_{-\infty}^{\alpha_1} f(\varphi) d\varphi,$$

следовательно,

$$A(\alpha_1) + kA(\alpha_1 + \delta) = (1 + k^2) \cdot \int_{\alpha_1}^{\alpha_1} f(\varphi) d\varphi + k \int f(\varphi) d\varphi; \quad (10)$$

$$S = \int P(\varphi) d\varphi = \int f(\varphi) d\varphi + k \int f(\varphi - \delta) d\varphi,$$

но $\int f(\varphi) d\varphi = \int f(\varphi - \delta) d\varphi$, следовательно, $S = (1 + k) \int f(\varphi) d\varphi$ и

$$\int_{\alpha_1}^{\alpha_1} f(\varphi) d\varphi = \frac{S}{2(1+k)}. \quad (11)$$

Таким образом, из выражения (10) получим

$$A(\alpha_1) + kA(\alpha_1 + \delta) = (1 + k^2) \cdot \frac{S}{2(1+k)} + k \frac{S}{1+k} = \frac{S \cdot (1+k)}{2}. \quad (12)$$

Обозначим через

$$B(\varphi) = \frac{S \cdot (1+k)}{2} - kA(\varphi + \delta). \quad (13)$$

Как следует из формулы (12), абсцисса точки пересечения графиков $A(\varphi)$ и $B(\varphi)$ соответствует положению максимума линии K_{α_1} (рис. 1). Для построения зависимости $B(\varphi)$ ординаты графика $A(\varphi)$ умножаются на $-k$, смещаются на δ влево и на величину $S(1+k)/2$ вверх.

Из выражения (6) следует

$$P(2\alpha_1 - \varphi + \delta) = f(2\alpha_1 - \varphi + \delta) + kf(2\alpha_1 - \varphi). \quad (14)$$

Поскольку линии симметричны, то

$$f(\alpha_1 - \varphi) = f(\varphi) \quad \text{и} \quad f(2\alpha_1 - \varphi + \delta) = f(\varphi - \delta). \quad (15)$$

Обозначив $P_1(\varphi) = kP(2\alpha_1 - \varphi + \delta)$, имеем

$$P_1(\varphi) = kf(\varphi - \delta) + k^2f(\varphi). \quad (16)$$

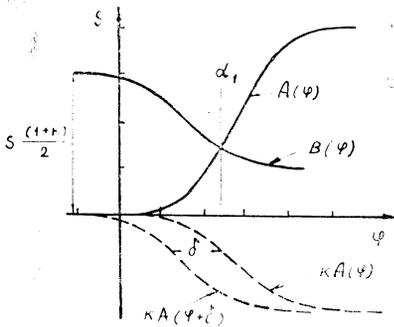


Рис. 1. Графическое определение положения K составляющей K_{α_1} — дублета

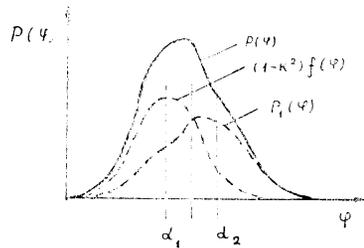


Рис. 2. Выделение профиля K_{α_1} -компоненты

Из (6) и (16) получим выражение

$$f(\varphi) = \frac{P(\varphi) - P_1(\varphi)}{1 - k^2}, \quad (17)$$

которое используется для построения профиля K_{α_1} -синглета. Зависимость $P_1(\varphi)$ получается из $P(\varphi)$ умножением ординат последней на k и зеркальным переносом их относительно вертикальной плоскости (рис. 2), проходящей через середину отрезка $(\alpha_1 - \alpha_2)$. Затем из профиля $P(\varphi)$ вычитается $P_1(\varphi)$ и результат умножается на $1/(1 - k^2)$.

Компоненты дублета подобны. Методы этой группы носят более общий характер, вследствие чего получили наибольшее распространение в задаче разделения дублетов. Исходная гипотеза при этом, предполагая подобие синглетов, не накладывает каких-либо ограничений на форму их профилей [1—4, 11, 22].

Разностный метод [11, 22] решения уравнения (2) допускает наиболее простое численное или графическое решение, но ему присущ ряд специфических недостатков: пропорциональность интервала сканирования между дублетному расстоянию, рост дисперсии определяемых ординат к концу интервала и псевдоасимметрия профиля из-за неопределенности в положении нулевой точки, что снижает его практическую ценность.

Метод Гангюле обеспечивает меньшую дисперсию значений ординат выделяемой линии, которая сохраняет постоянное значение во всем интервале измерений; шаг сканирования может быть произвольным и определяться лишь требованиями уменьшения погрешности эксперимента до необходимого уровня. При выполнении ряда условий модифицированного метода Фурье коррекции оценки ординат некоррелированы [21]. Несмотря на некоторую сложность математического аппарата этих методов, в последнее время они получили широкое распространение как наиболее эффективное средство решения данной задачи.

Пусть распределение интенсивности отражений K_{z_1} , K_{z_2} и экспериментально измеренной описываются произвольными функциями $J_1(x)$, $J_2(x)$ и $J(x)$ соответственно, где x — значение аргумента в выбранных единицах, а δ — между дублетное расстояние в тех же единицах.

Учитывая уравнения (1) и (2), представим эти функции в виде ряда Фурье с периодом $\pm \frac{a}{2}$;

$$J_1(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} A'_n \cos \frac{2\pi n x}{a} + \sum_{-\infty}^{\infty} B'_n \sin \frac{2\pi n x}{a}; \quad (18)$$

$$J_2(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} k \left(A'_n \cos \frac{2\pi n \delta}{a} - B'_n \sin \frac{2\pi n \delta}{a} \right) \cos \frac{2\pi n x}{a} + \\ + \sum_{-\infty}^{\infty} k \left(A'_n \sin \frac{2\pi n \delta}{a} + B'_n \cos \frac{2\pi n \delta}{a} \right) \sin \frac{2\pi n x}{a}; \quad (19)$$

$$J(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} A_n \cos \frac{2\pi n x}{a} + \sum_{-\infty}^{\infty} B_n \sin \frac{2\pi n x}{a}. \quad (20)$$

Введем обозначения

$$p_n = 1 + k \cos \frac{2\pi n \delta}{a}; \quad q_n = k \sin \frac{2\pi n \delta}{a}. \quad (21)$$

Сравнивая коэффициенты в формулах (19)—(21), получим

$$A_n = A'_n p_n - B'_n q_n; \quad B_n = A'_n q_n + B'_n p_n. \quad (22)$$

Решив систему уравнений (22), найдем окончательные выражения, связывающие коэффициенты Фурье дублета, которые определяются экспериментально, и синглета:

$$A'_n = \frac{A_n p_n + B_n q_n}{p_n^2 + q_n^2}; \quad (23)$$

$$B'_n = \frac{-A_n q_n + B_n p_n}{p_n^2 + q_n^2}. \quad (24)$$

Для различных рефлексов дифракционного спектра величина δ может быть легко вычислена, а коэффициенты Фурье α_1 - и α_2 -компонент определяются с помощью формул (21)–(24) и коэффициентов Фурье разложения суммарной экспериментальной кривой:

$$A_n = \frac{1}{a} \sum_{-a/2}^{a/2} J(x) \cdot \cos \frac{2\pi n x}{a}, \quad (25)$$

$$B_n = \frac{1}{a} \sum_{-a/2}^{a/2} J(x) \cdot \sin \frac{2\pi n x}{a}. \quad (26)$$

Профиль $J_1(x)$ строится с помощью соотношения (18).

Если k неизвестно, берется произвольное значение $k' = k + \varepsilon$, где k — истинная величина, а ε — ошибка. В этом случае определенные экспериментально профили синглетов будут также содержать отклонения от действительных и описываться функциями $J'_1(x)$ и $J'_2(x)$, а для полного профиля справедливо выражение

$$J(x) = J'_1(x) + J'_2(x). \quad (27)$$

Кроме того,

$$J'_2(x) = k' J'_1(x - \delta). \quad (28)$$

Пусть

$$J'_1(x) = J_1(x) + E(x), \quad (29)$$

где $E(x)$ — ошибка компонент. Тогда из формул (1), (27) и (29) следует $J'_2(x) = J_2(x) - E(x)$. Далее

$$J'_2(x) = J_2(x) + \varepsilon J_1(x - \delta) + k' E(x - \delta), \quad (30)$$

$$E(x) = -k' E(x - \delta) - \varepsilon J_1(x - \delta). \quad (31)$$

Анализ выражения (31) показывает, что при ненулевом значении ε ошибка компоненты осциллирует около нуля и $E(x)$ принимает бесконечно малые значения только при $k' = k$. Величина k может быть получена из условия минимизации осцилляций следующим образом.

