

X 射线衍射线的计算机模拟

贺笑春,熊华波¹⁾,徐建辉,李家宝

(沈阳材料科学国家(联合)实验室,沈阳 110016)

摘要:提出一种模拟 X 射线衍射线的方法,即在构造 Voigt 函数的基础上叠加服从泊松分布的随机数,并对模拟结果进行统计检验,以考察它是否符合泊松分布,同时考察是否可把模拟衍射线与实测衍射线看作来自同一个总体。结果表明,可用模拟衍射线代替实测衍射线。并用实例说明如何应用模拟衍射线来解决实际问题。

关键词:X 射线;衍射线;泊松分布;计算机模拟

中图分类号: TG115.28

文献标识码: A

文章编号: 1000-6656(2006)07-0347-04

Simulation of X-Ray Diffraction Profiles By Computer

HE Xiao-chun, XIONG Hua-bo¹⁾, XU Jian-hui, LI Jia-bao

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: A method to simulate X-ray diffraction profiles by using Voigt function and Poisson distribution was established. The statistical evaluation showed that the measured and the corresponding simulated X-ray profiles could be viewed as coming from the same parent population. Results demonstrated that the simulated profiles could be used to replace the measured ones and to solve such problems as evaluation of absolute errors in analyzing X-ray diffraction profiles.

Keywords: X-ray; Diffraction profiles; Poisson distribution; Computer simulation

X 射线衍射线的线形是随机抖动的,这会使测量和分析出现误差。根据衍射线线形求同一个衍射线参数的方法可能有许多,如求峰位角的方法有峰顶抛物线法、半高宽法、重心法和交相关法等。为了考察每种方法对随机误差的影响,可通过多次测量求方差来比较。但需预先设定某峰位角值为真值,利用它模拟出 X 射线衍射线,在此基础上把不同定峰方法的计算结果与它作比较,就可以解决该问题。下面提出利用计算机模拟 X 射线衍射线的方法,并对模拟结果进行统计检验。

1 模拟原理与方法

理想的完全满足布拉格定律的 X 射线衍射线

是一条没有宽度的几何线。但实际上,由于几何和物理因素的影响,衍射线总是会有一定的宽度。在数学上,这种宽化了的衍射线线形可用由高斯函数和柯西函数卷积得到的 Voigt 函数来近似描绘其宽度和形状^[1,2]。

Voigt 函数曲线是一条光滑曲线,但 X 射线衍射仪所采集到的衍射线是抖动的。这是因为 X 射线光子的发射是一个随机过程。条件不变,对 X 射线光子进行 n 次采集,假设每次采集到的光子数为 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$, 那么计数 N 满足泊松分布^[3], 其数学表达式为

$$P(N) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^N}{N!} \quad (N = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

式中 $P(N)$ ——采集到的光子数等于 N 的事件出现的概率

λ —— $n \rightarrow \infty$ 时 N 的平均值,即 N 的期望值

收稿日期:2005-03-21

作者简介:贺笑春(1976~),女,博士生。

1) 东北大学,沈阳 110004

由上述可知,若先构造出 Voigt 函数,以 Voigt 函数每隔一定扫描角度所对应的函数值作为泊松分布的期望值 λ ,产生满足该分布的一个随机数,并用该随机数代替 Voigt 函数值作为 X 射线衍射线的强度值,就可以模拟出与真实衍射线相似的线形。

从数学角度来讲,只要得到具有某种分布规律的随机数,就可通过数学变换或抽样的方法产生具有任意分布的随机数^[4]。笔者采用混合同余法^[4]产生在 $[0,1]$ 区间均匀分布的随机数,然后用反变换法^[4]产生满足泊松分布的随机数。

