

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Обзорная статья

УДК 53.089.68

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-103-116>



О состоянии и перспективах совершенствования метрологического обеспечения в области измерений толщины покрытий рентгенофлуоресцентным методом

М. В. Шипицына , А. Е. Тюрнина 

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия
 ShipitsynaMV@uniim.ru

Аннотация: Обсудить в научной среде практику применения рентгенофлуоресцентного метода измерения толщины покрытий авторов побудила высокая востребованность метода, все возрастающая в Российской Федерации по мере развития в стране высокотехнологичного сектора машиностроения, приборостроения и электроники.

Представленный в статье обзор может предопределить перспективы совершенствования метрологического обеспечения метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии и шире – в целом в области неразрушающих методов измерений толщины покрытий. Авторами воедино собран и систематизирован библиографический материал по видам покрытий, способам их нанесения, о преимуществах и ограничениях неразрушающих методов измерений толщины покрытий. На основе этих данных сформулированы вопросы, которые могут дать направление для научных исследований с целью развития неразрушающих методов контроля толщины покрытий.

Опубликованный материал адресован в первую очередь метрологам, обеспечивающим контроль в этой сфере, и изготовителям приборов и средств контроля качества покрытий. Авторский коллектив допускает развитие дискуссии с учетом мнения и опыта применения неразрушающего контроля толщины покрытий в условиях действующего производства.

Ключевые слова: толщина покрытий, неразрушающие методы измерений, рентгенофлуоресцентный анализ, плотность покрытий, метод гидростатического взвешивания

Принятые сокращения: РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; ГЭТ 168 – Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015; СО – стандартный образец; СИ – средство измерений; МБМВ – Международное бюро мер и весов.

Для цитирования: Шипицына М. В., Тюрнина А. Е. О состоянии и перспективах совершенствования метрологического обеспечения в области измерений толщины покрытий рентгенофлуоресцентным методом // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 4. С. 103–116. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-103-116>.

Статья поступила в редакцию 09.09.2024; одобрена после рецензирования 12.11.2024; принята к публикации 25.12.2024.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Review Article

Current State and Prospects for Improving Metrological Support in the Field of Measuring the Thickness of Coatings Using the X-ray Fluorescence Method

Maria V. Shipitsyna  , Anastasiya E. Tyurnina 

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia
 ShipitsynaMV@uniim.ru

Abstract: The authors were prompted to discuss the practice of using the X-ray fluorescence for measuring coating thickness in the scientific community by the high demand for the method, which is constantly growing in the Russian Federation as the high-tech sector of mechanical engineering, instrument making and electronics develops in the country.

The review presented in the article can predetermine the prospects for improving the metrological support of the X-ray fluorescence spectrometry and, more broadly, in the field of non-destructive measurements of coating thickness in general. The authors collected and systematized bibliographic material on types of coatings, methods of their application, advantages and limitations of non-destructive measurements of coating thickness. Based on these data, questions are formulated that can provide direction for scientific research aimed at developing non-destructive methods for testing coating thickness.

The published material is addressed primarily to metrologists providing control in this area and manufacturers of instruments and means for monitoring the quality of coatings. The authors allow the development of the discussion taking into account the opinion and experience of using non-destructive testing of coating thickness in the conditions of the current production.

Keywords: coating thickness, non-destructive measurements, X-ray fluorescence, coating density, hydrostatic weighing method

Abbreviations used: XRF – X-ray fluorescence; GET 168 – State Primary Measurement Standard for units of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168-2015; RM – reference material; MI – measurement instrument; BIPM – International Bureau of Weights and Measures.

For citation: Shipitsyna M. V., Tyurnina A. E. Current state and prospects for improving metrological support in the field of measuring the thickness of coatings using the X-ray fluorescence method. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(4):103–116. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-103-116>.

The article was submitted 09.09.2024; approved after reviewing 12.11.2024; accepted for publication 25.12.2024.

Введение

Актуальное состояние

Метрологическое обеспечение контроля покрытий бесконтактными методами измерений является частью технологического процесса

в металлургии, машиностроении, авиационной и космической промышленности. При выходящем неразрушающем контроле в микроэлектронике, оптической электронике, наноиндустрии, лазерных технологиях толщина

покрытий является одной из основных геометрических характеристик покрытий, влияющих на эксплуатационные свойства изделий и продукции [1].

Повышение точности и достоверности измерений толщины покрытий экономически обосновано. Несоблюдение технологии нанесения покрытия приводит, в том числе, к коррозии, ущерб от которой оценивается специалистами промышленно развитых стран в объеме от 2 до 4 % валового национального продукта. Потери от вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования составляют от 10 до 20 % годового производства стали [2].

Показательна в этой связи структура затрат на изготовление покрытий с применением благородных металлов. Золото используют в космической, оборонной и электронной промышленности, в производстве катализаторов, медицине. Серебро применяют для изготовления аккумуляторных батарей и катализаторов. Металлы платиновой группы используют в фильтрах для очистки выхлопных газов, электротехнике, космической промышленности, при изготовлении защитных покрытий¹. В связи с этим многочисленные исследования направлены на сокращение количества благородных металлов в составе покрытия за счет их толщины при сохранении основных свойств покрытия. Толщину, в свою очередь, необходимо контролировать в рамках метрологического обеспечения измерений толщины покрытий.

