

А.Д. СКОРБУН, С.В. ГАБЕЛКОВ, І.В. ЖИГАНЮК, В.Г. КУДЛАЙ,
П.Є. ПАРХОМЧУК, С.О. ЧИКОЛОВЕЦЬ

Інститут проблем безпеки атомних електростанцій НАН України
(Вул. Кірова, 36-а, Чорнобиль 07270; e-mail: i.zhyganiuk@ispnpp.kiev.ua)

МЕТОД ОБРОБКИ ДАНИХ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЇ ДЛЯ БАГАТОФАЗНИХ МАТЕРІАЛІВ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ ФАЗ

УДК УДК 621.039;548.5

Під час дослідження методом рентгенівського фазового аналізу аморфних, скляних та склокерамічних матеріалів, які практично завжди мають у своєму складі значну кількість кристалічних фаз (більше восьми) з їх вмістом від декількох % мас. до декількох десятків – сотих % мас., виникають труднощі з визначенням фазового складу. Розроблено метод аналізу дифрактограм таких матеріалів, коли на дифрактограмі спостерігаються рентгенівські лінії, інтенсивність яких знаходиться на рівні шумів. Виявлення ліній базується на використанні пошуку кореляцій між експериментальною і тестовою лініями і перевірки збігів за допомогою статистичних методів аналізу (комп'ютерна статистика). Метод перевірено на зразках α -кварцу, який часто використовується як еталон, та застосовано до аналізу лавоподібних паливовмісних матеріалів Чорнобильської АЕС. Показано, що розроблена методика дозволяє ідентифікувати рентгенівські лінії при вмісті окремих фаз до 0,1 % мас., а також істотно підвищує можливість кількісно визначати вміст фази за лініями з слабкою інтенсивністю.

Ключові слова: комп'ютерна статистика, тест перестановок, статистичні методи аналізу, кристалічні фази, рентгенівські лінії, рентгенівський фазовий та кількісний аналіз, лавоподібні паливовмісні матеріали, кварц.

1. Вступ

У результаті аварії на Чорнобильській АЕС основна частина ядерного палива у вигляді розплаву розтеклася по приміщеннях 4-го блока. Ці лавоподібні паливовмісні матеріали (ЛПВМ) містять основну частину радіонуклідів відпрацьованого палива і в силу цього визначають ядерну, радіаційну та екологічну безпеку комплексу "Новий безпечний конфайнмент – об'єкт Укриття" [1]. Для прогнозування зміни стану паливовмісних матеріалів з часом необхідно знати їхні структурні характеристики, у тому числі тип, розміри та вміст кристалічних фаз [2]. При застосуванні до них рентгенівського фазового аналізу виявилось, по-перше, що зразки ЛПВМ, окрім скла на основі оксидів кремнію, урану, алюмінію і цирконію, мають багато (більше восьми) кристалічних фаз; по-друге, з причини малого та навіть дуже малого вмісту цих фаз в матеріалі (від декількох %

мас. до декількох десятків – сотих % мас.), інтенсивності багатьох гіпотетично можливих відбиттів (рентгенівських ліній) від них знаходяться на рівні шумів; по-третє, кількість таких низькоінтенсивних відбиттів стає надзвичайно великою (до однієї – двох сотень) [3]. Застосування до інтерпретації таких "зашумлених" дифрактограм спеціалізованого програмного забезпечення [4] дає високий ступінь невизначеності. В результаті аналізу може бути виділено кілька десятків рентгенівських ліній, які часто відповідають сполукам, присутність яких у зразках ЛПВМ навіть гіпотетично неможливо уявити.

Отже, для інтерпретації таких дифрактограм, де інтенсивності істинних ліній знаходяться на рівні шумів, та в присутності рентгенівських ліній від невідомих фаз, необхідно застосування методів пошуку слабких ліній на фоні шумів. У даній роботі для цього було розроблено метод виявлення низькоінтенсивних рентгенівських ліній на основі кореляційного аналізу, перевірено його працездатність і можливості на прикладі аналізу даних рентгенівської дифракції від еталонних зразків α -

© А.Д. СКОРБУН, С.В. ГАБЕЛКОВ, І.В. ЖИГАНЮК,
В.Г. КУДЛАЙ, П.Є. ПАРХОМЧУК,
С.О. ЧИКОЛОВЕЦЬ, 2019

кварцу та показано застосування розробленого методу для аналізу складу та вмісту кристалічних фаз в ЛПВМ.

При обговоренні отриманих результатів основна увага буде приділятися порівнянню інтенсивностей ліній з наших експериментальних даних рентгенівської дифракції і відповідних інтенсивностей із кристалографічної бази даних "Crystallography Open Database" (COD) [5]. Тому в подальшому будемо використовувати відносні одиниці інтенсивностей, тобто нормувати всі дані рентгенівської дифракції на максимальне значення інтенсивності для даного конкретного зразка або фази і помножити отримані у такий спосіб значення на 1000. Перенормовані таким чином величини позначатимемо хвилюю. Зокрема, вважатимемо, що $\tilde{L} = 1000L/L_{\max}$.