Необходимо вычислить ряд значений $J'_1(x)$ для разных k' и определить величину R -фактора:

$$R = \sum_{-a/2}^{a/2} |J'_1(x) - J_1(x)|. \quad (32)$$

Поскольку наименьший уровень действительного распределения интенсивности J_{z_1} равен нулю, то при $k' = k$, $|J'_1(x)| = J_1(x)$ и R -фактор равен нулю. Экспериментально установлено, что величина R может отличаться от нуля при разных значениях k' , но она всегда будет положительной. Таким образом, для определения k вычисляют A'_n и B'_n для разных значений k' и синтезируют $J'_1(x)$ по этим коэффициентам. По формуле (31) определяют величину R и строят график функции $R = f(k')$. Минимум этой зависимости и определит действительное значение k .

Синтезирование $J_1(x)$ -составляющей осуществляется конечным числом членов ряда Фурье, что неизбежно приводит к росту погрешности

суммирования. Для уменьшения случайного разброса в выделяемой компоненте, повышения порядка сходимости и исключения эффекта накопления ошибок в работе [27] предложена модификация метода коррекции Фурье введением суммирующего множителя или «окна» — ω_n . В этом случае формула для построения профиля $J_1(x)$ принимает вид

$$J_1(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} \omega_n (A'_n \cos \frac{2\pi nx}{a} + B'_n \sin \frac{2\pi nx}{a}). \quad (33)$$

Здесь

$$\omega_n = \frac{1}{1+k} (1 + 2k \cos \frac{2n\pi}{N} + k^2)^{1/2}, \quad (34)$$

где N — максимальное число членов ряда.

Как показано в работе [1], использование окна при $N=a/2\delta$ позволяет получить некоррелированные оценки значений $J_1(x_i)$ при интервале сканирования

$$\Delta x = \frac{a}{2N+1}. \quad (35)$$

Дисперсии величин $J_1(x_i)$ при этом равны и определяются выражением

$$D\{J_1(x_i)\} = \frac{\sigma^2 \cdot (2N+1)}{M(1+k)^2}, \quad (36)$$

где σ^2 — дисперсия исходных данных; M определяется числом интервалов сканирования. Из результатов работы [21] следует, что дисперсии ординат $J_1(x)$ -компоненты дублета, полученных модифицированным методом, в два раза меньше, чем при использовании разностного метода.

Общим свойством методов разделения K_x -дублетов, исключая метод Киттинга [14], является то, что их применение ограничено узким угловым интервалом, в то время, как анализ диффузного и малоуглового рассеяния, а также проведение ряда других исследований требуют выделения полной дифракционной картины, соответствующей одной из монохроматических составляющих K_x -излучения. Из большого количества разнообразных методов разделения только метод Киттинга позволяет решать поставленную задачу в полном объеме и проводить достаточно строгое выделение K_{x_1} -составляющей как полного спектра, так и любой его части.

Проблема решается в предположении, что дифракционные картины от α_1 - и α_2 -компонент с длинами волн λ_1 и λ_2 идентичны, а относительная интенсивность спектральных линий известна.

Пусть x — доля интенсивности K_α -излучения в α_2 -компоненте, а $(1-x)$ — в α_1 -компоненте; $J(k)$ — описывает наблюдаемую дифракционную картину, а $f(k)$ — соответствует случаю, когда вся интенсивность K_α -излучения сосредоточена в α_1 -компоненте.

Тогда

$$J(k) = (1-x)f(k) + xf(k'),$$

где

$$k = (4\pi \sin \theta) / \lambda_1; \quad k' = (4\pi \sin \theta) / \lambda_2.$$

Обозначим $k'/k = \lambda_1/\lambda_2 = r$.

В этом случае $J(k) = (1-x)f(k) + xf(rk)$.

К формуле (36) добавим выражения

$$\begin{aligned} \left(\frac{-x}{1-x}\right) J(rk) &= -xf(rk) - \frac{x^2}{1-x} f(r^2k); \\ \left(\frac{-x}{1-x}\right)^2 J(r^2k) &= \frac{x^2}{1-x} f(r^2k) + \frac{x^3}{(1-x)^2} f(r^3k); \\ &\dots \\ \left(\frac{-x}{1-x}\right)^n J(r^nk) &= \left(\frac{-x}{1-x}\right)^n (1-x)f(r^nk) + xf(r^{n+1}k). \end{aligned} \quad (37)$$

Сложив левые и правые части уравнений (36) — (37), получим

$$f(k) = \frac{1}{1-x} \sum_{n=0}^N \left(\frac{-x}{1-x}\right)^n J(r^nk) + \left(\frac{-x}{1-x}\right)^{N+1} f(r^{N+1}k). \quad (38)$$

Поскольку величина отношения $x/(1-x)$ близка к 0,5 для всех видов излучения, то при достаточно больших N последним выражением в сумме (38) можно пренебречь. Расчеты показывают, что при $N \geq 6$ эффект остатка меньше одного процента.

Для практического применения метода необходимо установить ординаты k_j так, чтобы $(k_{j-1}/k_j)^m = r$, где m — целое удобное для вычисления число, например, $m = 10$.

Тогда

$$r^n = \prod_{l=1}^{l=n} \frac{k_{j-e}}{k_{j-e+1}} = \frac{k_{j-nm}}{k_j}. \quad (39)$$

Окончательно получим

$$(k_j) = \frac{1}{1-x} \sum_{n=0}^N \left(\frac{-x}{1-x}\right)^n J(k_{j-nm}). \quad (40)$$

При построении профиля K_{z_1} -синглета выбирается интервал сканирования, внутри которого интенсивность дублета отлична от нуля. Из условия $(k_{j-1}/k_j)^m = \lambda_1/\lambda_2$ выбирается шаг сканирования. Практически, должно выполняться условие $\delta = mk_j$. Результаты промера интенсивности заносятся в таблицу. В первом столбце — номера интервалов; во втором — значения соответствующих ординат $J(k_j)$; в третьем — значения половины этих ординат, сдвинутые на m единиц вниз; в четвертом — значения четверти исходных ординат, сдвинутые на $2m$ единиц и т. д. После этого вычисляются суммы по строчкам с учетом знака слагаемых. Суммы дают соответствующие значения ординат K_{z_1} -составляющей. Метод удобен при компьютерной обработке экспериментальных результатов, но предъявляет высокие требования к точности построения исходного профиля и дисперсии шага сканирования.

Таблица 1

Определение ординат K_{z_1} -составляющей

	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$...	$n=N$	$f(k_j)$
j	$J(k_j)$	$-\frac{1}{2}J(k_{j-m})$	$\frac{1}{4}J(k_{j-2m})$	$-\frac{1}{8}J(k_{j-3m})$	$\frac{1}{16}J(k_{j-4m})$			
1								
2								
3								

Методы аппроксимаций. При анализе несовершенств кристаллического строения и решении некоторых других задач физики твердого тела используется интегральная ширина синглетов, составляющих дифракционный K_i дублет. Наиболее корректными методами разделения дублетов являются гармонический анализ профиля рентгеновской линии [3] и метод Киттинга [14]. Но ошибки распространения методов [3, 14] приводят к тому, что для получения результатов, удовлетворяющих по точности последующие расчеты, требуется значительное время эксперимента.

Ряд других методов, также позволяющих проводить расчеты с помощью ЭВМ [22, 29], содержит недостатки, связанные с фиксированным началом отсчета, которое определяется с большой погрешностью [3]. Кроме того, реализация всех отмеченных методов требует сканирования с произвольным [3] или пропорциональным межсинглетному расстоянию [14, 22, 29] шагом, что не всегда выполнимо. Существует возможность расчета на ЭВМ и с помощью аппроксимационного метода работы [7], но возникают трудности, связанные с табулированием приведенных графиков.

Метод, предлагаемый ниже [9], свободен от указанных недостатков и позволяет полностью автоматизировать процесс обработки экспериментальных рентгенографических измерений. В расчетах используются только интегральная ширина K_i -дублета и междублетное расстояние.

Экспериментально установлено [7], что профиль дифракционной линии может быть описан одной из трех функций:

$$f(x) = \exp(-k^2_1 x^2); \quad (41)$$

$$f(x) = (1+k^2_2 x^2)^{-1}; \quad (42)$$

$$f(x) = (1+k^2_3 x^2)^{-2}, \quad (43)$$

где $k_1 = \sqrt{\pi}/b_0$, $k_2 = \pi/b_0$, $k_3 = \pi/(2b_0)$, b_0 — интегральная ширина синглета. Интегральная ширина дублета определяется выражением

$$B = \sigma b_0 / J(x_0), \quad (44)$$

где $\sigma = J_0(1+\lambda)$, x_0 — абсцисса максимума дублета.

