

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 006.86:621.793.3+531.754.3

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2026-22-2-80-94>



Применение метода гидростатического взвешивания для исследования и разработки стандартных образцов толщины и поверхностной плотности металлических однослойных однокомпонентных покрытий

М. В. Шипицына  , А. Е. Тюрнина , А. С. Васильев 

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия

 ShipitsynaMV@uniim.ru

Аннотация: Для поверки, калибровки и градуировки средств измерений, основанных на неразрушающих методах контроля параметров покрытий (в частности, на рентгенофлуоресцентном), необходимы стандартные образцы толщины покрытий, которые представляют собой образцы в виде диска или параллелепипеда с нанесенными на них металлическими покрытиями. Аттестованные значения толщины покрытий стандартных образцов, разработанных с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа, устанавливаются косвенным методом – с использованием измеренного значения поверхностной плотности и плотности материала покрытия, которое до настоящего времени в Российской Федерации и других странах являлось справочным.

Однако на практике плотность материала нанесенного покрытия отличается от справочного значения, что приводит к некорректному результату определения толщины покрытий.

Цель исследования – разработать стандартные образцы, аттестованная характеристика толщины покрытий которых будет установлена с использованием измеренного значения плотности материала покрытия.

С этой целью – для определения плотности покрытий – была разработана физико-математическая модель, реализующая метод гидростатического взвешивания, основанная на разности объемов образца с покрытием и без покрытия и учитывающая поправки на плотность окружающего воздуха и плотность рабочей жидкости. Экспериментальная часть выполнена на оборудовании из состава Государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168–2015.

В результате исследования разработана, опробована и аттестована методика измерений плотности материалов покрытий в диапазоне плотности материалов покрытий (6–10) г/см³ с расширенной неопределенностью измерений плотности материалов покрытий от 0,80 до 2,6 %. Разработаны и проведены испытания в целях утверждения шести типов стандартных образцов поверхностной плотности и толщины однослойных однокомпонентных покрытий в диапазоне толщины покрытий (8–33) мкм с расширенной неопределенностью измерений толщины покрытий от 1,5 до 2,9 %.

С помощью разработанной и аттестованной методики измерений плотности материалов покрытий осуществлено метрологическое обеспечение измерений толщины однослойных покрытий с применением рентгенофлуоресцентного метода. Область применения стандартных образцов толщины

и поверхностной плотности металлических однослойных однокомпонентных покрытий – научные исследования, машиностроение, приборостроение.

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

Для цитирования: Шипицына М. В., Тюрнина А. Е., Васильев А. С. Применение метода гидростатического взвешивания для исследования и разработки стандартных образцов толщины и поверхностной плотности металлических однослойных однокомпонентных покрытий // Эталоны. Стандартные образцы. 2026. Т. 22, № 2. С. 80–94. <https://doi.org/>

Статья поступила в редакцию 02.03.2026; одобрена после рецензирования 18.03.2026; принята к публикации 25.06.2026.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Application of the Hydrostatic Weighing Method for Research and Development of Reference Materials for Thickness and Surface Density of Metallic Single-layer Single-component Coatings

Maria V. Shipitsyna  , Anastasiya E. Tyurnina , Alexander S. Vasiliev 

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

Abstract: Verification, calibration and graduation of measuring instruments based on non-destructive methods for coating parameter inspection (in particular, X-ray fluorescence) require reference materials for coating thickness. These reference materials are specimens in the form of discs or rectangular parallelepipeds with metallic coatings deposited on them. The certified values of coating thickness for reference materials developed using X-ray fluorescence analysis are established indirectly – using the measured value of surface density and the density of the coating material, which until now in the Russian Federation and other countries has been a reference value. In practice, the density of the deposited coating material differs from the reference value, which leads to incorrect determination of coating thickness.

The aim of the study is to develop reference materials whose certified coating thickness characteristic will be established using the measured value of the coating material density. For this purpose – to determine the coating density – a physical and mathematical model was developed that implements the hydrostatic weighing method, based on the difference in volume between a sample with a coating and without a coating, and taking into account corrections for the density of the ambient air and the density of the working liquid. The experimental part was carried out on equipment from the State Primary Standard of the units of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168–2015.

As a result of the study, a measurement procedure for the density of coating materials was developed, tested and certified in the density range of coating materials (6–10) g/cm³ with an expanded uncertainty of

measurements of the density of coating materials from 0.80 % to 2.6 %. Six types of reference materials of surface density and thickness of single-layer single-component coatings were developed and tested for approval in the coating thickness range (8–33) μm with an expanded uncertainty of coating thickness measurements from 1.5 % to 2.9 %

Using the developed and certified measurement method for the density of coating materials, metrological assurance of measurements of the thickness of single-layer coatings using the X-ray fluorescence method has been implemented. The field of application of reference materials of thickness and surface density of metallic single-layer single-component coatings is scientific research, mechanical engineering and instrument engineering.

Keywords: coating thickness, non-destructive measurement methods, X-ray fluorescence analysis, coating density, hydrostatic weighing method, reference materials, measurement procedure

For citation: Shipitsyna MV, Tyurnina AE, Vasiliev AS. Application of the hydrostatic weighing method for research and development of reference materials for thickness and surface density of metallic single-layer single-component coatings. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2026;22(2):80–94 (In Russ.). <https://doi.org/>

The article was submitted 02.03.2026; approved after reviewing 18.03.2026; accepted for publication 25.06.2026.

Введение

Измерение толщины покрытий является одной из важных задач в различных отраслях промышленности, научной сфере для получения надежных, прочных покрытий с целью увеличения срока службы изделий, применяемых для решения различных технологических задач [1, 2]. Для поверки, калибровки и градуировки средств измерений, основанных на неразрушающих методах контроля параметров покрытий, необходимы стандартные образцы (СО) толщины покрытий, которые представляют собой образцы в виде диска или параллелепипеда с нанесенными на них металлическими покрытиями, однородными по химическому составу и равномерными по толщине.