2. Досліджувані матеріали

Схема роботи полягає у такому. Спочатку розроблений метод аналізу було застосовано до аналізу дифрактограм від еталонного зразка α -кварцу, рентгенівські характеристики якого добре відомі [5]. Після визначення можливостей методу його було застосовано до даних рентгенівської дифракції зразків ЛПВМ (так звана коричнева кераміка). Необхідно особливо відзначити, що дифрактограми ЛПВМ мають вигляд шумової доріжки з поодинокими низької інтенсивності лініями, на яких без спеціального аналізу неможливо ідентифікувати фази з низьким вмістом навіть за допомогою спеціалізованої програми [4].

3. Методика досліджень

Фазовий склад матеріалів, які досліджувалися, визначали методом рентгенівської дифракції (дифрактометр ДРОН-4, схема $\theta - \theta$, випромінювання $\text{CuK}\alpha$). З огляду на високу радіоактивність досліджуваних матеріалів було встановлено систему свинцевих екранів, яка забезпечувала захист персоналу від γ -випромінювання зразків. Встановлено також захисний свинцевий екран для екранування фотоелектронного помножувача дифрактометра та монохроматор (кристал графіту) для зменшення впливу γ -випромінювання зразків на корисний сигнал. Для оцінки вмісту оксиду урану як еталон використовували зразок неопроміненого ядерного палива, який представлено оксидом урану UO_2 .

4. Кореляційний метод виділення сигналів на фоні шумів

У стандартному автоматизованому експерименті дифрактограми отримують у вигляді дискретних наборів чисел (інтенсивність ліній) для кожного кута. Положення рентгенівських ліній на дифрактограмі (значення кута 2θ) порівнюють з кутами, які розраховано з даних, що знаходяться у базі даних [5] для всіх досліджених на день звернення до бази сполук.

Розроблений кореляційний метод полягає у розрахунку кореляції між деякою тестовою лінією з відомими параметрами і відповідною ділянкою дифрактограми, а ступінь кореляції додатково аналізується статистичними методами. Вперше такий метод було застосовано у [6] для виділення слабких ліній з шумів у гамма-спектрах.

Тестова лінія, так само як і вибрана для порівняння ділянка дифрактограми, являє собою набір послідовних чисел. В термінах статистичного аналізу ці набори чисел є вибірками, між якими розраховується ступінь кореляції. Але в подальшому для конкретизації ситуації будемо вживати термін кореляція між дифрактограмою і тестовою лінією.

5. Методика розрахунків

Для автоматизованого методу пошуку корисного сигналу на дифрактограмі необхідно задати критерії пошуку. Загальними є такі посилки: рентгенівська лінія має дзвоноподібну форму; що стосується фону, то в даній роботі для теоретичного аналізу були використані псевдовипадкові рівномірно або нормально розподілені вибірки, хоча в подальшому при реальних розрахунках припущення про форму розподілу не використовуються. Коли величина шумів стає порівняно з інтенсивністю корисного сигналу, наявність лінії уже не можна визначити візуально. У цих випадках постає питання про ступінь достовірності прийняття рішення про наявність лінії на дифрактограмі. Її можна оцінити на основі застосування спеціальної статистичної обробки.

Вибір значення кута, який відповідає максимуму лінії, у запропонованому методі проводиться за допомогою комп'ютерної статистики [7]. Для аналізу цих числових даних використовується статистичний метод перестановок (permutation test, встановлюється кореляція між тестовою лінією і лінією, яка аналізується).

6. Метод кореляційного аналізу

Дамо загальну схему методу (рис. 1). Дифрактограму розглядаємо як вибірку з n елементів, де n – кількість кутів розгортки.

У дифрактограмі виділяється діапазон кутів (вікно) розміром m , ширина якого відповідає ширині лінії, центр якої знаходиться посередині вибраного діапазону m в k_0 -му куті дифрактограми. Число імпульсів (інтенсивність) y_i , $i = 1, 2, \dots, k_0, \dots, m$, у кожному куті з даного вікна утворює вибірку для подальшого аналізу.

Далі утворюємо модельну вибірку z_i з m елементів (кутів), яка заповнюється так, щоб утворити дзвоноподібну лінію – значення z_i максимальні в середині вибірки і симетрично спадають до країв. В представленій роботі для простоти генерування взято гаусову функцію, форма якої близька до форми лінії на дифрактограмі (див. рис. 1, b).

