

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 544.08+620.179.119:53.082.63

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-99-114>



Исследование, разработка и внедрение методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом

А. С. Васильев  

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия

 vasilyevas@uniim.ru

Аннотация: Металлические покрытия придают изделиям необходимые технические характеристики, в частности – повышают коррозионную стойкость, создают защиту от механического истирания. Применение металлических покрытий – перспективное направление, имеет широкое применение в машиностроении, металлургии других отраслях промышленности. Следовательно, изучение свойств и совершенствование технологии нанесения металлических покрытий – значимое и востребованное направление деятельности исследователей-метрологов. Потребности промышленности в области контроля параметров однослойных и однокомпонентных покрытий в Российской Федерации решены в полной мере. Так, на старте данного исследования в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений был представлен объемный перечень стандартных образцов поверхностной плотности и толщины однослойных однокомпонентных покрытий, прошедших испытания с применением Государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015. Не обеспеченными в полном объеме оставались потребности в испытаниях, поверке и калибровке средств измерений поверхностной плотности, толщины и химического состава многослойных и многокомпонентных покрытий, – что и стало отправной точкой для настоящего исследования.

Представленное в статье исследование проведено в целях разработки методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий на ГЭТ 168-2015. Попутно решена задача разработки комплекса стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в двухслойных и двухкомпонентных покрытиях для метрологического обеспечения соответствующих средств измерений.

Статья полностью раскрывает содержание работы по совершенствованию метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности, толщины и массовой доли элементов в покрытиях с учетом потребностей промышленности в области контроля параметров покрытий, учитывая многообразие измерительных задач, которые постоянно расширяются.

Ключевые слова: поверхностная плотность покрытий, многослойные покрытия, многокомпонентные покрытия, Государственный первичный эталон, стандартные образцы, химический состав покрытий, рентгенофлуоресцентный метод

Принятые сокращения: ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений; ГЭТ 168 – Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов

в покрытиях ГЭТ 168-2015; СО – стандартный образец; СИ – средство измерений; ЭС – эталон сравнения; ОС – образец сравнения; ПП – поверхностная плотность; МД – массовая доля; РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; ОРР – спектроскопия резерфордского обратного рассеяния.

Ссылка при цитировании: Васильев А. С. Исследование, разработка и внедрение методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом // Эталон. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 2. С. 99–114 <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-99-114>

Статья поступила в редакцию 29.02.2024; одобрена после рецензирования 16.04.2024; принята к публикации 25.06.2024.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Research, Development and Implementation of Methods for Determining Surface Density and Mass Fraction of Elements for Multilayer and Multicomponent Coatings by X-Ray Fluorescence Method

Alexander S. Vasiliev  

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia

 vasilyevas@uniim.ru

Abstract: Metal coatings provide products with the necessary technical characteristics; in particular, they increase corrosion resistance and protect against mechanical abrasion. The application of metal coatings is a promising direction and is widely used in mechanical engineering, metallurgy, and other industries. Therefore, studying the properties and improving the technology of applying metal coatings is a significant and sought-after line of activity for metrology researchers.

The needs of industry in the field of monitoring the parameters of single-layer and single-component coatings in the Russian Federation are fully satisfied. At the beginning of this study, the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements provided a comprehensive list of reference materials of surface density and thickness of single-layer one-component coatings that were tested using the State Primary Standard for units of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168-2015. The needs for testing, verification, and calibration of instruments for measuring surface density, thickness, and chemical composition of multilayer and multicomponent coatings remained not fully met, which became the starting point for this research.

The research presented in the article was carried out in order to develop methods for determining the surface density and mass fraction of elements for multilayer and multicomponent coatings on GET 168-2015. At the same time, the problem of developing a set of reference materials of surface density and mass fraction of elements in two-layer and two-component coatings for metrological support of the corresponding measuring instruments was solved.

The article fully reveals the content of the work to improve metrological support for measuring surface density, thickness, and mass fraction of elements in coatings, taking into account the needs of industry in the field of monitoring coating parameters and the variety of measurement tasks that are constantly expanding.

Keywords: surface density of coatings, multilayer coatings, multicomponent coatings, State Primary Standard, reference materials, chemical composition of coatings, X-ray fluorescence method

Abbreviations used: FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements; GET 168 – State Primary Standard for units of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168-2015; RM – reference material; MI – measuring instrument; ES – standard of comparison; RS – reference standard; SD – surface density; MF – mass fraction; XRF – X-ray fluorescence analysis; RBS – Rutherford backscattering spectroscopy.

For citation: Vasiliev A. S. Research, development and implementation of methods for determining surface density and mass fraction of elements for multilayer and multicomponent coatings by X-ray fluorescence method. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(2):99–114. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-99-114>

The article was submitted 29.02.2024; approved after reviewing 16.04.2024; accepted for publication 25.06.2024.

Введение

Экскурс

Применение металлических покрытий позволяет решать широкий спектр технических задач. В частности, таким способом повышают коррозионную стойкость и придают изделиям защиту от механического истирания на предприятиях машиностроения и металлургии [1], на электромеханических заводах и предприятиях микроэлектроники, а также в других областях промышленности. За последние три года в ФИФ ОЕИ¹ было внесено 10 типов анализаторов, толщиномеров и измерителей ПП покрытий, которые предназначены для измерения параметров однослойных покрытий, но имеют более широкие возможности, в том числе – для измерения параметров многослойных и многокомпонентных покрытий. Отсутствие в аккредитованных на право поверки испытательных центрах и организациях эталонов (мер или СО) параметров многослойных и многокомпонентных покрытий не позволяет утвердить типы и поверять соответствующие СИ.

Другая проблема – обеспечение метрологической прослеживаемости для ПП и МД элементов многослойных и многокомпонентных покрытий. Существуют десятки методов измерений ПП и толщины покрытий со своими преимуществами и ограничениями [2]. Наибольшее распространение получил метод РФА, который является экспрессным методом измерений ПП, толщины и МД элементов покрытий без трудоемкой пробоподготовки [3].

Вместе с тем, метод РФА имеет ряд ограничений [4]. В частности, верхний предел диапазона измерений толщины покрытий для наиболее распространенных СИ не превышает 60 мкм, а сам метод имеет статус относительного, поэтому требует наличия средств метрологического обеспечения в виде мер или стандартных образцов.

¹ ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений

Для многослойных и многокомпонентных покрытий одновременное измерение параметров нескольких слоев покрытия затруднено экранированием сигнала верхними слоями покрытия и матричными эффектами [5], поэтому требуется учитывать это влияние путем введения поправок, полученных эмпирическим путем.

Дискурс

Нормативное обеспечение измерений параметров покрытий представлено стандартами, которые распространяются только на однослойные однокомпонентные покрытия – стандартами национальными² и зарубежными³.

