

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ ИМ.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА»**

На правах рукописи



ВАСИЛЬЕВ Александр Сергеевич

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ
ПЛОТНОСТИ И МАССОВОЙ ДОЛИ ЭЛЕМЕНТОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ И
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ С
ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА**

Специальность –

2.2.10 «Метрология и метрологическое обеспечение»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2025

Работа выполнена в лаборатории метрологии термометрии и поверхностной плотности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» (лаборатория 221).

Научный руководитель:	Казанцев Вячеслав Васильевич , кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории метрологии термометрии и поверхностной плотности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» (лаборатория 221)
Официальные оппоненты:	Левин Александр Давидович , доктор технических наук, ведущий научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений» Соломенчук Павел Валентинович , кандидат технических наук, ведущий специалист общества с ограниченной ответственностью «КОНСТАНТА»
Ведущая организация:	Общество с ограниченной ответственностью «ИНТРОН ПЛЮС», ул. Электродная, д. 11, стр. 1, г. Москва, Россия, 111524

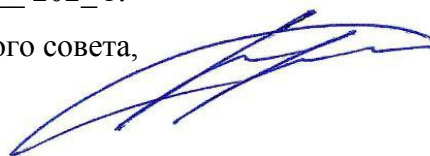
Защита состоится «27» мая 2025 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета 32.1.001.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» по адресу: 190005, Санкт– Петербург, Московский пр., д. 19.

Диссертация и автореферат размещены на сайте ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» по ссылке: <https://www.vniim.ru/dissert.html>

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «__» _____ 202_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук



К.В. Чекирда

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Современная промышленность характеризуется широким применением разнообразных покрытий из разнообразных металлов и их сплавов (многослойных и многокомпонентных), благодаря чему они могут обеспечивать специальные (функциональные) свойства изделий. Многослойные покрытия позволяют придавать изделию особые свойства, например, на поверхность металла можно нанести слой твердого и износостойкого покрытия (нитрид титана), а поверх него слой с низким коэффициентом трения (дисульфид молибдена). Границы между слоями покрытия служат надежным барьером против распространения трещин и повышают общую прочность покрытия. Некоторые виды покрытий позволяют повысить адгезию покрытия за счет предотвращения появления оксидов (например, подслой никеля для золотого покрытия). Многокомпонентные покрытия позволяют повысить общую прочность покрытия (например, олово-висмут) и обеспечить особые свойства (например, различные виды покрытий железо-никель используются в магнитных чувствительных элементах).

Важнейшими характеристиками указанных покрытий, наряду с толщиной, являются поверхностная плотность (далее – ПП) и массовая доля элементов в покрытии (далее – МД).

Наиболее распространенным методом для исследования металлических покрытий является метод рентгенофлуоресцентного анализа (далее – РФА), наряду с поверхностной плотностью и толщиной покрытий (в диапазоне от 10 нм до 50 мкм), который позволяет измерять массовую долю элементов в покрытиях, в том числе многокомпонентных и многослойных покрытиях, с высокой локальностью измерений (площадь измеряемого участка от 0,01 мм²). Средства измерений (далее – СИ), основанные на методе РФА и имеющие высокие метрологические и технические характеристики, всегда были востребованы, а в настоящее время они стали особенно значимыми в связи с разработкой и внедрением современных технологий нанесения многокомпонентных и многослойных покрытий, требующих соответствующего метрологического обеспечения.

За последнее десятилетие проведены испытания в целях утверждения типа и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (далее – ФИФ ОЕИ) рентгенофлуоресцентные измерители поверхностной плотности и толщины однослойных покрытий, отличающиеся широкими потенциальными измерительными возможностями, в том числе заявляемой производителями возможностью измерения массовой доли элементов в многокомпонентных и многослойных (до 24 слоев) покрытиях, что не

обеспечено, в том числе, соответствующими стандартными образцами и нормативными документами.

В связи с этим необходимость разработки методических основ измерений, технических средств и нормативных документов (метрологического обеспечения) в части измерений параметров покрытий методом РФА и создания номенклатуры стандартных образцов с основными видами сочетаний применяемых покрытий и оснований является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

В России исследования в области измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях развивались на основе работ отечественных и зарубежных учёных, включая Ревенко А.Г., Павлинского Г.В., Нарцева В.М., Цветянского А.Л. и других. В 1981 году в Свердловском филиале ВНИИМ была создана установка высшей точности УВТ-13-А-81, предназначенная для воспроизведения и передачи единицы поверхностной плотности покрытий в диапазоне (5-400) г/м². В 2005 году на основе этой установки был создан государственный специальный эталон единицы поверхностной плотности покрытий ГЭТ 168-2005 с диапазоном воспроизведения и передачи единицы (1-1000) г/м². В 2010 году измерительные возможности эталона были расширены до (0,1-1000) г/м². После модернизации в 2015 году эталон получил возможность воспроизводить и передавать единицу массовой доли элементов в покрытиях. Методическую реализацию метода при измерении поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях с использованием ГЭТ 168 описывали С.В. Медведевских, В.В. Казанцев, А.С. Васильев.

До настоящего исследования методика измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях разработана не была.

Цель работы

Обеспечение единства и требуемой точности измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных металлических покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.

Основные задачи исследования

1. Анализ состояния метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях.
2. Разработка физико-математической модели измерений поверхностной плотности многослойных однокомпонентных металлических покрытий на ГЭТ 168 для учёта влияния

ослабления интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения верхними слоями покрытия.

3. Разработка физико-математической модели измерений массовой доли элементов и поверхностной плотности однослойных многокомпонентных металлических покрытий на ГЭТ 168 с учетом коэффициентов чувствительности каждого элемента.

4. Научное обоснование основных положений и создание методики измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов многослойных и многокомпонентных металлических покрытий методом рентгенофлуоресцентного анализа на основе разработанных физико-математических моделей.

5. Разработка государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях, учитывающей средства измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных и многослойных покрытиях.

6. Разработка номенклатуры стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных и многослойных металлических покрытиях с прослеживаемостью к ГЭТ 168 с различными сочетаниями покрытий и оснований для обеспечения потребностей промышленности.