Востребованность СИ, основанных на рентгенофлуоресцентном методе, всегда существовала, а в настоящее время стала особенно значимой в связи с разработкой и внедрением современных технологий нанесения многокомпонентных, а также многослойных покрытий, требующих соответствующих средств неразрушающего контроля.

Целенаправленность статьи

Анализ состояния и перспектив развития метрологического обеспечения в области измерений толщины покрытий проведен с целью

¹ ИТС 49–2017 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Добыча драгоценных металлов. Бюро НДТ. 2017. С. 1–44.

повышения точности измерений при воспроизведении и передаче единицы длины в области измерений толщины покрытий рентгенофлуоресцентным методом.

В обзоре поставлены следующие задачи:

- обзор и классификация покрытий;
- аналитический обзор основных групп способов нанесения покрытий, диапазоны толщины покрытий и ограничения каждого способа;
- аналитический обзор основных групп неразрушающих методов измерений толщины покрытий, метрологические характеристики и ограничения методов;
- на основе проведенных обзоров выбор способа нанесения покрытия и метода измерений толщины покрытий;
- анализ метрологического обеспечения в области измерений параметров покрытий в Российской Федерации и за рубежом;
- анализ рентгенофлуоресцентного метода в части определения толщины покрытий;
- анализ существующих методов измерений плотности твердых тел применительно к покрытиям.

Материалы и методы

Характеристика покрытий

Обзор разновидностей покрытий. На основании анализа литературных источников, признанных актуальными в среде метрологов, ниже перечислены параметры, по которым покрытия относят к группам и в соответствии с которыми определяется использование того или иного метода контроля параметров покрытий.

I. В зависимости от материала [3]:

1. металлические;
2. неметаллические неорганические;
3. лакокрасочные;
4. пластмассовые;
5. композиционные;
6. покрытия из специальных материалов.

II. В зависимости от назначения [4]:

1. защитные;
2. защитно-декоративные;
3. специальные;
4. декоративные;
5. защитно-технические.

III. По характеру расположения на поверхности:

1. наложенные;

2. диффузионные (внедренные);
3. диффузионно-наслоенные.

IV. В зависимости от сочетания «покрытие – основание покрытия» [5]:

1. магнитные электропроводящие покрытия на электропроводящих магнитных основаниях;
2. немагнитные электропроводящие покрытия на электропроводящих магнитных основаниях;
3. диэлектрические покрытия на электропроводящих магнитных основаниях;
4. магнитные электропроводящие покрытия на электропроводящих немагнитных основаниях;
5. немагнитные электропроводящие покрытия на электропроводящих немагнитных основаниях;
6. диэлектрические покрытия на электропроводящих немагнитных основаниях;
7. магнитные электропроводящие покрытия на диэлектрических основаниях;

8. немагнитные электропроводящие покрытия на диэлектрических основаниях;

9. диэлектрические покрытия на диэлектрических основаниях.

Обзор способов нанесения покрытий. Чтобы повысить точность измерений при воспроизведении толщины покрытий и, соответственно, при передаче единицы длины в области измерений толщины покрытий, необходимо изготавливать рабочие эталоны толщины покрытий. Для этого был проведен анализ литературных источников, охватывающих в полной мере все существующие способы нанесения покрытий. В табл. 1 (по Б. С. Зенину [6] и С. Ю. Жачкину [7] с изменениями) сгруппированы и представлены наиболее распространенные способы нанесения покрытий, диапазоны толщины наносимых покрытий и ограничения каждого способа.

Таблица 1. Способы нанесения покрытий

Table 1. Coating application methods

Способы	Толщина покрытий, мкм	Ограничения
Механические: – погружение в расплав – плакирование – эмалирование	от 1 до 3 000	– Ограниченный перечень материалов покрытий (узкий диапазон рабочей температуры ванны с расплавленным металлом) – Изделия должны быть простой формы
Химические: – химическая металлизация – фосфатирование – оксидирование – композитное химическое осаждение	от 0,01 до 50	– Ограниченное верхнее значение диапазона толщины покрытий – Низкая скорость нанесения покрытий – Наличие токсических веществ в составе электролитов и растворов солей
Электрохимические: – электролитическое хромирование – электролитическое никелирование – электролитическое железнение – электролитическое осаждение сплавов – композиционное электролитическое осаждение	от 0,5 до 500	– Небольшая толщина покрытий – Низкая скорость нанесения покрытий – Наличие токсических веществ в составе электролитов и растворов солей