До настоящего времени в Российской Федерации и других странах при определении значения толщины покрытия рентгенофлуоресцентным методом использовали справочное значение плотности материала покрытия. На практике плотность конкретного материала покрытия может отличаться от плотности материала, приведенной в стандартных справочных данных по ряду причин [3, 4]. Даже в различных справочных данных значения плотности отличаются, что ведет к некорректному результату определения толщины покрытий методом РФА [5].

Поэтому для метрологического обеспечения измерений толщины покрытий методом

рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) необходимо было разработать многопараметрические стандартные образцы с аттестованным значением поверхностной плотности и толщины покрытия с помощью измеренного значения плотности материала покрытий.

В Российской Федерации метрологическое обеспечение измерений параметров покрытий возглавляют эталонные средства измерений (СИ), приведенные в Государственной поверочной схеме для СИ толщины покрытий в диапазоне от 1 до 120 000 μm ¹, и Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168–2015² [6], который состоит из комплекса средств измерений и вспомогательных устройств, основанных на источниках гамма, бета и рентгеновского излучений. Рентгенофлуоресцентный метод определения толщины покрытий является одним из самых перспективных методов, позволяющих определять не только

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

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.

толщину покрытия, но и поверхностную плотность и массовую долю элементов в покрытиях [7–9].

Таким образом, с помощью метода РФА можно изготавливать многопараметрические СО, необходимые для метрологического обеспечения измерений параметров покрытий [10], но применив метод гидростатического взвешивания для измерения плотности материалов покрытий.

Цель данной работы – разработка СО, аттестованная характеристика толщины покрытий которых будет установлена с использованием измеренного значения плотности материала покрытия.

Для достижения поставленной цели будут решены следующие задачи:

- проведено исследование методов определения плотности применительно к покрытиям;
- разработана физико-математическая модель измерений плотности материалов нанесенных покрытий на основе метода гидростатического взвешивания;
- проведены предварительные экспериментальные исследования на моделях покрытий, обобщенные в [5];
- проведены экспериментальные исследования в части измерений плотности материала нанесенных покрытий;
- разработана и аттестована методика измерений плотности материалов металлических покрытий;
- изготовлены СО и проведены испытания в целях утверждения типа разработанных СО однослойных металлических покрытий.

Материалы и методы

Методология исследования

Исследования плотности материалов покрытий, разработка методики измерений плотности материалов металлических покрытий, испытания в целях утверждения типа СО параметров покрытий проведены с помощью специально изготовленных:

- образцов из стали марки Ст20 в виде дисков диаметром (25 ± 1) мм, толщиной $(1,0 \pm 0,1)$ мм;
- образцов из меди марки М1 в виде дисков диаметром (30 ± 1) мм, толщиной $(1,0 \pm 0,1)$ мм.

Образцы были подвержены шлифовке и полировке с двух сторон. Шероховатость

поверхности основания³ Ra не превышала 0,3 мкм, отклонение от плоскостности поверхности основания⁴ не превышало 5 мкм.

Покрытия были нанесены способом электрохимического осаждения⁵.

Основной проблемой электрохимических покрытий является неравномерность нанесения покрытия по краям изделия в связи с более высокой плотностью тока [11]. Избежать неопределенности, связанной с неравномерностью покрытия по краям образца, при испытаниях СО в целях утверждения типа помогла специально установленная рабочая поверхность образца с установленными аттестованными значениями поверхностной плотности и толщины покрытия, ограниченная диаметром 10 мм в центре образца.

Изготовление СО параметров покрытий началось с анализа СО утвержденных типов, внесенных в ФИФ ОЕИ. Затем были выбраны материалы для нанесения покрытия с учетом их адгезии к материалу образца, равномерности и однородности получаемого покрытия, экономической целесообразности:

- для образцов из меди марки М1 – материалы покрытий из никеля марки НПА-1⁶ и олова марки О1⁷;
- для образцов из стали марки Ст20 – материалы покрытий из меди марки М1⁸ и олова марки О1⁹.

Экспериментальные исследования в части измерений плотности материала покрытий

Для определения плотности покрытий была разработана физико-математическая модель, основанная (а) на методе гидростатического

³ ГОСТ 2.309–73 Единая система конструкторской документации. Обозначения шероховатости поверхностей.

⁴ ГОСТ 26877–2008 Металлопродукция. Методы измерений отклонений формы.

⁵ ГОСТ 9.301–86 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования.

⁶ ГОСТ 2132–2015 Аноды никелевые. Технические условия.

⁷ ГОСТ 860–75 Олово. Технические условия.

⁸ ГОСТ 859–2014 Медь. Марки.

⁹ ГОСТ 860–75 Олово. Технические условия.

взвешивания, (б) на разности объемов образца с покрытием и без покрытия, (в) учитывающая поправки на плотность окружающего воздуха и плотность рабочей жидкости:

$$\rho_n = \frac{m_3 - m_1}{\frac{m_3 \cdot (m_3 - m_4)}{m_3 \cdot \rho_c - m_4 \cdot \rho_1} - \frac{m_1 \cdot (m_1 - m_2)}{m_1 \cdot \rho_c - m_2 \cdot \rho_1}},$$

где ρ_c – плотность рабочей жидкости, г/см³; ρ_1 – плотность окружающего воздуха, г/см³; m_1 – масса образца, измеренная на воздухе, г; m_2 – масса образца, измеренная в рабочей жидкости, г; m_3 – масса образца с нанесенным покрытием, измеренная на воздухе, г; m_4 – масса образца с нанесенным покрытием, измеренная в рабочей жидкости, г.

Метод гидростатического взвешивания является одним из самых точных методов определения плотности материалов твердых тел [12–17]. Данный метод был выбран по результатам анализа шести общепринятых методов определения плотности твердых тел¹⁰, остальные методы оказались нечувствительными к малому объему и массе нанесенного покрытия. При взвешивании образцов использовался метод замещения АВВА¹¹ с использованием набора гирь класса точности Е2. Предложенная модель была опробована на имитаторах (моделях) покрытий, положительные результаты опробования которых описаны в [5].