这种用数学方法产生的随机数是按完全确定的规律进行计算得到的,显然不是真正随机的。但只要由它们组成的随机数序列能通过一定的检验,就可以认为它们是依相应规律随机的。

2 模拟结果检验

2.1 模拟结果是否符合泊松分布的检验

在 MSF-2903 型 X 射线应力分析仪上,固定 X 射线管的管电压、管电流以及钢试样与 X 射线管的相对位置(即固定入射线与试样表面法线间夹角 ϕ_0),把计数管设置在五个不同的 2θ (衍射角)位置上。在各衍射角位置上,每间隔 $(1/18.206)$ s 采集一个数据^[5](该数据为计数管在 $(1/18.206)$ s 期间内接收到的 X 射线光子数),采集到五组反映 X 射线强度随机波动的数据(每组 1 500 个)后,求出各组的平均值 $\bar{X}$ 和方差 D ,结果见表 1。以其中的每个平均值作为期望值(即作为式(1)中的 λ)各产生一组符合泊松分布的随机数序列(子样数仍为 1 500 个),并计算出它们的平均值 $\bar{X}$ 和方差 D ,结果也列于表 1。

表 1 实测及模拟随机数序列的平均值 $\bar{X}$ 、方差 D 和统计量 χ^2 等参量

序列	编号	$\bar{X}/\text{CPS}$	D/CPS^2	χ^2	$\chi^2_{k-2}(0.05)$	$k-2$
实测随机数序列	1	54.3	54.7	23.50	49.80	35
	2	109.2	113.4	49.73	65.17	48
	3	430.9	408.8	85.72	107.52	85
	4	593.4	617.2	106.76	119.87	96
	5	759.5	751.5	100.28	129.92	105
模拟随机数序列	1	54.3	51.5	45.81	49.80	35
	2	109.0	115.0	60.65	65.17	48
	3	431.5	422.3	97.41	106.39	84
	4	593.8	583.5	92.69	120.99	97
	5	760.8	750.8	91.73	131.03	106

方差 D 的计算公式为

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)} \quad (2)$$

对于泊松分布,当 $n \rightarrow \infty$ 时,方差等于期望值^[6]。用 χ^2 检验法^[6]检验模拟随机数序列是否符合泊松分布。统计量 χ^2 的表达式为

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(M_i - T_i)^2}{T_i} \quad (3)$$

式中 M_i ——试验频数

T_i ——理论频数

上述两类随机数序列的 χ^2 的计算结果见表 1。表中的 $k-2$ 为 χ^2 的自由度, $\chi^2_{k-2}(0.05)$ 是自由度为 $k-2$ 、显著性水平为 0.05 时的 χ^2 分布的临界值。

由表 1 可看出,对于实测和模拟产生的随机数序列,都有 $\bar{X} \approx D$,而且 $\chi^2 \leq \chi^2_{k-2}(0.05)$,因此可认为它们均满足泊松分布。

2.2 X 射线衍射线的模拟效果检验

在 MSF-2903 型 X 射线应力仪上,固定 $\phi_0 = 0^\circ$,对 300℃ 回火的 60Si2Mn 钢同一部位重复测量 50 次,得到 50 条衍射线数据。利用定峰方法和线形分析方法^[7],分别计算出它们的 Gauss 积分宽、Cauchy 积分宽、峰高、峰位角和背底斜率及截距,以这些参数的平均值作为参数,构造出一条光滑的 Voigt 函数曲线^[8]。利用此曲线和由计算机随机产生的泊松分布随机数的初值^[4],采用第 1 节所介绍的方法产生 50 条模拟衍射线。图 1 和 2 分别为实测衍射线和模拟衍射线的例子。

