

О МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ПОКРЫТИЙ

© В. В. Казанцев, А. С. Васильев

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: kazantsev@uniim.ru

Поступила в редакцию 10 мая 2018 г., после доработки – 6 июня 2018 г.
Принята к публикации – 10 сентября 2018 г.

В представленной статье проведен анализ состояния и перспектив развития метрологического обеспечения и стандартизации в области измерений поверхностной плотности, толщины и химического состава покрытий. Приведены основные характеристики государственного первичного эталона ГЭТ 168-2015 и разработанных многопараметрических стандартных образцов.

Ключевые слова: многопараметрический стандартный образец, покрытие, толщина, поверхностная плотность, химический состав, поверочная схема, погрешность, неопределенность

Ссылка при цитировании:

Казанцев В. В., Васильев А. С. О многопараметрических стандартных образцах для метрологического обеспечения в области контроля параметров покрытий // Стандартные образцы. 2018. Т. 14. № 3–4. С. 9–15. DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-9-15.

For citation:

Kazantsev V. V., Vasilyev A. S. Multiparametric reference materials for metrological support in the area of coating parameter control. Reference materials. 2018; 14(3–4). 9–15. DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-9-15 (In Russ.).

MULTIPARAMETRIC REFERENCE MATERIALS FOR METROLOGICAL SUPPORT IN THE AREA OF COATING PARAMETER CONTROL

© Vyacheslav V. Kazantsev, Aleksander S. Vasilyev

FGUP Ural Research Institute for Metrology,
Ekaterinburg, 620075, Russian Federation
E-mail: kazantsev@uniim.ru

Received – 10 May 2018. Revised – 16 June 2018.

Accepted for publication – 10 September 2018.

The present work analyses the state and development prospects of metrological support and standardization of in the field of measuring surface density, thickness and chemical composition of coatings. The main characteristics of the State Primary Measurement Standard GET 168-2015 and developed multiparameter reference materials are described.

Keywords: multiparameter reference material, coating, thickness, surface density, chemical composition, verification scheme, error, uncertainty

Используемые сокращения:

ГЭТ 168-2015 – Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015

ПП – поверхностная плотность покрытия

СО – стандартный образец

РФА – рентгенофлуоресцентный метод анализа

ЭС – эталон сравнения

Abbreviations used in the article:

GET 168-2015 – State Primary Measurement Standard for units of surface density and mass fraction of elements in coatings

GET 168-2015

SCD – surface coating density

RM – reference material

XRF – X-ray fluorescence

TS – transfer standard

Введение

В последнее десятилетие наметилась и развивается тенденция создания универсальных средств измерений параметров покрытий, основанных на рентгенофлуоресцентном методе, позволяющих выполнять измерения не только однослойных и однокомпонентных, но и многослойных и многокомпонентных покрытий, измеряющих одновременно толщину и поверхностную плотность (ПП), а также химический состав покрытия [1].

Подтверждением этого факта является наличие более 10 типов, прошедших испытания и внесенных в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений рентгенофлуоресцентных анализаторов и толщиномеров покрытий, которые отличаются широкими измерительными возможностями, в том числе возможностью измерения химического состава многокомпонентных и многослойных (до 24 слоев) покрытий, измерения поверхностной плотности от 0,1 до 500 г/м² и толщины покрытий от 0,01 до 50 мкм, химического состава от 1 до 100 %.

Одновременно с этим получило развитие метрологическое обеспечение в данном виде измерений и прежде всего создание эталонных средств измерений, включая государственный первичный эталон ГЭТ 168-2015 [2], СО ПП, толщины и химического состава двухкомпонентных покрытий [3, 4]. Это свидетельствует о необходимости комплексного решения проблемы обеспечения единства измерений параметров покрытий с учетом актуальности этого вида измерений при разработке и внедрении современных технологий создания в первую очередь специальных (в частности, композиционных и наноструктурированных покрытий) и необходимости измерений и контроля параметров таких покрытий.