Изготовленные образцы для разработки СО параметров покрытий были экспериментально исследованы в части определения плотности их материалов до нанесения на них покрытий методом гидростатического взвешивания на установке для гидростатического взвешивания, которая включала следующие составляющие:

- весы лабораторные электронные MS (торговая марка Cubis), модификация MS225S, наименьший предел взвешивания 1 мг, наибольший предел взвешивания 220 г, класс точности I;

- набор гирь, масса от 1 мг до 500 г, класс точности Е2;

¹⁰ ГОСТ OIML R 111–1–2009 Гири классов E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 и M3. Часть I. Метрологические и технические требования.

¹¹ Там же.

- платиновый термометр ПТСВ-1-2, диапазон измерений температуры от 0 до +450 °С, погрешность ±0,001 °С;

- измеритель температуры многоканальный прецизионный МИТ 8.15, диапазон измерений постоянного напряжения от –1 200 до +200 мВ, 3-й разряд;

- термостат прецизионный, температура поддержания +20 °С, нестабильность поддержания температуры ±0,005 °С;

- термогигрометр автономный ИВА-6, диапазон измерений относительной влажности от 0 до 90 %, абсолютная погрешность ±2 %; диапазон измерений температуры от –20 до +50 °С, абсолютная погрешность ±0,2 °С; диапазон измерений давления от 600 до 1 200 гПа, абсолютная погрешность ±2 гПа;

- ГСО 8580-2004 СО плотности жидкости (РЭП-2), аттестованное значение плотности жидкости 0,730 24 г/см³, абсолютная погрешность аттестованного значения ±0,000 05 г/см³.

Ранее были проведены экспериментальные исследования плотности материалов покрытий с помощью различных рабочих жидкостей, таких как дистиллированная вода, этиловый спирт, ГСО 8109-2002 СО плотности жидкости (РЭП-15), состоящий из дистиллированной воды и этилового спирта. При использовании данных рабочих жидкостей неопределенность измерений плотности покрытий имела достаточно большой вклад в суммарную неопределенность измерений плотности покрытий. Это было связано с образованием воздушных пузырей на образцах, испарением в течение времени и изменением химического состава при взвешивании образцов до нанесения покрытий и после, что приводило к некорректности использования справочных данных плотности рабочей жидкости [18]. Использование ГСО 8580-2004 СО плотности жидкости (РЭП-2) позволило существенно снизить данный вклад в суммарную неопределенность, поскольку данный СО состоит из н-декана – органического соединения класса алканов с линейным строением углеродного скелета. Н-декан имеет низкое поверхностное натяжение, отличается низкой скоростью испарения и неизменным химическим составом с течением времени, что необходимо для повторных измерений

плотности образца после нанесения на него покрытия.

После определения плотности образцов без покрытий на образцы были нанесены металлические однокомпонентные покрытия способом электрохимического осаждения различной толщины от 8 до 33 мкм.

На образцы из стали марки Ст20 были нанесены покрытия:

– из меди марки М1 толщиной (28–30) мкм (образец 1.1);

– из олова марки О1 толщиной (8–10) и (29–32) мкм (образцы 1.2 и 1.3 соответственно).

На образцы из меди марки М1 были нанесены покрытия:

– из олова марки О1 толщиной (16–18) и (30–33) мкм (образцы 2.1 и 2.2 соответственно);

– из никеля марки НПА-1 толщиной (7–9) мкм (образец 2.3).

Экспериментальные исследования в части определения плотности материалов образцов с нанесенными на них покрытиями были проведены повторно. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 1.

Разработка и аттестация методики измерений плотности материалов покрытий

На основе полученных экспериментальных данных разработана и аттестована М 003.221-2025 «Методика измерений

плотности материала покрытия на основе металлов» (свидетельство об аттестации методики измерений № 221.0117/RA.RU.311866/2025; ФР.1.31.2026.53195)¹².

При опробовании методики измерений выявлены основные факторы, влияющие на неопределенность результата измерения¹³:

- дрейф температуры окружающей среды;
- дрейф относительной влажности;
- дрейф нулевой точки весов при взвешивании образца в воздухе и в рабочей жидкости;
- действие выталкивающей силы воздуха при взвешивании образца в воздухе и в рабочей жидкости;
- тепловое расширение материала образца при взвешивании образца в воздухе и в рабочей жидкости;

¹² ГОСТ 34100.3–2017 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. ГОСТ Р 50779.84–2018 Статистические методы. Оценка неопределенности результатов перекрестного двухфакторного эксперимента. ГОСТ OIML R76–1–2011 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания. ГОСТ OIML R111–1–2009 Гири классов точности Е (индекса 1), Е (индекса 2), F (индекса 1), F (индекса 2), М (индекса 1), М (индекса 1-2), М (индекса 2), М (индекса 2-3) и М (индекса 3). Часть 1. Метрологические и технические требования.

¹³ EURAMET cg-21 Guidelines on the Calibration of Standard Capacity Measures using the Volumetric Method. Version 1.0 (04/2013).

Таблица 1. Результаты экспериментальных исследований плотности материалов образцов

Table 1. Results of experimental studies of the density of sample materials

Номер образца	Материал покрытия	Масса покрытия, г	Толщина покрытия, мкм	Табличная плотность материала покрытия*, г/см ³	Измеренная плотность материала покрытия, г/см ³	Расширенная неопределенность ($k=2, p=0,95$), г/см ³
1.1	Медь	0,235	28,0	8,90	8,48	0,12
1.2	Олово	0,066	9,1	7,30	7,00	0,18
1.3	Олово	0,222	31,9		7,117	0,084
2.1	Олово	0,144	17,6		6,85	0,17
2.2	Олово	0,348	32,9	8,90	7,082	0,055
2.3	Никель	0,126	8,3		8,65	0,17

Таблица составлена авторами / The table is prepared by the authors

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

- дрейф температуры рабочей жидкости при взвешивании образца в рабочей жидкости;
- образование воздушных пузырей при взвешивании образца в рабочей жидкости;
- действие силы поверхностного натяжения рабочей жидкости при взвешивании образца в рабочей жидкости;
- характеристики точности средств измерений.