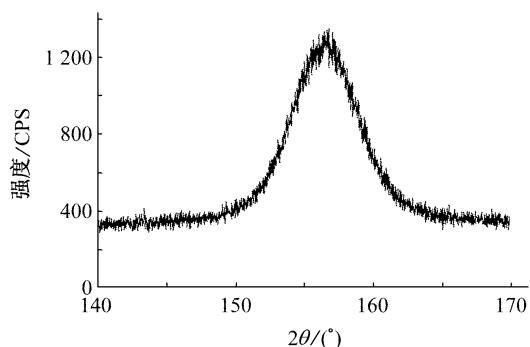


图 1 实测衍射线

分别求出实测和模拟衍射线的半高宽和峰位角的平均值 $\bar{X}$ 与标准差 S ,结果见表 2。表中标准差 S 的计算公式为

$$S = \sqrt{D} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{50} (X_i - \bar{X})^2}{49} \right]^{1/2} \quad (4)$$

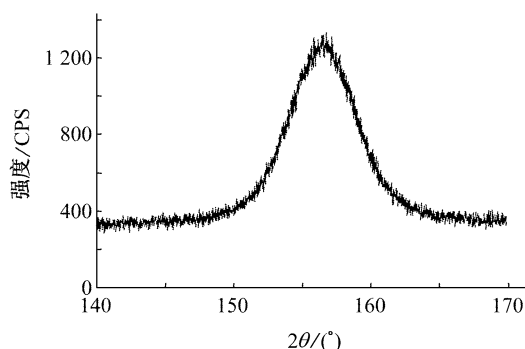


图2 模拟衍射线

表2 实测与模拟衍射线的半高宽和峰位角的平均值 $\bar{X}$ 、标准差 S 及统计量 χ^2 等参量

参数	$\bar{X}/\text{CPS}$	S/CPS	χ^2	$\chi^2_{k-2}(0.05)$	$k-2$	分布函数	
						F	t
实测线 半高宽	5.812	0.039 1	2.28	7.82	3		
实测线 峰位角	156.472	0.017 4	1.90	7.82	3		
模拟线 半高宽	5.828	0.027 1	3.63	7.82	3	2.09 ¹⁾	2.39 ¹⁾
模拟线 峰位角	156.471	0.009 6	2.17	5.99	2	2.92 ¹⁾	0.35 ¹⁾
修正线 半高宽	5.817	0.040 3	2.76	3.84	1	1.03 ²⁾	0.62 ²⁾
修正线 峰位角	156.471	0.015 4	3.22	3.84	1	1.13 ²⁾	0.30 ²⁾

注:1) 实测和模拟衍射线的 F 和 t 检验结果。2) 实测和修正模拟衍射线的 F 和 t 检验结果。

为了检验模拟衍射线和实测衍射线是否可以看作来自同一个总体,需要分别检验它们的半高宽和峰位角的方差和期望值是否有显著性差异。分别采用 F 检验法和 t 检验法^[6]对它们的方差和期望值进行检验。

在 F 检验中

$$\frac{(n_2 - 1)n_1 S_1^2}{(n_1 - 1)n_2 S_2^2} \sim F_{(n_1-1, n_2-1)} \quad (5)$$

式中 n_1, n_2 ——两个待检验半高宽或峰位角总体的样本个数(取 $n_1 = n_2 = 50$)

S_1, S_2 ——分别为 n_1 和 n_2 的标准差

而在 t 检验中

$$\sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \cdot \frac{\bar{\xi} - \bar{\eta}}{\sqrt{n_1 S_1^2 + n_2 S_2^2}} \sim t_{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (6)$$

式中 $\bar{\xi}$ 和 $\bar{\eta}$ 分别为 n_1 和 n_2 的平均值。

进行 F 检验和 t 检验的前提是被检验的总体满

足正态分布^[6]。因此首先对各组数据进行 χ^2 检验,结果也列入表 2,可见, $\chi^2 \leq \chi^2_{k-2}(0.05)$, 可以认为各组数据均满足正态分布,可以进行 F 检验和 t 检验,计算结果列于表 2。在显著性水平 $\alpha = 0.05$ 上, F 分布的临界值 $F_{(49, 49)}(0.05) = 1.60$, t 分布的临界值 $t_{98}(0.05) = 1.99$ 。由表 2 可看出,对于半高宽, F 分布函数 $> F_{(49, 49)}(0.05)$, t 分布函数 $> t_{98}(0.05)$, 而对于峰位角, F 分布函数 $> F_{(49, 49)}(0.05)$, t 分布函数 $< t_{98}(0.05)$ 。因此在显著性水平 0.05 上,实测和模拟衍射线半高宽的期望值和方差均有显著性差异,而峰位角的方差有显著性差异,期望值没有显著性差异。