Обзор литературы

Следует отметить, что рентгенофлуоресцентному методу анализа (РФА), имеющему определенные преимущества перед другими методами прежде всего потому, что он является неразрушающим, уделяется

много внимания в научной литературе. В работе [5] дан представительный обзор работ, связанных с использованием РФА, в основном для проведения количественного химического анализа различных твердотельных пленок и покрытий. Особый интерес представляют работы, включающие цикл исследований по изготовлению, экспериментальным и теоретическим исследованиям систем в виде двухкомпонентных Co-Ni/Cr [6] и двухслойных пленок [7]. Например, в [7] приведены результаты исследований двухслойных пленок на поликоре (беспористая прозрачная керамика), полученных ионно-плазменным методом напыления в вакууме, верхний слой которых – трехкомпонентный (Fe-Ni-Mo), толщиной от 300 до 430 нм, нижний – однокомпонентный (Cr), толщиной от 27 до 50 нм.

Нормативное обеспечение в этом виде измерений представлено национальными [8, 9] и зарубежными стандартами [10–12].

Государственная поверочная схема для средств измерений поверхностной плотности покрытий, регламентированная национальным стандартом [8], в настоящее время пересмотрена с учетом новых метрологических характеристик ГЭТ 168-2015 и взамен [8] утверждена «Государственная поверочная схема для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях» (приказ Росстандарта от 28.09.2018 № 2089), которая вводится в действие с 01.01.2019. В данной поверочной схеме предусмотрено 2 ветви передачи единиц: одна ветвь («более точная») для однокомпонентных и многокомпонентных однослойных покрытий, другая («менее точная») для многослойных покрытий.

Классификацию, порядок применения и оформления документов на средства поверки толщиномеров покрытий в виде мер толщины и СО ПП покрытий устанавливает национальный стандарт [9].

Международные стандарты устанавливают требования к измерительным возможностям метода, включая диапазон измерений [10], терминологию, основные принципы измерения, калибровки и оценки результатов измерений рентгенофлуоресцентным методом [11, 12].

Материалы и методы

В 2016–2018 гг. ФГУП «УНИИМ» провел исследования двух типов СО поверхностной плотности, толщины и массовой доли элементов в покрытии с применением государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168–2015:

– СО с покрытием сплавом железо-никель на кремнии (утвержден ГСО 10880–2017);

– СО с покрытием сплавом железо-никель-кобальт на кремнии (на утверждении).

Основание данных СО изготовлено из монокристаллического кремния в виде пластины диаметром (60±0,5) мм и толщиной (0,3±0,1) мм. На специально подготовленную пластину методом высокочастотного ионно-плазменного магнетронного распыления нанесено покрытие сплавом никель-железо (или железо-никель-кобальт) с применением установки Orion-8 (фирма AGA, США) на кафедре магнетизма и магнитных наноматериалов Института естественных наук ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина» (г. Екатеринбург).

Измерения поверхностной плотности, толщины и массовой доли железа и никеля в покрытии ГСО 10880–2017 проводилось по разработанной методике МВ-07–ГЭТ-168–2015 [13], оценка неопределенности проводилась по МРН-10–ГЭТ-168–2015 [14], расчет погрешности проведен по РМГ 53–2002 [15].

По технологии, соответствующей технологии изготовления СО, были изготовлены эталоны сравнения (ЭС) с покрытием сплавом железо-никель (железо-никель-кобальт) на кремнии. Вся площадь ЭС была измерена на блоке № 5 ГЭТ 168–2015 для получения интегральных значений интенсивности в каналах железа и никеля (железа, никеля и кобальта).

Интегральное значение ПП ЭС определено гравиметрическим методом с использованием компаратора массы ССЕ 66 «Sartorius» (Германия) и инструментального микроскопа ИМЦ-50х150 (Новосибирский приборостроительный завод, Россия). После завершения измерений на ГЭТ 168–2015 проведены измерения химического состава покрытия эталонов сравнения на государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012, основанном на методе атомно-эмиссионной спектроскопии, по методике МВВВ–ГВЭТ 196-1-2012 [16].