Из выражений (2), (41), (42), (43) и (44) при $\lambda = 0,5$ следует

$$3b_0 [2\exp(-k^2_1 x^2_0) + \exp(-k^2_1 (x_0 - \delta)^2)]^{-1} = B; \quad (45)$$

$$3b_0 [2(1+k^2_2 x^2_0)^{-1} + (1+k^2_2 (x_0 - \delta)^2)^{-1}]^{-1} = B; \quad (46)$$

$$3b_0 [2(1+k^2_3 x^2_0)^{-2} + (1+k^2_3 (x_0 - \delta)^2)^{-2}]^{-1} = B. \quad (47)$$

Кроме того, из условия $dJ(x)/dx|_{x=x_0} = 0$ получим

$$2x_0 \exp(-k^2_1 x^2_0) + (x_0 - \delta) \exp(-k^2_1 (x_0 - \delta)^2) = 0; \quad (48)$$

$$2x_0 (1+k^2_2 x^2_0)^{-2} + (x_0 - \delta) (1+k^2_2 (x_0 - \delta)^2)^{-2} = 0; \quad (49)$$

$$2x_0 (1+k^2_3 x^2_0)^{-3} + (x_0 - \delta) (1+k^2_3 (x_0 - \delta)^2)^{-3} = 0. \quad (50)$$

Решая совместно системы из двух уравнений (45)—(48), (46)—(49), (47)—(50), можно определить интегральную ширину K_i -синглета b_0 и абсциссу максимальной интенсивности x_0 . Существует и более простое решение этой задачи. Из выражения (44) следует, что интегральная ширина синглета b_0 соответствует максимуму зависимости

$$b = b(x). \quad (51)$$

Здесь b — ширина синглета, найденная из уравнений (45), (46), (47) при фиксированном x_i , изменяющемся в интервале $(0 \div \delta)$ (рис. 3). Исходя из этого, алгоритм нахождения b_0 состоит в следующем. С определенным шагом Δx задаются три значения

$$x_1 = \Delta x \cdot i, \quad x_2 = \Delta x \cdot (i+1), \quad x_3 = \Delta x \cdot (i+2), \quad (52)$$

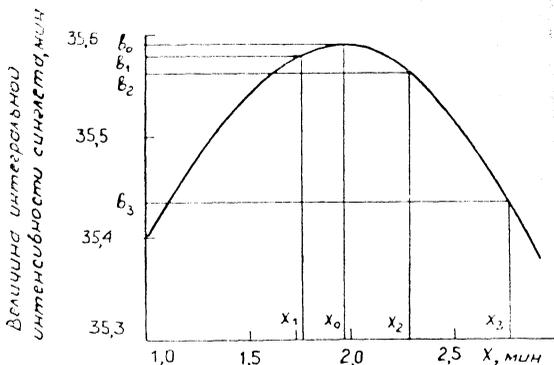


Рис. 3. График зависимости $b = b(x)$

Поэтому i изменяется до тех пор, пока не выполнится это условие. Затем через точки с координатами (x_1, b_1) , (x_2, b_2) , (x_3, b_3) проводится парабола

$$b = k(x+a)^2 + b_0, \quad (53)$$

максимум которой и определит величину b_0 . Из (53) нетрудно получить

$$b_0 = \frac{b_2(x_1-a)^2 - b_1(x_2-a)^2}{(x_1-a)^2 - (x_2-a)^2},$$

где
$$x_0 = a = \frac{(b_1 - b_3)(x_1^2 - x_2^2) - (b_1 - b_2)(x_1^2 - x_3^2)}{2[(b_1 - b_3)(x_1 - x_2) - (b_1 - b_2)(x_1 - x_3)]}.$$

С помощью несложной программы все расчеты проводятся на ЭВМ.

Определенный интерес представляет вопрос о положении максимума дифракционных отражений. Из решения уравнений (48)—(50) следует, что изменения ширины синглетов приводят к смещению максимума дублета в интервале $(0 - \delta/3)$ (рис. 4). Следовательно, при определении размеров элементарных ячеек, упругих деформаций и других прецизионных измерениях необходимо или выделять синглеты, что связано с дополнительными вычислениями, или использовать в расчетах центры тяжести K_α -дублетов, на положении которых ширина синглетов не сказывается.

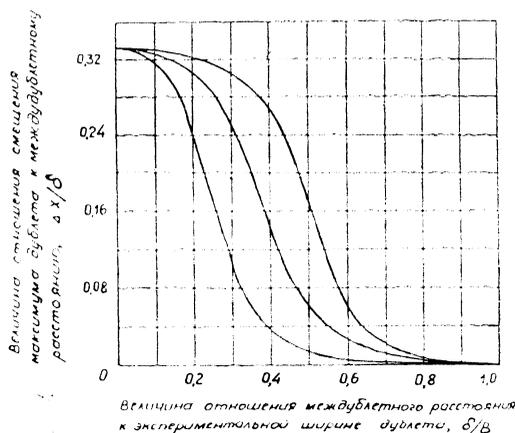


Рис. 4. Смещение максимума дублета в зависимости от ширины синглетов для аппроксимаций:

1 — Коши; 2 — квадратической Коши; 3 — Гаусса

Возможности гармонического анализа. Очевидно, все рассмотренные методы разделения K_x -дублетов могут быть использованы и в общем случае — дублетов с произвольными, но известными значениями k и δ . В работе [5] предложен метод определения относительной интенсивности составляющих их линий и межсинглетных расстояний, основанный на гармоническом анализе формы профилей дублетов.

Пусть профиль дублета задан уравнением

$$F(x) = f(x) + kf(x - \delta), \quad (54)$$

где функция $f(x)$ симметрична относительно вертикальной оси, проходящей через ее максимум. Если начало координат совпадает с центром тяжести дублета, то

$$\alpha_1 = -k\delta/(1+k), \quad \alpha_2 = \delta - k\delta/(1+k). \quad (55)$$

Здесь α_1 и α_2 — положения первого и второго синглетов соответственно.

Тогда $F(x) = f[x + k\delta/(1+k)] + kf[x + k\delta/(1+k) - \delta]$. (56)

Разложим левую и правую части уравнения (56) в ряд Фурье:

$$\begin{aligned} \sum_0^{\infty} (A_n \cos \frac{n\pi}{l} x + B_n \sin \frac{n\pi}{l} x) &= \sum_0^{\infty} a_n \{ \cos \frac{n\pi}{l} [k\delta/(1+k)] + \\ + k \cos \frac{n\pi}{l} [k\delta/(1+k) - \delta] \} \cos \frac{n\pi}{l} x &+ \sum_0^{\infty} a_n \{ \sin \frac{n\pi}{l} [k\delta/(1+k) + \\ + k \sin \frac{n\pi}{l} [k\delta/(1+k) - \delta] \} \sin \frac{n\pi}{l} x, \end{aligned} \quad (57)$$

где A_n , B_n и a_n — коэффициенты Фурье разложения профиля дублета и синглетов соответственно; n — порядок разложения.

Из (57) следует

$$\begin{aligned} A_n &= a_n \{ \cos \frac{n\pi}{l} [k\delta/(1+k) + k \cos \frac{n\pi}{l} [k\delta/(1+k) - \delta] \}, \\ B_n &= -a_n \{ \sin \frac{n\pi}{l} [k\delta/(1+k) + k \sin \frac{n\pi}{l} [k\delta/(1+k) - \delta] \}, \end{aligned} \quad (58)$$

$$-\frac{B_n}{A_n} = \frac{\sin \frac{n\pi}{l} (\frac{k}{1+k} \delta) + k \sin [\frac{n\pi}{l} (\frac{k}{1+k} \delta - \delta)]}{\cos \frac{n\pi}{l} (\frac{k}{1+k} \delta) + k \cos [\frac{n\pi}{l} (\frac{k}{1+k} \delta - \delta)]} \quad (59)$$

Проведя несложные преобразования, из (59) получим

$$-\frac{B_n}{A_n} = \frac{\operatorname{tgz} (\frac{k\delta}{1+k}) - \operatorname{tg} \sigma_n}{1 + \operatorname{tgz} (\frac{k\delta}{1+k}) \cdot \operatorname{tg} \sigma_n}, \quad (60)$$

где

$$\frac{n\pi}{l} = z; \quad \operatorname{tg} \sigma_n = \frac{k \sin z \delta}{1 + k \cos z \delta}.$$

Окончательно имеем:

$$-\operatorname{arctg} \frac{B_n}{A_n} = \frac{k}{1+k} n\pi \frac{\delta}{l} - \operatorname{arctg} \frac{k \sin n\pi \delta / l}{1 + k \cos n\pi \delta / l} \pm \lambda \pi, \quad (61)$$

где λ — целое число, l — интервал сканирования.