В профессиональном сообществе идет непрерывный поиск путей решения обозначенных выше задач. Перечислим некоторые наиболее эффективные.

Автор работы [6] предлагает использовать отношение интенсивностей пиков измеряемых элементов для определения их МД и показывает, что получаются независимые коэффициенты отношения интенсивностей для каждой матрицы элементов.

В статьях [7, 8] авторы берут за основу отношение интенсивности пика измеряемого элемента в покрытии к интенсивности пика этого элемента в массивном образце для определения ПП покрытия. К недостаткам этого метода относится значимая зависимость полученных значений ПП от материала подложки, на которую наносится покрытие.

² Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28.09.2018 № 2089.

Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений толщины покрытий в диапазоне от 1 до 120 000 мкм : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23.12.2019 № 3276.

³ ASTM B568-1998 (R 2021) Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry.

ISO 3497:2000 Metallic Coatings – Measurement of Coating Thickness – X-Ray Spectrometric Methods.

Публикацию [9] автор строит на возможности использовать экспоненциальную зависимость для определения ПП двухслойного покрытия, но также использовать отношение интенсивностей пика элемента в покрытии и образце с толщиной материала покрытия больше толщины насыщения.

Для обеспечения метрологической прослеживаемости требуется определить десятки физических коэффициентов для источника рентгеновского излучения, детектора и геометрии измерения, что требует дорогостоящего оборудования и контролируемых условий измерений. Например, институт Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Германия) разработал и исследовал установку BESSY II, в которой используются источник монохроматического синхротронного излучения и калиброванный кремний-дрейфовый детектор, а также поддерживается высокий вакуум [10]. В статье показано, что (а) монохроматическое излучение позволяет снизить вклад тормозного излучения в фон на получаемом спектре рентгенофлуоресцентного излучения; (б) правильно подобранный угол расположения детектора позволяет снизить его вклад в бюджет неопределенности. Однако расширенная неопределенность измерений этим методом остается на уровне 10 %, при этом основной вклад в которую дает бериллиевое окно детектора.

Актуальность

Целью настоящего исследования является разработка и экспериментальная оценка математического аппарата и методик измерения методом РФА ПП и МД элементов многослойных и многокомпонентных покрытий.

В исследование поставлены следующие задачи:

- аналитический обзор существующих методов измерения ПП и МД элементов в покрытии методом РФА;
- разработка методик измерения ПП и МД элементов в покрытии методом РФА;
- опробование разработанных методик измерения ПП и МД элементов в покрытии методом РФА;
- разработка СО ПП и МД элементов многослойных и многокомпонентных покрытий.

Материалы и методы

Объекты и требования к ним

Для исследования были взяты следующие группы объектов:

- 1) двухслойные покрытия;
- 2) модели двухслойных покрытий:
 - золотое покрытие с подслоем никеля на меди;
 - оловянное покрытие с подслоем никеля на меди;
 - серебряное покрытие с подслоем никеля на меди;

- никелевое покрытие с подслоем никеля на меди;
- золотое покрытие с подслоем серебра на меди;
- 3) двухкомпонентные покрытия:
 - покрытия никель-железо на кремнии;
 - покрытия олово-висмут на меди;
 - покрытия платина-никель на кремнии.

К исследуемым образцам применялись следующие требования:

- 1) шероховатость поверхности основания – не более 0,32 мкм;
- 2) отклонение от плоскостности поверхности основания – не более 10 мкм.

Оборудование и материалы

Методика измерений была реализована на перечисленном ниже оборудовании:

- 1) ГЭТ 168-2015 Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях [11];
- 2) ГВЭТ 196-1-2012 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах [12];
- 3) компаратор массы ССЕ66: диапазон измерения (1–61 000) мг; класс точности I (специальный); зарегистрирован в ФИФ ОЕИ № 33294–09;
- 4) микроскоп видеоизмерительный серии MBZ: диапазон измерения (0–500) мм; погрешность $\pm (1,5 + L/100)$ мкм, где L – длина в мм; зарегистрирован в ФИФ ОЕИ № 74241–19.

Методика определения поверхностной плотности многослойных однокомпонентных покрытий

Методика определения ПП многослойных однокомпонентных покрытий заключалась в определении ПП каждого слоя покрытия, начиная с верхнего. Затем для нижних слоев рассчитывали коэффициенты ослабления и интенсивность пика соответствующего элемента без ослабления для расчета значения ПП нижнего слоя. Схема методики приведена на рис. 1.

В общем виде уравнение измерений ПП k -го слоя покрытия описывается формулой

$$\rho_k = f_{\rho}^{\text{град}}(I_k) f_{\rho}^{\text{осл}}(\rho_{l \neq k}), \quad (1)$$

где $f_{\rho}^{\text{град}}(I_k)$ – линейная зависимость ПП от интенсивности пика элемента в k -м слое, которая определяется по формуле

$$f_{\rho}^{\text{град}}(I_k) = a_k \cdot I_k + b_k, \quad (2)$$



Рис. 1. Схема послойного определения поверхностной плотности покрытия

Fig. 1. Scheme of layer-by-layer determination of the coating surface density

где a_k и b_k – параметры градуировочной характеристики для k -го слоя покрытия, которые определяются по формулам

$$a_k = \frac{\rho_{k\text{ЭС}2} - \rho_{k\text{ЭС}1}}{\bar{I}_{k\text{ЭС}2} - \bar{I}_{k\text{ЭС}1}}, \quad (3)$$

$$b_k = \rho_{k\text{ЭС}1} - I_{k\text{ЭС}1} \frac{\rho_{k\text{ЭС}2} - \rho_{k\text{ЭС}1}}{\bar{I}_{k\text{ЭС}2} - \bar{I}_{k\text{ЭС}1}}, \quad (4)$$

где $\rho_{k\text{ЭС}1}$ и $\rho_{k\text{ЭС}2}$ – значения ПП модели покрытия ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия (предполагается, что $\rho_{k\text{ЭС}1} < \rho_{k\text{ЭС}2}$), г/м²;

$\bar{I}_{k\text{ЭС}1}$ и $\bar{I}_{k\text{ЭС}2}$ – средние арифметические значения интенсивности характеристического излучения ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия, имп/с.

Рафаль Ситко показал [13], что зависимость ПП покрытия от интенсивности излучения пика соответствующего элемента нелинейная, но для тонких покрытий и для небольших участков градуировочной характеристики ее можно описать линейной зависимостью.