Уравнение измерений массовой доли элементов в покрытии СО описывается формулой:

$$c_j = \frac{\widehat{\beta}_j I_j}{\sum_{i=1}^n \widehat{\beta}_i I_i}, \quad (1)$$

где $\widehat{\beta}_j$ – коэффициент чувствительности для j химического элемента покрытия, определенный по результатам измерений массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения с использованием ГВЭТ 196-1-2012, %/(имп·с⁻¹);

I_j – интенсивность в канале j - химического элемента при измерении СО, имп·с-1.

Уравнение измерений поверхностной плотности покрытий СО описывается формулой:

$$\rho = \hat{\rho} \frac{\sum_{i=1}^n \hat{\beta}_i I_i}{\sum_{i=1}^n \hat{C}_i}, \quad (2)$$

где $\hat{\rho}$ – интегральное значение ПП покрытия ЭС, рассчитанное по результатам измерений гравиметрическим методом, г/м².

Значение толщины покрытия СО в нанометрах рассчитывалось по формуле:

$$h = \frac{\rho}{\gamma} \cdot 10^9, \quad (3)$$

где γ – значение плотности материала покрытия по ГОСТ 9.302–88 [17], г/м³.

Проведена оценка однородности покрытия ГСО 10880–2017 по массовой доле элементов и толщине покрытия по ГОСТ 8.531–2002 [18], результаты оценки однородности учтены в значениях погрешности и неопределенности аттестованных значений СО.

Результаты исследования

Аттестованные характеристики ГСО 10880–2017 приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, характеристики погрешности и расширенной неопределенности СО уменьшаются в 2–3 раза с увеличением ПП и толщины покрытия и это связано в первую очередь с увеличением точности измерений массы покрытия при использовании гравиметрического метода при измерении ЭС. По этой же причине увеличивается точность аттестованных значений массовой доли элементов в покрытии (особенно в случае железа).

Полученные при испытаниях характеристики СО поверхностной плотности, толщины и массовой доли элементов в покрытии сплавом железо-никель-кобальт на кремнии приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, изменение характеристик точности с увеличением ПП и толщины покрытия аналогичное, полученным для СО с двухкомпонентным покрытием. Заметное увеличение в 2–3 раза по отношению к железу наблюдается для доверительных границ относительной погрешности и, соответственно, расширенной неопределенности для массовой доли ко-

Таблица 1. Аттестованные характеристики ГСО 10880–2017 Стандартный образец с покрытием сплавом железо-никель на кремнии

Table 1. Certified characteristics of GSO 10880–2017 (CRM having an iron-nickel based coating applied on silicon base)

Индекс СО в комплекте	Наименование аттестованной характеристики	Аттестованное значение	Доверительные границы относительной погрешности при P=0,95%	Относительная расширенная неопределенность при k=2, %
1	Поверхностная плотность покрытия, г/м ²	0,823	2,4	2,2
2		3,372	0,9	1,0
3		8,575	0,8	0,8
1	Толщина покрытия, нм	93,8	2,4	2,2
2		384,5	0,9	1,0
3		977,8	0,8	0,8
1	Массовая доля железа, %	12,47	4,6	4,6
2		11,79	1,7	1,8
3		11,76	1,9	1,9
1	Массовая доля никеля, %	88,30	0,9	0,9
2		88,13	0,3	0,3
3		87,95	0,4	0,4

Таблица 2. Результаты испытаний СО с покрытием железо-никель-кобальт на кремнии
 Table 2. Test results of the CRM having an iron-nickel-cobalt based coating applied on silicon base

Индекс СО в комплекте	Наименование аттестованной характеристики	Аттестованное значение	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$, %
1	Поверхностная плотность покрытия, г/м ²	0,730	1,4	1,5
2		2,84	0,9	1,0
3		8,25	0,9	0,9
1	Толщина покрытия, нм	83,2	1,5	1,6
2		323	0,9	1,0
3		941	0,8	0,9
1	Массовая доля железа, %	11,78	2,4	2,5
2		13,92	1,9	2,0
3		11,64	1,9	1,9
1	Массовая доля никеля, %	87,00	0,3	0,3
2		84,18	0,3	0,3
3		87,09	0,4	0,4
1	Массовая доля кобальта, %	0,86	6,0	6,0
2		1,02	5,0	5,0
3		1,00	6,0	6,0

бальта, это объясняется малой концентрацией данного элемента в покрытии.