2.3 外界因素对实测衍射线的影响

由表 2 可看出,模拟衍射线的标准差约为实测衍射线的 0.7 倍,即模拟衍射线的随机误差比实测衍射线的小。其原因是在 X 射线光子的采集过程中,由于外界因素(如管电流和管电压不稳定等)的影响,所采集到的 X 射线光子并不完全满足泊松分布,而是泊松分布与某种随机波动的叠加。假设这些外界因素所引起的随机波动满足正态分布,因此在构造模拟衍射线时,同时叠加了泊松分布和期望值为 1,标准差为 0.02 的正态分布。把用该方法构造出来的线形称为修正模拟衍射线,图 3 给出一个例子。与图 2 相比,该衍射线更接近于图 1 所示的实测衍射线。利用前述模拟衍射线构造出的 50 组修正模拟衍射线,求出它们的半高宽和峰位角的平均值 $\bar{X}$ 和标准差 S ,结果也列入表 2。

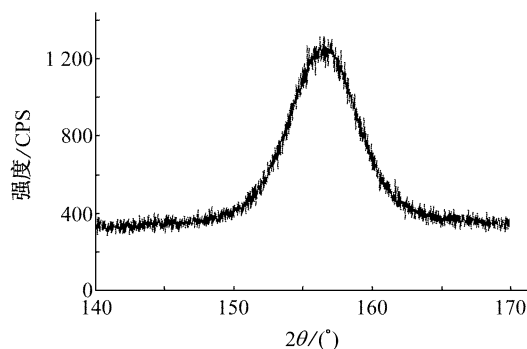


图3 修正模拟衍射线

为了检验修正模拟衍射线与实测衍射线是否可以看作来自同一个总体,也需要对它们进行 χ^2 检验、F 检验和 t 检验,计算结果列于表 2。由表 2 可看出,在显著性水平 0.05 上,修正模拟衍射线与实测衍射线的半高宽和峰位角的 F 分布函数都小于 F 分布的临界值 $F_{(49, 49)}(0.05)$, 即它们的峰位角和半

表3 峰位角、半高宽和残余应力的真值、平均值和绝对误差

(°)

参数	ϕ_0	X	$\bar{X}_1$	ΔX_1	S_1	$\bar{X}_2$	ΔX_2	S_2
峰位角	0	155.535	155.256	-0.279	0.008 57	155.255	-0.280	0.008 60
	15	155.794	155.514	-0.280	0.008 25	155.515	-0.279	0.008 50
	30	156.174	155.893	-0.281	0.007 66	155.893	-0.281	0.006 92
	45	156.575	156.296	-0.279	0.006 87	156.295	-0.280	0.007 48
半高宽	0	3.512	3.580	0.068	0.024 2	3.580	0.068 3	0.027 0
	15	3.512	3.581	0.069	0.020 9	3.580	0.068 2	0.022 3
	30	3.512	3.577	0.065	0.019 7	3.578	0.066 1	0.018 7
	45	3.512	3.585	0.073	0.022 7	3.585	0.073 3	0.024 9
残余应力		-502.0 ¹⁾	-502.0	0.0	4.495	-501.7	0.3	5.158

注:1)表中最后一行单位为 MPa。

高宽的方差均无显著性差异;半高宽和峰位角的 t 分布函数小于 t 分布的临界值 $t_{98}(0.05)$,即它们的半高宽和峰位角的期望值也没有显著性差异。因此可以用修正模拟衍射线来代替实测衍射线。