7. Подтверждение эквивалентности ГЭТ 168, реализующего разработанную методику измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных и многослойных металлических покрытиях методом рентгенофлуоресцентного анализа, национальным эталонам других государств посредством проведения международных пилотных сличений по измерению молярной доли платины в двухкомпонентном покрытии платина-никель на кремнии ССQM-P229 и дополнительным сличениям по измерению толщины никелевого покрытия на стали COOMET.L-S16.

Область исследования

Соответствует пункту 5 «Совершенствование системы обеспечения единства измерений и метрологической инфраструктуры страны» паспорта специальности 2.2.10 «Метрология и метрологическое обеспечение».

Научная новизна исследования

1. Разработана физико-математическая модель измерений поверхностной плотности многослойных однокомпонентных металлических покрытий, основанная на принципе послойного измерения поверхностной плотности каждого слоя покрытия с учетом поправки на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера.

2. Разработана физико-математическая модель измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов для однослойных многокомпонентных металлических покрытий на основе учета массовой доли и интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения эталонов сравнения (коэффициентов чувствительности).

3. Обоснованы и установлены метрологические характеристики 22 типов стандартных образцов поверхностной плотности двухслойных однокомпонентных металлических покрытий и поверхностной плотности и массовой доли элементов двухкомпонентных однослойных металлических покрытий с учетом их неоднородности и неоднородности эталонов сравнения, обеспечивающие относительные погрешности аттестованных значений поверхностной плотности покрытий и массовой доли элементов в покрытиях, сопоставимые с относительными расширенными неопределенностями для стандартных образцов, выпускаемых Национальными метрологическими институтами других государств.

4. Доказана эквивалентность ГЭТ 168, реализующего разработанную методику измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных металлических покрытиях с применением рентгенофлуоресцентного анализа, национальным эталонам Национальных метрологических институтов других государств посредством проведения международных пилотных сличений в области определения молярной доли платины в покрытии платина-никель на кремнии ССQM-P229 и дополнительных сличений по измерению толщины никелевого покрытия на стали COOMET.L-S16.

Теоретическая и практическая значимость исследования

1. Созданные физико-математические модели на основе послойного измерения поверхностной плотности каждого слоя покрытия с учетом поправки на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера и учета массовой доли и интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения эталонов сравнения (коэффициентов чувствительности) обеспечивают возможность воспроизведения и передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных многокомпонентных металлических покрытий методом рентгенофлуоресцентного анализа.

2. На основе проведенных исследований актуализирована государственная поверочная схема для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях в части многослойных и многокомпонентных покрытий.

3. Создана и внедрена в практику номенклатура из 22 типов стандартных образцов для воспроизведения и передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов для однослойных многокомпонентных покрытий с наивысшей в стране точностью для оценки соответствия и испытания средств измерений в целях утверждения типа.

4. Подтверждены измерительные и калибровочные возможности ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» на уровне Международного комитета мер и весов и Региональной метрологической организации КООМЕТ посредством проведения международных пилотных сличений ССQM-P229 по измерению молярной доли платины в покрытии сплавом платина-никель на кремнии и дополнительных сличений СООМЕТ.L-S16 по измерению толщины никелевого покрытия на стали.

Внедрение результатов работы

Разработанная методика измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных многокомпонентных металлических покрытий внедрена в практическую сферу деятельности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» в качестве двух методик:

- МВ-07-ГЭТ-168-2015 «ГСИ. Методика воспроизведения и передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168»;

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

Методика МВ-07-ГЭТ-168-2015 включает в себя реализацию предложенных автором физико-математических моделей послойного измерения поверхностной плотности каждого слоя покрытия с учетом поправки на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера и определения коэффициентов чувствительности с помощью эталонов сравнения.

Методика МРН-10-ГЭТ-168-2015 включает в себя реализацию предложенного автором способа оценки неопределенности значений поверхностной плотности и массовой доли элементов многослойных многокомпонентных покрытий.

По состоянию на настоящее время в научно-исследовательские институты, предприятия электротехнической промышленности, исследовательские и испытательные лаборатории поставлены 4 экземпляра ГСО 11655-2020, 5 экземпляров ГСО 11650-2020, 5 экземпляров ГСО 11657-2020, 6 экземпляров ГСО 11653-2020, 5 экземпляров ГСО 11651-2020 и 4 экземпляра ГСО 11156-2018/ГСО 11159-2018.

Методология и методы исследования

При решении задач диссертационного исследования были применены: теоретический анализ метрологического обеспечения в области измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях, синтез при разработке методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях на ГЭТ 168, аналитический метод при по-

строении физико-математической модели измерения поверхностной плотности многослойных покрытий и физико-математической модели измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных покрытиях, экспериментальные методы при исследовании метрологических характеристик образца для сличений и стандартных образцов, включая алгоритмы статистической обработки результатов измерений.

Положения, выносимые на защиту

1. Воспроизведение единицы поверхностной плотности в многослойных однокомпонентных металлических покрытиях с учетом поправки на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера обеспечивает измерение поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,1-60) г/м² с относительной расширенной неопределенностью (2,5-5,0) %.

2. Воспроизведение единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в однослойных многокомпонентных металлических покрытиях с учетом массовой доли и интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения эталонов сравнения (коэффициентов чувствительности) обеспечивает измерение массовой доли элементов в покрытии в диапазоне (1-100) % с относительной расширенной неопределенностью (5-15) % и поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,1-300) г/м² с относительной расширенной неопределенностью (2,5-5,0) %.