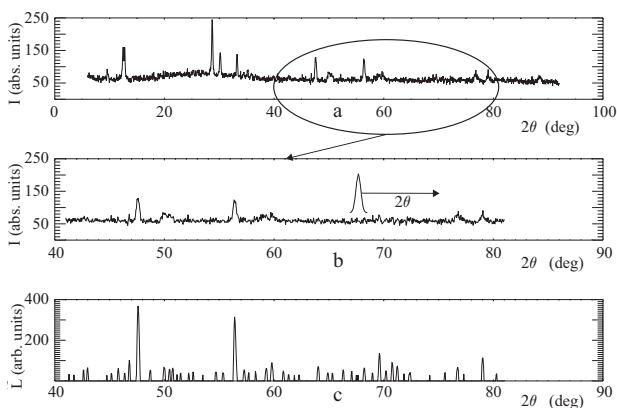


Рис. 1. Загальний вигляд експериментальної дифрактограми (a), фрагмент цієї дифрактограми із тестовою лінією (b) та його кореляційна дифрактограма (c)

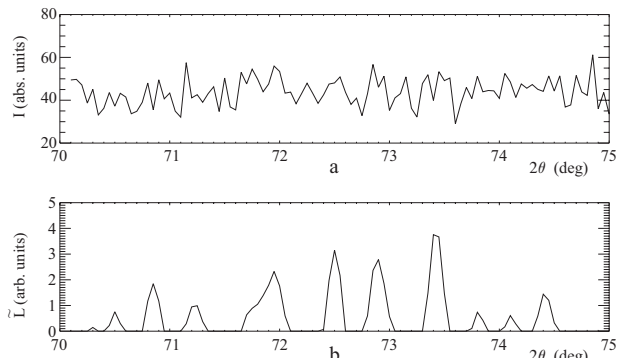


Рис. 2. Дифрактограма без зразка, фон (a) та її кореляційна дифрактограма (b)

Потім для цих двох вибірок розраховуємо кореляцію за допомогою тесту перестановок. Очевидно, що коли центри цих ліній збігаються, кореляція буде максимальною. Результат розрахунків – гістограма можливих значень коефіцієнта кореляції. За коефіцієнт кореляції c_k приймається значення в максимумі гістограми, яке присвоюється k_0 -му елементу нової вибірки коефіцієнтів c . Далі вікно пересувається вправо на один крок, процес повторюється і розраховується елемент c_{k+1} . В результаті повного проходу по дифрактограмі утворюється нова вибірка з елементів c_k , $k = 1, 2, \dots, k_{\max}$, яку ми назвемо кореляційною дифрактограмою (див. рис. 1, c).

Форма експериментальних ліній не ідеальна, особливо при малих їхніх інтенсивностях і наявності шумової компоненти. Це означає, що при повторному вимірюванні вона буде дещо інша. Ступінь невизначеності вимірюваної інтенсивності (площі), а в поганих умовах і кута максимуму інтенсивності можна оцінити за допомогою спеціального статистичного аналізу, а саме застосування тесту перестановок [7]. Суть тесту перестановок у такому. Нехай ми маємо послідовність з n кутів $x_1, x_2, \dots, x_0, \dots, x_i, \dots, x_n$. Задамо в них лінію у вигляді числа імпульсів в i -му куті

$$y_i = A_0 e^{-\frac{(x_i - x_0)^2}{2\sigma^2}} + \varepsilon_i, \tag{1}$$

де σ^2 – дисперсія, x_0 – положення максимуму лінії, а ε_i – випадкова компонента. Задамо тестову лінію також у вигляді гаусової функції:

$$z_k = A_1 e^{-\frac{(x_k - x_c)^2}{2\sigma^2}}, \tag{2}$$

де $k = 1, 2, \dots, m$, $c = m/2$ – середина вибірки, $m \approx \sigma \leq n$.

Виберемо тепер підряд m елементів із послідовності y_i : $Q = y_i, \dots, y_{i+m}$ і утворимо суму

$$S_{j0} = \sum_{k=j}^m y_k z_k. \tag{3}$$

Легко перевірити, що ця величина буде максимальна, коли $x_c = x_0$.

Якщо при фіксованих z_k випадковим чином переставити місцями елементи вибірки y_k , знову підрахувати суму S_j і повторити цю процедуру багато разів, то відсоток P значень S_j , які будуть перевищувати S_{j0} буде імовірністю того, що початкова

сума S_{j0} утворилася за рахунок випадкового співвідношення між y_k та z_k (так званий Р-критерій [7]). Для зручності можна змістити точку відліку в нуль, утворивши величину $\Delta S_j = S_{j0} - S_j$. Тоді від'ємні значення ΔS будуть свідчити про можливість виникнення кореляції при випадкових реалізаціях y_k . А у ролі параметра величини кореляції було вибрано відхилення L_j максимуму гістограми величин ΔS_j від нуля.