$f_{\rho}^{\text{осл}}(I_{l \neq k})$ – экспоненциальная зависимость интенсивности k -го слоя от ПП l -го слоя покрытия (находящегося над k -м слоем), которая определяется по формуле

$$f_{\rho}^{\text{осл}}(I_{l \neq k}) = c_l e^{-\sum_{l \neq k} d_l \rho_l}, \quad (5)$$

где c_l и d_l – параметры градуировочной характеристики ослабления l -м слоем покрытия, которые определяются по формулам

$$c_l = \frac{I_{k\text{ЭС}1}}{I'_{k\text{ЭС}1}} \left(\frac{I'_{k\text{ЭС}1} I_{k\text{ЭС}2}}{I_{k\text{ЭС}1} I'_{k\text{ЭС}2}} \right)^{\frac{\rho_{l\text{ЭС}1}}{\rho_{l\text{ЭС}2} - \rho_{l\text{ЭС}1}}}, \quad (6)$$

$$d_l = \frac{1}{\rho_{l\text{ЭС}1} - \rho_{l\text{ЭС}2}} \ln \frac{I'_{k\text{ЭС}1} I_{k\text{ЭС}2}}{I_{k\text{ЭС}1} I'_{k\text{ЭС}2}}, \quad (7)$$

где $\bar{I}_{k\text{ЭС}1}$ и $\bar{I}_{k\text{ЭС}2}$ – средние арифметические значения интенсивности характеристического излучения ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя модели покрытия без ослабления l -м слоем модели покрытия, имп/с;

$\rho_{l\text{ЭС}1}$ и $\rho_{l\text{ЭС}2}$ – значения ПП покрытия ЭС1 и ЭС2 для l -го слоя модели покрытия (предполагается, что $\rho_{k\text{ЭС}1} < \rho_{k\text{ЭС}2}$), г/м².

Оценка стандартной неопределенности типа А и В значения ПП проводится по следующим формулам:

$$u_A(\rho_k) = \frac{100}{\rho_k} \left[(c(I_k) \cdot u_A(I_k))^2 + (c(I_{k\text{ЭС}1}) \cdot u_A(I_{k\text{ЭС}1}))^2 + (c(I_{k\text{ЭС}2}) \cdot u_A(I_{k\text{ЭС}2}))^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_A(x_i) \cdot u_A(x_j) \cdot r(x_i, x_j) \right]^{1/2}, \quad (8)$$

$$u_B(\rho_k) = \left[(c(\rho_{\text{ЭС}1}) \cdot u_B(\rho_{\text{ЭС}1}))^2 + (c(\rho_{\text{ЭС}2}) \cdot u_B(\rho_{\text{ЭС}2}))^2 + \frac{100}{\rho_k} \sum_{l \neq k} (c(I'_k) \cdot u_l(I'_k))^2 \right]^{1/2}, \quad (9)$$

где $c(I_k)$, $c(I_{k\text{ЭС}1})$, $c(I_{k\text{ЭС}2})$, $c(\rho_{\text{ЭС}1})$, $c(\rho_{\text{ЭС}2})$ и $c(I'_k)$ – коэффициенты влияния;

$u_A(I_k)$, $u_A(I_{k\text{ЭС}1})$ и $u_A(I_{k\text{ЭС}2})$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пика элемента для k -го слоя покрытия исследуемого образца и ЭС, имп/с;

$u_A(x_i)$ и $u_A(x_j)$ – стандартные неопределенности типа А для i -го и j -го входных параметров;

$c(x_i)$ и $c(x_j)$ – коэффициенты влияния для i -го и j -го входных параметров;

$r(x_i, x_j)$ – коэффициент корреляции Пирсона между входными величинами x_i и x_j ;

$\rho_{k\text{ЭС}1}$ и $\rho_{k\text{ЭС}2}$ – значение поверхностной плотности ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия соответственно, г/м²;

$u_{k\text{ЭС}1}$ и $u_{k\text{ЭС}2}$ – относительная суммарная стандартная неопределенность рассчитанного значения поверхностной плотности ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия соответственно, %;

$u_l(I'_k)$ – неопределенность расчета интенсивности пика k -го элемента без ослабления l -м слоем покрытия, имп/с, которая оценивается по формуле

$$u_l(I'_k) = \left[(c(I_k) \cdot u(I_k))^2 + (c(\rho_l) \cdot u(\rho_l))^2 + (c(\rho_{\text{ЭС1l}}) \cdot u(\rho_{\text{ЭС1l}}))^2 + (c(\rho_{\text{ЭС2l}}) \cdot u(\rho_{\text{ЭС2l}}))^2 + (c(I_{\text{ЭС1l}}) \cdot u(I_{\text{ЭС1l}}))^2 + (c(I_{\text{ЭС2l}}) \cdot u(I_{\text{ЭС2l}}))^2 + (c(I'_{\text{ЭС1l}}) \cdot u(I'_{\text{ЭС1l}}))^2 + (c(I'_{\text{ЭС2l}}) \cdot u(I'_{\text{ЭС2l}}))^2 \right]^{1/2}, \quad (10)$$

где $u(I_k)$ – стандартная неопределенность типа А измерения интенсивности пика k -го элемента, оцениваемая в виде СКО, имп/с;

$u(\rho_l)$ – стандартная неопределенность типа В значения ПП l -го слоя покрытия, г/м²;

$u(\rho_{\text{ЭС1l}})$ и $u(\rho_{\text{ЭС2l}})$ – стандартные неопределенности типа В значений ПП эталонов сравнения, использованных для определения коэффициентов ослабления интенсивности пика k -го элемента l -м слоем покрытия, г/м²;

$u(I_{\text{ЭС1l}})$ и $u(I_{\text{ЭС2l}})$ – стандартные неопределенности типа А измерения интенсивности эталонов сравнения, оцениваемые в виде СКО, имп/с;

$u(I'_{\text{ЭС1l}})$ и $u(I'_{\text{ЭС2l}})$ – стандартные неопределенности типа А измерения интенсивности эталонов сравнения без ослабления l -м слоем покрытия, оцениваемые в виде СКО, имп/с.

Пример экспоненциальной зависимости интенсивности пика нижнего слоя от ПП верхнего слоя приведен на рис. 2, при этом модели покрытия составлялись из ЭС со значениями ПП золотого покрытия (1,0–136,0) г/м² и ЭС никелевого покрытия с значениями ПП 54,71 г/м² (отображается синим цветом) и 113,59 г/м² (отображается красным цветом).

Можно сделать вывод, что существует экспоненциальная зависимость интенсивности пика элемента нижнего слоя модели покрытия от ПП верхнего слоя в соответствии с формулой (5). Коэффициент корреляции не менее 0,98, что подтверждает применимость закона Бугера-Ламберта-Бера [14] для описания такой зависимости.