3. Разработанная номенклатура из 17 типов стандартных образцов поверхностной плотности двухслойных однокомпонентных покрытий и 5 типов стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов для однослойных многокомпонентных покрытий обеспечивает измерение массовой доли элементов в покрытии в диапазоне (1-100) % с относительной расширенной неопределенностью (5-15) % и поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,1-300) г/м² с относительной расширенной неопределенностью (2,5-5,0) %, что сопоставимо с метрологическими характеристиками процедур измерений, применяемых в национальных метрологических институтах других стран.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе, базируется на адекватности применённых физико-математических моделей измерений, корректной реализации описанной методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов многослойных многокомпонентных покрытий, а также подтверждением степени эквивалентности Государственного первичного эталона ГЭТ 168, реализующего разработанную на основе исследований методику измерений, и включающего в себя пове-

ренные и калиброванные средства измерений, с эталонами других государств в рамках международных пилотных сличений по молярной доле платины в покрытии платина-никель на кремнии и дополнительных сличениях по толщине никелевого покрытия на стали.

Личный вклад автора

Автором проведён анализ востребованности методов воспроизведения и средств передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях. Автором разработаны физико-математическая модель измерения поверхностной плотности многослойных однокомпонентных металлических покрытий на основе послойного измерения поверхностной плотности каждого слоя покрытия с учетом поправки на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера и физико-математическая модель измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов однослойных многокомпонентных металлических покрытий на основе определения коэффициентов чувствительности с помощью эталонов сравнения. Автором выявлены и количественно оценены факторы, влияющие на неопределенность измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в разработанной методике измерений. Разработанная автором методика измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях и оценки неопределенности полученных значений была включена в МВ-07-ГЭТ-168-2015 «ГСИ. Методика воспроизведения и передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168» и МРН-10-ГЭТ-168-2015 «ГСИ. Методика расчета неопределенности воспроизведения единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168». Автором непосредственно проведены все экспериментальные исследования и выполнена интерпретация результатов по измерению поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях для валидации разработанной методики измерений. Автором проведены исследования технологии изготовления и испытания в целях утверждения типа 17 типов стандартных образцов поверхностной плотности двухслойных однокомпонентных покрытий и 5 типов стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов для однослойных многокомпонентных покрытий. Автором непосредственно проведены все экспериментальные исследования и обработка результатов при участии в международных пилотных сличениях ССQM-P229 по измерению молярной доли платины в покрытии сплавом платина-никель на кремнии и международных дополнительных сличениях COOMET.L-S16 по измерению толщины никелевого покрытия на стали.

Апробация работы

Апробация разработанных методических подходов и процедур, алгоритмов оценивания неопределённостей была проведена при участии в международных пилотных сличениях CCQM-P229, проводимых Корейским научно-исследовательским институтом эталонов и науки в рамках Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии под эгидой Международного бюро мер и весов, а также международных дополнительных сличениях COOMET.L-S16 с Физико-техническим институтом Германии.

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях:

- III Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 11-14 сентября 2018 года, Екатеринбург,
- Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений (MSCSMQ 2018), Санкт-Петербург, 2018,
- IV Международная научно-техническая конференция «Метрология физико-химических измерений», 16-18 сентября 2019 года, Суздаль,
- IV Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 1-3 декабря 2020 года, Санкт-Петербург,
- V Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 13-16 сентября 2022 года, Екатеринбург,
- III Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 11-14 июня 2024 года, Санкт-Петербург,
- VI Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 13-16 сентября 2024 года, Екатеринбург.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 10 работ, в том числе: 3 статьи в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, из них 1 статья в научных журналах, индексируемых базой данных Scopus, 1 – Web of Science; 7 в сборниках трудов международных конференций.

Структура и объём диссертации

Структура диссертации представляет собой законченный текст, изложенный на 248 страницах, состоящий из введения, четырех глав, 2 приложений, выводов и списка литературы, включающего 111 библиографических ссылок. Диссертация содержит 175 таблиц и 49 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены обоснования актуальности темы диссертационной работы, показаны степень разработанности темы исследования, её научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведён анализ состояния метрологического обеспечения, в том числе методов и средств измерений, нормативных документов и стандартов, в области измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях, наглядно демонстрирует необходимость разработки теоретических основ проведения измерения, отечественных стандартных образцов, способных обеспечить метрологическую прослеживаемость результатов измерений к ГЭТ 168, с техническими и метрологическими характеристиками, удовлетворяющими современным и перспективным требованиям, а также методик измерения.

Во второй главе научно обоснованы физико-математические модели процессов и основных положений методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных металлических покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа. Основные положения физико-математических моделей получены из классической теории рентгенофлуоресцентного анализа и не противостоят общепринятым моделям обработки результатов измерений методом РФА. Получены зависимости, которые позволяют рассчитать поверхностную плотность и массовую долю элементов в многослойных многокомпонентных металлических покрытиях и оценить граничные условия применимости разработанных моделей, и основных положений методики измерений.

Автором предложен метод определения коэффициентов чувствительности элементов многослойных и многокомпонентных покрытий с помощью эталонов сравнения ПП и МД в покрытиях (далее – ЭС).

Единица МД в покрытии передается ЭС при помощи измерений МД на государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012 (далее – ГВЭТ 196-1), который получает единицу от государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196-2023 и ГЭТ 176-2019.

Единица ПП передается ЭС при помощи гравиметрических измерений на поверенных весах и измерительном видеомикроскопе, которые через непрерывную цепочку поверок получают единицы от государственного первичного эталона единицы длины – метра ГЭТ 2-2021 и государственного первичного эталона единицы массы - килограмма ГЭТ 3-2020.

Схема обеспечения метрологической прослеживаемости массовой доли элементов в покрытиях приведена на рисунке 1. Схема обеспечения метрологической прослеживаемости поверхностной плотности покрытий приведена на рисунке 2.