Одним з ключових питань розробленої методики пошуку слабких ліній є питання про те, як запропонованим алгоритмом обробляється фон, тобто, що буде фоном у кореляційній дифрактограмі. Для цього було знято дифрактограму при відсутності зразка і оброблено її описаним кореляційним методом. На рис. 2 показано результат такої обробки фонового сигналу, коли ніяких реальних ліній на дифрактограмі не повинно бути. Позначимо рівень фону в даних рентгенівської дифракції буквою δ . Оскільки реальних ліній у цьому сигналі немає, робиться висновок, що при вибраному режимі обробки фон відповідає значенню параметра $\delta \leq 4$. Тобто рівень дискримінації при обробці реальних дифрактограм повинен бути не меншим 4 одиниць інтенсивності в кореляційній дифрактограмі – всі лінії в кореляційній дифрактограмі, інтенсивність яких менша або дорівнює 4, покладаються рівними нулю.

7. Перевірка методу на даних рентгенівської дифракції еталонних зразків

Перевірку працездатності розробленого методу кореляційного аналізу було зроблено шляхом аналізу дифрактограми еталонного зразка α -SiO₂. На рис. 3 показано дифрактограму, зняту з кроком зміни кута 0,05°, що ж дифрактограму у збільшеному масштабі, щоб продемонструвати наявність низькоінтенсивних ліній і фону, і результат обробки кореляційним методом – кореляційну дифрактограму, яку було дискриміновано на рівні $\delta \leq 4$ (див. рис. 2), тобто всі значення, кореляційної дифрактограми, які менші або дорівнюють 4 було покладено рівними нулю.

Значення кутів і відповідних міжплощинних відстаней для α -кварцу із бази даних [5] і отримані кореляційним методом з наших експериментальних даних розміщено в таблиці. Наведені дані дозволяють зробити такі висновки.

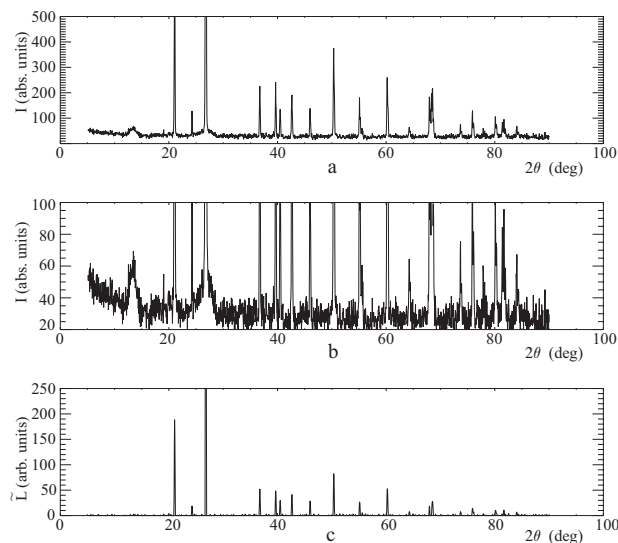


Рис. 3. Загальний вигляд дифрактограми α -кварцу (а), ці ж дані у збільшеному масштабі (b) та кореляційна дифрактограма α -кварцу (с)

1. Значення кутів і відносних інтенсивностей ліній з бази даних [5] (див. таблицю, колонки 5–6 і 8–9) мають відповідні значення в наших експериментальних даних (таблиця, колонки 2–3), оброблених описаним методом.

2. Розділено і ідентифіковано близькі лінії (дублети) на кутах 50°, 55°, 75,9°, 81,5°, 84,4°, та 87,5°, що свідчить про високу роздільну здатність методу.

3. Метод, запропонований в цій роботі, дає можливість розраховувати площі та інтенсивності ліній на фоні "п'єдесталів" які показано на рис. 3, а і рис. 3, b.

8. Можливості методу по визначенню інтенсивності ліній та про можливість використання класичних методів оцінки коефіцієнта кореляції

Весь зроблений вище аналіз показує, що розроблений кореляційний метод виявився досить чутливим при пошуках відповіді на запитання, чи присутня лінія у даному діапазоні кутів дифрактограми. Питання, яке зараз нас цікавить – це чи можна з кореляційної дифрактограми робити кількісні висновки про те, як співвідносяться площі відповідних ліній початкової і кореляційної дифрактограм, чи відображає кореляційна дифрактограма лише

Значення міжплощинних відстаней, кутів і нормованих інтенсивностей для α -кварцу з наших експериментальних даних і бази даних [5]