Окончание табл. 1

End of Table 1

Способы	Толщина покрытий, мкм	Ограничения
Электрофизические: – электроискровое легирование – электродуговое – упрочнение	от 0,5 до 100	– Сложность нанесения покрытий – Сложность получения покрытий из неэлектродных материалов – Необходимость применения компактных электродов
Наплавка	от 250	– Переход в покрытие элементов основания – Деформация изделия – Ограниченный выбор сочетаний «покрытие – основание» – Трудность наплавки на поверхность мелких изделий сложной формы – Невозможность наплавки на поверхность тонкостенных изделий
Напыление: – газотермическое – плазменное – детонационное – газодинамическое – вакуумно-конденсационное – термовакuumное – взрывное распыление (в том числе ионно-плазменное вакуумное) – ионное распыление – вакуумное конденсационное реакционное – газофазное осаждение	от 0,01 до 3 000	– Низкая производительность процесса напыления – Интенсивное ультрафиолетовое излучение – Материалы покрытия и основания должны допускать ограниченное термическое воздействие – Низкая производительность нанесения покрытий – Повышенная сложность технологии и оборудования – Невысокие показатели энергетических коэффициентов распыления и напыления – Попадание капельной фракции в покрытие – Неоднородность микро- и макроструктур – Слабая степень ионизации напыляемого потока

Обзор критериев для выбора способа нанесения покрытий. Качественное покрытие должно быть однородно по химическому составу и равномерно по толщине. Если способ выбран верно, структура покрытия будет мелкозернистая, пористость материала покрытия снижена и, соответственно, увеличена его плотность. Выбор способа нанесения покрытия обусловлен предназначением и условиями эксплуатации изделий².

² ГОСТ 9.305–84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.

Следует отметить, что на долю способа электрохимического осаждения при нанесении композиционных покрытий (гальваническое соосаждение наночастиц и металлов из суспензий электролитов) приходится 37 % общей доли рынка в части покрытий металлических изделий [9], и это делает электрохимическое осаждение одним из самых распространенных способов нанесения покрытий. Введение в медную матрицу наночастиц ультрадисперсных алмазов или углеродных нанотрубок способствует улучшению структуры пленки, делая ее более мелкозернистой, не увеличивая пористость покрытия [8]. Основной

проблемой гальванических покрытий является неравномерность нанесения покрытия по краям изделия в связи с более высокой плотностью тока [10].

Методы измерений

С ростом цен на благородные металлы возросли и требования к качеству нанесения покрытий: для сокращения брака и снижения себестоимости в гальванической промышленности пришлось увеличивать достоверность и точность контроля толщины нанесения металлических покрытий [11]. На основе данных о толщине удастся оптимизировать контролируемые параметры, улучшающие качество нанесения покрытий. Обратимся к теме измерений толщины покрытий.

Анализ неразрушающих методов измерений толщины покрытий. Выбор метода измерений толщины покрытия определяется диапазоном

толщины, требованиями к точности измерений при учете материалов покрытий и оснований. Анализ литературных источников учитывает, что наиболее востребованными методами измерений толщины покрытий являются неразрушающие методы, на основании чего в табл. 2 (по И. В. Наумчик [12] с изменениями) приведены их основные группы и ограничения. В табл. 3 приведены метрологические характеристики неразрушающих методов в соответствии с данными Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений.

Обзор преимуществ и недостатков метода РФА, одного из наиболее распространенных и перспективных неразрушающих физических методов [13]. Метод отличается точностью контроля параметров покрытий, обеспечивает измерение не только толщины покрытий, но также поверхностной плотности и химического

Таблица 2. Основные группы неразрушающих методов измерений толщины покрытий

Table 2. Main groups of non-destructive measurements of coating thickness

Методы	Ограничения
Магнитные: – феррозондовый – магниторезистивный – эффект Холла – магнитополупроводниковый – пондеромоторный – индукционный – индуктивный	– Требования к материалам оснований и покрытий: немагнитные проводящие и диэлектрические покрытия, магнитные основания – Пробоподготовка – Градуировка по конкретным материалам покрытий и оснований – Влияние на результаты измерений формы объекта измерений – Измерение многослойных покрытий только в виде суммы значений толщины всех слоев
Электромагнитные: – вихревой	– Требования к материалам оснований и покрытий: исключение диэлектрических покрытий на диэлектрических основаниях – Только однослойные покрытия – Влияние на результаты измерений температуры окружающей среды, формы объекта измерений
Электрические: – электрического сопротивления – емкостной – термоэлектрический	– Требования к материалам оснований и покрытий: проводящие и непроводящие покрытия при наличии разницы в проводимости, диэлектрической проницаемости или других электрических свойств материалов покрытия и основания – Только однослойные покрытия
Акустические: – резонансный – эхо-импульсный	– Требования к материалам оснований и покрытий: необходимо существенное отличие по степени поглощения звука материала основания и покрытия – Только толстые покрытия – Не подходит для волокнистых и пористых материалов покрытий

Окончание табл. 2

End of Table 2

Методы	Ограничения
Радиационные: – рентгенофлуоресцентный – бета-излучения	– Наличие источников ионизирующего излучения в составе средств измерений – Градуировка по конкретному материалу покрытия и необходимость наличия средств градуировки
Тепловые	– Требования к материалам оснований и покрытий: существенное отличие теплопроводности, теплоемкости и других теплотехнических свойств материалов покрытия и основания – Низкая точность измерений – Не применим для контроля покрытий, стойких к нагреву
Оптические	– Только тонкие оптически прозрачные и полупрозрачные покрытия – Применение только в лабораторных условиях – Трудоемкость и сложность измерений
Радиоволновые	– Требования к материалам оснований и покрытий: диэлектрические покрытия на металлических основаниях – Влияние изменения диэлектрической проницаемости материала покрытий на точность измерений – Низкая локальность, применим только для контроля больших объектов