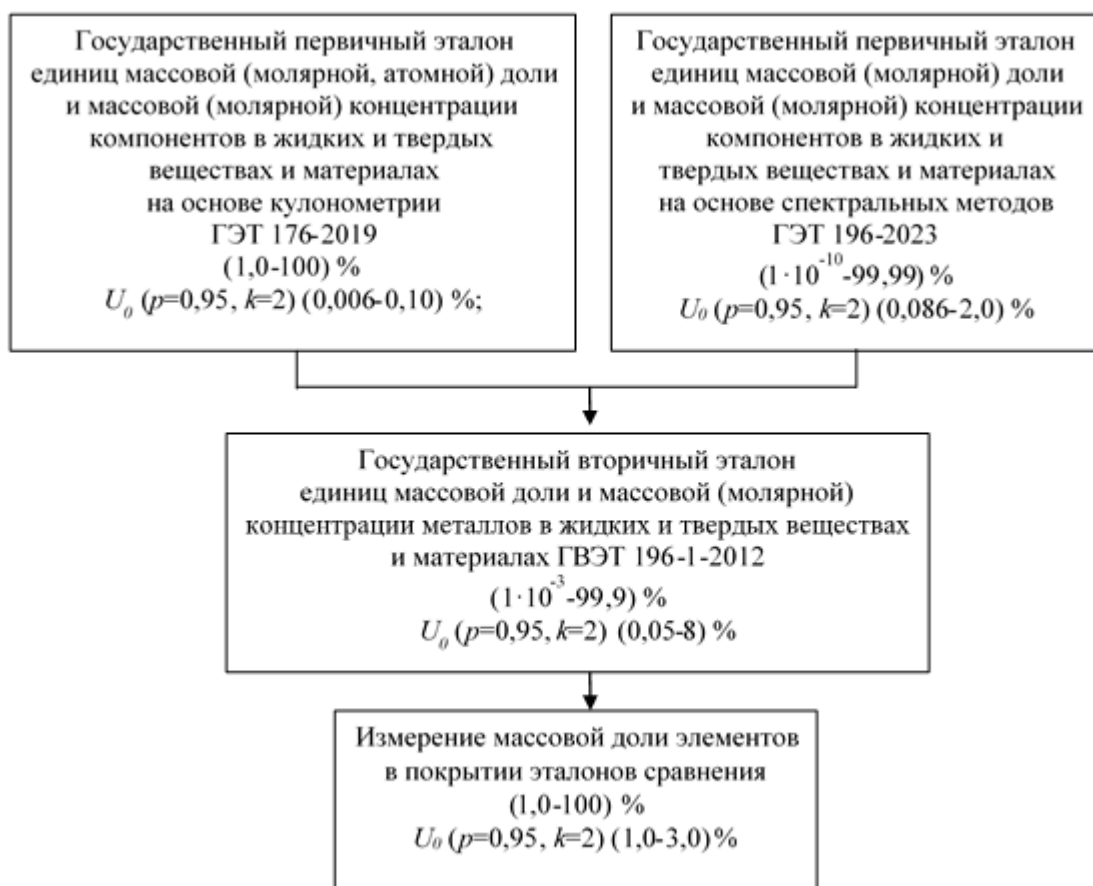


Рисунок 1 – Схема обеспечения метрологической прослеживаемости массовой доли элементов в покрытиях

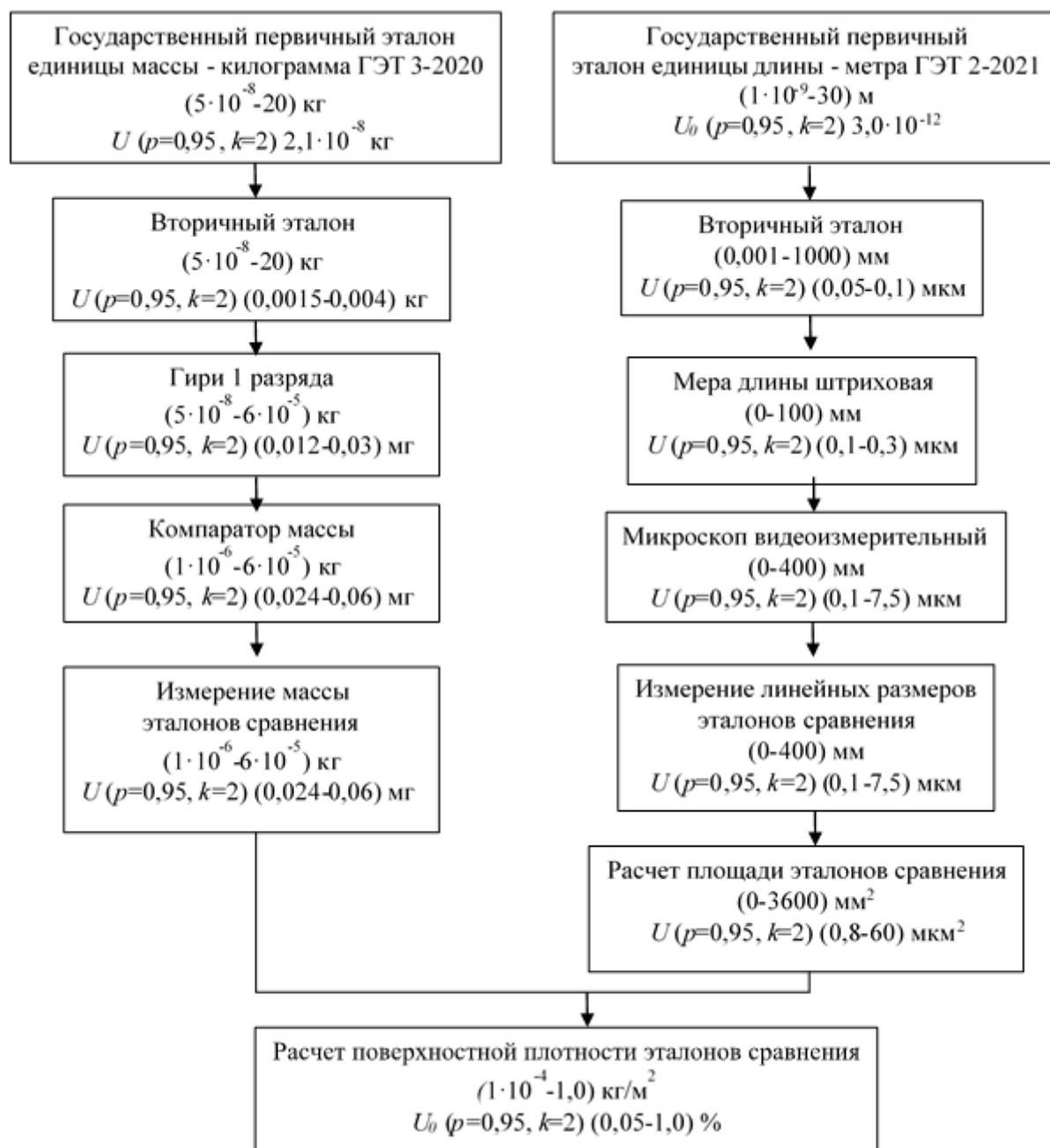


Рисунок 2 – Схема обеспечения метрологической прослеживаемости
поверхностной плотности покрытий

Автором было предложено проводить измерения интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения при одинаковых параметрах (расположение рентгеновской оптики и детектора, параметры рентгеновской трубки, близкие значения поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытии у эталонов сравнения), чтобы уравнение изменения плотности потока рентгенофлуоресцентных фотонов в результате взаимодействия с веществом можно было аппроксимировать более простыми линейными и экспоненциальными уравнениями и определять параметры исследуемых образцов с помощью ЭС.

