

**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»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –

к.х.н. Казанцев В.В.

Санкт-Петербург

2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. Анализ метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях	14
1.1 Анализ потребностей науки и промышленности в области измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях	14
1.2 Анализ состояния измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях.....	18
1.2.1 Сравнительный анализ существующих методов измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в металлических покрытиях	18
1.2.2 Анализ возможностей измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.....	23
1.2.3 Анализ существующих методов обработки первичной измерительной информации при рентгенофлуоресцентном анализе.....	35
1.3 Современное состояние и перспективы развития номенклатуры стандартных образцов для метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях.....	42
1.4 Анализ литературных источников, патентов и нормативной базы в области измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях	44
Выводы по главе 1, постановка цели и задач исследования.....	49
ГЛАВА 2 Теоретическое обоснование измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.....	51
2.1 Разработка физико-математических моделей процессов и основных положений методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.....	51
2.2 Разработка эталонов сравнения для исследования методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов на основе разработанных физико-математических моделей	

в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.....	60
2.3 Проведение экспериментальных исследований основных положений методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.....	66
Выводы по главе 2.....	77
ГЛАВА 3 Разработка и исследование метрологических характеристик методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.....	79
3.1 Разработка методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением рентгенофлуоресцентного анализа.....	79
3.2 Разработка методики оценки неопределенности при измерении поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением рентгенофлуоресцентного анализа.....	82
3.3 Исследование метрологических характеристик методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа.....	87
3.4 Оценка степени эквивалентности государственного эталона с разработанной методикой измерений массовой доли элементов в покрытиях посредством проведения международных пилотных сличений.....	100
3.5 Оценка степени эквивалентности государственного эталона с разработанной методикой измерений поверхностной плотности покрытий посредством проведения международных дополнительных сличений.....	106
3.6 Актуализация государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях.....	109
Выводы по главе 3.....	110
ГЛАВА 4 Разработка, исследование и внедрение стандартных образцов для передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях.....	112

4.1 Разработка технологии серийного производства стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях	112
4.2 Разработка и исследование стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях	113
4.3 Разработка и исследование стандартных образцов поверхностной плотности покрытий ...	121
4.4 Внедрение разработанных стандартных образцов для обеспечения единства и требуемой точности измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях в промышленности	133
Выводы по главе 4	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
Перечень принятых сокращений и условных обозначений	139
Список терминов	147
Список используемой литературы	149
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Результаты экспериментальных исследований	160
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акт внедрения	248

Введение

Актуальность 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, подслоя 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 и массовая доля элементов.

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 покрытии, в том числе многокомпонентных и многослойных покрытий, 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 [1], 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 измерения 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 Ревенко А.Г. [2], Павлинского Г.В. [3], Нарцева В.М. [4], Цветянского А.Л. [5] 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 установке были реализованы 2 метода: рентгенофлуоресцентный и метод обратно-рассеянного бета-излучения. В течение 24 лет эта установка использовалась для разработки стандартных образцов поверхностной плотности и толщины покрытий.

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 [6]. 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 [7]. 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 [8].

Для оценки стандартных неопределенностей использовались алгоритмы, изложенные в ГОСТ ISO Guide 35-2015 [9] и РМГ 93-2015 [10]. Общий подход к оцениванию неопределённости соответствует ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 [11].

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.

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 COOMET.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 диссертационного 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 построении 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 полученных результатов

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 поверенные 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 по-

верхностной 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 результатов исследования

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

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 [12],
- Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений (MSCSMQ 2018), Санкт-Петербург, 2018 [13],
- IV Международная научно-техническая конференция «Метрология физико-химических измерений», 16-18 сентября 2019 года, Суздаль [14],

- IV Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 1-3 декабря 2020 года, Санкт-Петербург [15],
- V Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 13-16 сентября 2022 года, Екатеринбург [16],
- III Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 11-14 июня 2024 года, Санкт-Петербург [17],
- VI Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 13-16 сентября 2024 года, Екатеринбург [18].

Публикации, структура и объем работы

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 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.

ГЛАВА 1. Анализ метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях

1.1 Анализ потребностей науки и промышленности в области измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях

Одним из основных трендов в совершенствовании технологии нанесения покрытий за последние 15 лет является, наряду с совершенствованием технологии нанесения однокомпонентных и однослойных покрытий, разработка и освоение более сложных многослойных и многокомпонентных покрытий [8].