Експеримент авторів			COD 96-101-1177 [8]			COD 96-153-2513 [9]		
d , Å	2θ , град	\tilde{I}	d , Å	2θ , град	\tilde{I}	d , Å	2θ , град	\tilde{I}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
4,2205	21,05	186,79	4,2435	20,93	159,35	4,2362	20,97	202,96
3,6703	24,25	18,90						
3,3266	26,80	1000	3,3366	26,72	1000	3,3303	26,77	1000
2,4456	36,75	51,92	2,4500	36,68	71,99	2,4457	36,75	75,85
2,2732	39,65	48,25	2,2780	39,56	70,28	2,2734	39,65	76,93
2,2274	40,50	29,69	2,2311	40,43	22,67	2,2271	40,51	34,8
2,1200	42,65	41,15	2,1218	42,62	38,49	2,1181	42,69	52,94
1,9731	46,00	28,55	1,9748	45,96	24,85	1,9713	46,04	30,61
1,8123	50,35	81,89	1,8144	50,29	136,96	1,8109	50,39	116,8
1,7957	50,85	2,01	1,8000	50,72	1,99	1,7962	50,84	3,26
1,6668	55,10	26,74	1,6683	55,05	31,64	1,6651	55,16	40,95
1,6530	55,60	5,23	1,6571	55,45	14,98	1,6537	55,58	16,66
1,6028	57,50	1,38	1,6039	57,46	3,92	1,6011	57,57	2,42
1,5372	60,20	51,85	1,5375	60,19	87,69	1,5348	60,31	87,55
1,4482	64,30	7,41	1,4506	64,21	15,16	1,4477	64,35	17,65
1,4146	66,05	1,78	1,4145	66,05	4,36	1,4121	66,18	3,23
1,3796	67,95	18,03	1,3789	67,98	43,62	1,3764	68,13	53,31
1,3716	68,40	12,55	1,3726	68,34	65,99	1,3699	68,49	61,12
1,3689	68,55	27,78	1,3683	68,58	31,6	1,3659	68,72	42,63
1,2855	73,70	7,42	1,2865	73,63	17,36	1,2838	73,81	22,2
1,2536	75,90	14,66	1,253	75,95	26,75	1,2507	76,11	25,81
1,2405	76,85	1,71						
1,2264	77,90	3,51	1,2250	78,00	16,37	1,2229	78,16	12,3
1,1975	80,15	10,46	1,1975	80,15	25,07	1,1952	80,34	28,07
1,1950	80,35	4,11	1,1946	80,38	8,07	1,1926	80,55	8,3
1,1828	81,35	3,60	1,1824	81,39	21,89	1,1800	81,59	21,85
1,1787	81,70	11,00	1,1769	81,85	24,01	1,1749	82,02	26,87
1,1757	81,95	2,36						
1,1483	84,35	2,62	1,1499	84,19	18,56	1,1479	84,38	14,06
1,1417	84,95	2,17	1,1390	85,19	2,69	1,1367	85,41	2,61
1,1189	87,10	1,76	1,1156	87,43	0,26	1,1135	87,63	0,22
1,1143	87,55	2,25	1,1122	87,76	2,4	1,1101	87,97	2,55

ступінь кореляції між реальними і тестовою лініями, чи вона відображає також їхні інтенсивності.

На перший погляд здається можливим використати також звичайний коефіцієнт кореляції (Пірсона) q , який дається виразом [10]:

$$q = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})(y_i - \bar{y})}{\sigma_y \sigma_z} \quad (4)$$

Під час аналізу модельних вибірок (рис. 4) цей коефіцієнт розраховувався паралельно з коефіці-

єнтом L на кожній перестановці і за величину кореляції приймалося значення q у максимумі гістограми. У такий спосіб одержується найбільш імовірне значення коефіцієнта кореляції (див., наприклад, [11]).

Обидва розглянуті методи розрахунку коефіцієнта кореляції дають інформацію про ступінь кореляції між двома вибірками. Проте між коефіцієнтом кореляції Пірсона і одержаним в результаті тесту перестановок є принципова різниця. Коефіцієнт кореляції Пірсона вводиться виразом (4)

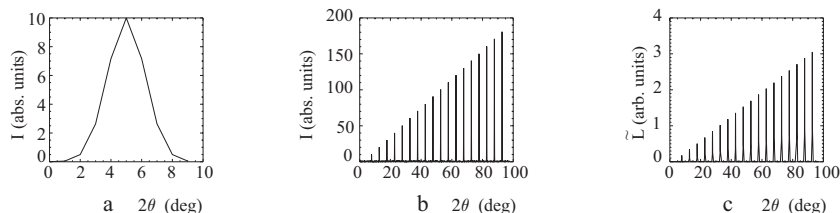


Рис. 4. Модельна або тестова лінія (а), модельна дифрактограма, утворена з модельних ліній, зростаючих за інтенсивністю (b) та їх кореляційна дифрактограма (c)

і величина q змінюється в інтервалі $(0 \dots 1)$, а кореляція, одержана в результаті тесту перестановок пропорційна виразу (3), тому при зміні інтенсивності лінії, що еквівалентно домноженню вибірки Y на деякий коефіцієнт, вираз (4) залишається незмінним, у той час як вираз (3) збільшується на цей коефіцієнт.

Це твердження було перевірено шляхом прямого моделювання. Було згенеровано модельну дифрактограму, яка складалася з шумового фону і серії гаусових ліній (рис. 4, а), амплітуда яких поступово зростала (рис. 4, b).