В частности, в работе предложено обозначить постоянной k_i параметры, связанные с геометрией расположения рентгеновской трубки и детектора, интенсивностью первичного излучения рентгеновской трубки, эффективностью детектора на данной длине волны и эффектами взаимодействия рентгеновского излучения с веществом исследуемого образца, и заменить массовый коэффициент поглощения первичного и вторичного рентгеновского излучения μ^* на линейный коэффициент поглощения τ^* для перехода от толщины к поверхностной плотности покрытия, в таком случае уравнение интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения, связанное с поглощением фотонов атомами i -го элемента в покрытии, примет вид

$$I_i = k_i \cdot x_i \frac{1 - e^{-\tau^* \cdot \rho}}{\tau^*}, \quad (1)$$

где I_i – среднее арифметическое значение интенсивности пика i -го элемента исследуемого образца, имп/с;

k_i – градуировочный коэффициент, %/(имп/с);

x_i – массовая доля i -го элемента, %;

ρ – поверхностная плотность покрытия, кг/м²;

τ^* – суммарный линейный коэффициент поглощения, м²/кг.

Если рассматривать однослойное многокомпонентное покрытие, то можно ввести обозначение $\widehat{\beta}_i = \frac{\tau^*}{k_i(1 - e^{-\tau^* \cdot \rho})}$, тогда формулу (1) можно преобразовать в виде

$$x_i = \widehat{\beta}_i \cdot I_i. \quad (2)$$

В формуле (2) не учитывается, что сумма массовых долей элементов в покрытии должна быть равна 100 %. Для приведения суммы массовых долей элементов в покрытии к 100 % автором было предложено ввести в формулу (2) корректирующий множитель $\frac{\sum_{j=1}^k \widehat{x}_j}{\sum_{j=1}^k \widehat{\beta}_j I_j}$, который имеет значение, близкое к единице. В этом случае формула (2) преобразуется в формулу для массовой доли i -го элемента в покрытии

$$x_i = \frac{\widehat{\beta}_i I_i}{\sum_{j=1}^k \widehat{\beta}_j I_j} \left(\sum_{j=1}^k \widehat{x}_j \right), \quad (3)$$

где x_i – массовая доля i -го элемента, %;

\widehat{x}_j – массовая доля j -го элемента в покрытии ЭС, %;

k – общее количество элементов в покрытии.

Среднее арифметическое значение интенсивности пика j -го элемента в покрытии по всем точкам рассчитывается по формуле

$$I_j = \frac{1}{nL} \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^n I_{jli}, \quad (4)$$

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

n – количество измерений в точке;

L – количество точек.

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

$$\hat{\beta}_j = \frac{\hat{x}_j}{\hat{I}_j}, \quad (5)$$

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

Значение ПП многокомпонентного однослойного покрытия рассчитывается с помощью линейной аппроксимации экспоненциальной зависимости через определенное гравиметрическим методом значение ПП покрытия ЭС по формуле

$$\rho = \frac{\hat{\rho} \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j I_{jli}}{\sum_{m=1}^k \hat{x}_m}, \quad (6)$$

где $\hat{\rho}$ – значение поверхностной плотности покрытия ЭС, г/м².

В общем виде зависимость ПП k -го слоя покрытия многослойного однокомпонентного покрытия от интенсивности излучения элемента этого слоя, ПП верхних слоев покрытия (при наличии) и матричных эффектов других элементов (при наличии) можно выразить как

$$\rho_k = f_{\rho}^{\text{град}}(I_k) f_{\rho}^{\text{осл}}(I_{l \neq k}) = (a_k \cdot \bar{I}_k + b_k) \cdot \prod_{l \neq k} (d_l \cdot e^{-c_l \rho_l}). \quad (7)$$

Данная модель позволяет оценивать неопределенность измерения ПП каждого слоя покрытия ЭС и исследуемого образца.

В случае линейной аппроксимации составляющая уравнения (7), связанная с градуировочной характеристикой при измерении ПП k -го слоя покрытия рентгенофлуоресцентным методом, описывается формулой

$$f_{\rho}^{\text{град}}(I_k) = a_k \cdot \bar{I}_k + b_k, \quad (8)$$

где a_k – параметр градуировочной характеристики для k -го слоя покрытия, (г/м²)/(имп/с);

b_k – параметр градуировочной характеристики для k -го слоя покрытия, г/м²;

\bar{I}_k – среднее арифметическое значение площади пика элемента из k -го слоя, имп/с.

Ослабление интенсивности рентгеновского излучения при прохождении под прямым углом через материал толщиной x подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, который имеет вид

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\mu(\lambda)\rho h}, \quad (9)$$

где $I(\lambda)$ – интенсивность рентгеновского излучения на длине волны λ после прохождения через материал, имп/с;

$I_0(\lambda)$ – интенсивность первичного рентгеновского излучения на длине волны λ , имп/с;

$\mu(\lambda)$ – массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения на длине волны λ , $\text{кг}^{-1}\text{м}^2$;

ρ – плотность материала, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$;

h – толщина материала, через который прошло рентгеновское излучение, м.