Система уравнений (61) решается графически [5] с помощью номограмм (рис. 5), выражающих зависимость

$$-\arctg(B_n/A_n) = f(n, k, \delta/l). \quad (62)$$

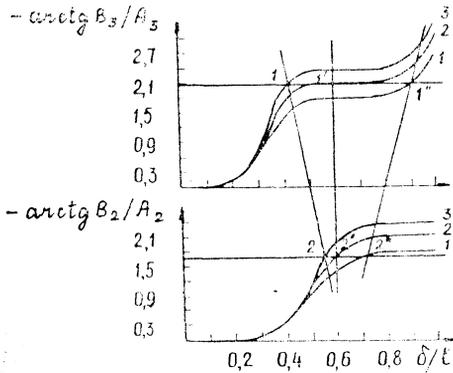


Рис. 5. Расчет с помощью номограмм: 1 — $K=0,4$; 2 — $K=0,5$; 3 — $K=0,6$; 1'; 1''; 2'; 2'' — точки пересечения прямой $\arctg(B_n/A_n) = \text{const}$ с линиями номограмм

дом подбора. Очевидно, решение определяется прямой 1', 2', $k=1/2$, $\delta/l=0,6$ (см. рис. 5).

Дисперсия решений системы уравнений (61) обусловлена не только дисперсией исходной информации, но и погрешностью метода, которая определяется видом уравнений и способом их решения. В данном случае вариация величины δ/l определяется выражением

$$\epsilon_{\delta/l} = \frac{(1+k)(1+2k\cos\pi\delta/l+k^2)}{k\pi(1-\cos\pi\delta/l)(1-k)\delta/l} \cdot \Delta u_n. \quad (63)$$

Здесь

$$\Delta u_n = \frac{(A_n^2 \Delta B_n^2 + B_n^2 \Delta A_n^2) \sqrt{2}}{A_n^2 + B_n^2}, \quad (64)$$

где ΔA_n и ΔB_n — среднеквадратичные погрешности коэффициентов Фурье.

Поскольку относительные погрешности коэффициентов Фурье ξ_n близки [31], из (64) следует

$$\Delta u_n = \frac{A_n B_n \sqrt{2}}{A_n^2 + B_n^2} \cdot \xi_n. \quad (65)$$

Зависимость $\epsilon_{\delta/l}$ от параметров эксперимента представлена на рис. 6.

Анализ полученных выражений позволяет оценить принципиальные возможности гармонического анализа при разделении мультиплетов и приводит к следующим выводам.

1. Наибольшую погрешность в расчеты вносят коэффициенты Фурье первого порядка.

Чтобы провести расчеты, необходимо для каждого порядка используемых коэффициентов Фурье — n построить семейство зависимостей (62) при постоянном n и переменных k и δ/l . Затем две номограммы располагаются так, чтобы их оси ординат были коллинеарны. Проводят прямые $-\arctg(B_n/A_n) = \text{const}$. Из точек пересечения этих прямых с линиями номограмм, соответствующими равными k , выбирают те, которые лежат на прямой, параллельной оси ординат. Таким образом находится k , а пересечение этой прямой с осью абсцисс определяет значение δ/l . Величина λ находится методом подбора.

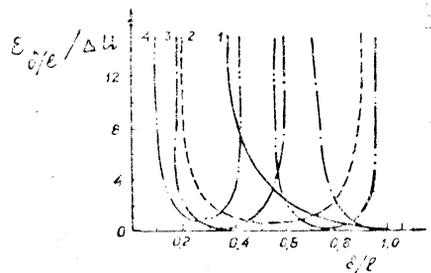


Рис. 6. Зависимость вариации межлинейного расстояния от δ/l

2. Возможно разделение дифракционных дублетов с помощью гармонического анализа, если $\delta/l \geq 0,2$.

Определенный практический интерес представляет возможность применения этого метода при исследовании мартенситных превращений в сталях и сплавах на основе железа. Характерной особенностью этих структур является значительная угловая протяженность рентгеновских дифракционных рефлексов. В ряде случаев [32] интервал сканирования составляет 14 и более градусов в масштабе 2θ . Следовательно, с помощью гармонического анализа могут быть исследованы стали, в твердом растворе которых содержится более 0,5% углерода.

3. Применение коэффициентов Фурье высших порядков требует особого анализа. Существуют интервалы (см. рис. 5) на оси абсцисс δ/l , где $d(\arctg(B_n/A_n))/d(\delta/l) \approx 0$. В этих зонах погрешность измерений возрастает неограниченно (см. рис. 6), и если истинное значение определяемого междублетного расстояния находится на этом отрезке, то найти его с помощью гармонического анализа невозможно.

С увеличением числа синглетов, составляющих мультиплет, задача разделения существенно усложняется, о чем можно судить по числу публикаций на затронутую тему. Если разделению K_2 - и произвольных дублетов посвящено большое число работ с оригинальными способами решения поставленной задачи, то решению проблемы в общем случае произвольных мультиплетов, образованных тремя и более компонентами, посвящено значительно меньшее число публикаций.

Полагая, что все синглеты подобны и симметричны и отличаются лишь сдвигом фаз и интенсивностью, в работе [33] предлагают метод определения положений рефлексов, составляющих мультиплет, и их относительных интенсивностей с помощью трансформант Фурье суммарного профиля. Максимальное количество неизвестных параметров, определяемых данным методом, меньше числа гармоник n , которые могут быть использованы в расчетах. Как показано в работе [32], при гармоническом анализе профилей дифракционных линий n не превышает четырех даже при максимальном наборе импульсов. Из них первая гармоника не несет полезной информации, а одну из оставшихся необходимо использовать для проверки полученных результатов, так как специфической особенностью метода [33] является неоднозначность с большим числом нефизических решений. Следовательно, рассматриваемый метод применим лишь для анализа дублетных отражений, но в этом случае целесообразность его практического применения кажется сомнительной, так как существует более простой и более надежный метод [5] определения искоемых параметров.

В работе [6] при исследовании двухфазного распада мартенсита использовался момент третьего порядка для определения междублетного расстояния α -мартенсита. Исходная гипотеза также предполагала симметрию и подобие синглетов.

Не останавливаясь на достоинствах метода, следует отметить, что существует обоснованное мнение о некорректности применения в рентгенографии моментов высших порядков. Авторы [32, 33] считают, что преобразование Фурье имеет решающее преимущество перед разложением по моментам. Для обычно встречающихся синглетов ряд Фурье всегда сходится, поэтому можно ограничить интервал сканирования так, что при данной точности измерений интенсивности погрешность остатка не будет значимо влиять на величину коэффициентов Фурье. В то же время, в зависимости от вида аппроксимирующей

функции четвертый момент уже расходится, а величина третьего момента существенным образом зависит от интервала разложения.

Метод Ритвельда. Применение в структурном анализе нейтронографии открыло широкие возможности для исследования сложных структур. Однако для нейтронной дифрактометрии было очень сложно, а порой и невозможно, вырастить монокристаллы требуемых размеров. В результате возникла необходимость в более эффективном анализе порошковых материалов.

При исследовании структур максимальная информация, которую можно извлечь из экспериментальных данных, заключается в определении интегральных интенсивностей как отдельных отражений, так и синглетов, образующих мультиплет. Для решения этой задачи, первоначально в нейтронографии, и был разработан метод Ритвельда [15], в основу которого положены структурный анализ и метод аппроксимаций с вариацией формы профилей синглетов как функции нескольких переменных. Метод предназначен для уточнения интенсивностей компонент мультиплетов однофазного образца, в дифракционном спектре которого содержится достаточное число отдельных отражений, чтобы проиндицировать их, определить размеры элементарной ячейки и получить первоначальные сведения о его кристаллической структуре.