Таблица 3. Метрологические характеристики неразрушающих методов

Table 3. Metrological characteristics of non-destructive methods

Методы	Диапазон измерений толщины покрытий, мкм	Относительная погрешность измерений толщины покрытий, %
Магнитные	от 0 до 20 000 мкм	$\pm (3-25)$
Электромагнитные	от 0 до 10 000 мкм	$\pm (3-25)$
Электрические	от 0 до 30 000 мкм	$\pm (10-20)$
Акустические	от 100 до 300 000 мкм	$\pm (1-20)$
Радиационные	от 0,09 до 110 мкм	$\pm (5-10)$
Тепловые	от 50 до 500 мкм	$\pm (20-25)$
Оптические	от 0 до 10 мкм	$\pm (1-10)$
Радиоволновые	от 1 000 до 500 000 мкм	$\pm (10-20)$

состава покрытий. К достоинствам относятся (а) экспрессность; (б) отсутствие пробоподготовки; (в) локальность измерения, достаточная для измерения толщины покрытий в производстве микроэлектроники (например, на контактах микрочипов). Большинство измерений методом РФА проходит при нормальных

условиях, легкие элементы измеряются в условиях вакуума или в атмосфере гелия в виду поглощения части их излучения воздухом. Толщина экстраполируется с помощью эталонов сравнения (СО), используя аналитические уравнения методом фундаментальных параметров или методом Монте-Карло [14]. Также

метод РФА широко зарекомендовал себя в части измерений поверхностной плотности, массовой доли элементов в покрытиях и толщины многослойных покрытий [15–17]. Современное состояние и перспективы развития РФА при исследовании жидких и твердых образцов, его широкое применение в различных областях промышленности и науки раскрыты в [18]. На рис. 1 представлен принцип действия РФА³.

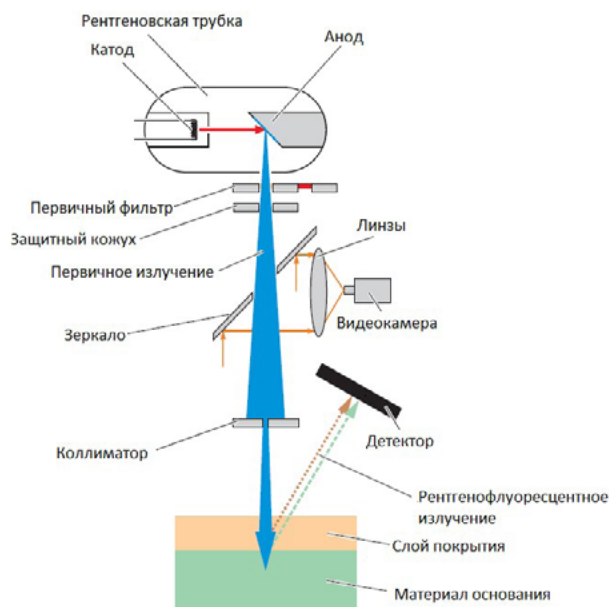


Рис. 1. Принцип действия РФА
Fig. 1. Operating principle of XRF

Метрологическое обеспечение измерений параметров покрытий

Анализ метрологического обеспечения в области измерений параметров покрытий в Российской Федерации. Данная деятельность основана на применении⁴:

³ Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. eds. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis.

⁴ 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 Государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168–2015 : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15.02.2016 № 145.

– ГЭТ 168, который возглавляет Государственную поверочную схему для СИ поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях [19];

– эталонных СИ, приведенных в Государственной поверочной схеме для СИ толщины покрытий в диапазоне от 1 до 120 000 мкм, прослеживаемость СИ осуществляется к Государственному первичному эталону единицы длины-метра ГЭТ 2–2010 с использованием рабочих эталонов единицы длины 1-го и 3-го разрядов: концевых мер длины, приборов для поверки средств измерений наружных и внутренних размеров и приборов 1-го разряда по Государственной поверочной схеме;

– СО утвержденных типов в области измерений толщины, поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях;

– рабочих эталонов единицы длины в области измерений толщины покрытий в виде мер толщины покрытий;

– СИ в виде толщиномеров покрытий, измерителей и анализаторов толщины, поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях.

В настоящее время в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений внесено более 20 типов СО параметров покрытий, разработанных

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.

Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений параметров шероховатости Rmax, Rz в диапазоне от 0,001 до 12 000 мкм и Ra в диапазоне от 0,001 до 3 000 мкм : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 06.11.2019 № 2657.

ГОСТ 8.362–79 Измерение толщины покрытий. Термины и определения.

ГОСТ 9.302–88 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.

ГОСТ 9.916–2023 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля (с 01.10.2026).

ГОСТ 18061–90 Толщиномеры радиоизотопные. Общие технические условия.