В ходе проведения экспериментальных исследований для снижения неопределенности измерений массы типа А были подобраны оптимальные параметры настройки весов:

- «адаптация фильтра» выбрано «очень спокойные условия»;
- «состояние покоя» выбрано «высокая точность»;

– «задержка состояния покоя» выбрано «короткая задержка».

Были проанализированы источники неопределенности измерений плотности материалов покрытий и составлен бюджет неопределенности измерений плотности материала покрытия на основе металлов [19, 20].

При известных стандартных неопределенностях входных величин, их коэффициентов чувствительности и коэффициентов корреляции Пирсона между входными величинами был составлен бюджет неопределенности измерений плотности материалов покрытий на основе металлов (табл. 2). Число степеней свободы стандартной неопределенности, обусловленной взвешиванием образца, принимали равным $\nu_{\text{eff}} = p - 1$, где p – уровень доверия, равный 95 %.

Таблица 2. Бюджет неопределенности измерений плотности материалов покрытий на основе металлов

Table 2. Uncertainty budget for density measurements of metal-based coating materials

Символ	Источник неопределенности	Тип	Вероятностное распределение	Коэффициент чувствительности c_i	Стандартная неопределенность u_i	Число степеней свободы
$\overline{m}_1$	Неопределенность измерений массы образца без покрытия в воздухе	А	нормальное	$c_{\overline{m}_1}$	$u_A(\overline{m}_1)$	ν_{eff}
		В	равномерное	$c_{\overline{m}_1}$	$u_B(\overline{m}_1)$	∞
$\overline{m}_2$	Неопределенность измерений массы образца без покрытия в рабочей жидкости	А	нормальное	$c_{\overline{m}_2}$	$u_A(\overline{m}_2)$	ν_{eff}
		В	равномерное	$c_{\overline{m}_2}$	$u_B(\overline{m}_2)$	∞
$\overline{m}_3$	Неопределенность измерений массы образца с покрытием в воздухе	А	нормальное	$c_{\overline{m}_3}$	$u_A(\overline{m}_3)$	ν_{eff}
		В	равномерное	$c_{\overline{m}_3}$	$u_B(\overline{m}_3)$	∞
$\overline{m}_4$	Неопределенность измерений массы образца с покрытием в рабочей жидкости	А	нормальное	$c_{\overline{m}_4}$	$u_A(\overline{m}_4)$	ν_{eff}
		В	равномерное	$c_{\overline{m}_4}$	$u_B(\overline{m}_4)$	∞
ρ_c	Неопределенность аттестованного значения ρ_c (рабочей жидкости)	В	равномерное	c_{ρ_c}	$u_B(\rho_c)$	∞

Окончание табл. 2
End of Table 2

Символ	Источник неопределенности	Тип	Вероятностное распределение	Коэффициент чувствительности c_i	Стандартная неопределенность u_i	Число степеней свободы
ρ_1	Неопределенность определения плотности воздуха	В	равномерное	c_{ρ_1}	$u_B(\rho_1)$	∞
Символ	Результат измерений	Суммарная стандартная неопределенность		Уровень доверия	Коэффициент охвата	Расширенная неопределенность
$\rho_{\text{п}}$	Плотность материала покрытия образца на основе металлов	$u(\rho_{\text{п}})$		$p=95\%$	2	$U(\rho_{\text{п}})$

Таблица составлена авторами / The table is prepared by the authors

При опробовании методики измерений была установлена зависимость относительной расширенной неопределенности измерений плотности материала покрытия от массы покрытия [21], зависимость графически представлена на рис. 1.

Диапазон измерений, значения показателя точности (показателей неопределенности измерений) методики измерений представлены в табл. 3.

При выполнении измерений была реализована прослеживаемость результатов измерений плотности к Государственному первичному эталону единицы плотности ГЭТ 18–2014 посредством применения СО плотности

жидкости (ГСО 8580-2004), набора гирь класса точности E2 (регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 58666.14.1P.00739627) в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений плотности¹⁴.

Испытания СО в целях утверждения типа

В результате проведенных исследований плотности материалов металлических покрытий были проведены испытания в целях

¹⁴ Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений плотности : Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 01.11.2019 № 2603.

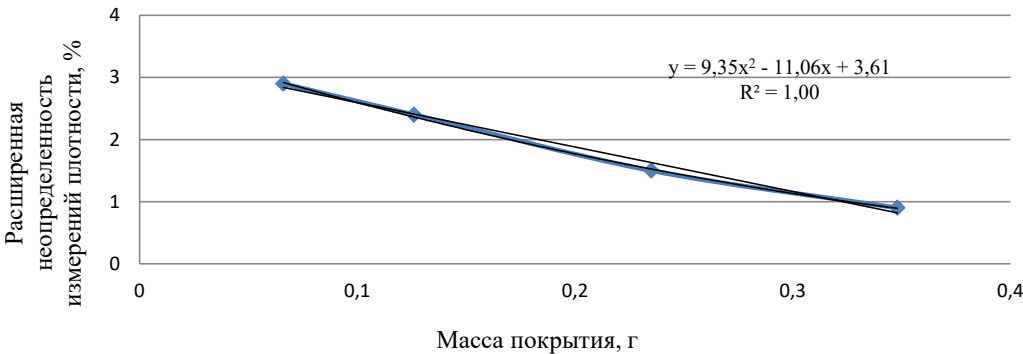


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным / The figure is prepared by the authors using their own data
Рис. 1. Зависимость расширенной неопределенности измерений плотности материалов покрытий от массы покрытий

Fig. 1. Dependence of the expanded uncertainty of density measurements of coating materials on the coating mass

Таблица 3. Диапазон измерений, значения показателя точности (показателей неопределенности измерений)

Table 3. Measurement range, accuracy indicator values (measurement uncertainty indicators)

Диапазон измерений плотности материалов покрытий, г/см ³	Масса покрытия, г	Суммарная стандартная неопределенность, $u(\rho_n)$, %	Расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, $U(\rho_n)$, %
от 6 до 10	0,01–0,10	1,3	2,6
	0,1–0,2	1,2	2,4
	0,2–0,3	0,70	1,4
	0,3–0,4	0,40	0,80

Таблица составлена авторами / The table is prepared by the authors

утверждения типа разработанных СО поверхностной плотности и толщины металлических однослойных однокомпонентных покрытий:

– СО поверхностной плотности и толщины оловянного покрытия на стали (набор СО УНИИМ Ол/Ст), состоящий из СО УНИИМ Ол/Ст-1 и СО УНИИМ Ол/Ст-2;

– СО поверхностной плотности и толщины оловянного покрытия на меди (набор СО УНИИМ О/М), состоящий из СО УНИИМ О/М-1 и СО УНИИМ О/М-2;

– СО поверхностной плотности и толщины медного покрытия на стали СО УНИИМ М/Ст;

– СО поверхностной плотности и толщины никелевого покрытия на меди СО УНИИМ Н/М.