Экспериментально установлено, что профили отдельных линий в нейтронографии описываются функцией Гаусса. Тогда для интегральной интенсивности справедливо выражение

$$J = aH \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}}, \quad (66)$$

где a — амплитуда, H — полуширина линии. Учитывая, что $J = jLtf^2$, где j — фактор повторяемости, f — структурный фактор, L — фактор Лоренца, t — ширина щели счетчика, можно написать

$$a = tf^2 jL \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H\sqrt{\pi}}. \quad (67)$$

Интенсивность отражения в точке 2θ будет равна

$$y = a \exp[-4 \ln 2 ((2\theta - 2\theta_0)/H)^2]. \quad (68)$$

Подставив значения a в (68), для точки $2\theta_i$ найдем интенсивность, создаваемую k -тым рефлексом, находящимся в положении $2\theta_k$:

$$y_i = tf^2_{kj} L_k = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k\sqrt{\pi}} \exp[-4 \ln 2 ((2\theta_i - 2\theta_k)/H_k)^2] \quad (69)$$

или более кратко

$$y_i = \omega_{i,k} \cdot f^2_k.$$

Поскольку интенсивность функции Гаусса уменьшается достаточно резко с увеличением аргумента, то хвосты линий обрезаются на расстояниях $\pm 1,5H$. При этом не вносятся большие погрешности, так как интенсивность на этих расстояниях составляет 0,002 от амплитуды.

При наложении нескольких отражений

$$y_i = \sum \omega_{i,k} f^2_k, \quad (70)$$

где суммирование ведется по всем рефлексам, которые могут теоретически внести вклад в y_i в соответствии с их положением $2\theta_k$ и полушириной H_k . При больших углах отражений и низкой симметрии структу-

ры образца может наблюдаться наложение десяти и более линий. При проведении расчетов необходимо учитывать влияние текстуры, угла дифракции, фона, а также инструментальных аберраций на форму профилей и интенсивность дифракционных линий. Методы расчета и введения поправок подробно изложены в работе [15].

Форму рентгеновских линий в [15] предлагается аппроксимировать следующими функциями:

$$\begin{aligned} y &= a \exp(-4 \ln 2 (x-c)^2 / b^2); \\ y &= a / [1 + 4(x-c)^2 / b^2]; \\ y &= a [1 + 4(\gamma/2 - 1) (x-c)^2 / b^2]^{-2}, \end{aligned} \quad (71)$$

где b — полуширина; c — положение максимума интенсивности.

Реализация этого метода проводится в несколько этапов: по синглетным отражениям дифракционного спектра проводится индентирование, определение параметров элементарной ячейки, структурного фактора и положения компонент мультиплета. Затем с помощью собственно метода Ритвельда уточняется интегральная интенсивность составляющих мультиплета и проводится последующее уточнение кристаллической структуры, модель которой предлагается до начала исследований. Эта операция может повторяться несколько раз. Решение предлагаемых уравнений основано на поиске минимума функции M методом наименьших квадратов.

При уточнении структуры с помощью синглетных отражений

$$M = \sum_i \omega_i (j_i f_{i(\text{набл.})}^2 - \frac{1}{c} j_i f_{i(\text{выч.})}^2)^2; \quad (72)$$

с использованием групп неразрешенных рефлексов

$$M = \sum_i \omega_i (\sum_k j_k f_{k(\text{набл.})}^2 - \frac{1}{c} \sum_k j_k f_{k(\text{выч.})}^2)^2; \quad (73)$$

при подборе формы профиля

$$M = \sum_i \omega_i (y_{i(\text{набл.})} - \frac{1}{c} y_{i(\text{выч.})})^2, \quad (74)$$

где c — масштабный, а ω_i — весовой множители.

Количественная оценка соответствия между гипотетической и действительной структурами осуществляется сравнением измеренных и рассчитанных интенсивностей отдельных рефлексов:

$$J_{k(\text{набл.})} = \sum_i (\omega_i \cdot k f_{k(\text{выч.})}^2 \cdot y_{i(\text{набл.})} / y_{i(\text{выч.})}). \quad (75)$$

Определив величину $J_{k(\text{набл.})}$, можно найти значение $f_{k(\text{набл.})}^2$ и R -фактора:

$$R = 100 \sum_i |f_{i(\text{набл.})}^2 - \frac{1}{c} f_{i(\text{выч.})}^2| / \sum_i f_{i(\text{набл.})}^2. \quad (76)$$

Как показали реальные эксперименты, величина R -фактора составляет около десяти процентов и значительно возрастает при ошибочном проведении уровня фона.

Метод центроидов. Решение структурных задач рентгенографии требует прецизионного определения размеров элементарных ячеек исследуемых фаз, что возможно при наличии в дифракционном спектре

линий, не искаженных наложением соседних отражений. Но если таких линий недостаточно или они вообще отсутствуют, как, например, в спектре мартенситных структур, то возникает необходимость в разделении дифракционных мультиплетов. Практически возможность методов разделения, основанных на анализе формы профилей суммарных линий, ограничивается K_x - [1—4, 11—14, 21—25, 28, 29] и произвольными [5, 33] дублетами. Но тогда расстояние между центром тяжести дублета и одной из его составляющих определяется выражением

$$\Delta = k\delta / (1+k),$$

которое в первом случае находится с требуемой точностью, так как k и δ для K_x -дублета известны, а во втором случае k и δ определяются приближенно из-за неизбежного влияния на величину погрешности измерений несоответствия исходной гипотезы реальным условиям, а также невозможности достаточно полного исключения инструментальных и физических aberrаций, искажающих форму профилей линий. Таким образом, методы этой группы оказываются непригодными для решения поставленной задачи.

Совершенно иной подход в методе определения параметров элементарных ячеек кристаллических структур с неразрешающимися дифракционными отражениями, не требующий их разделения, предложен в работе [17].

Центр тяжести любой мультиплетной линии определяется без предположения о форме профилей синглетов выражением

$$\vartheta_i = \frac{\sum_{k=1}^m J_{ik} \vartheta_{ik}(\alpha_{ki}) n_k}{\sum_{k=1}^m J_{ik} \cdot n_k}, \quad (77)$$

где ϑ_i — центр тяжести i -того мультиплета; J_{ik} — интегральная интенсивность k -того синглета; $\vartheta_{i,k} = \vartheta_{i,k}(\alpha_{k,i})$ — положение центра тяжести k -того синглета; $\alpha_{k,i}$ — параметры элементарной ячейки; n_k — процентное содержание k -фазы; m — число фаз, участвующих в отражении.

В общем случае

$$J_{ik} = J_0 \cdot \frac{1}{V_k} c f(\vartheta) p_k |F_k|^2 l^{-2M} \cdot A(\vartheta),$$

где J_0 — интенсивность первичного пучка; c — константа, определяемая условиями съемки; $f(\vartheta)$ — угловой множитель; p_k — фактор повторяемости; $|F_k|^2$ — структурный фактор; l^{-2M} — температурный множитель; V_k — объем элементарной ячейки; $A(\vartheta)$ — абсорбционный множитель. Система уравнений (77) решается одним из методов численного решения систем трансцендентных уравнений [30], а в некоторых наиболее простых случаях возможно графическое решение [16]. Расчеты существенно упрощаются при исследовании однофазных структур и известных относительных интенсивностях синглетов.

Достоинство предложенного метода состоит в его высокой разрешающей способности, в том, что не требуются предположения о форме профилей и положениях синглетов, не накладываются ограничения на число неизвестных параметров, однако фазовый состав предполагается известным.

Анализ возможностей метода центроидов показал, что он позволяет

надежно определять размеры элементарных ячеек тетрагональных структур при степени тетрагональности $c/a \geq 1,002$ [18, 19].

Определив размеры элементарных ячеек отражающих фаз, несложно найти положения синглетов, межсинглетные расстояния и с помощью метода Ритвельда [15] или аппроксимационного метода [9, 10] рассчитать интегральную ширину компонент мультиплета.

С учетом большого научного и практического интереса к изучению мартенситных структур рассмотрена возможность применения для этих целей метода центроидов.