Поскольку интенсивность излучения элемента верхнего слоя покрытия пропорциональна его поверхностной плотности, то формулу (9) для нескольких слоев покрытия можно преобразовать в приведенную ниже формулу

$$f_{\rho}^{\text{осл}}(I_{l \neq k}) = \prod_{l \neq k} (d_l \cdot e^{-c_l \rho l}), \quad (10)$$

где c_l и d_l – параметры градуировочной характеристики ослабления l -м слоем покрытия;

ρ_l – ПП l -го слоя, расположенного над k -м слоем покрытия, $\text{г}/\text{м}^2$.

Установлены основные параметры и разработаны эталоны сравнения для определения граничных условий и метрологических характеристик методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных металлических покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа и ее последующей валидации.

Экспериментально подтверждена возможность использования составных эталонов сравнения для имитации многослойных покрытий и измерения массовой доли элементов в покрытии на ГВЭТ 196-1.

Экспериментально подтверждена возможность реализации основных положений методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных металлических покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа: получение первичной измерительной информации измерений, обработка и выделение информативных параметров, интерпретация результатов.

На основании теоретических и экспериментальных исследований установлены следующие граничные условия и метрологические характеристики разработанной методики измерений:

- диапазон измерения поверхностной плотности покрытия методом рентгенофлуоресцентного анализа (0,1-300) г/м² для однослойных покрытий и (0,1-60) г/м² для многослойных покрытий;

- относительная расширенная неопределенность измерения поверхностной плотности покрытия не превышает 2,5 % для верхнего слоя покрытия и 5,0 % для нижнего слоя;

- диапазон измерения массовой доли элементов в покрытиях (1-100) %;

- относительная расширенная неопределенность измерения массовой доли элементов в покрытиях (3-15) %;

- относительное отклонение значений массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения и исследуемых образцов не должно превышать 10 %.

В третьей главе обоснована и разработана методика измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в части многослойных металлических покрытий с применением рентгенофлуоресцентного анализа на основе разработанной физико-математической модели, которая учитывает поправку на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера и обеспечивает воспроизведение единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,1-60) г/м² с относительной расширенной неопределенностью (2,5-5,0) %.

Обоснована и разработана методика измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в части многокомпонентных металлических покрытий с применением рентгенофлуоресцентного анализа на основе разработанной физико-математической модели, которая основана на определении коэффициентов чувствительности с помощью эталонов сравнения и обеспечивает воспроизведение и передачу единицы массовой доли элементов в покрытии в диапазоне (1-100) % с относительной расширенной неопределенностью (5-15) % и единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,1-300) г/м² с относительной расширенной неопределенностью (2,5-5,0) %.

Проведена валидация разработанной методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных металлических покрытиях с применением рентгенофлуоресцентного анализа с помощью эталонов сравнения с двухкомпонентным двухслойным покрытием, подтвердившая граничные условия и метрологические характеристики методики измерений.

Разработанная методика измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных металлических покрытиях с применением

рентгенофлуоресцентного анализа внедрена в сферу деятельности ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в качестве двух методик:

- МВ-07-ГЭТ-168-2015 «ГСИ. Методика воспроизведения и передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168»;

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

Доказана эквивалентность ГЭТ 168, реализующего разработанную методику измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в однослойных многокомпонентных металлических покрытиях, национальным эталонам других государств посредством участия в международных пилотных сличениях в рамках Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии под эгидой Международного бюро мер и весов в области измерения молярной доли платины в покрытии платина-никель и в дополнительных сличениях в рамках КОOMET в области измерения толщины никелевого покрытия на стали.

В результате международных пилотных сличений ССQM-P229 по измерению молярной доли платины в покрытии сплавом платина-никель на кремнии получено опорное значение массовой доли платины 79,3 % с расширенной неопределенностью ($k = 2, p = 0,95$) в абсолютной форме 4,1 %, по данным УНИИМ получено значение 79,3 % с расширенной неопределенностью ($k = 2, p = 0,95$) в абсолютной форме 7,6 %. Предварительные результаты сличений приведены на рисунке 3.

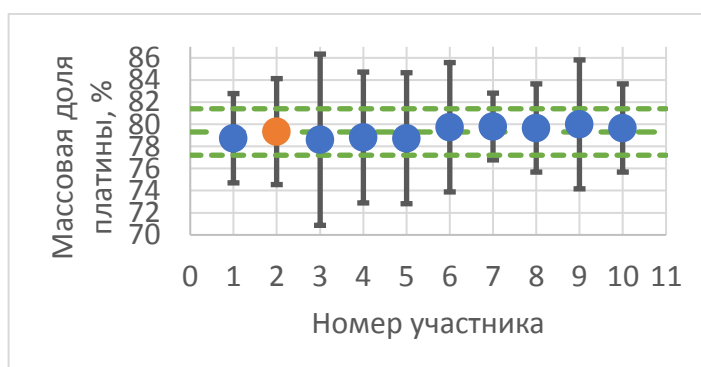


Рисунок 3 – Предварительные результаты сличений

Результаты международных дополнительных сличений COOMET.L-S16 в виде отклонений от опорного значения приведены на рисунке 4. На основе положительного результата участника дополнительных сличений COOMET.L-S16 пройдена процедура регистрации калибровочных и измерительных возможностей ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в базе данных МБМВ, данные опубликованы 24.12.2014.