Установление аттестованных значений поверхностной плотности и толщины и расчет их стандартных неопределенностей (стандартных отклонений) от характеристики проведены в соответствии с алгоритмами¹⁵.

Установление метрологических характеристик изготовленных СО в части поверхностной плотности покрытий осуществлено с помощью Государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168–2015 на основании:

– МВ-07-ГЭТ-168-2015 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методика воспроизведения и передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168»;

¹⁵ ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

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

Установление метрологических характеристик изготовленных СО в части толщины покрытий соответствовало:

– М 001-2024 «Методика измерений толщины покрытий на основе металлов рентгенофлуоресцентным методом и методом обратно-рассеянного бета-излучения» (ФР.1.31.2024.48690);

– М 003.221-2025 «Методика измерений плотности материалов покрытий на основе металлов» (ФР.1.31.2026.53195).

Внешний вид разработанных СО приведен на рис. 2.

Для оценки вклада от неоднородности были проведены измерения поверхностной плотности покрытия СО в девяти точках, равномерно распределенных по окружности диаметром 10 мм на рабочей области образцов, в соответствии с МВ-07-ГЭТ-168–2015. Оценка внутриэкземплярной однородности СО была проведена методом однофакторного дисперсионного анализа¹⁶.

Результаты измерений и результаты расчета аттестованных значений поверхностной плотности и толщины покрытия СО с помощью измеренных значений плотности материала покрытий в соответствии с разработанным

¹⁶ ISO 33405:2024 Стандартные образцы. Подходы к характеристике и оцениванию однородности и стабильности. ГОСТ 8.531-2002 Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

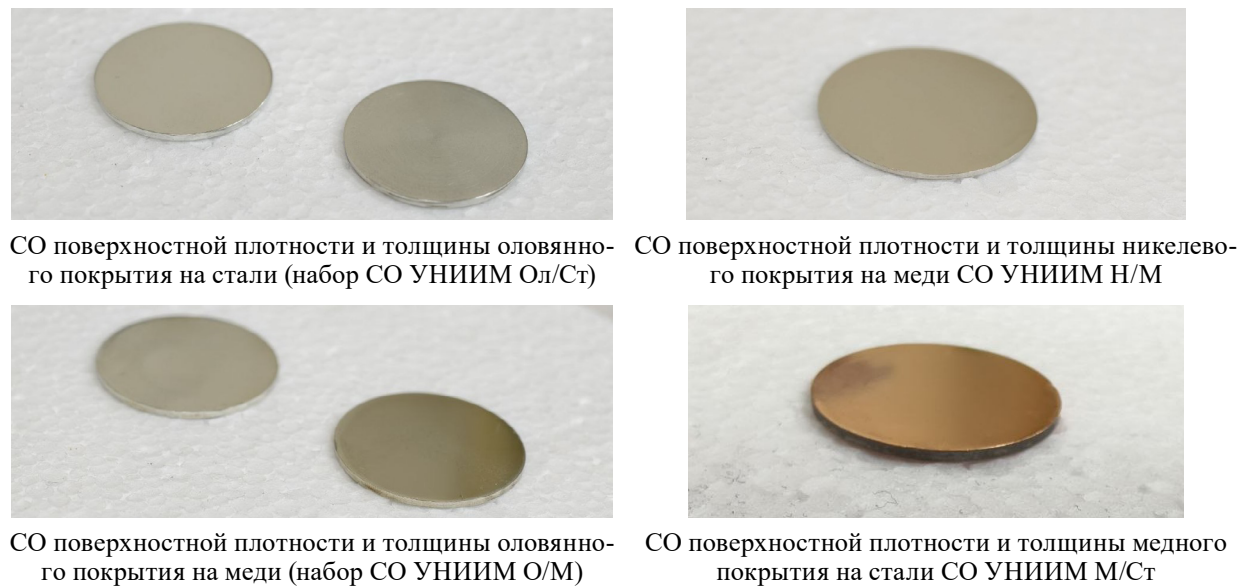


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным / The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 2. Внешний вид СО
Fig. 2. Appearance of CRMs

документом М 003.221-2025 «Методика измерений плотности материалов покрытия на основе металлов» (ФР.1.31.2026.53195) объединены в табл. 4.

Таблица 4. Нормированные метрологические характеристики разработанных СО
Table 4. Standardized metrological characteristics of the developed CRMs

Индекс СО	Интервал допускаемых значений толщины покрытия*, мкм	Допускаемая относительная расширенная неопределенность значений толщины покрытия при $p=0,95$ и $k=2, \%$	Интервал допускаемых значений поверхностной плотности покрытия, г/м ²	Допускаемая относительная расширенная неопределенность значений поверхностной плотности при $p=0,95$ и $k=2, \%$
СО УНИИМ Ол/Ст-1	9,0–10,0	2,9	63,2–70,5	1,5
СО УНИИМ Ол/Ст-2	30,0–32,0	1,7	213,5–227,7	1,5
СО УНИИМ Н/М	8,0–9,0	2,1	69,0–77,6	1,5
СО УНИИМ О/М-1	17,0–18,0	2,3	116,5–123,3	1,5
СО УНИИМ О/М-2	31,0–33,0	1,5	219,7–233,9	1,5
СО УНИИМ М/Ст	28,0–29,0	1,7	237,5–245,9	1,5

* Значение толщины покрытия рассчитано с помощью измеренного значения плотности материала покрытия по М 003.221-2025 «Методика измерений плотности материалов покрытия на основе металлов» (ФР.1.31.2026.53195).