Из выражения (77) и квадратичной формы тетрагональной сингонии следует:

$$3\vartheta_{\{200\}} = 2\arcsin \frac{\lambda}{a} + \arcsin \frac{\lambda}{c}; \quad (78)$$

$$\begin{aligned} 3\vartheta_{\{211\}} = & 2\arcsin \frac{\lambda}{2} \left(\frac{5}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right)^{1/2} + \arcsin \times \\ & \times \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{2}{c^2} \right)^{1/2}; \end{aligned} \quad (79)$$

$$3\vartheta_{\{220\}} = 2\arcsin \lambda \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right)^{1/2} + \arcsin \frac{\lambda\sqrt{2}}{a}; \quad (80)$$

$$\begin{aligned} 3\vartheta_{\{310\}} = & \arcsin \frac{\lambda\sqrt{10}}{2a} + \arcsin \frac{\lambda}{2} \left(\frac{9}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right)^{1/2} + \\ & + \arcsin \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{9}{c^2} \right)^{1/2}; \end{aligned} \quad (81)$$

$$\vartheta_{\{222\}} = \arcsin \lambda \left(\frac{2}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right)^{1/2}. \quad (82)$$

Здесь $\vartheta_{\{hkl\}}$ — центроид мартенситного дублета, определяемый экспериментально; $\lambda = (2\lambda_{k_x} + \lambda_{k_z})/3$, где λ_{k_x} — длина волны K_x -излучения. Для расчета одного из параметров, например a , из уравнений (78) — (82) нетрудно получить

$$\begin{aligned} y(a)_{\{310\}-\{222\}} = & 3\vartheta_1 - \arcsin \frac{\lambda_1\sqrt{10}}{2a} - \arcsin \frac{\lambda_1}{2} \times \\ & \times \left(\frac{7}{a^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} \sin^2 \vartheta_2 \right)^{1/2} - \arcsin \frac{\lambda_1}{2} \left(\frac{9}{\lambda_2^2} \sin^2 \vartheta_2 - \frac{17}{a^2} \right)^{1/2}; \end{aligned} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} y(a)_{\{310\}-\{220\}} = & 3\vartheta_1 - \arcsin \frac{\lambda_1}{2} \left[\frac{8}{a^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} \sin^2 \frac{1}{2} \times \right. \\ & \times \left. \left(3\vartheta_2 - \arcsin \frac{\lambda_2\sqrt{2}}{a} \right) \right]^{1/2} - \arcsin \frac{\lambda_1}{2} \left[\frac{9}{\lambda_2^2} \sin^2 \frac{1}{2} \times \right. \\ & \times \left. \left(3\vartheta_2 - \arcsin \frac{\lambda_2\sqrt{2}}{a} \right) - \frac{8}{a^2} \right]^{1/2} - \arcsin \frac{\lambda_1\sqrt{10}}{2a}; \end{aligned} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} y(a)_{\{211\}-\{222\}} = & 3\vartheta_1 - 2\arcsin \frac{\lambda_1}{2} \left(\frac{1}{\lambda_2^2} \sin^2 \vartheta_2 + \frac{3}{a^2} \right)^{1/2} - \\ & - \arcsin \frac{\lambda_1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2}{\lambda_2^2} \sin^2 \vartheta_2 - \frac{3}{a^2} \right)^{1/2}; \end{aligned} \quad (85)$$

$$y(a)_{\{211\}-\{220\}} = 3\vartheta_1 - 2\arcsin \frac{\lambda_1}{2} \left[\frac{1}{\lambda_2^2} \sin^2 \frac{1}{2} \times \right. \\ \times \left. \left(3\vartheta_2 - \arcsin \frac{\lambda_2 \sqrt{2}}{a} \right) + \frac{4}{a^2} \right]^{1/2} - \arcsin \frac{\lambda_1}{\sqrt{2}} \times \\ \times \left[\frac{2}{\lambda_2^2} \sin^2 \frac{1}{2} \left(3\vartheta_2 - \arcsin \frac{\lambda_2 \sqrt{2}}{a} \right) - \frac{1}{a^2} \right]^{1/2}; \quad (86)$$

$$y(a)_{\{220\}-\{222\}} = 3\vartheta_1 - 2\arcsin \lambda_1 \left(\frac{1}{\lambda_2^2} \sin^2 \vartheta_2 - \frac{1}{a^2} \right)^{1/2} - \arcsin \frac{\lambda_1 \sqrt{2}}{a}; \quad (87)$$

$$y(a)_{\{211\}-\{200\}} = 3\vartheta_1 - 2\arcsin \frac{\lambda_1}{2} \left[\frac{1}{\lambda_2^2} \sin^2 \left(3\vartheta_2 - 2\arcsin \frac{\lambda_2}{a} \right) + \right. \\ \left. + \frac{5}{a^2} \right]^{1/2} - \arcsin \frac{\lambda_1}{\sqrt{2}} \left[\frac{2}{\lambda_2^2} \sin^2 \left(3\vartheta_2 - 2\arcsin \frac{\lambda_2}{a} \right) + \frac{1}{a^2} \right]^{1/2}. \quad (88)$$

Здесь $y(a)_{\{h_1 k_1 l_1\}-\{h_2 k_2 l_2\}}$ — невязка численного решения для пар линий с индексами $\{h_1 k_1 l_1\}$ и $\{h_2 k_2 l_2\}$; ϑ_i — исправленный на систематические погрешности центриод тетрагонального дублета с индексами $\{h_i k_i l_i\}$; λ_i — длина волны соответствующего излучения; если съемка проводилась в одном излучении, то $\lambda_1 = \lambda_2$. Подставив найденное из выражений (83)–(88) значение a в соотношения (78)–(82), можно найти второй параметр тетрагональной ячейки c . Как в первом, так и во втором случаях решение находится из условия $y(a)_{\{h_1 k_1 l_1\}-\{h_2 k_2 l_2\}} = 0$.

Рассмотрим возможность применения предложенного метода на конкретном примере.

Из графика зависимости $y(a)_{\{220\}FeK_\alpha - \{310\}FeK_\beta} = f(a)$ (рис. 7) следует, что при $\vartheta_{\{220\}} = 1,26148$ и $\vartheta_{\{310\}} = 1,30848$ существуют два решения указанной системы: $a_1 = 0,28611$ нм и $a_2 = 0,28905$ нм. Используя эти значения, из выражения (80) находим $c_1 = 0,29077$ нм и $c_2 = 0,28487$ нм. Из условия $c > a$ следует, что физическим решением задачи являются параметры $a_1 = 0,28611$ нм и $c_1 = 0,29077$ нм, т. е. нулевое приближение при численном решении уравнений следует выбирать из условия $a_0 < a_1$ и определять только первый корень.

Порядок проведения расчетов состоит в следующем. Последовательно находится ряд значений $y_k(a_k) = y_k(a_0 + k\Delta a)$, где a_0 — нулевое приближение, меньшее a_1 ; $k = 0, 1, 2, \dots$

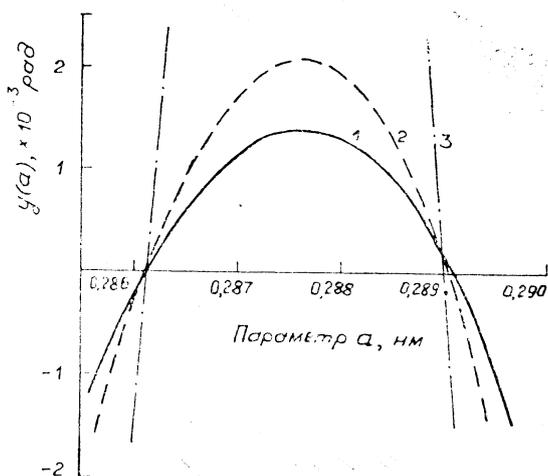


Рис. 7. Зависимость $y_{\{h_1 k_1 l_1\}-\{h_2 k_2 l_2\}} = f(a)$ для отражений:

1 — $\{222\} CoK_\beta - \{310\} CoK_\alpha$; 2 — $\{220\} FeK_\alpha - \{310\} FeK_\beta$;
3 — $\{200\} CrK_\alpha - \{211\} CrK_\alpha$

Δa — шаг сканирования. Операцию повторяют до тех пор, пока не найдутся значения $y_k(a_k) < 0$, $y_{k+1}(a_{k+1}) > 0$. Тогда

$$a_1 = \frac{a_k \cdot y_{k+1} - a_{k+1} \cdot y_k}{y_{k+1} - y_k}.$$

В общем случае кристаллическая структура мартенсита имеет ромбическую сингонию. Для определения параметров a , b и c элементарной ячейки ромбического мартенсита из выражения (77) и соответствующей квадратичной формы следует:

$$\begin{aligned} \vartheta_1 = & \frac{1}{9} \{ 2[\arcsin \frac{\lambda_1}{2a} (1 + \frac{a^2}{b^2})^{1/2} + \arcsin \frac{\lambda_1}{2a} (1 + \frac{a^2}{c^2})^{1/2} + \\ & + \arcsin \frac{\lambda_1}{2a} (\frac{a^2}{b^2} + \frac{a^2}{c^2})^{1/2}] + \arcsin \frac{\lambda_2}{2a} (1 + \frac{a^2}{b^2})^{1/2} + \\ & + \arcsin \frac{\lambda_2}{2a} (1 + \frac{a^2}{c^2})^{1/2} + \arcsin \frac{\lambda_2}{2a} (\frac{a^2}{b^2} + \frac{a^2}{c^2})^{1/2} \}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vartheta_2 = & \frac{1}{9} [2(\arcsin \frac{\lambda_1}{a} + \arcsin \frac{\lambda_1}{b} + \arcsin \frac{\lambda_1}{c}) + \\ & + \arcsin \frac{\lambda_2}{a} + \arcsin \frac{\lambda_2}{b} + \arcsin \frac{\lambda_2}{c}]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vartheta_3 = & \frac{1}{9} \{ 2[\arcsin \frac{\lambda_1}{2a} (4 + \frac{a^2}{b^2} + \frac{a^2}{c^2})^{1/2} + \arcsin \frac{\lambda_1}{2a} \times \\ & \times (1 + 4 \frac{a^2}{b^2} + \frac{a^2}{c^2})^{1/2} + \arcsin \frac{\lambda_1}{2a} (1 + \frac{a^2}{b^2} + 4 \frac{a^2}{c^2})^{1/2}] + \\ & + \arcsin \frac{\lambda_2}{2a} (4 + \frac{a^2}{b^2} + \frac{a^2}{c^2})^{1/2} + \arcsin \frac{\lambda_2}{2a} (1 + 4 \frac{a^2}{b^2} + \frac{a^2}{c^2})^{1/2} + \\ & + \arcsin \frac{\lambda_2}{2a} (1 + \frac{a^2}{b^2} + 4 \frac{a^2}{c^2})^{1/2} \}, \end{aligned}$$