3 应用实例

在 X 射线应力分析中常常利用 RC(时间常数)平滑方法对衍射线进行平滑处理。下面利用模拟衍射线来考察 RC 平滑对应力测量结果的影响。

参照 MSF-2903 型 X 射线应力仪采集到的一种铁素体型钢的衍射线(与衍射晶面法线间夹角 $\eta = 11.80^\circ$),取 $\phi_0 = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$ 和 45° 构造出理想的 Voigt 函数曲线,利用半高宽法计算出它们的峰位角 2θ 和半高宽 HW ,可把这些结果看作是真值,并列于表 3。

由残余应力值

$$\sigma = K \cdot \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi}$$

式中 K ——应力测定常数

$$K = -318 \text{ MPa}/(^{\circ})$$

ψ ——试样表面法线与衍射晶面法线的夹角
算得残余应力值(真值)为 -502.0 MPa 。

在上述四条理想衍射线的基础上分别模拟出 19 组模拟衍射线和 19 组修正模拟衍射线,分别对它们作 RC 平滑(取 RC 平滑的时间常数 $\tau = 8 \text{ s}$),然后也利用半高宽法求出它们的峰位角和半高宽,用 $\bar{X}_1$ 和 $\bar{X}_2$ 表示对应于模拟衍射线和修正模拟衍射线的平均值,将结果列于表 3,并进而计算各组的残余应力值。绝对误差(系统误差) ΔX_i 用下式计算

$$\Delta X_i = \bar{X}_i - X \quad i = 1, 2 \quad (7)$$

将两组衍射线的绝对误差 ΔX_1 和 ΔX_2 以及标准差

S_1 和 S_2 均列入表 3。

由表 3 可以看出,时间常数 $\tau = 8 \text{ s}$ 的 RC 平滑使峰位角计算结果减小约 0.3° ,半高宽值增大约 0.07° ,但它造成的残余应力的误差远远小于衍射线统计波动引入的标准偏差,因此在应力计算中可以忽略 RC 平滑的影响。改变 RC 平滑的时间常数 τ ($\tau = 2, 4, 16$ 和 32 s),也得到了 RC 平滑对残余应力值几乎没有影响的结论。由以上分析可以看出,利用模拟衍射线可以得到 RC 平滑的系统误差,而利用实测衍射线做不到这一点。

对由模拟衍射线和修正模拟衍射线计算得到的残余应力结果分别进行 F 检验和 t 检验。在显著性水平 0.05 上, F 分布函数为 1.32,小于 F 分布的临界值 $F_{(18,18)}(0.05) = 2.19$; t 分布函数为 0.19,小于 t 分布临界值 $t_{36}(0.05) = 1.69$ 。可见,两组模拟衍射线的残余应力计算结果没有显著性差异。利用模拟衍射线讨论其它问题时,也看到类似的情况。因此,为简化模拟过程,常用模拟衍射线代替修正模拟衍射线。

徐建辉等人利用模拟衍射线考察他们提出的双参数 Voigt 函数法 X 射线衍射线线形分析技术的可靠性,得到了很好的结果^[7]。

4 结语

应用由混合同余法和反变换法产生的满足泊松分布的随机数序列来调制理想衍射线——Voigt 函数曲线,可以得到模拟衍射线和修正模拟衍射线。统计检验表明,可把修正模拟衍射线和实测衍射线看作来自同一个总体。在解决实际问题时,常常可用模拟衍射线代替实测衍射线,以解决某些实测衍射线所解决不了的问题。

计算机射线照相(CR)标准讨论会纪要

由 SAC/TC56 全国无损检测标准化技术委员会秘书处组织召开,美柯达探伤器材有限公司承办的计算机射线照相标准讨论会于 2006 年 5 月 20—21 日在上海市举行,共有 23 名代表参加了会议。