ГОСТ Р 55613–2013 Меры образцовые для поверки толщиномеров неорганических покрытий. Общие положения. МИ 3006–2006 Рекомендация. Толщиномеры покрытий радиоизотопные. Методика поверки.

УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», метрологические характеристики которых приведены в табл. 4.

Анализ метрологического обеспечения в области измерений параметров покрытий за рубежом. Указанная деятельность в большинстве случаев строится на применении СО на основе пленок и фольги, полученных прокаткой. Данные образцы являются имитаторами толщины покрытия, значения плотности материалов которых являются справочными. Также применяются СО параметров покрытий. В сертификатах калибровки СО имитаторов покрытий и также СО параметров покрытий указываются значения толщины покрытий, рассчитанные с помощью справочных значений плотности материала покрытия. Нормативное обеспечение представлено зарубежными стандартами⁵. Метрологические

⁵ ISO 3497:2000 Metallic coatings – Measurement of coating thickness – X-Ray spectrometric methods.

ASTM B568–1998 (R2021) Standard test method for measurement of coating thickness by X-Ray spectrometry.

характеристики СО и СО имитаторов покрытий приведены в табл. 5 в соответствии с сертификатами калибровки СО.

Также для подтверждения измерительных возможностей национальных эталонов проводятся международные сличения в рамках COOMET. Например, в международных сличениях APMP.L-S6.6.n01 в части толщины однослойных и многослойных пленок принимали участие NMIJ AIST, Япония, CMS, KHP, KRISS, Республика Корея, и NIM, Китай⁶. Для подтверждения измерительных возможностей ГЭТ 168 были проведены двусторонние сличения COOMET.L-S16 с институтом РТВ, Германия [20]. В результате сличений в базу

DIN51418–2:2015–03 Анализ рентгеновский эмиссионный и рентгеновский флуоресцентный. Часть 2. Термины и определения и основные принципы, касающиеся измерения, калибровки и оценки результатов.

⁶ APMP Supplementary Comparison (SC): Film-Thickness Measurement Using XRR (X-Ray Reflectometry) 2019-2022 XRR Film-Thickness // Technical protocol. Comparison between APMP Laboratories.

Таблица 4. Метрологические характеристики СО параметров покрытий

Table 4. Metrological characteristics of coating parameters RM

Характеристика	Аттестованные значения СО		
	Поверхностная плотность, г/м ²	Массовая доля элементов, %	Толщина покрытия, мкм
Диапазон аттестованных значений	от 4 до 1 000	от 1 до 100	от 0,5 до 112,4*
Доверительные границы относительной погрешности ($P=0,95$), %	от 2,5 до 5,0	от 1,2 до 6,0	от 2,5 до 5,0*

* Значения рассчитаны по аттестованным методикам измерений в соответствии со стандартными справочными данными плотности материалов покрытий.

Таблица 5. Метрологические характеристики зарубежных СО параметров покрытий

Table 5. Metrological characteristics of foreign coating parameters RM

Характеристика	Толщина покрытия, мкм		Массовая доля элементов, %	
	СО параметров покрытий	СО имитаторы покрытий	СО параметров покрытий	СО имитаторы покрытий
Диапазон значений	от 0,1 до 40*	от 0,002 до 100*	от 2,5 до 97,5	от 0,1 до 99,9
Расширенная неопределенность ($k=2$), %	от 4 до 10*	от 4 до 10*	—	—

* Значения рассчитаны с использованием справочного значения плотности.

данных измерительных возможностей МБМВ в связи с отсутствием в классификаторе МБМВ поверхностной плотности были внесены измерительные возможности ГЭТ 168 по толщине покрытий в диапазоне от 4 до 100 мкм.

Рентгенофлуоресцентный метод в части определения толщины покрытий

Толщина покрытий является специализированной единицей длины, которая определяется рентгенофлуоресцентным методом расчетным путем с использованием воспроизводимого значения поверхностной плотности и справочного значения плотности материала покрытия.

В Российской Федерации, как и в других странах, при определении значения толщины покрытия рентгенофлуоресцентным методом до настоящего времени использовали справочное значение плотности материала покрытия. На практике плотность конкретного материала покрытия может отличаться от плотности материала, приведенной в стандартных справочных данных.

В результате даже незначительного отклонения в значении плотности материала покрытия значение толщины покрытия, полученное расчетным методом, также будет иметь отклонение и являться менее точным, чем измерение толщины другими методами. При этом, учитывая, что плотность материала в покрытии всегда меньше, чем плотность материала, толщина покрытия практически будет завышена и может отклониться от заявленного допуска, что является нежелательным, особенно если эта ситуация неконтролируемая.

Плотность материалов покрытий

Одними из важных параметров, характеризующих качество покрытия, его коррозионную стойкость, кроме толщины, являются также его плотность и пористость [21]. Для точного экспериментального определения плотности требуется выбрать метод определения плотности материала покрытий. Был проведен системный анализ существующих методов измерений плотности твердых тел с целью определения возможности их использования при контроле качества конкретной группы материалов [7, 22]. В ходе данного анализа

были рассмотрены следующие методы: гравиметрический метод, метод гидростатического взвешивания, метод жидкостной пикнометрии, метод суспензий (флотационный метод), метод газовой пикнометрии и метод измерения плотности с использованием газового объемомера.