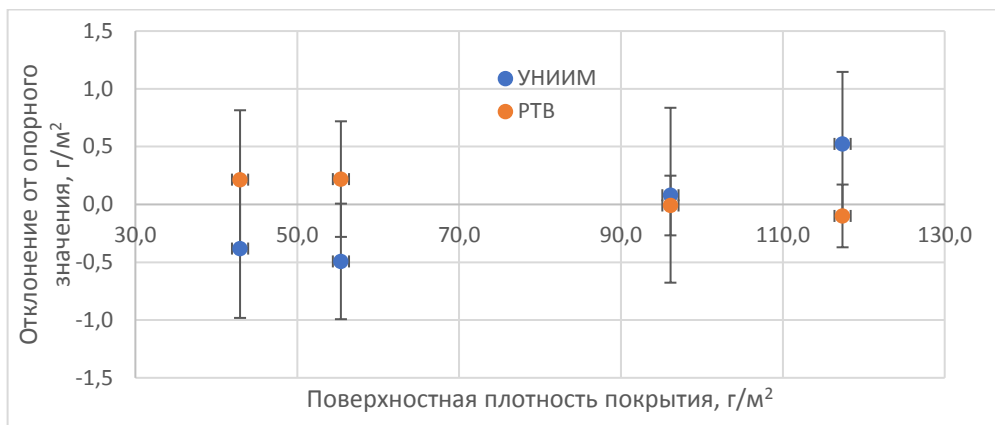


Рисунок 4 – Результаты сличений COOMET.L-S16 в виде отклонений от опорного значения

На основе проведенного комплекса теоретических и экспериментальных исследований усовершенствована государственная поверочная схема для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях в части многослойных и многокомпонентных покрытий путем введения новой ветви с установленными метрологическими характеристиками для средств измерения, которая была утверждена приказом Росстандарта от 28.09.2018 № 2089. Графическая часть ГПС приведена на рисунке 5.

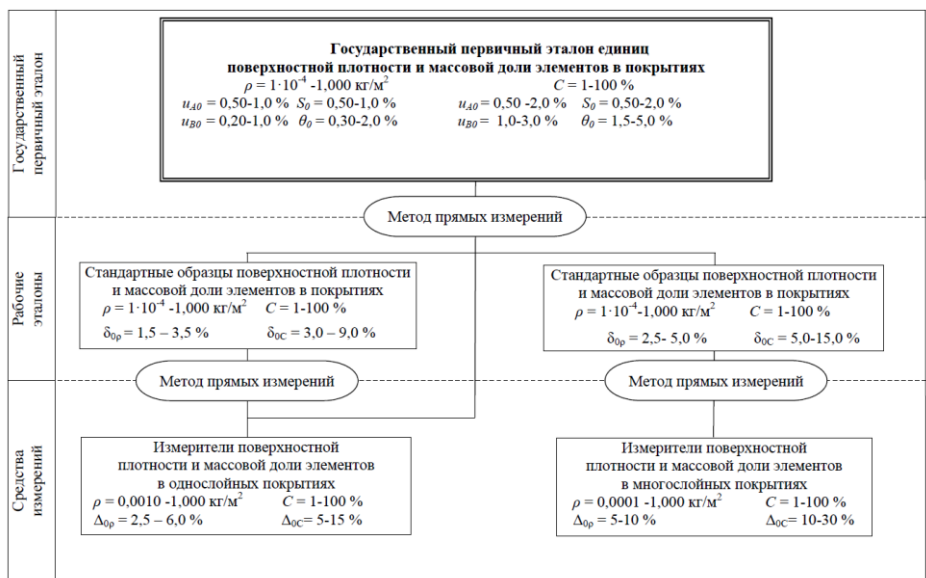


Рисунок 5 – Графическая часть государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях

В четвертой главе приведены результаты разработки, испытаний и внедрения 17 типов стандартных образцов поверхностной плотности двухслойных однокомпонент-

ных покрытий с применением разработанной методики измерений поверхностной плотности многослойных однокомпонентных покрытий на основе послойного измерения поверхностной плотности покрытия каждого слоя с учетом поправки на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера, обеспечивающие передачу единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (7-180) г/м² с относительной погрешностью $\pm 2,5$ % для верхнего слоя и $\pm 5,0$ % для нижнего слоя.

Также приведены результаты разработки, испытаний и внедрения 5 типов стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов для однослойных многокомпонентных покрытий с применением разработанной методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в однослойных многокомпонентных покрытиях на основе определения коэффициентов чувствительности с помощью эталонов сравнения, обеспечивающие передачу единицы массовой доли элементов в покрытиях в диапазоне (1-100) % с относительной погрешностью $\pm (3-9)$ % и единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,76-147) г/м² с относительной погрешностью $\pm 2,5$ %.

Внедрение полученных в ходе диссертационной работы результатов позволило обеспечить потребности промышленности и калибровочных и испытательных лабораторий в стандартных образцах поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных и многослойных покрытиях, повысить эффективность процедур валидации методик измерений и контроля показателей точности методик измерений в процессе их применения, а также процедур испытания в целях утверждения типа, поверки и калибровки средств измерений на основе метода рентгенофлуоресцентного анализа. С использованием разработанных СО в ФИФ ОЕИ внесено 9 типов СИ, ежегодно проводится поверка более 100 СИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основе анализа современных потребностей предлагаются новые решения актуальной научной задачи – повышение уровня метрологического обеспечения в области измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных металлических покрытий путем разработки физико-математической модели измерения поверхностной плотности многослойных однокомпонентных покрытий на основе послойного измерения поверхностной плотности каждого слоя покрытия с учетом поправки на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера, позволившего обеспечить воспроизведение и передачу единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,1-60) г/м² с относительной расширенной

неопределенностью (2,5-5,0) %, а также разработки физико-математической модели измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов для однослойных многокомпонентных покрытий на основе определения коэффициентов чувствительности с помощью эталонов сравнения, который обеспечивает воспроизведение и передачу единицы массовой доли элементов в покрытии в диапазоне (1-100) % с относительной расширенной неопределенностью (3-15) % и единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,1-300) г/м² с относительной расширенной неопределенностью (2,5-5,0) %, и доказать эквивалентность ГЭТ 168 посредством проведения международных пилотных сличений по измерению молярной доли платины в двухкомпонентном покрытии платина-никель на кремнии ССQM-P229 и дополнительных сличений по измерению толщины никелевого покрытия на стали СОOMET.L-S16, а также разработкой и исследованием 22 новых типов стандартных образцов.

Достижение цели подтверждается успешными экспериментальными исследованиями в рамках валидации разработанных алгоритмов посредством проведения международных пилотных сличений и исследовании метрологических характеристик разработанных стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях. На основании проведенных исследований получены следующие научные результаты работы:

1. Разработана и научно обоснована физико-математическая модель измерения поверхностной плотности многослойных однокомпонентных металлических покрытий на основе послойного измерения поверхностной плотности каждого слоя покрытия с учетом поправки на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера, которая обеспечивает воспроизведение и передачу единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,1-60) г/м² с относительной расширенной неопределенностью (2,5-5,0) %.