Заключение

В целом полученные значения характеристик точности для исследованных СО соответствуют указанным в «Государственной поверочной схеме для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях» как для поверхностной плотности, так и массовых долей железа, никеля и кобальта в покрытиях на кремнии.

С учетом высоких антикоррозионных свойств сплава никель-железо, его высокой механической проч-

ности, а также известной стабильности СО – аналога ГСО 9936–2011 [4] – установлена периодичность контроля метрологических характеристик ГСО 10880-2017-1 раз в 2 года.

Вклад соавторов

А. С. Васильев провел экспериментальные исследования и подготовил материалы для статьи, В. В. Казанцев сделал обзор литературы, обобщил результаты исследования и подготовил заключение.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанцев В. В., Васильев А. С. Состояние и перспективы развития метрологического обеспечения и стандартизации в области неразрушающего контроля покрытий радиационными методами // В мире неразрушающего контроля. 2017. Т. 20, № 1. С. 30–31.
2. Казанцев В. В., Медведевских С. В., Васильев А. С. Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015 // Измерительная техника. 2018. № 9. С. 17–19. DOI: 10.32446/0368-1025it-2018-9-17-19
3. Казанцев В. В., Васильев А. С. Исследование методов и средств создания многопараметрических стандартных образцов состава и свойств покрытий // Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 42–46.
4. Собина Е. П., Медведевских С. В., Казанцев В. В. Создание стандартных образцов состава, толщины и поверхностной плотности нанопокрывтий пермаллоя на кремнии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 8. 64–68.
5. Игнатова Ю. А., Еритенко А. Н., Ревенко А. Г., Цветянский А. Л. Рентгенофлуоресцентный анализ твердотельных пленок и покрытий // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 126–140.
6. Машин Н. И., Ершов А. В., Машин А. И., Туманова А. Н. Определение состава и толщины пленок системы Co-Ni/Cr рентгенофлуоресцентным методом // Прикладная спектроскопия. 2000. Т. 55. № 6. С. 689–691.
7. Машин Н. И., Леонтьева А. А., Лебедева Р. В., Туманова А. Н. Определение состава и толщины двухслойных систем Fe-Ni-Mo/Cr поликоррентгенофлуоресцентным методом // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2009. № 2. С. 89–95.
8. ГОСТ Р 8.612-2011 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений поверхностной плотности покрытий в диапазоне от 0,0001 до 1,000 кг/м². М.: Стандартинформ, 2014. 6 с.
9. ГОСТ Р 55613-2013 Контроль неразрушающий. Меры образцовые для поверки толщиномеров неорганических покрытий. Общие положения. М.: Стандартинформ, 2015. 5 с.
10. ASTM B 568-98(2014) Стандартный рентгеноспектрометрический метод измерений толщины покрытий.
11. DIN 51418-2-2015 Анализ рентгеновский эмиссионный и рентгеновский флуоресцентный. Часть 2. Термины и определения и основные принципы, касающиеся измерения, калибровки и оценки результатов.