Гравиметрический метод – достаточно технологичный, измерения геометрических размеров покрытий с его помощью – задача довольно трудоемкая. Методы газовой и жидкостной пикнометрии, а также метод с использованием газового объемомера являются нечувствительными по причине малого объема покрытий. Флотационный метод не применим к измерению плотности металлических покрытий в связи с отсутствием рабочих жидкостей с плотностью, соответствующей плотности металлов.

Также целесообразно применить к анализу покрытий методы, которые давали бы возможность определить объем покрытия без нахождения его геометрических размеров. Для этой цели подходит метод гидростатического взвешивания. Метод позволяет существенно повысить точность измерений плотности при использовании жидкости с максимальной смачиваемостью металла [8]. В статье [23] данный метод был опробован с положительными результатами применительно к покрытиям из керамополимеров и композиционным материалам на основе карбонитрида титана.

Для определения плотности покрытий гидростатическим методом необходимы аналитические весы с набором для гидростатического взвешивания (рис. 2). Образец взвешивается без покрытия и с нанесенным покрытием в двух средах: на воздухе и в рабочей жидкости с известной собственной плотностью, например в этиловом спирте. В ходе экспериментальных исследований в статье [8] установлено, что для медных композиционных электрохимических покрытий наилучшие результаты дает использование спирта в качестве рабочей жидкости. Одно из основных требований: жидкость не должна растворять покрытие и основание.

Были проведены предварительные экспериментальные исследования плотности материалов моделей покрытий. Использовались весы лабораторные I (специального) класса точности (Sartorius, Германия) с расширенной неопределенностью 20 мкг. Толщина покрытий

рассчитывалась с помощью значений поверхностной плотности покрытий, установленных на ГЭТ 168, и измеренных значений плотности материалов моделей покрытий. Объектами исследований были образцы из дюралюминия, стали и меди цилиндрической формы и модели покрытий в виде фольги из алюминия, золота, никеля толщиной от 10 до 30 мкм. Взвешивание образцов проводилось на воздухе и в этиловом спирте. Плотность материалов моделей покрытий рассчитывалась по формуле

$$\rho_{\text{п}} = \frac{(\rho_c - \rho_1) \cdot (m_3 - m_1)}{\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_k}\right)(m_3 - m_4) - \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_0}\right)(m_1 - m_2)},$$



Рис. 2. Аналитические весы с набором для гидростатического взвешивания

Fig. 2. Analytical balances with hydrostatic weighing kit

где ρ_k – плотность образца и модели покрытия, измеренная методом гидростатического взвешивания, г/см³; ρ_0 – плотность образца, измеренная методом гидростатического взвешивания, г/см³; ρ_c – плотность спирта, измеренная плотномером лабораторным, г/см³; ρ_1 – плотность окружающего воздуха, г/см³; m_1 – масса образца, измеренная на воздухе, г; m_2 – масса образца, измеренная в спирте, г; m_3 – масса образца и модели покрытия, измеренная на воздухе, г; m_4 – масса образца и модели покрытия, измеренная в спирте, г.

С учетом измеренных значений плотности материалов покрытий были рассчитаны значения толщины моделей покрытий, отклонение которых с использованием справочного значения плотности материала и измеренного значения составило от 2 до 6%.

Заключение

С целью повышения точности измерений толщины покрытий рентгенофлуоресцентным методом с использованием ГЭТ 168 планируется провести исследование влияния технологических процессов нанесения покрытий и их плотности на воспроизведение единицы длины применительно к толщине покрытий с применением измеренного значения поверхностной плотности и химического состава покрытий.

Исследование плотности покрытий и реализация методик их измерения позволят создать многопараметрические СО, имеющие аттестованные характеристики покрытий: поверхностная плотность, массовая доля определяемых компонентов и толщина. Толщина покрытия будет установлена с использованием значения плотности материала покрытия, установленного экспериментальным путем с применения метода, обеспечивающего требуемую точность измерений.

Совершенствование метрологического обеспечения в области измерений параметров покрытий, основанного на применении ГЭТ 168 и методах определения плотности материалов покрытий, позволит решить следующие назревшие в различных отраслях промышленности задачи:

– расширения номенклатуры СО и, прежде всего, многослойных и многокомпонентных,

ориентированных на современные технологии нанесения и материалы покрытий;

- внедрения современных методов и средств измерений поверхностной плотности, плотности, толщины и химического состава покрытий;
- повышения точности и достоверности контроля параметров покрытий, в том числе контроля расхода материалов для покрытий, в первую очередь из благородных и цветных металлов.

Благодарности: Авторы выражают благодарность В. В. Казанцеву и В. А. Сясько за советы и ценные замечания при подготовке статьи.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to Vyacheslav V. Kazantsev and Vladimir A. Syasko for advice and valuable comments during the preparation of the article.

Вклад авторов: Шипицына М. В. – концепция работы, работа с источниками литературы, систематизация материала, написание текста

рукописи; Тюрнина А. Е. – проверка и редакция текста статьи.