Формулы (1)–(7) были опробованы на моделях двухслойных покрытий олово-никель-медь, составленных из эталонов сравнения и измеренных на ГЭТ 168. Метрологические характеристики использованных ЭС приведены в табл. 1. Результаты измерения интенсивности пика никеля (характеризующего нижний слой покрытия) и олова (характеризующего верхний слой

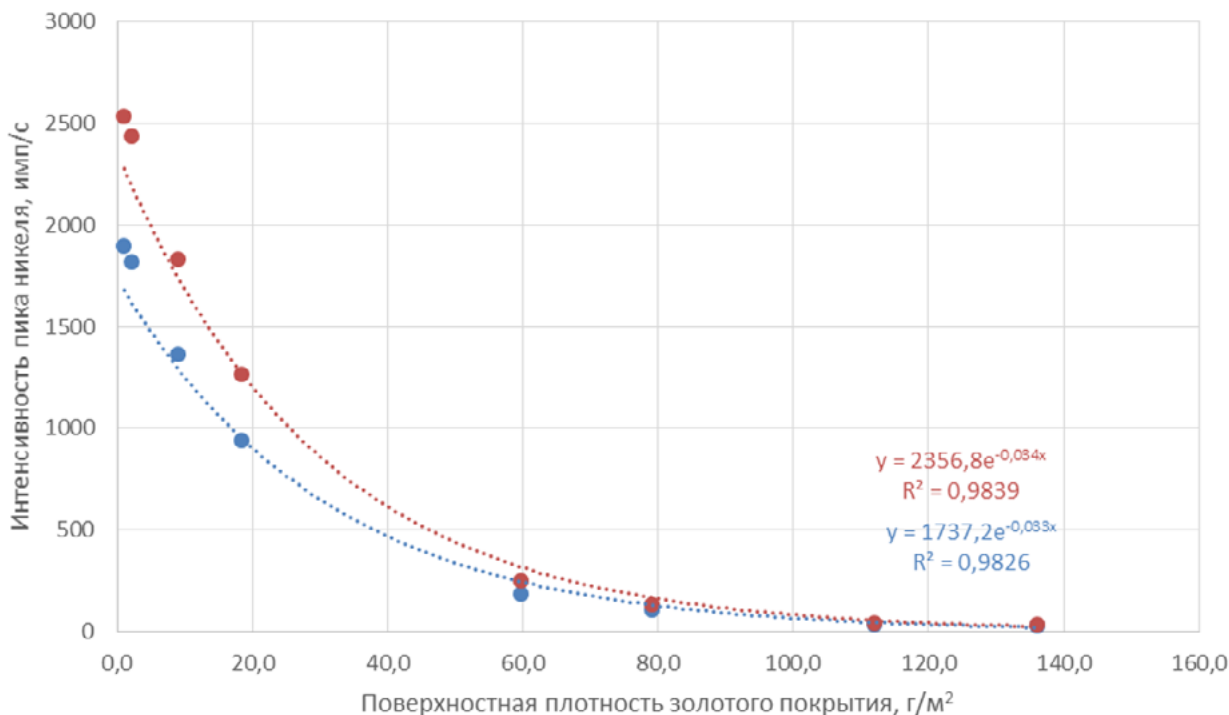


Рис. 2. Экспоненциальная зависимость интенсивности пика нижнего слоя от поверхностной плотности верхнего слоя покрытия

Fig. 2. Exponential dependence of the intensity of the lower layer peak on the surface density of the upper coating layer

покрытия) моделей двухслойных покрытий приведены в табл. 2 и 3. Бюджет неопределенности для ПП нижнего слоя покрытия приведен в табл. 4.

Результаты опробования разработанной методики приведены в табл. 5.

Относительное отклонение ПП нижнего слоя модели покрытия от рассчитанного значения поверхностной плотности ЭС составляет от $-4,7$ до $+4,7$ %. Разработанная методика позволяет определять ПП многослойных покрытий при измерениях на ГЭТ 168.

Таблица 1. Метрологические характеристики использованных эталонов сравнения

Table 1. Metrological characteristics of the used reference standard

Номер ЭС	ПП модели покрытия, г/м ²	Относительная погрешность ПП, %
0.1	69,77	0,22
0.5	99,61	0,20
Н.1	54,71	0,20
Н.3	86,05	0,21
Н.7	175,14	0,20

Таблица 2. Результаты измерения интенсивности пика никеля, имп/с

Table 2. Measurement results of the nickel peak intensity, cps

Измерение	Модель двухслойного покрытия					
	0.1/Н.1	0.5/Н.1	0.1/Н.3	0.5/Н.3	0.1/Н.7	0.5/Н.7
1	114	39,8	143	50,8	194	63,4
2	117	39,8	149	50,5	186	65,9
3	117	38,9	152	52,8	189	67,5
4	119	39,7	149	49,7	193	65,7
5	118	38,9	147	51,4	186	64,3
Среднее арифметическое результатов измерений	117	39,4	148	51,0	190	65,4
СКО среднего арифметического результата измерений	1,9	0,5	3,3	1,2	3,8	1,6

Таблица 3. Результаты измерения интенсивности пика олова, имп/с

Table 3. Measurement results of the tin peak intensity, cps

Измерение	Модель двухслойного покрытия					
	0.1/Н.1	0.5/Н.1	0.1/Н.3	0.5/Н.3	0.1/Н.7	0.5/Н.7
1	176	247	190	253	192	254
2	186	247	188	256	191	248
3	177	248	192	255	189	252
4	179	254	190	258	190	255
5	183	254	187	252	196	258
Среднее арифметическое результатов измерений	180	250	189	255	192	253
СКО среднего арифметического результата измерений	4,2	3,7	1,9	2,4	2,7	3,7

Таблица 4. Бюджет неопределенности нижнего слоя модели однокомпонентного двухслойного покрытия для значения ПП 54,71 г/м²

Table 4. Uncertainty budget for the bottom layer of a one-component two-layer coating model for surface density value 54.71 g/m²

Тип	Название	Оценка		Стандартная неопределенность		Коэффициент влияния		Вклад	
		знач.	ед.	u_i	ед.	c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
A	$u_A(I_k)$	117,0	имп/с	1,9	имп/с	0,04	(г/м ²)/(имп/с)	0,08	г/м ²
A	$u_A(I_{kЭС1})$	2064	имп/с	14,5	имп/с	$9,2 \cdot 10^{-5}$	(г/м ²)/(имп/с)	$1,3 \cdot 10^{-3}$	г/м ²
A	$u_A(I_{kЭС2})$	2834	имп/с	8,0	имп/с	$1,5 \cdot 10^{-4}$	(г/м ²)/(имп/с)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	г/м ²
B	$u_B(\rho_{ЭС1})$	54,71	г/м ²	0,06	г/м ²	1,0	безразм.	0,06	г/м ²
B	$u_B(\rho_{ЭС2})$	86,05	г/м ²	0,19	г/м ²	$7,0 \cdot 10^{-5}$	безразм.	$1,3 \cdot 10^{-5}$	г/м ²
B	$u_l(I'_k)$	2064	имп/с	33	имп/с	0,07	(г/м ²)/(имп/с)	2,5	г/м ²
Суммарная стандартная неопределенность								2,5	г/м ²
Расширенная неопределенность U ($k=2, p=0,95$)								5,0	г/м ²