本次会议的目的是对国家标准《无损检测 计算机射线照相系统的长期稳定性与鉴定方法》(征求意见稿)和《无损检测 计算机射线照相系统的分类》(征求意见稿)进行讨论和征求意见。

全国无损检测标准化委员会金宇飞秘书长主持了会议。美柯达探伤器材有限公司赵洪有总经理、全国无损检测标准化技术委员会蔡安定主任委员参加了会议并分别介绍了本标准立项的意义和标准化工作的重要性,同时对各位代表的到会表示欢迎。

为了使与会代表对计算机射线照相(CR)国家标准所涉及的 CR 新技术有个感性认识,在标准讨论之前,会议特意安排了 CR 系统的操作演示和 CR 技术研讨。

全国无损检测标准化技术委员会宓中玉副主任委员向大家介绍了两项国家标准的起草情况,并简要介绍了两项国家标准的主要内容。

会议随后对两项国家标准征求意见稿进行了热烈的讨论,并提出了如下主要意见和建议:

(1) 由于两项标准采用的是 ASTM 标准,所以在引用文件中大量出现和引用了 ASTM 标准,代表们希望在国家标准中,将 ASTM 标准全部改为对应的我国标准,如果有些 ASTM 标准没有对应的我国标准,希望起草人能提出较为简便的解决方案,使得标准便于实施。

(2) 标准中的 IP 和 IPs 的区别或含义应有所说明。

(3) 标准中某些图表中的英文应改为中文,有些图表上的文字应完整。

(4) 标准中的英制数据应去掉或改为 SI 标准制数据。

(5) 两标准第 3 章中出现的相同术语,其定义的编写最好相同。

(6) 在《无损检测 计算机射线照相系统的分类》征求意见稿中,① 6.1.1.3 中“测定读出值”是指什么,最好有说明。② 6.1.1.7 中公式(1)等式左边的英文符号,最好有中文说明。③ 6.3.1.4 中垂直和平行扫描测定的含义应予以明确。

(7) 在《无损检测 计算机射线照相系统的长期稳定性与鉴定方法》征求意见稿中,① 5.1 中的各种像质计,其规格最好与我国现有规格相对应。② 5.1 中的像质计与图 A.1 中的像质计的名称最好对应。③ 图 1 的内容与《无损检测 计算机射线照相系统的分类》的图 3 内容相同,文字也最好相同。

此外,代表们对标准中的一些用词和语句提出了不少意见和建议,希望起草人加以修改,尽量做到用词准确、规范和统一,使语句更通顺,含义更明确,尽可能避免或减少可能的理解偏差甚至是误解。

经充分讨论,与会代表对标准征求意见稿中的技术内容和存在问题有了较深刻的认识和理解。会议希望标准起草人在充分考虑了上述意见和建议之后,在标准征求意见稿的基础上再修改形成标准送审稿。

(全国无损检测标准化技术委员会秘书处)

参考文献:

- [1] Langford JI. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function[J]. J Appl Cryst, 1978, 11(1): 10—14.
- [2] Wu E, Gray E, Mac A, et al. Modelling dislocation induced anisotropic line broadening in Rietveld refinements using a Voigt function[J]. J Appl Cryst, 1998, 31(3): 356—362.
- [3] Kurita M, Hirayama H. An estimation of hardness of hardened steels by X-ray diffraction using a Gaussian curve-fitting method[J]. Journal of Testing and Evalu-

ation, 1984, 12(1): 13—19.

- [4] 方再根. 计算机模拟和蒙特卡罗方法[M]. 北京: 北京工业学院出版社, 1988.
- [5] 徐寒冰. X 射线应力分析设备的升级改造和 X 射线应力分析技术的某些应用[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1997.
- [6] 徐友鹏. 概率论与数理统计[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1988.
- [7] 徐建辉. Voigt 函数法线形分析技术的改进及其在喷丸组织强化研究中的应用[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2003.
- [8] 王文洪. 喷丸组织表层强化的 X 射线衍射研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1999.