2. Разработана и научно обоснована физико-математическая модель измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов в однослойных многокомпонентных металлических покрытиях на основе определения коэффициентов чувствительности с помощью эталонов сравнения, которая обеспечивает воспроизведение и передачу единицы массовой доли элементов в покрытии в диапазоне (1-100) % с относительной расширенной неопределенностью (3-15) % и единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,1-300) г/м² с относительной расширенной неопределенностью (2,5-5,0) %.

3. Разработана и валидирована методика измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов многослойных и многокомпонентных металлических покрытий методом рентгенофлуоресцентного анализа в диапазоне поверхностной плотности покрытия

(0,1-300) г/м² с относительной расширенной неопределенностью (2,5-5,0) % и массовой доли элементов в покрытии в диапазоне (1-100) % с относительной расширенной неопределенностью (3-15) %, что обеспечивается путем:

- использования эталонов сравнения, измеренных гравиметрическим методом, который позволяет обеспечить прослеживаемость единицы поверхностной плотности покрытия к государственным первичным эталонам единицы массы и длины;

- использования эталонов сравнения, измеренных на ГВЭТ 196-1, что позволяет обеспечить прослеживаемость единицы массовой доли элементов в покрытии к государственным первичным эталонам единицы массовой доли элементов.

4. С учетом анализа парка средств измерений, методов и средств передачи, а также необходимого уровня точности и временных затрат на передачу единиц величин создана государственная поверочная схема для средств измерений средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных и многослойных покрытиях. Внедрение ГПС позволило обеспечить испытания 10 типов средств измерений повышенной точности, а также повысить эффективность и качество поверки, калибровки и испытаний средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов с учетом измерительных потребностей промышленности.

5. Разработаны, испытаны и внедрены 17 типов стандартных образцов поверхностной плотности двухслойных однокомпонентных металлических покрытий с применением разработанного алгоритма определения поверхностной плотности многослойных однокомпонентных металлических покрытий на основе послойного определения поверхностной плотности каждого слоя покрытия с учетом поправки на ослабление интенсивности излучения верхними слоями покрытия по закону Бугера-Ламберта-Бера, позволившие обеспечить передачу единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (7-180) г/м² с относительной погрешностью $\pm 2,5$ % для верхнего слоя и $\pm 5,0$ % для нижнего слоя.

6. Разработаны, испытаны и внедрены 5 типов стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов для однослойных многокомпонентных металлических покрытий с применением разработанного алгоритма определения поверхностной плотности и массовой доли элементов в однослойных многокомпонентных покрытиях на основе определения коэффициентов чувствительности с помощью эталонов сравнения, позволившие обеспечить передачу единицы массовой доли элементов в покрытиях в диапазоне (1-100) % с относительной погрешностью $\pm (3-9)$ % и единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне (0,76-147) г/м² с относительной погрешностью $\pm 2,5$ %.

7. Доказана эквивалентность ГЭТ 168, реализующего разработанную методику измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных металлических покрытиях, национальным эталонам других государств посредством участия в международных пилотных сличениях в рамках Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии под эгидой Международного бюро мер и весов в области измерения молярной доли платины в покрытии платина-никель и международных дополнительных сличениях в рамках Региональной метрологической организации KOOMET по измерению толщины никелевого покрытия на стали COOMET.L-S16.

Внедрение полученных в ходе диссертационной работы результатов позволило обеспечить потребности промышленности и калибровочных и испытательных лабораторий в стандартных образцах поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных и многослойных покрытиях, повысить эффективность процедур валидации методик измерений и контроля показателей точности методик измерений в процессе их применения, а также процедур испытания в целях утверждения типа, поверки и калибровки средств измерений на основе метода рентгенофлуоресцентного анализа.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в изданиях, включённых в перечень научных журналов ВАК

1. Казанцев В.В., Медведевских С.В., Васильев А.С. Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015 // Измерительная техника, 2018, № 9, с. 17-19 DOI: <https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2018-9-17-19>;
2. Казанцев В.В., Васильев А.С. О многопараметрических стандартных образцах для метрологического обеспечения в области контроля параметров покрытий // Стандартные образцы, 2018, т. 14, № 3-4, с. 9. DOI: <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-9-15>;
3. 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. DOI: <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-99-114>.

Статьи в прочих изданиях и материалы конференций

1. «О многопараметрических стандартных образцах для метрологического обеспечения в области контроля параметров покрытий» // Medvedevskikh, S. V. Reference Materials in Measurement and Technology: Proceedings of the Third International Scientific Conference. – Springer Nature, 2020.
2. «Алгоритмы расчета при воспроизведении и передаче единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных покрытиях с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 168-2015» // Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений (MSCSMQ 2018). Сборник трудов, Санкт-Петербург, 2018;
3. «Разработка стандартных образцов поверхностной плотности, толщины и массовой доли элементов в покрытии сплавом олово-висмут на меди» // IV Международная научно-техническая конференция «Метрология физико-химических измерений». Сборник трудов, Суздаль, 2019;
4. «Разработка нового поколения стандартных образцов для метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и толщины покрытий» // IV Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: Сборник трудов. Часть «Ru», С.Петербург, Россия: УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2020;
5. Разработка стандартных образцов однослойных и двухслойных покрытий для метрологического обеспечения в области измерения поверхностной плотности и толщины покрытий // V Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: Сборник трудов. Часть «Ru». Екатеринбург, Россия: ФГУП «ВНИИМ им Д.И. Менделеева», 2022;
6. «Разработка стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в двухкомпонентных покрытиях» // II Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ» и пилотный Международный конкурс «Лучший молодой метролог МГС СНГ» 2024 года. Сборник тезисов докладов, С.Петербург, Россия: ООО «Типография Литас+», 2024;
7. «Метрологическое обеспечение для определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для двухслойных и двухкомпонентных покрытий» // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: Тезисы докладов VI Международной научной конференция. Часть «Ru». Екатеринбург, Россия: ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2024.