где ϑ_1 , ϑ_2 , ϑ_3 — центры тяжести отражений $\{110\}$, $\{200\}$ и $\{211\}$ соответственно; λ_1 и λ_2 — длины волн K_{11} - и K_{12} -излучений. Аналогичный вид имеют уравнения для отражений с другими индексами Миллера. Для определения размеров элементарной ячейки в этом случае необходимо решить систему из трех трансцендентных уравнений одним из методов численного решения.

Задача существенно упрощается, если объектами исследования являются низколегированные стали. С помощью известных соотношений

$a = a_0 - 0,015 p \hat{A}$, $c = a_0 + 0,118 p \hat{A}$, справедливых в этом случае, и выражений (78) — (82) несложно построить зависимости $p = f(\Delta\vartheta)$, $c/a = f(\Delta\vartheta)$ и $\delta = f(\Delta\vartheta)$, которые можно использовать для графического определения процентного содержания углерода p , степени тетрагональности c/a и междублетных расстояний δ . Здесь a_0 — размер элементарной ячейки эталона — образца, изготовленного из исследуемого материала, но с полностью распавшимся мартенситом и неизменной степенью легирования твердого раствора; $\Delta\vartheta = \vartheta_3 - \vartheta_{обр}$, где ϑ_3 и $\vartheta_{обр}$ — центры тяжести линий эталона и образца соответственно [10].

Рядом авторов [34] в качестве рабочей предлагается использовать линию (222). Достоинство ее в том, что она не разделяется за счет тетрагональности на дублет и легко рассчитать положение ее центра тяжести $\vartheta = f(a, c)$. Однако регистрация линии вынужденно осуществляется в CuK_{α} -излучении. Обязательное применение монохроматора

при этом значительно снижает и без того слабую интенсивность отражения, что требует сканирования профиля с длительной до двухсот секунд экспозицией в каждой точке. Использование линий (211), (220) и (310), снятых в CrK_{α} -, FeK_{α} - и CoK_{α} -излучениях соответственно, и графиков работы [10] (рис. 8) существенно уменьшает время эксперимента при сохранении точности измерений.

Нетрудно показать, что существует и другая возможность определения величины межсинглетных расстояний тетрагональных дублетов сложнoleгированных и углеродистых сталей [35]:

$$\delta = \frac{3}{2} (\vartheta_{\alpha} - \vartheta_{обр.}),$$

где ϑ — центр тяжести отражений $\{hko\}$.

Если известны междублетное расстояние тетрагонального дублета и относительная интенсивность синглетов, которая принимается равной 0,5 или уточняется методом Фурье коррекции, то, используя дважды математический аппарат метода Гангюле [36], можно выделить профиль одной из его составляющих.

При проведении ряда исследований необходимо знать интегральную ширину синглетов, которая в случае произвольных мультиплетов определяется методом проб и ошибок Ритвельда. Но существует возможность и более строго определения этой величины также методом аппроксимаций [9, 10].

Профиль произвольного мультиплетного отражения описывается функцией

$$J(x) = \sum_{i=1}^n \lambda_i J_0 f_i(x - \alpha_i), \quad (89)$$

где J_0 — максимальная, а λ_i — относительная интенсивности синглетов; $f_i(x)$ — функция, описывающая профиль i -того синглета; α_i — абсцисса его максимума. Интегральная ширина мультиплета определяется выражением

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i b_i}{\sum_{i=1}^n \lambda_i f_i(x_0 - \alpha_i)}, \quad (90)$$

где x_0 — положение максимума мультиплета; b_i — интегральная ширина i -того синглета.

Уравнение (90) содержит $(n+1)$ неизвестное. Дополнительное уравнение найдем из условия

$$dJ(x)/dx|_{x=x_0} = 0.$$

Кроме того, для однозначного решения систем уравнений необходимо установить $(n-1)$ связей между b_i .

В случае мартенситных структур составляющие мультиплета имеют одну и ту же ширину $b_i = b_0$, следовательно,

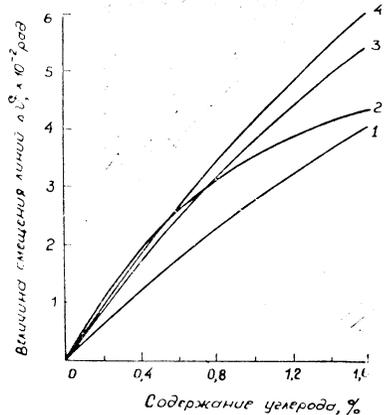


Рис. 8. Графическое определение процентного содержания углерода с помощью отражений:

- 1 — {222} CoK_{α} ; 2 — {211} CrK_{α} ;
3 — {310} CoK_{α} ; 4 — {220} FeK_{α}

$$B = \frac{\sigma b_0}{\sum_{i=1}^n \lambda_i f_i(x_0 - \alpha_i)}, \quad (91)$$

где $\sigma = \text{const}$.

Из выражения (91) при аппроксимациях Гаусса, Коши и квадратичной Коши имеем

$$\begin{aligned} B &= 9b\{4\exp(-k^2_1 x^2_0) + 2\exp[-k^2_1(x_0 - \delta)^2] + \\ &+ 2\exp[-k^2_1(x_0 + \Delta)^2] + \exp[-k^2_1(x_0 - \delta + \Delta)^2]\}^{-1}; \\ B &= 9b\{4(1 + k^2_2 x^2_0)^{-1} + 2[1 + k^2_2(x_0 - \delta)^2]^{-1} + \\ &+ 2[1 + k^2_2(x_0 + \Delta)^2]^{-1} + [1 + k^2_2(x_0 - \delta + \Delta)^2]^{-1}\}^{-1}; \\ B &= 9b\{4(1 + k^2_3 x^2_0)^{-2} + 2[1 + k^2_3(x_0 - \delta)^2]^{-2} + \\ &+ 2[1 + k^2_3(x_0 + \Delta)^2]^{-2} + [1 + k^2_3(x_0 - \delta + \Delta)^2]^{-2}\}^{-1}. \end{aligned}$$

Метод решения полученных уравнений аналогичен применявшемуся при аппроксимационном разделении K_n -дублетов и описанному выше.

В заключение необходимо отметить следующее.

Методы разделения K_n -дублетов могут быть использованы и в более общем случае произвольных дублетов, но для этого необходимо знать их междублетные расстояния и относительную интенсивность синглетов. Рассчитать эти параметры можно с помощью гармонического анализа формы суммарного профиля [5], допуская при этом подобие и симметрию синглетов.

В зависимости от требуемой точности построения профилей компонент используются разностные методы или метод Гангюле. В первом случае наиболее целесообразно применение способа Папулиса, преимущество которого перед другими разностными методами в том, что он допускает простую графическую или численную реализацию, на результате разделения не сказывается неопределенность в положении нуля отсчета, соответствующего точке пересечения профиля линии и фона, шаг сканирования произволен, но профили компонент принимаются подобными и симметричными, что может внести определенные искажения в действительную картину.

В меньшей степени упрощающие допущения влияют на результаты Фурье коррекции, где профили синглетов считаются подобными, но их форма может быть произвольной. В этом случае дисперсия ординат выделяемой компоненты, при выполнении определенных требований, в два раза ниже, чем в разностных методах, а их оценки некоррелированы.

Если число компонент, образующих мультиплет, больше двух, то задача разделения существенно усложняется, о чем свидетельствует незначительное количество работ, посвященных решению этой проблемы.