Author contributions: Maria V. Shipitsyna – research concept, work with literature sources, systematization of the material, writing the text of the article; Anasatsiya E. Tyurnina – revision and editing the text of the article.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest requiring disclosure in the article.

Финансирование: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора.

Funding: This research did not receive financial support in the form of a grant from any governmental, for-profit, or non-profit organizations.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Потапов А. И., Сясько В. А.* Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий. Научное, методическое и справочное пособие. СПб., 2009. 904 с.
2. *Козлов Д. Ю.* Руководство для подготовки инспекторов по визуальному и измерительному контролю качества окрасочных работ. Екатеринбург : ООО «ИД «Оригами», 2009. 202 с.
3. *Голубев С. С., Смирнова Н. И.* Метрологическое обеспечение бесконтактных методов измерения толщины покрытий // Технологии НК. 2017. Т. 20, № 1. С. 10–13.
4. *Голубев С. С., Бабаджанов Л. С., Бабаджанова М. Л.* Структура и содержание метрологического обеспечения оценки соответствия характеристик при контроле качества покрытий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 4. С. 71–74.
5. *Бабаджанов Л. С., Бабаджанова М. Л.* Метрологическое обеспечение измерений толщины покрытий. Теория и практика. М. : ИПК Издательство стандартов, 2004.
6. *Зенин Б. С., Овечкин Б. Б.* Современные технологии модифицирования поверхности и нанесения покрытий: учебное пособие. Томск : Томский политехнический университет, 2008. 75 с.
7. Исследование плотности наносимого функционального покрытия плазменным напылением с использованием методологии многофакторного эксперимента / *С. Ю. Жачкин* [и др.] // Воздушно-космические силы. Теория и практика. 2022. № 24. С. 63–71.
8. *Козенков О. Д., Пташкина Т. В., Косилов А. Т.* Плотность и микротвердость композиционных покрытий, содержащих углеродные наноматериалы // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2015. Т. 11, № 1. С. 56–60.
9. Status quo and trends der galvanotechnik / *T. Lampke* [et al.] // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2008. Vol. 39, № 1. P. 52–57. <https://doi.org/10.1002/mawe.200700241>
10. The current distribution in electrochemical cells // Fundamental Aspects of Electrometallurgy. Boston, MA: Springer, 2005. P. 101–143. https://doi.org/10.1007/0-306-47564-2_4
11. Electroplating for decorative applications: recent trends in research and development / *W. Giurlani* [et al.] // Coatings. 2018. Vol. 8, № 8. P. 260. <https://doi.org/10.3390/coatings8080260>
12. *Наумчик И. В., Шевченко А. В., Алексеев К. В.* Неразрушающий контроль толщины покрытий // Фундаментальные исследования. 2015. № 12–5. С. 935–939.

13. Scialla E., Brocchieri J., Sabbarese C. Comparison of different methodologies for estimating gold thickness in multilayer samples using XRF spectra // *Applied Radiation and Isotopes*. 2023. Vol. 191. P. 110517. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110517>
14. Measuring the thickness of metal coatings: a review of the methods / W. Giurlani [et al.] // *Coatings*. 2020. Vol. 10, № 12. P. 1211. <https://doi.org/10.3390/coatings10121211>
15. Thickness determination of metal multilayers by ED-XRF multivariate analysis using Monte Carlo simulated standards / W. Giurlani [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. 2020. Vol. 1130. P. 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.047>
16. Васильев А. С. Исследование, разработка и внедрение методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2024. Т. 20, № 2. С. 99–114. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-99-114>
17. 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. P. 110157. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110157>
18. Ревенко А. Г., Паукова Г. В. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития // *Журнал аналитической химии*. 2023. Т. 78, № 11. С. 980–1001. <https://doi.org/10.31857/S0044450223110130>
19. 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>
20. Kazantsev V., Hoffmann K-P. Final report on CCL supplementary comparison COOMET 527/Ru/11 COOMET.L-S16 // *Metrologia*. 2015. Vol. 52, № 1A. P. 04001. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/1A/04001>
21. Dimple grinding coupled with optical microscopy for porosity analysis of metallic coatings / H. Hu [et al.] // *Micron*. 2024. Vol. 178. P. 103593. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2024.103593>
22. Соколовский С. С., Астапович О. С. Выбор метода и средств измерений плотности пористых композиционных материалов с открытыми порами // *Приборостроение – 2019: материалы 12-й Международной научно-технической конференции, Минск, 13–15 ноября 2019 года*. Минск : Белорусский национальный технический университет, 2019. С. 228–229.
23. Сильченко О. Б., Силуянова М. В., Хопин П. Н. Исследование плотности и пористости покрытий из керамополимеров или композиционных материалов с квазикристаллами, полученных газодетонационным методом и методом газодинамического напыления // *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2020. № 7. С. 4–11.