Таблица 5. Результаты опробования разработанной методики при определении ПП никелевого слоя модели двухслойного покрытия

Table 5. Testing results of the developed measurement procedure for measuring the surface density of the nickel layer of a two-layer coating model

Характеристика	Модель двухслойного покрытия		
	0.5/Н.1	0.5/Н.3	0.5/Н.7
ПП оловянного покрытия, г/м ²	99,61	99,61	99,61
ПП никелевого покрытия, г/м ²	54,71	86,05	175,14
Измеренная интенсивность пика никеля, имп/с	39	51	65
Рассчитанная интенсивность пика никеля без ослабления, имп/с	2064	2706	3433
Рассчитанная ПП никеля модели, г/м ²	54,7	90,1	166,8
Относительное отклонение рассчитанного значения ПП никеля модели от измеренного гравиметрическим методом значения, %	0,0	4,7	-4,7

Методика определения массовой доли элементов в многокомпонентных однослойных покрытиях

Для измерения МД элементов в покрытии изготавливается ОС с характеристиками, близкими характеристикам исследуемого образца. Интенсивность пиков элементов в покрытии ОС измеряется, после чего покрытие удаляется с ОС подобранным химическим реактивом и измеряется МД элементов в растворе. Схема методики приведена на рис. 3.

В случае многокомпонентного покрытия значение МД i -го элемента покрытия рассчитывается по формуле

$$x_i = \frac{\widehat{\beta}_i I_i}{\sum_{j=1}^k \widehat{\beta}_j I_j} \left(\sum_{j=1}^k \widehat{x}_j \right), \quad (11)$$

где x_i – МД i -го элемента, %;

$\widehat{x}_j$ – аттестованное значение МД j -го элемента покрытия, %;

k – общее количество элементов в покрытии;



Рис. 3. Схема определения массовой доли элементов в покрытии

Fig. 3. Scheme for determining the mass fraction of elements in the coating

I_j – среднее арифметическое значение интенсивности пика j -го элемента исследуемого образца, имп/с, которое рассчитывается по формуле

$$I_j = \frac{1}{nL} \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^n I_{jli}, \quad (12)$$

где I_{jli} – i -й результат измерения интенсивности пика j -го элемента покрытия в l -й точке, имп/с;

n – количество измерений в точке;

L – количество точек.

Коэффициент влияния j -го элемента, $\hat{\beta}_j$, определяется по формуле

$$\hat{\beta}_j = \frac{\hat{x}_j}{\hat{I}_j}, \quad (13)$$

где $\hat{I}_j$ – интенсивность пика j -го элемента ОС, имп/с.

Значение ПП многокомпонентного покрытия рассчитывается по формуле

$$\rho = \frac{\hat{p} \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j I_{jli}}{\sum_{m=1}^k \hat{x}_m}, \quad (14)$$

где $\hat{p}$ – рассчитанное гравиметрическим методом значение ПП покрытия ОС, г/м².

Оценка стандартной неопределенности типа А и В значения МД проводится по формулам:

$$u_A(x_k) = \left[\left(c(\hat{I}_k) \cdot u_A(\hat{I}_k) \right)^2 + \sum_{j \neq k} \left(c(\hat{I}_j) \cdot \right. \right.$$

$$\left. \cdot u_A(\hat{I}_j) \right)^2 + \left(c(I_k) \cdot u_A(I_k) \right)^2 + \sum_{j \neq k} \left(c(I_j) \cdot u_A(I_j) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (16)$$

$$u_B(x_k) = \sqrt{\left(c(\hat{x}_k) \cdot u_B(\hat{x}_k) \right)^2 + \sum_{j \neq k} \left(c(\hat{x}_j) \cdot u_B(\hat{x}_j) \right)^2}, \quad (17)$$

где $c(\hat{I}_k)$, $c(\hat{I}_j)$, $c(\bar{I}_k)$, $c(\bar{I}_j)$, $c(\hat{x}_k)$ и $c(\hat{x}_j)$ – коэффициенты влияния;

$u_A(\hat{I}_k)$ и $u_A(\hat{I}_j)$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пиков k -го и j -го элемента в покрытии ОС, имп/с;

$u_A(I_k)$ и $u_A(I_j)$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пиков k -го и j -го элемента в покрытии образца, которому передается единица, имп/с.

Оценка стандартной неопределенности типа А и В значения ПП проводится по формулам:

$$u_A(\rho) = \sqrt{\sum_{i=1}^M \left(\frac{\hat{p} \cdot \hat{x}_i}{\hat{I}_i} u_A(I_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^M \left(\frac{\hat{p} \cdot \hat{x}_i \cdot I_i}{\hat{I}_i^2} u_A(\hat{I}_i) \right)^2}, \quad (17)$$

$$u_B(\rho) = \sqrt{\sum_{i=1}^M \left(Z \cdot u_B(\hat{p}) \right)^2 + \sum_{i=1}^M \left(\frac{\hat{p} \cdot I_i}{\hat{I}_i} u_B(\hat{x}_i) \right)^2}, \quad (18)$$

где $u_B(\hat{p})$ – суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме значения ПП покрытия ОС, г/м².

Для опробования формул (11)–(14) были использованы образцы с покрытием платина-никель на кремнии номинальной толщиной 100 нм. Значения массовой доли элементов в покрытии были определены методом спектроскопии ОРР с относительной расширенной неопределенностью $U(p=0,95, k=2)=5\%$.

Пример спектра характеристического излучения при измерении интенсивности пиков платины и никеля приведен на рис. 4. Результаты опробования приведены