Таблица составлена авторами / The table is prepared by the authors

Результаты экспериментальных исследований зависимости плотности материалов покрытий от толщины покрытий

На основе проведенных исследований плотности материалов покрытий графически представлены зависимости плотности одинакового материала покрытия на одинаковом материале образца от его толщины (рис. 3–5).

В результате исследований установлено, что плотность материала нанесенного покрытия отличается от справочной и уменьшается с уменьшением толщины покрытия [22]. Значение плотности металла, из которого состоит покрытие, является физической константой, определяемой массой атомов и расстоянием между ними в идеальной кристаллической решетке. Электрохимическое нанесение

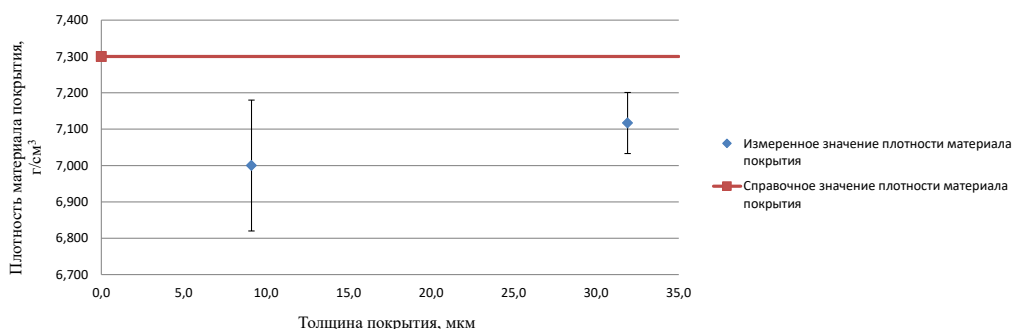


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным / The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 3. Зависимость плотности покрытия из олова на образце из стали от толщины покрытия

Fig. 3. Dependence of the density of a tin coating on a steel sample on the coating thickness

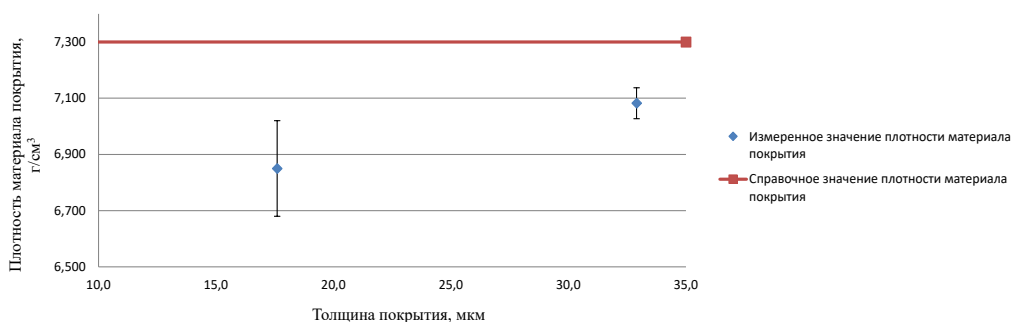


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным / The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 4. Зависимость плотности покрытия из олова на образце из меди от толщины покрытия

Fig. 4. Dependence of the density of a tin coating on a copper specimen on the coating thickness

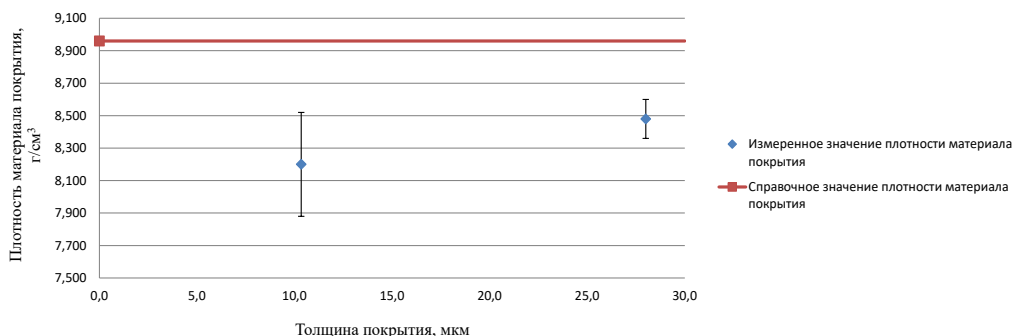


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным / The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 5. Зависимость плотности покрытия из меди на образце из стали от толщины покрытия

Fig. 5. Dependence of the density of a copper coating on a steel specimen on the coating thickness

покрытий не меняет природу атомов, но на нее влияет ряд факторов:

- пористость покрытия, вызванная выделением пузырьков водорода при нанесении покрытия, особенно при осаждении цинка, кадмия, олова;
- воздействие на микроструктуру покрытия технологических параметров электрохимического процесса, например высокой плотности тока, низкой температуры, неподходящего pH;
- захват примесей и органических добавок (блескообразователей, выравнивателей);
- захват включений и загрязнений (оксидов, гидроксидов, солей из электролита, продуктов разложения органических добавок);
- создание внутренних напряжений и дефектов кристаллической решетки, например микротрещин (особенно в хромовых и железных покрытиях), высокой плотности дислокаций и других дефектов в кристаллах;
- морфология поверхности покрытия (шероховатая, губчатая или столбчатая структура, увеличение действующей площади поверхности и общего объема слоя, что при измерении воспринимается как более низкая средняя плотность);
- легирование, потому что плотность сплавного покрытия будет определяться составом сплава и может существенно отличаться от плотности чистых компонентов).

Заключение

В результате проделанной работы на основе анализа литературных данных для подбора материалов-кандидатов в СО поверхностной плотности и толщины металлических однослойных однокомпонентных покрытий были проведены экспериментальные исследования в части измерений плотности материалов покрытий. В результате установлена зависимость плотности материалов покрытий, нанесенных электрохимическим способом, от их толщины.