REFERENCES

1. Kazantsev V. V., Vasiliev A. S. Metrological Assurance and Standardization Status and Future Development for Nondestructive Testing of Coating Parameters Using Radiation Methods. NDT World. 2017; 20(1):30–31. (In Russ.).
2. Kazantsev V. V., Medvedevskikh S. V., Vasilyev A. S. State primary measurement standard of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168-2015. Measurement Techniques. 2018; (9):17–19. (In Russ.).
3. Kazantsev V. V., Vasiliev A. S. The study of methods and tools for production of multi-parameter reference materials for composition and properties of coatings. Reference materials. 2014;(1):42–46. (In Russ.).
4. Sobina E. P., Medvedevskikh S. V., Kazantsev V. V. et al. Creating a standard specimens of composition, thickness, and surface density of permalloy nanocoatings on silicon. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2012;78(8):64–68. (In Russ.).
5. Ignatova Yu. A., Yeritenko A. N., Revenko A. G., Tsvetyansky A. L. X-RAY fluorescence analysis of solid films and coverings. Analitika i kontrol. 2011;15(2):126–140. (In Russ.).
6. Mashin N. I., Ershov A. V., Mashin A. I., Tumanova A. N. Determination of the composition and thickness of Co-Ni/Cr system films by X-ray fluorescence. Journal of Applied Spectroscopy. 2000;55(6):689–691.
7. Mashin N. I., Leont'eva A. A., Lebedeva R. V., Tumanova A. N. Determination of the composition and thickness of double-layer Fe-Ni-Mo/Cr by X-ray fluorescence analysis. Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod. 2009;(2):89–95. (In Russ.).
8. GOST R 8.612-2011 State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for means of measuring the surface density of coating in the range from 0,0001 to 1,000 kg/m². Moscow: Standartinform Publ., 2014. 6 pp. (In Russ.).
9. GOST R 55613-2013 Nondestructive testing. Reference measures for calibration of thickness gauges of inorganic coverings. General. Moscow: Standartinform Publ., 2015. 5 pp. (In Russ.).
10. ASTM B 568-98 (2014) Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry
11. DIN 51418-2-2015 X-ray spectrometry – X-ray emission and X-ray fluorescence analysis (XRF) – Part 2: Definitions and basic principles for measurements, calibration and evaluation of results.

12. ISO 3497:2000 Покрытия металлические. Измерение толщины покрытия. Спектрометрические рентгеновские методы. // ISO [Электронный ресурс]. URL: www.iso.org/standard/20319.html

13. МВ-07-ГЭТ-168–2015 ГСИ. Методика воспроизведения единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168.

14. МРН-10-ГЭТ-168–2015 ГСИ. Методика расчета неопределенности воспроизведения единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168.

15. РМГ 53–2002 ГСИ. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений. М.: Издательство стандартов, 2004.

16. МВВ-ГВЭТ 196-1-2012 ГСИ. Методика воспроизведения единицы массовой доли элемента в покрытиях на ГВЭТ 196-1-2012.

17. ГОСТ 9.302–88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М.: Издательство стандартов, 1990.

18. ГОСТ 8.531-2002 Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: Издательство стандартов, 2002.

12. ISO 3497:2000 Metallic coatings -Measurement of coating thickness – X-ray spectrometric methods. Available at: URL: www.iso.org/standard/20319.html

13. MV-07-GET-168–2015 GSI. The procedure for reproducing the units of surface density and mass fraction of elements in coatings using GET 168

14. MRN-10-GET-168–2015 GSI. The procedure for calculating the uncertainty of reproducing the units of surface density and the mass fraction of elements in coatings using GET 168

15. RMG 53–2002 State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials. Evaluation of metrological characteristics with the use of measurement standards and reference devices. Moscow: Publishing House of Standards, 2004. (In Russ.).

16. MVV-GVET 196-1-2012 GSI. The procedure for reproducing the unit of element mass fraction in coatings using GVET 196-1-2012.

17. GOST 9.302–88 Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods. Moscow: Publishing House of Standards, 2001. (In Russ.).

18. GOST 8.531-2002 State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment. Moscow, Publishing House of Standards, 2002. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Казанцев Вячеслав Васильевич – канд. хим. наук, заместитель директора по научной работе ФГУП «УНИИМ». Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4.
e-mail: kazantsev@uniim.ru

Васильев Александр Сергеевич – научный сотрудник ФГУП «УНИИМ». Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4.
e-mail: vasilyev@uniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vyacheslav V. Kazantsev – Ph.D (Chem), Science Deputy Director, FGUP UNIIM.
4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation.
e-mail: kazantsev@uniim.ru

Aleksander S. Vasilyev – researcher, FGUP UNIIM
4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation.
e-mail: vasilyev@uniim.ru