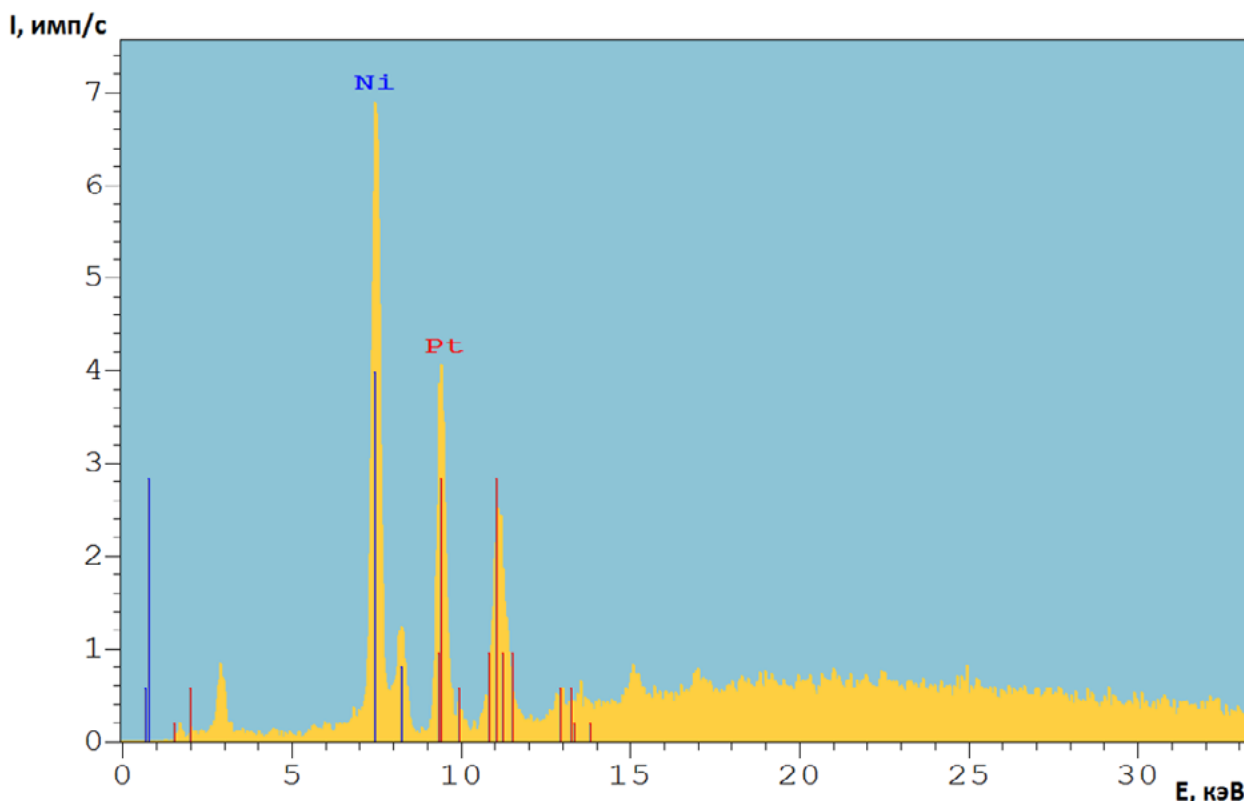


Рис. 4. Пример спектра характеристического излучения при измерении интенсивности пиков платины (энергия $L\alpha 1$ -линии 9,442 кэВ) и никеля (энергия $K\alpha 1$ -линии 7,478 кэВ)

Fig. 4. An example of the XRF spectrum for measuring the intensity of platinum peaks (energy of $L\alpha 1$ emission line 9.442 keV) and nickel peaks (energy of $K\alpha 1$ emission line 7.478 keV)

в табл. 6, относительное отклонение массовой доли платины составило от $-5,1$ до $+4,0\%$.

Бюджет неопределенности для МД платины в покрытии платина-никель приведен в табл. 7. Абсолютная расширенная неопределенность ($k=2$, $p=0,95$) рассчитанного значения МД платины составила от $2,4$ до $2,6\%$, для МД никеля от $0,9$ до $4,0\%$.

Разработанная методика позволяет определять значения МД элементов в многокомпонентных покрытиях при измерениях на ГЭТ 168.

Результаты и обсуждение

Стандартные образцы поверхностной плотности двухслойного покрытия

Исследование полностью достигло поставленной цели – проведена разработка и дана экспериментальная оценка математического аппарата и методик измерения методом РФА ПП и МД элементов многослойных и многокомпонентных покрытий.

С использованием разработанной методики были испытаны 17 типов стандартных образцов ПП двухслойного

покрытия, метрологические характеристики приведены в табл. 8 и 9.

Метрологические характеристики разработанных СО соответствуют предъявляемым требованиям к рабочим эталонам в соответствии с Государственной поверочной схемой⁴.

СО массовой доли двухкомпонентного покрытия

С использованием разработанной методики были испытаны ГСО 10880–2017 с покрытием никель-железо на кремнии (ПП покрытия от $0,76$ до $9,00$ г/м², МД железа в покрытии $(10,0–14,0)\%$, МД никеля в покрытии $(86,0–90,0)\%$) и набор ГСО 11156–2018/ ГСО 11159–2018 с покрытием олово-висмут на меди. Метрологические характеристики набора ГСО 11156–2018/ГСО 11159–2018 приведены в табл. 10. Внешний вид СО – рис. 5.

⁴ Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях : приказ Росстандарта от 28.09.2018 № 2089.

Таблица 6. Результаты опробования методики для определения МД платины в покрытии платина-никель на кремниевом основании

Table 6. Testing results of the developed measurement procedure for measuring the mass fraction of platinum in a platinum-nickel coating on a silicon base

Массовая доля платины	Номер образца		
	1	2	3
Измеренное значение методом ОРР, %	69,4	80,9	93,7
Рассчитанное значение по разработанной методике, %	65,9	84,1	92,3
Абсолютная расширенная неопределенность рассчитанного значения $U (k=2, p=0,95)$, %	2,5	2,4	2,6
Абсолютное отклонение рассчитанного значения от измеренного методом ОРР, %	-3,5	3,2	-1,4
Относительное отклонение рассчитанного значения от измеренного методом ОРР, %	-5,3	3,8	-1,5

Таблица 7. Бюджет неопределенности двухкомпонентного однослойного покрытия для МД платины 65,9 %

Table 7. Uncertainty budget of a two-component single-layer coating with a platinum mass fraction of 65.9 %

Тип	Характеристика	Оценка		Стандартная неопределенность		Коэффициент влияния		Вклад	
		знач.	ед.	u_i	ед.	c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
B	$\widehat{x}_{Pt}$	53,6	%	2,7	%	0,21	безразм.	0,74	%
B	$\widehat{x}_{Ni}$	46,4	%	2,3	%	0,21	безразм.	0,32	%
A	I_{Pt}	33,3	имп · с ⁻¹	1,3	имп · с ⁻¹	0,34	%/(имп · с ⁻¹)	0,44	%
A	I_{Ni}	42,2	имп · с ⁻¹	1,1	имп · с ⁻¹	0,27	%/(имп · с ⁻¹)	0,30	%
A	$\widehat{I}_{Pt}$	25,9	имп · с ⁻¹	1,3	имп · с ⁻¹	0,44	%/(имп · с ⁻¹)	0,57	%
A	$\widehat{I}_{Ni}$	54,8	имп · с ⁻¹	1,1	имп · с ⁻¹	0,21	%/(имп · с ⁻¹)	0,23	%
Суммарная стандартная неопределенность								1,1	%
Расширенная неопределенность $U (k=2, p=0,95)$								2,2	%

Заключение

В ходе исследования разработана методика определения поверхностной плотности многослойных однокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом. Разработан математический аппарат для определения поверхностной плотности многослойных покрытий и оценки неопределенности полученного значения. Методика опробована на моделях двухслойных покрытий, составленных из эталонов сравнения из состава ГЭТ 168.

Разработана методика определения массовой доли элементов в многокомпонентных однослойных покрытиях рентгенофлуоресцентным методом. Разработан

математический аппарат для определения массовой доли элементов многокомпонентных покрытий и оценки неопределенности полученных значений. Методика опробована на образцах с покрытием никель-платина, массовые доли которых были измерены методом спектроскопии обратного резерфордского рассеяния.