При исследовании СО с толщиной покрытия менее 8 мкм результаты получились неудовлетворительные ввиду малой массы покрытия (менее 10 мг). Дальнейшие исследования будут направлены на изготовление и исследования СО параметров покрытий в диапазоне толщины покрытия от 0,5 до 8,0 мкм путем

увеличения площади поверхности СО и соответственно увеличения массы нанесенного покрытия.

Разработана, опробована и аттестована методика измерений плотности материалов покрытий в диапазоне плотности материалов покрытий (6–10) г/см³ с расширенной неопределенностью измерений плотности материалов покрытий от 0,80 до 2,6 % при коэффициенте охвата $k=2$. Разработаны и проведены испытания в целях утверждения шести типов СО поверхностной плотности и толщины однослойных однокомпонентных покрытий в диапазоне толщины покрытий (8–33) мкм с расширенной неопределенностью измерений толщины покрытий от 1,5 до 2,9 % при коэффициенте охвата $k=2$.

С помощью разработанной и аттестованной методики измерений плотности материалов покрытий осуществлено метрологическое обеспечение измерений толщины однослойных покрытий с применением рентгенофлуоресцентного метода.

Благодарности: Авторы выражают благодарность А. П. Шипицыну за помощь в проведении исследовательского процесса и экспериментов.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to Artem P. Shipitsyn for assistance in conducting the research process and experiments.

Вклад авторов: Шипицына М. В. – концепция работы, работа с источниками литературы, проведение экспериментальных исследований, написание текста рукописи; Тюрнина А. Е. – проверка текста статьи; Васильев А. С. – проверка текста рукописи.

Author contributions: Shipitsyna M. V. – research concept, literature review, experimental studies, manuscript writing; Tyurnina A. E. – manuscript review; Vasiliev A. S. – checking the text of the manuscript.

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: Работа выполнена при финансовой поддержке УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» (Приказ № 229 от 23.07.2024 «Об организации выполнения НИР “Метрологическое обеспечение измерений толщины покрытий с применением рентгенофлуоресцентного метода”»).

Funding: The work was carried out with the financial support of UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology (Order No. 229 of July 23, 2024 On the organization of the implementation of research “Metrological support for coating thickness measurements using the X-ray fluorescence method”).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Потапов А. И., Сясько В. А.* Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий. Научное, методическое и справочное пособие. Санкт-Петербург : Гуманистика, 2009. 904 с.
2. Study of physicochemical and biological properties of UHMWPE joint implant with Ti, Ta, and Zr thin films / *A. E. D. Maddalozzo* [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2025. Vol. 142, Iss. 8. P. 56521. <https://doi.org/10.1002/app.56521>
3. *Подымова Н. Б., Соколовская Ю. Г.* Неразрушающий ультразвуковой контроль пористости алюминиевых покрытий лазерным оптико-акустическим методом // *Контроль. Диагностика*. 2025. Т. 28, № 1 (319). С. 49–55. <https://doi.org/10.14489/td.2025.01.pp.049–055>
4. *Сильченко О. Б., Силюянова 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. <https://doi.org/10.30987/1999-8775-2020-7-4-11>
5. *Шипицына М. В.* Метрологическое обеспечение измерений плотности материалов покрытий для определения толщины покрытий радиационными методами. Часть 2 // *Законодательная и прикладная метрология*. 2025. № 4. С. 54–60. <https://doi.org/10.32446/2782–5418.2025-4-54-60>
6. *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>
7. *Шипицына М. В., Тюрина 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>
8. *Tsvetyansky A. L., Revenko A. G.* X-Ray fluorescence determination of the chemical composition and coating thickness of artifact surfaces using the intensity ratio of α - and β -Lines // *X-Ray Spectrometry*. 2025. Vol. 54, Iss. 4. P. 309–444. <https://doi.org/10.1002/xrs.3464>
9. *Chuparina E. V., Revenko A. G.* Application of X-ray spectral analysis in Russia to determine chemical elements in medicinal plants // *Journal of Analytical Chemistry*. 2024. Vol. 79, № 12. P. 1679–1693. <https://doi.org/10.1134/S1061934824701247>
10. *Казанцев В. В., Васильев А. С.* О многопараметрических стандартных образцах для метрологического обеспечения в области контроля параметров покрытий // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2018. Т. 14, № 3–4. С. 9–15. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-9-15>
11. The current distribution in electrochemical cells // *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*. Springer : Boston, 2005. P. 101–143. https://doi.org/10.1007/0–306–47564–2_4
12. *Kwapisz R., Cone R. L., Thiel C. W.* Quantifying antisite defect concentrations in yttrium aluminum garnet by high-precision density analysis // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 252. P. 119408. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119408>
13. *Su Yi, Marti K., Wüthrich C.* The determination of the volume of weights in the range of 1 g – 5 kg: a comparison of hydrostatic weighing and double weighing in air using the Monte Carlo simulation // *Acta IMEKO*. 2020. Vol. 9, № 1. P. 61–68. https://doi.org/10.21014/acta_imeko.v9i1.715
14. X-ray computed tomography vs Archimedes method: a head-to-head comparison / *T. Ledwaba* [et al.] // *MATEC Web of Conferences* 388. 2023. URL: <https://doi.org/10.1051/mateconf/202338808002> (дата обращения: 15.12.2025).
15. Procedure for uranium-molybdenum density measurements and porosity determination / *R. Prabhakaran* [et al.]. Richland : Pacific Northwest National Laboratory, 2016. URL: https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-25793.pdf (дата обращения: 15.12.2025).
16. *Spierings A. B., Schneider M., Eggenberger R.* Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts // *Rapid Prototyping Journal*. 2011. Vol. 17, № 5. P. 380–386. <https://doi.org/10.1108/13552541111156504>