REFERENCES

1. Potapov A. I., Syasko V. A. Non-destructive methods and means of monitoring the thickness of coatings and products. Scientific, methodological and reference manual. St. Petersburg; 2009. 904 p. (In Russ.).
2. Kozlov D. Yu. Guide for training inspectors for visual and measuring quality control of painting works. Yekaterinburg: OOO «ID «Origami»; 2009. 202 p. (In Russ.).
3. Golubev S. S., Smirnova N. I. Metrological assurance of noncontact methods of coating thickness measurement. *NDT World*. 2017;20(1):10–13. (In Russ.).
4. Golubev S. S., Babadzhanov L. S., Babadzhanova M. L. The structure and content of metrological assurance of assessing the conformity of indicators upon quality control of coatings. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2017;83(4):71–74. (In Russ.).
5. Babajanov L. S., Babajanova M. L. Metrological support for coating thickness measurements. Theory and practice. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 2004. (In Russ.).
6. Zenin B. S., Ovechkin B. B. Modern technologies for surface modification and coating. Study guide. Tomsk: Tomsk Polytechnic University; 2008. 75 p. (In Russ.).
7. Zhachkin C. Yu., Triphonov G. I., Krasnov A. A., Strunkin P. V. The study of the density of the applied functional covering by plasma spraying with the help of the multifactorial experiment methodology. *Aerospace Forces. Theory and Practice*. 2022;24:63–71. (In Russ.).
8. Kozenkov O. D., Ptashkina T. V., Kosilov A. T. Density and microhardness of composite coatings containing carbon nanomaterials. *Bulletin of Voronezh State Technical University*. 2015;11(1):56–60. (In Russ.).
9. Lampke T., Steiger H., Zacher M., Steinhäuser S., Wielage B. Status quo und trends der galvanotechnik. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2008;39(1):52–57. <https://doi.org/10.1002/mawe.200700241>
10. The current distribution in electrochemical cells. In: *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*. Boston, MA: Springer; 2005. P. 101–143. https://doi.org/10.1007/0-306-47564-2_4
11. Giurlani W., Zangari G., Gambinossi F., Passaponti M., Salvietti E., Di Benedetto F., et al. Electroplating for decorative applications: recent trends in research and development. *Coatings*. 2018;8(8):260. <https://doi.org/10.3390/coatings8080260>

12. Naumchik I. V., Shevchenko A. V., Alekseev K. V. Non-destructive testing of thickness of coverings. *Fundamental Research*. 2015;(12–5):935–939. (In Russ.).
13. Scialla E., Brocchieri J., Sabbarese C. Comparison of different methodologies for estimating gold thickness in multilayer samples using XRF spectra. *Applied Radiation and Isotopes*. 202;191:110517. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110517>
14. Giurlani W., Berretti E., Innocenti M., Lavacchi A. Measuring the thickness of metal coatings: a review of the methods. *Coatings*. 2020;10(12):1211. <https://doi.org/10.3390/coatings10121211>
15. Giurlani W., Berretti E., Lavacchi A., Innocenti M. Thickness determination of metal multilayers by ED-XRF multivariate analysis using Monte Carlo simulated standards. *Analytica Chimica Acta*. 2020;1130:72–79. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.047>
16. 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>
17. 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. (In Russ.). <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110157>
18. Revenko A. G., Pashkova G. V. X-Ray fluorescence spectrometry: current status and prospects of development. *Journal of Analytical Chemistry*. 2023;78(11):980–1001. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450223110130>
19. Kazantsev V. V., Medvedevskikh S. V., Vasiliev A. S. State primary standard of units of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168-2015. *Measuring technology*. 2018;9:17–19. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2018-9-17-19>
20. Kazantsev V., Hoffmann K-P. Final report on CCL supplementary comparison COOMET 527/Ru/11 COOMET.L-S16. *Metrologia*. 2015;52(1A):04001. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/1A/04001>
21. Hu H., He A., Aasen D., Shukla S., Ivey D. G. Dimple grinding coupled with optical microscopy for porosity analysis of metallic coatings. *Micron*. 2024;178:103593. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2024.103593>
22. Sokolovskii S. S., Astapovich O. S. Selection of the method and means for measuring the density of porous composite materials with open pores. In: Instrument-making – 2019: *Proceedings of the 12th International Scientific and Technical Conference*, 13–15 November 2019; Minsk. Minsk: Belarusian National Technical University; 2019. P. 228–229. (In Russ.).
23. Silchenko O. B., Siluyanova M. V., Khopin P. N. Study of the density and porosity of coatings made of ceramic polymers or composite materials with quasicrystals obtained by the gas detonation method and the method of gas dynamic spraying. *Bulletin of the Bryansk State Technical University*. 2020;7:4–11. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шипицына Мария Вячеславовна – ведущий инженер лаборатории термометрии и поверхностной плотности, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: ShipitsynaMV@uniim.ru
Researcher ID: AAD-9925–2022
<https://orcid.org/0000-0002-9203-9994>

Тюрнина Анастасия Евгеньевна – и. о. заведующего лабораторией термометрии и поверхностной плотности, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: turninaae@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2032-3427>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Maria V. Shipitsyna – Leading Engineer 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: ShipitsynaMV@uniim.ru
Researcher ID: AAD-9925–2022
<https://orcid.org/0000-0002-9203-9994>

Anasatsiya E. Tyurnina – Acting Head 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: turninaae@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2032-3427>