Полученные результаты исследования позволили актуализировать Государственную поверочную схему для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях, включив дополнительно ветвь для многослойных и многокомпонентных покрытий с соответствующими диапазонами и точностными характеристиками.

Таблица 8. Метрологические характеристики СО двухслойного покрытия

Table 8. Metrological characteristics of a CRM of a two-layer coating

Номер ГСО, вид покрытия*	Верхний слой		Нижний слой	
	ПП, г/м ²	Доверительные границы относительной погрешности, %	ПП, г/м ²	Доверительные границы относительной погрешности, %
ГСО 11346–2019/11357–2019, Sn/Ni/Cu	19,6–110	± 2,5	19,8–118	± 5
ГСО 11650–2020, Au/Ni/Cu	1,9–86,8	± 2,5	26,7–53,4	± 5
ГСО 11657–2020, Ag/Ni/Cu	2,1–147,0	± 2,5	26,7–53,4	± 5
ГСО 11653–2020, Ni/Cu/Fe	8,9–133,5	± 2,5	80,1–133,5	± 5
ГСО 11651–2020, Au/Ag/Cu	1,9–96,5	± 2,5	31,5–84,0	± 5

* ГСО 11346–2019/11357–2019 Стандартные образцы поверхностной плотности, толщины оловянного покрытия и подслоя никеля на меди.

ГСО 11650–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с никелевым подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-3/Н/М 1 – СО ЭК-3/Н/М 5).

ГСО 11653–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины никелевого покрытия с медным подслоем на стали марки 40Х13 (комплект СО ЭК-Н/М/Ст 1 – СО ЭК-Н/М/Ст 6).

ГСО 11651–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с серебряным подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-3/С/М 1 – СО ЭК-3/С/М 5).

ГСО 11657–2020 поверхностной плотности и толщины серебряного покрытия с никелевым подслоем на меди марки м1 (комплект СО ЭК-С/Н/М 1 – СО ЭК-С/Н/М 5).

Таблица 9. Метрологические характеристики СО из набора ГСО 11346–2019/ГСО 11357–2019

Table 9. Metrological characteristics of the CRM from the set GSO 11346–2019/GSO 11357–2019

Номер СО	Верхний слой		Нижний слой	
	ПП, г/м ²	Доверительные границы относительной погрешности, %	ПП, г/м ²	Доверительные границы относительной погрешности, %
1	19,6	2,3	19,8	4,5
2	14,9	2,1	79,9	4,2
3	35,8	2,1	118	4,4
4	56,2	2,0	30,3	4,6
5	38,0	1,8	65,9	4,2
6	66,4	1,8	125	4,1
7	79,6	1,6	28,5	4,7
8	84,7	1,7	64,1	4,4
9	91,3	1,6	90,8	4,3
10	114,0	1,5	16,0	4,8
11	110,0	1,7	44,6	4,5
12	110,0	1,6	89,1	4,3

Таблица 10. Метрологические характеристики набора ГСО 11156–2018/ГСО 11159–2018 Стандартного образца состава, поверхностной плотности, толщины олово-висмутового покрытия на меди
 Table 10. Metrological characteristics of the set GSO 11156–2018/GSO 11159–2018 Reference material for the composition, surface density, thickness of tin-bismuth coating on copper

Характеристика	Номер ГСО			
	11156	11157	11158	11159
ПП покрытия, г/м ²	21,2	38,4	63,9	128,5
Доверительные границы относительной погрешности значений ПП покрытия при $P=0,95$, %	±1,8	±1,8	±1,7	±1,6
МД олова, %	98,19	98,55	98,53	98,77
Доверительные границы относительной погрешности значения МД олова при $P=0,95$, %	±0,5	±0,5	±0,5	±0,4
МД висмута, %	1,81	1,45	1,47	1,23
Доверительные границы относительной погрешности значения МД висмута при $P=0,95$, %	±3,2	±2,6	±2,3	±1,8



Рис. 5. Внешний вид набора ГСО 11156–2018/ГСО 11159–2018 стандартных образцов состава, поверхностной плотности, толщины олово-висмутового покрытия на меди

Fig. 5. Appearance of the set GSO 11156–2018/GSO 11159–2018 Reference material for the composition, surface density, thickness of tin-bismuth coating on copper

Разработанные методики позволяют обеспечить метрологическую прослеживаемость поверхностной плотности покрытия к эталонам единиц длины и массы, а массовую долю элементов в покрытии к эталону единицы массовой доли.

С использованием описанных в статье методик были проведены испытания в целях утверждения типов стандартных образцов поверхностной плотности двухслойных покрытий и массовой доли двухкомпонентных покрытий для метрологического обеспечения этой области измерений (испытания, поверка и калибровка анализаторов и измерителей поверхностной плотности покрытий).

Перспективным направлением исследования является воспроизведение и передача единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов одновременно в многослойных многокомпонентных покрытиях.

Благодарности: Автор выражает благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю канд. хим. наук Вячеславу Васильевичу Казанцеву за советы и ценные замечания при подготовке статьи.

Acknowledgments: The author expresses gratitude and deep appreciation to his scientific supervisor Vyacheslav V. Kazantsev, Cand. Sci. (Chem.), for advice and valuable comments during the preparation of the article.

Вклад автора: Автор подтверждает единоличную ответственность за следующее: концепцию и дизайн исследования, сбор данных, анализ и интерпретацию результатов, а также подготовку рукописи.

Author contributions: The author confirms sole responsibility for the following: study concept and design, data collection, analysis and interpretation of results, and manuscript preparation.

Конфликт интересов: Автор подтверждает, что у него нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье. Работа выполнена в рамках диссертационного исследования «Разработка методик воспроизведения и передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов многослойных и многокомпонентных

покрытий» под научным руководством канд. хим. наук В. В. Казанцева.