Результат кореляційної обробки такого сигналу показано на рис. 4, с. З цих рисунків видно, що інтенсивність кореляційних ліній також лінійно зростає, що означає, що між інтенсивностями ліній вихідної дифрактограми і відповідних їм кореляційних ліній існує лінійний зв'язок. Звідси висновок – амплітуда ліній кореляційної дифрактограми відображає амплітуду ліній дифрактограми, але отримується у деяких відносних одиницях, тому, що залежить, наприклад, від амплітуди тестової лінії. Тому для можливості порівняння з іншими даними процедура отримання кореляційної дифрактограми повинна бути відкалібрована. Потрібний нормувальний множник можна отримати, наприклад, з використанням аналізу дифрактограми α -кварцу, прирівнявши амплітуду максимальної лінії кореляційної дифрактограми 1000, як це прийнято робити в базах даних (див. табл. 1).

Як показано на рис. 4, між інтенсивностями ліній експериментальної і кореляційної дифрактограм існує лінійний зв'язок. Отже, всі лінії на кореляційній дифрактограмі (після дискримінації низькоінтенсивних ліній) за визначенням є реальними (хоча б і виявленими в шумах). Тоді, після нормування кореляційної дифрактограми, можна стверджувати, що відносна інтенсивність лі-

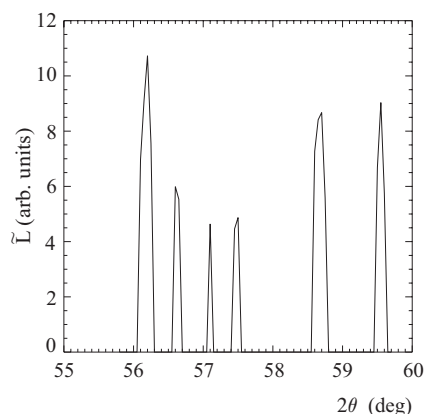


Рис. 5. Приклад ділянки кореляційної дифрактограми, який демонструє наявність додаткових ліній більшої інтенсивності, ніж вказана в таблиці лінія $2\theta = 57,46^\circ - 57,57^\circ$

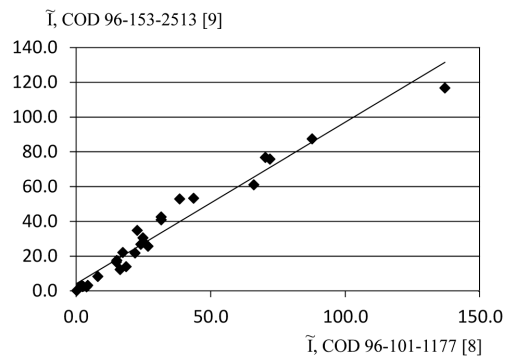


Рис. 6. Ілюстрація відхилення від лінійної залежності інтенсивностей ліній з бази даних COD [5] для α -кварцу

ній експериментальної дифрактограми (яка визначається з похибкою відповідно до рівня шумів), буде більш правильною у кореляційній дифрактограмі. Це можна обговорити на основі аналізу таблиці, де наведено дані різних експериментів. Видно, що існують деякі відмінності як між табличними даними між собою, так і між отриманими у даній

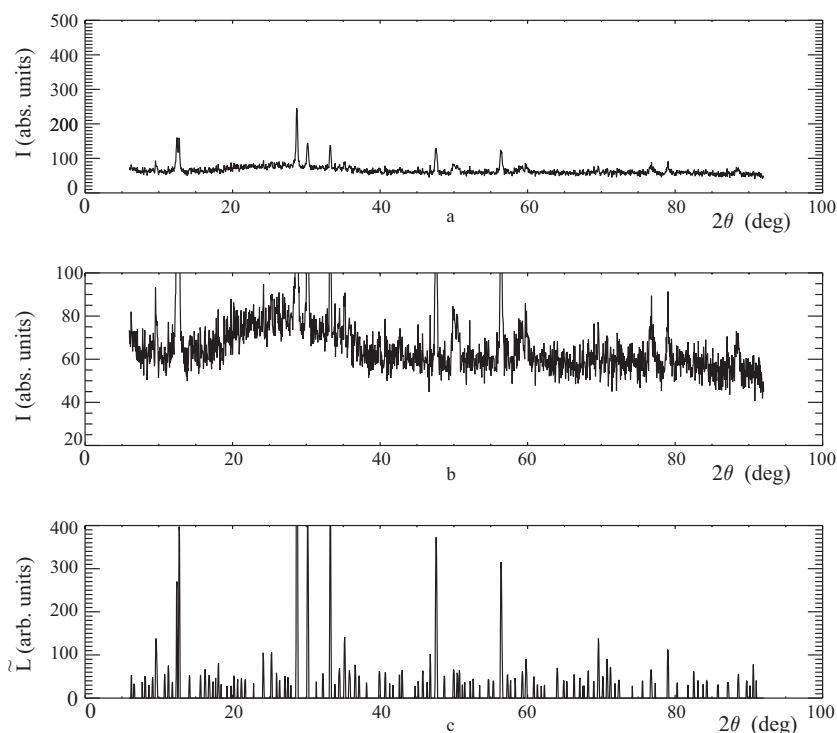


Рис. 7. Загальний вигляд дифрактограми коричневої кераміки (а), ці самі дані у збільшеному масштабі (b) та кореляційна дифрактограма коричневої кераміки (с)