17. Verification of the hydrostatic weighing system with existing gold purity instruments / *F. M. Nor* [et al.] // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2020.
URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/824/1/012007> (дата обращения: 15.12.2025).
18. *McLinden M. O., Splett J. D.* A liquid density standard over wide ranges of temperature and pressure based on toluene // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2008. Vol. 113, № 1. P. 29–67. <https://doi.org/10.6028/jres.113.005>
19. Measurement of the volume and density of weight by hydrostatic weighing method / *R. Sukhon* [et al.] // *Siam Physics Congress*, 2011. P. 1–4.
20. *Bowman H. A., Schoonover R. M., Jones M. W.* Procedure for high precision density determinations by hydrostatic weighing // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1967. Vol. 71C, № 3. P. 179–198.
21. Inmetro hydrostatic weighing system – determination of solids volume / *J. J. P. Santos Junior* [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1044. P. 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1044/1/012036>
22. A critical assessment of the Archimedes density method for thin-wall specimens in laser powder bed fusion: Measurement capability, process sensitivity and property correlation / *D. Bruce* [et al.] // *Journal of Manufacturing Processes*. 2022. Vol. 79. P. 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.04.059>

REFERENCES

1. Potapov AI, Syas'ko VA. Non-destructive methods and means of thickness control of coatings and products. Scientific, methodological and reference manual. Saint-Petersburg: Gumanistika; 2009. 904 p. (In Russ.).
2. Maddalozzo AED, Giustina MD, Zorzi JE, Roesch-Ely M, Aguzzoli C. Study of physicochemical and biological properties of UHMWPE joint implant with Ti, Ta, and Zr thin films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2025;142(8):56521. <https://doi.org/10.1002/app.56521>
3. Podymova NB, Sokolovskaya Yu G. Nondestructive ultrasonic testing of porosity in aluminum coatings using a laser optoacoustic method. *Kontrol. Diagnostika*. 2025;28(1(319)):49–55. (In Russ.). <https://doi.org/10.14489/td.2025.01.pp.049-055>
4. Sil'chenko OB, Siluyanova MV, Hopin PN. Investigations of density and porosity of coatings made of ceramic-polymeric or composites with quasi-crystals obtained with gas-detonation method and method of gas-dynamic sputtering. *Bulletin of Bryansk State Technical University*. 2020;7:4–11. (In Russ.). <https://doi.org/10.30987/1999-8775-2020-7-4-11>
5. Shipitsyna MV. Metrological support for measurements of coating material density to determine coating thickness using radiation methods. Part 2. *Legal and Applied Metrology*. 2025;4:54–60. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/2782-5418.2025-4-54-60>
6. Kazantsev VV, Medvedevskikh SV, Vasiliev AS. The state primary standard of units of surface density and mass fraction of elements in coatings of GET 168-2015. *Measurement Techniques*. 2018;9:17–19. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2018-9-17-19>
7. Shipitsyna MV, Tyurnina AE. 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>
8. Tsvetyansky AL, Revenko AG. X-Ray fluorescence determination of the chemical composition and coating thickness of artifact surfaces using the intensity ratio of α - and β -Lines. *X-Ray Spectrometry*. 2025;54(4):309–444. <https://doi.org/10.1002/xrs.3464>
9. Chuparina EV, Revenko AG. Application of X-ray spectral analysis in Russia to determine chemical elements in medicinal plants. *Journal of Analytical Chemistry*. 2024;79(12):1679–1693. <https://doi.org/10.1134/S1061934824701247>
10. Kazantsev VV, Vasilyev AS. Multiparametric reference materials for metrological support in the area of coating parameter control. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2018;14(3–4):9–15. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-9-15>
11. The current distribution in electrochemical cells. In: *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*. Springer, Boston; 2005. P. 101–143. https://doi.org/10.1007/0-306-47564-2_4
12. Kwapisz R, Cone RL, Thiel CW. Quantifying antisite defect concentrations in yttrium aluminum garnet by high-precision density analysis. *Journal of Luminescence*. 2022;252: 119408. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119408>
13. Su Yi, Marti K, Wüthrich C. The determination of the volume of weights in the range of 1 g – 5 kg: a comparison of hydrostatic weighing and double weighing in air using the Monte Carlo simulation. *Acta IMEKO*. 2020;9(1):61–68. https://doi.org/10.21014/acta_imeko.v9i1.715
14. Ledwaba T, Mbuyisa B, Blakey-Milner B, Steenkamp C, Du Plessis A. X-ray computed tomography vs Archimedes method: a head-to-head comparison. Available at: <https://doi.org/10.1051/mateconf/202338808002> [Accessed 15 December 2025].

15. Prabhakaran R, Devaraj A, Joshi V, Lavender C. Procedure for uranium-molybdenum density measurements and porosity determination. Richland: Pacific Northwest National Laboratory; 2016.
URL: https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-25793.pdf [Accessed 15 December 2025].
16. Spierings AB, Schneider M, Eggenberger R. Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts. *Rapid Prototyping Journal*. 2011;17(5):380–386. <https://doi.org/10.1108/13552541111156504>
17. Nor FM, Tamuri AR, Ismail AK, Mazuki AAM. Verification of the hydrostatic weighing system with existing gold purity instruments. Available at: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/824/1/012007> [Accessed 15 December 2025].
18. McLinden MO, Splett JD. A liquid density standard over wide ranges of temperature and pressure based on toluene. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2008;113(1):29–67. <https://doi.org/10.6028/jres.113.005>
19. Sukhon R, Tulasombut V, Laopornpichayanuwat W, Pangviwat T, Mitaree M. Measurement of the volume and density of weight by hydrostatic weighing method. In: *Siam Physics Congress*, 2011. P. 1–4.
20. Bowman HA, Schoonover RM, Jones MW. Procedure for high precision density determinations by hydrostatic weighing. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1967;71C(3):179–198.
21. Santos Junior JJP, Pereira RG, Rosendahl M, Santo Filho DM, Gouveia JMG, Barbosa APF et al. Inmetro hydrostatic weighing system – determination of solids volume. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018;1044:012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1044/1/012036>
22. Bruce D, Paradise P, Saxena A, Temes S, Clark R, Noe C et al. A critical assessment of the Archimedes density method for thin-wall specimens in laser powder bed fusion: Measurement capability, process sensitivity and property correlation. *Journal of Manufacturing Processes*. 2022;79:185–192. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.04.059>

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>

Васильев Александр Сергеевич – старший 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 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>

Anastasiya 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>

Alexander S. Vasiliev – Senior 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>