Conflict of interests: The author declares no conflict of interest. The work was carried out as part of the dissertation

research «Development of methods for reproducing and transmitting units of surface density and chemical composition of multilayer and multicomponent coatings» under the scientific supervision of Vyacheslav V. Kazantsev, Cand. Sci. (Chem.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Lelevic A., Walsh F. C. Electrodeposition of Ni-P composite coatings: A review // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 378. P. 198–220. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.027>
2. Whiteside P. J. D., Chinini J. A., Hunt H. K. Techniques and challenges for characterizing metal thin films with applications in photonics // *Coatings*. 2016. № 6. P. 35–61. <https://doi.org/10.3390/coatings6030035>
3. Handbook of practical X-Ray fluorescence analysis / B. Beckhoff [et al.]. Berlin: Springer-Verlag, 2006. 863 p.
4. Revenko A. G., Tsvetyansky A. L., Eritenko A. N. X-Ray fluorescence analysis of solid-state films, layers, and coatings // *Radiation Physics and Chemistry*. 2022. Vol. 197. 110157. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110157>
5. Biligiri S. Coating Thickness measurement challenges using XRF Technology // *Metal Finishing*. 2007. № 10. P. 33–36.
6. Ильин Н. П. Альтернативный вариант рентгенофлуоресцентного анализа // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66, № 10. С. 1012–1035.
7. Определение рентгенофлуоресцентным методом поверхностной плотности нанослоев хрома / Н. И. Машин [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2013. Т. 80, № 6. С. 941–945.
8. Машин Н. И., Черняева Е. А., Туманова А. Н. Определение поверхностной плотности нанослоев ванадия, нанесенных на различные подложки, рентгенофлуоресцентным методом // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51, № 1. С. 44–48. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15010121>
9. Учет взаимного влияния элементов при рентгенофлуоресцентном анализе тонких двухслойных систем V–Cr / Н. И. Машин [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75, № 2. С. 123–131. <https://doi.org/10.31857/S0044450219120089>
10. Reference-free X-Ray fluorescence analysis using well-known polychromatic synchrotron radiation / A. Wahlisch [et al.] // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2023. № 38. P. 1865–1873. <https://doi.org/10.1039/d3ja00109a>
11. 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. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2018-9-17-19>
12. Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах / Е. М. Горбунова [и др.] // *Измерительная техника*. 2013. № 7. С. 11–13.
13. Sitko R. Determination of thickness and composition of thin films by X-Ray fluorescence spectrometry using theoretical influence coefficient algorithms // *X-Ray Spectrometry*. 2008. Vol. 37, № 3. P. 265–272. <https://doi.org/10.1002/xrs.1012>
14. van Grieken R., Markowicz A. Handbook of X-Ray spectrometry. New York : CRC Press, 2001. 1016 p.

REFERENCES

1. Lelevic A., Walsh F. C. Electrodeposition of Ni-P composite coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*. 2019;378:198–220. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.027>
2. Whiteside P. J. D., Chinini J. A., Hunt H. K. Techniques and challenges for characterizing metal thin films with applications in photonics. *Coatings*. 2016;6:35–61. <https://doi.org/10.3390/coatings6030035>
3. Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. Handbook of practical X-Ray fluorescence analysis. Berlin: Springer-Verlag; 2006. 863 p.
4. Revenko A. G., Tsvetyansky A. L., Eritenko A. N. X-Ray fluorescence analysis of solid-state films, layers, and coatings. *Radiation Physics and Chemistry*. 2022;197:110157. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110157>
5. Biligiri S. Coating Thickness measurement challenges using XRF Technology. *Metal Finishing*. 2007;10:33–36.
6. Il'in N. P. An alternative version of X-Ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011;66(10):894–917. (In Russ.).
7. Mashin N. I., Chernyaeva E. A., Tumanova A. N., Ershov A. A. X-Ray fluorescent determination of surface density of chromium nanolayers. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*. 2013;80(6):941–945. (In Russ.).
8. Mashin N. I., Chernyaeva E. A., Tumanova A. N. X-Ray fluorescence evaluation of the surface density of vanadium nanolayers on various substrates. *Inorganic Materials*. 2015;51(1):38–42. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0002337X15010121>
9. Mashin N. I., Razuvaev A. G., Chernyaeva E. A., Zimina E. O., Ershov A. V. Account of mutual element interference in the analysis of thin bilayer V–Cr systems by X-Ray fluorescence. *Journal of Analytical Chemistry*. 2020;75(2):192–199. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450219120089>
10. Wahlisch A., Wansleben M., Unterumberger R., Kayser Y., Beckhof B. Reference-free X-ray fluorescence analysis using well-known polychromatic synchrotron radiation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2023;38:1865–1873. <https://doi.org/10.1039/d3ja00109a>
11. Kazantsev V. V., Medvedevskikh S. V., Vasil'ev A. S. State primary standard of the unit of surface density and unit of mass fraction of elements in coatings GET 168-2015. *Measurement Techniques*. 2018;61(9):859–862. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2018-9-17-19>

12. Gorbunova E. M., Goryaeva L. I., Medvedevskikh S. V., Migal P. V., Paneva V. I., Sobina E. P. et al. National secondary standard for the units of mass fraction and mass (molar) concentration of metals in liquids and solid substances and materials. *Measurement Techniques*. 2013;56(7):743–746. (In Russ.).
13. Sitko R. Determination of thickness and composition of thin films by X-Ray fluorescence spectrometry using theoretical influence coefficient algorithms. *X-Ray Spectrometry*. 2008;37(3):265–272. <https://doi.org/10.1002/xrs.1012>
14. van Grieken R., Markowicz A. Handbook of X-Ray spectrometry. New York: CRC Press; 2001. 1016 p.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ASTM B568–1998 (R2021) Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry // ASTM International [website]. URL: <https://www.astm.org/b0568–98r21.html>

ISO 3497:2000 Metallic Coatings – Measurement of Coating Thickness – X-Ray Spectrometric Methods // International Organization for Standardization [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/20319.html>

ГСО 11346–2019/11357–2019 Стандартные образцы поверхностной плотности, толщины оловянного покрытия и подслоя никеля на меди // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/719077> (дата обращения: 17.10.2023).

ГСО 11650–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с никелевым подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-3/Н/М 1 – СО ЭК-3/Н/М 5) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384800> (дата обращения: 17.10.2023).

ГСО 11651–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с серебряным подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-3/С/М 1 – СО ЭК-3/С/М 5) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384801> (дата обращения: 17.10.2023).

ГСО 11653–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины никелевого покрытия с медным подслоем на стали марки 40Х13 (комплект СО ЭК-Н/М/Ст 1 – СО ЭК-Н/М/Ст 6) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384803> (дата обращения: 17.10.2023).

ГСО 11657–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины серебряного покрытия с никелевым подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-С/Н/М 1 – СО ЭК-С/Н/М 5) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384807> (дата обращения: 17.10.2023).

ГВЭТ 196-1-2012 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах / институт-хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/11/items/429591> (дата обращения: 17.10.2023).

ГЭТ 168-2015 Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях / институт-хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397851> (дата обращения: 17.10.2023).

Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28.09.2018 № 2089.

Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений толщины покрытий в диапазоне от 1 до 120 000 мкм : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23.12.2019 № 3276.

ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Васильев Александр Сергеевич – научный сотрудник лаборатории метрологии термометрии и поверхностной плотности, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: vasilyevas@uniim.ru
Researcher ID: AAP-9084–2021
<https://orcid.org/0000–0002–6853–205X>

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Alexander S. Vasiliev – Researcher of the laboratory of metrology, thermometry and surface density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: vasilyevas@uniim.ru
Researcher ID: AAP-9084–2021
<https://orcid.org/0000–0002–6853–205X>