роботі. Інтенсивності деяких ліній (у табл. 1 відповідні клітинки затінені) дуже малі. При цьому, виходячи з наших даних, виявляється деякий парадокс: так, наприклад, вказану у базі даних лінію $2\theta = 57,46^\circ\text{--}57,57^\circ$ також можна бачити на нашій кореляційній дифрактограмі (рис. 5), але в цьому ж інтервалі кутів спостерігається ще декілька низькоінтенсивних ліній, яких немає у табличних даних, а інтенсивності яких вищі від табличної лінії $2\theta = 57,46^\circ\text{--}57,57^\circ$. Це свідчить або ж про те, що у кореляційному спектрі рис. 5 проявилось ще кілька додаткових ліній, які належать α -кварцу, або ж про те, що всі показані на рис. 5 лінії, включаючи табличні $2\theta = 57,46^\circ\text{--}57,57^\circ$ є деяким "шумом", природа якого може полягати у не ідеальності еталонного зразка, як нашого, так і тих, результати вивчення яких внесено у вказану базу даних. З цього випливає, що лінії, інтенсивності яких знаходяться на рівні одиниці, можуть бути реальними, але при цьому не мати відношення до ідеальної структури кристалічної ґратки досліджуваного однорідного матеріалу. Ріше-

ння про те, чи їх потрібно враховувати при ідентифікації фаз шляхом порівняння з табличними значеннями кутів, повинне мати спеціальне обґрунтування.

На основі наведених у таблиці даних можна побудувати графік, який ілюструє співвідношення між табличними значеннями інтенсивностей ліній з бази даних [5] (див. рис. 6). Як і очікувалося, спостерігається деякий розкид між цими величинами, який є результатом досягнутої експериментальної точності дифрактограм. Оскільки з модельних розрахунків (рис. 4) випливає, що між кореляційними і модельними інтенсивностями існує лінійна залежність (графік, аналогічний рис. 6, для експериментальних даних побудувати не можна, оскільки немає способу незалежної оцінки інтенсивності експериментальних ліній, які в модельних розрахунках були задані точно), то логічно вважати, що кореляційні інтенсивності є більш точними, і для оцінки співвідношення між лініями α -кварцу краще використовувати кореляційні інтенсивності, наведені в колонці 3 табл. 1.

На основі проведених досліджень можна зробити висновок про те, що розроблений метод кореляційного аналізу дифрактограм дає надійні результати. Це дозволило застосувати його до аналізу ЛПВМ, які мають вигляд (і умовну назву) коричневої кераміки.

На рис. 7, а наведено дифрактограму зразка коричневої кераміки ЛПВМ. Дифрактограма від цього матеріалу має вигляд шумової доріжки з шістьма інтенсивними лініями і кількома уширеними, як, наприклад, в області 50 та 60 градусів (див. рис. 7, б). Це дозволяє надійно ідентифікувати та визначити її вміст тільки одну фазу (за шістьма лініями) – оксид урану $UO_{2,234}$ (4,5–5,5% мас.) та припускати кубічний оксид цирконію ZrO_2 (за п'ятьма лініями), орторомбічний SiO_2 (за однією лінією) і силікат урану $USiO_7$ (за однією лінією). В подальшому, для всіх кристалічних фаз застосовуємо їхні структурні (не хімічні) формули у відповідності з базою даних COD [5]. Обробка дифракційних даних нашим методом кореляційного аналізу дає на перший погляд аналогічну картину (рис. 7, б): 6 інтенсивних ліній і шумова доріжка у вигляді низькоінтенсивних ліній. Проте, треба пам'ятати, що "шуми" на кореляційній дифрактограмі уже були видалені і тому, відповідно до проведеного вище обговорення, всі лінії на кореляційній дифрактограмі слід вважати реальними. Зіставлення цих ліній з базою даних рентгенівської дифракції [5] дало несподіваний результат.

Аналізуючи цю дифрактограму ми можемо не тільки підтвердити ідентифікацію оксиду урану $UO_{2,234}$, а й надійно ідентифікувати та визначити вміст по більш ніж 6-ти лініях кубічний оксид цирконію ZrO_2 (2–3% мас.), орторомбічний оксид кремнію SiO_2 (3–5% мас.) і силікат урану $USiO_7$ (3–4% мас.). Кореляційна дифрактограма дозволяє ідентифікувати й фази із вмістом не тільки на рівні 1% мас. – $Al_{0,32}Si_{0,68}O_2$, а й менше 1% мас.: триклінний оксид кремнію (0,4–0,5% мас.), кубічний оксид кремнію SiO_2 (0,2–0,4% мас.), силікат кальцію $CaSiO_3$ (0,15–0,3% мас.), і силікат кальцію $Ca_3Si_2O_6$ (0,1–0,2% мас.).