Получивший в последнее время широкое распространение структурный метод Ритвельда успешно используется для уточнения интегральной интенсивности компонент произвольных мультиплетов и определения ширины составляющих линий, если известны положения синглетов. Метод сложен в практическом применении и требует высокой квалификации исполнения.

Более просто с помощью несложной программы интегральную ширину компонент мультиплета можно рассчитать, применив аппроксимационный метод работы [10], но предварительно необходимо опреде-

лить относительные интенсивности синглетов и межсинглетные расстояния.

Иной метод положен в основу метода центроидов, использующего в расчетах зависимость положений центров тяжести мультиплетов от относительной интенсивности синглетов и параметров элементарных ячеек фаз, участвующих в отражении. Метод не требует разделения мультиплетов и не нуждается в гипотезе о форме профилей линий и их положениях, не накладываются также принципиальные ограничения на число неизвестных параметров. Для расчетов используются методы численного решения систем трансцендентных уравнений. Метод позволяет наиболее полно исключать систематические погрешности рентгеновской дифрактометрии и проводить прецизионное определение размеров элементарных ячеек исследуемых фаз. Он обладает высокой разрешающей способностью, особенно удобен при анализе однофазных, например мартенситных, структур.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Евграфов А. А., Лезин В. А., Липницкая И. М. О разделении K_1 -дублета методом Фурье коррекции//АМРА. Л.: Машиностроение, 1983. Вып. 28. С. 53—60.
2. Крылов В. Д., Гуркова С. Н., Балабин Н. Е. Гармонический анализ профилей интенсивностей рентгеновских интерференций и выделение компонент дублета//Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 264—268.
3. Gangulee A. Separation of the α_1 - α_2 Doublet in x-ray Diffraction Profiles//J. Appl. Cryst. 1970. V. 3. P. 272—277.
4. Kidron A., De Angelis R. J. Direct Evaluation of K_2 Fourier Coefficients in x-ray Profile Analysis//Acta Cryst. 1971. A 27. P. 596—599.
5. Ткачев С. П., Ткачева Г. И. Возможности гармонического анализа при разделении неразрешающихся дифракционных дублетов//Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 16—20.
6. Каган А. С., Уникель А. П. О рентгеновском анализе частично распавшегося мартенсита//Заводская лаборатория. 1978. № 3. С. 293—296.
7. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 368 с.
8. Ткачев С. П. Графоаналитическое разделение мультиплетных рентгеновских линий//Библиографический указатель ВИНТИ «Депонированные рукописи». 1977. № 2091—77 Деп.
9. Ткачев С. П. Метод аппроксимационного разделения дифракционных K_1 -дублетов//Зав. лаб. 1988. № 2. С. 58—60.
10. Ткачев С. П. Применение метода аппроксимаций в исследовании мартенситных структур//АМРА. Л.: Машиностроение, 1989. Вып. 39. С. 65—72.
11. Rachinger W. A. A Correction for $\alpha_1\alpha_2$ Doublet in the Measurement of Width of x-ray Diffraction Lines//J. Sci. Instrum. 1948. V. 25. P. 254—255.
12. Anantharaman T. G., Christian I. W. The measurement of x-ray line breadths//British Journal of Applied Physics. 1953. V. 4. P. 155—156.
13. Papoulis A. Method of Correction for the $\alpha_1\alpha_2$ Doublet in the x-ray Diffraction Lines//The Review of Scientific Instruments. 1955. V. 26. № 5. P. 423—426.
14. Keating D. T. Elimination of the $\alpha_1\alpha_2$ Doublet in x-ray Patterns//The Review of Scientific Instruments. 1959. V. 30. № 8. P. 725—727.
15. Young R. A. Using the Rietveld method//School of Physics. Georgia Institute of Technology Atlanta. GA 30332. CPB Publication 122. 1992. P 75.
16. Ткачев С. П. Рентгенографическое исследование структуры мартенсита при незначительном содержании углерода//Библиографический указатель ВИНТИ «Депонированные рукописи». 1977. № 2092—77 Деп.
17. Ткачев С. П. Рентгенографический метод исследования кристаллических структур при неразрешающихся дифракционных мультиплетах//Кристаллография. 1982. Т. 27. Вып. 4. С. 664—667.
18. Ткачев С. П., Ткачева Г. И. Рентгенографическое исследование тетрагональных мартенситных структур с неразрешенными дифракционными дублетами (случай однофазного мартенсита)//Зав. лаб. 1987. № 3. С. 33—35.

19. Ткачев С. П. Рентгенографический метод исследования тетрагональных мартенситных структур//АМРА. Л.: Машиностроение, 1988. Вып. 38. С. 84—90.
20. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Наука, 1963. 380 с.
21. Евграфов А. А., Левин В. А., Липницкая И. М. О подходе к задаче разделения K_2 -дублета//АМРА. Л.: Машиностроение, 1984. Вып. 32. С. 41—50.
22. Либерман Б. Д., Пановко В. М., Шелест А. Е. Об учете дублетного размытия рентгеновских лучей при анализе структуры кристаллов//Зав. лаб. 1980. 46. № 2. С. 141—142.
23. Delhez R., Mittemeijer E. I. An Analysis of Errors in the Fourier Coefficients of the α_1 Line Profile//J. Appl. Cryst. 1975. V. 8. P. 612—614.
24. Ladell I., Zagojsey A., Peariman S. Cu K_{α_2} Elimination Algorithm//J. Appl. Cryst. 1975. V. 8. P. 499—506.
25. Mignot I., Rondot D. Application du Lissage de Raies de Diffraction des Rayons x a la Separation du Doublet K_{α_1} , K_{α_2} //J. Appl. Cryst. 1976. V. 9. P. 460—465.
26. Тихонов А. Н., Арсенин В. А. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
27. Мудров В. И., Кушко В. Л. Методы обработки измерений. М.: Сов. радио, 1976. 192 с.
28. Куколь В. В. Определение положения максимума K_{α_1} -компонента дублета по профилю уширенной дублетной дифракционной линии//Зав. лаб. 1965. Т. 31. № 6. С. 706—708.
29. Мороз И. А., Бурковская Л. Л., Иноземцев О. И. Аналитическое представление компонент рентгеновских интерференционных линий//Зав. лаб. 1981. Т. 47. № 10. С. 19—21.
30. Фильчаков П. Ф. Численные и графические методы прикладной математики. Киев: Наукова думка, 1970. 800 с.
31. Серебренников М. Г. Гармонический анализ. М.-Л.: Гостехиздат, 1948. 504 с.
32. Вишняков Я. Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. М.: Металлургия, 1975. 479 с.
33. Штремель М. А., Капуткина Л. М. Определение компонент мультиплетной линии//Кристаллография. 1970. Т. 15. Вып. 3. С. 443—451.
34. Белозеров В. В., Тананко И. А., Махатилова А. И. Определение содержания углерода в мартенсите закаленной и отпущенной стали//Зав. лаб. 1980. Т. 46. № 10. С. 909—911.
35. Бекренев А. Н., Терминасов Ю. С., Ткачев С. П. К определению степени тетрагональности кристаллической решетки мартенсита//Физика прочности, пластичности металлов и электродинамических явлений в ферритах. Куйбышев, 1976. Вып. 3. С. 6—10.
36. Ткачев С. П. Разделение тетрагонального дублета рентгеновской дифракционной линии//Физика прочности, пластичности металлов и электродинамические явления в веществе. Куйбышев, 1977. Вып. 5. С. 106—108.

УДК 621.762:621.45.034

А. Н. БЕКРЕНЕВ, В. В. ЛЕНИВКИН, Г. И. ГОРЕЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕССУЕМОСТИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ «БОР—МАГНИЙ» И ОПТИМИЗАЦИЯ ИХ СОСТАВА

Рассматривается задача прогнозирования удельных энергетических характеристик топливных брикетов, получаемых прессованием смесей порошков бора и магния различной дисперсности при различном содержании компонентов с использованием индивидуальных зависимостей прессуемости. Проведен элементарный теоретический анализ зависимости объемной теплотворной способности смесей от массовой доли компонентов для различных усилий прессования, показано качественное совпадение теоретических зависимостей с экспериментальными результатами. Из анализа экспериментальных результатов сделан вывод о том, что брикеты, получаемые прессованием при 300—600 МПа смесей, содержащих 10—30% мас. магния, могут быть рекомендованы как оптимальные по объемным энергетическим характеристикам.

Высокая удельная теплотворная способность бора определяет значительный интерес, который проявляется к этому элементу как потенциальному высокоэффективному компоненту твердых топлив для