Зауважимо, що підвищена чутливість і точність методу поставила нову проблему. Існування великої кількості низькоінтенсивних ліній при аналізі "вручну" веде до збільшення похибки визначення їх відносного внеску (помилки можуть досягати

разів). Питання про розробку методики надійної оцінки вмісту фаз для такої ситуації буде розглянуто в наступних роботах.

Такий результат ідентифікації кристалічних фаз при обробці дифрактограми з точки зору практики рентгенівської дифрактометрії можна вважати дуже хорошим.

9. Висновки

Для задач рентгенівського фазового аналізу матеріалів, які мають у своєму складі багато (більше восьми) кристалічних фаз з низьким вмістом (від декількох % мас. до декількох десятків % мас.) розроблено метод виявлення рентгенівських ліній низької інтенсивності. Метод базується на розрахунках кореляцій з використанням підходів комп'ютерної статистики.

Застосування цього методу до еталонних зразків показало не тільки його працездатність, а й переваги при визначенні інтенсивності ліній. Зокрема, у багатьох випадках, коли у базі даних дається лише якісна вказівка, що інтенсивність цих ліній фактично нижча від рівня можливості кількісної оцінки, у розробленому методі всім виявленим лініям поставлено у відповідність значення їхньої інтенсивності (див. табл. 1).

Застосування розробленого кореляційного методу аналізу дифрактограм до зразків, які містять фази з вмістом до 0,1% мас. показало, що такі фази надійно ідентифікуються. Встановлення нижньої межі чутливості методу – завдання подальших досліджень.

Робота виконана при фінансуванні в рамках бюджетної теми (№ держ. реєстр. 0117U002636) Національної академії наук України.

1. Р.В. Арутюнян, Л.А. Большов, А.А. Боровой, Е.П. Велихов, А.А. Ключников. *Ядерное топливо в объекте "Укрытие" Чернобыльской АЭС* (Наука, 2010). [ISBN: 978-5-02-037465-2].
2. С.В. Габелков, А.В. Носовский, В.Н. Щербин. Модель деградации лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". *Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля* **26**, 75 (2016).
3. С.В. Габелков, І.В. Жиганок, В.Г. Кудлай, П.Є. Пархомчук, С.А. Чиколовец. Кристалізація лавоподібних паливовмісних матеріалів НБК-ОУ. *Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля* **32**, 44 (2019).

4. Phase Identification from Powder Diffraction "Match!". Version 3.7.1.132. Crystal Impact, Bonn, Germany [http://www.crystalimpact.com].
5. S. Gražulis, A. Merkys, A. Vaitkus, M. Okulič-Kazarinas. Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures. *J. Appl. Cryst.* **48**, 85 (2015).
6. А.Д. Скорбун, М.І. Панасюк. Виділення слабких ліній у гамма-спектрах. *Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля* **9**, 125 (2008).
7. D.S. Moore, G.P. McCabe, B.A. Craig. *Introduction to the Practice of Statistics* (W.H. Freeman, 2014) [ISBN: 1464158932].
8. F. Machatschki. Die kristallstruktur von tiefquarz SiO₂ und aluminiumorthoarsenat AlAsO₄, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **94**, 222 (1936).
9. P. Kroll, M. Milko. Theoretical investigation of the solid state reaction of silicon nitride and silicon dioxide forming silicon oxynitride (Si₂N₂O) under pressure. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **629**, 1737 (2003).
10. Д. Худсон. *Статистика для физиков* (Мир, 1970).
11. H. Tanizaki. On small sample properties of permutation tests: Independence test between two samples. *Intern. J. Pure Appl. Math.* **13**, 235 (2004) [ISSN: 1311-8080].

Одержано 07.05.19

A.D. Skorbutun, S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk,
V.G. Kudlai, P.E. Parkhomchuk, S.A. Chikolovets

METHOD OF X-RAY DIFFRACTION
DATA PROCESSING FOR MULTIPHASE
MATERIALS WITH LOW PHASE CONTENTS

S u m m a r y

Amorphous, glass, and glass-ceramic materials practically always include a significant number (more than eight) of crystalline phases, with the contents of the latter ranging from a few wt.% to several hundredths or tenths of wt.%. The study of such materials using the method of X-ray phase analysis faces difficulties, when determining the phase structure. In this work, we will develop a method for the analysis of the diffraction patterns of such materials, when diffraction patterns include X-ray lines, whose intensities are at the noise level. The identification of lines is based on the search for correlations between the experimental and test lines and the verification of the coincidence making use of statistical methods (computer statistics). The method is tested on the specimens of α -quartz, which are often used as standard ones, and applied to analyze lava-like fuel-containing materials from the destroyed Chornobyl NPP Unit 4. It is shown that the developed technique allows X-ray lines to be identified, if the contents of separate phases is not less than 0.1 wt.%. The method also significantly enhances a capability to determine the phase contents quantitatively on the basis of lines with low intensities.