Многослойные и многокомпонентные покрытия широко применяются для защиты поверхности различных изделий от воздействующих на них факторов (механических, химических, термических, радиационных и других), для придания новых свойств (магнитных, электрических, биосовместимости и других), для повышения эффективности (разработка новых видов солнечных батарей и аккумуляторов), для разработки современных интегральных микросхем и полупроводниковых приборов [19].

Классификация многослойных и многокомпонентных металлических покрытий по назначению и существующему метрологическому обеспечению приведена в таблице 1 [20].

Таблица 1 – Классификация многослойных и многокомпонентных металлических покрытий

Тип покрытия	Назначение	Метрологическое обеспечение	
		на момент начала исследования	на момент завершения исследования
1	2	3	4
Однослойное однокомпонентное	Защита от коррозии	Наличие методики измерений, стандартных образцов	Наличие методики измерений ПП и МД, стандартных образцов
Многослойное однокомпонентное	Электротехника, микроэлектроника	–	Наличие методики измерений ПП и МД, стандартных образцов

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
Однослойное многокомпонентное	Специальные виды покрытий, например, пермаллой для датчиков магнитного поля	–	Наличие методики измерений ПП и МД, стандартных образцов
Многослойное многокомпонентное	Новейшие разработки для микроэлектроники, биопротезирования	–	Наличие методики измерений ПП и МД

Для контроля параметров покрытий разработаны десятки методов измерений, которые подробнее описаны в следующей главе. Одним из наиболее перспективных методов в настоящее время является метод РФА благодаря экспрессности, отсутствию пробоподготовки и возможности одновременного измерения нескольких параметров покрытий. Недостатком метода РФА является его относительность, то есть для обработки результатов измерений необходимо калибровать средство измерений по стандартным образцам.

При измерении параметров многослойных покрытий методом РФА определяется интенсивность пиков каждого элемента покрытия и основания, поэтому для метрологического обеспечения этой области необходимо разработать номенклатуру стандартных образцов с наиболее распространенными видами покрытий и оснований, используемых в промышленности.

Изготовители РФА анализаторов заявляют, что их средства измерений позволяют одновременно анализировать до 24 элементов [21] и измерять параметры 24 слоев покрытия [22]. На начало исследования отсутствовали стандартные образцы параметров многослойных и многокомпонентных покрытий, поэтому невозможно было проверить эти характеристики при утверждении типа средств измерений, их поверке и калибровке.

Для выбора типов покрытий было организовано массовое анкетирование предприятий промышленности для создания оптимальной номенклатуры стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях (АО «НПО автоматики имени академика Н.А. Семихатова», ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова», АО «Карачевский завод «Электродеталь», АО «ИФТП», ООО «Мелитэк-Тестинг», ООО «ПВП «СНК», ООО «СИНЕРКОН», ООО «РИП» и других), которое позволило выделить наиболее востребованные виды покрытий, приведенные в таблицах 2 и 3 [20].

Таблица 2 – Наиболее востребованные виды покрытий для стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных покрытиях

Вид покрытия	Поверхностная плотность покрытия, г/м ²	Массовая доля элементов в покрытии, %
Однослойное двухкомпонентное FeNi/Si	0,76-9,00	Fe (10,0-14,0) Ni (86,0-90,0)
Однослойное двухкомпонентное SnBi/Cu	14,7-147	Bi (0,1-2,0) Sn (98,0-99,9)

Таблица 3 – Наиболее востребованные виды покрытий для стандартных образцов поверхностной плотности многослойных покрытий

Вид покрытия	Поверхностная плотность верхнего слоя покрытия, г/м ²	Поверхностная плотность нижнего слоя покрытия, г/м ²
Двухслойное однокомпонентное Sn/Ni/Cu	3,6-65,7	26,7-53,4
Двухслойное однокомпонентное Au/Ni/Cu	1,9-85,5	26,7-53,4
Двухслойное однокомпонентное Ag/Ni/Cu	2,1-147,0	26,7-53,4
Двухслойное однокомпонентное Ni/Cu/Fe	8,9-133,5	80,1-133,5
Двухслойное однокомпонентное Au/Ag/Cu	1,9-95,0	31,5-84,0

На рисунке 1 приведены результаты анализа числа проверок рентгенофлуоресцентных измерителей поверхностной плотности, толщиномеров, анализаторов и спектрометров (выборка по 168 типам средств измерений) с 2019 по 2024 годы по данным ФГИС «Аршин».

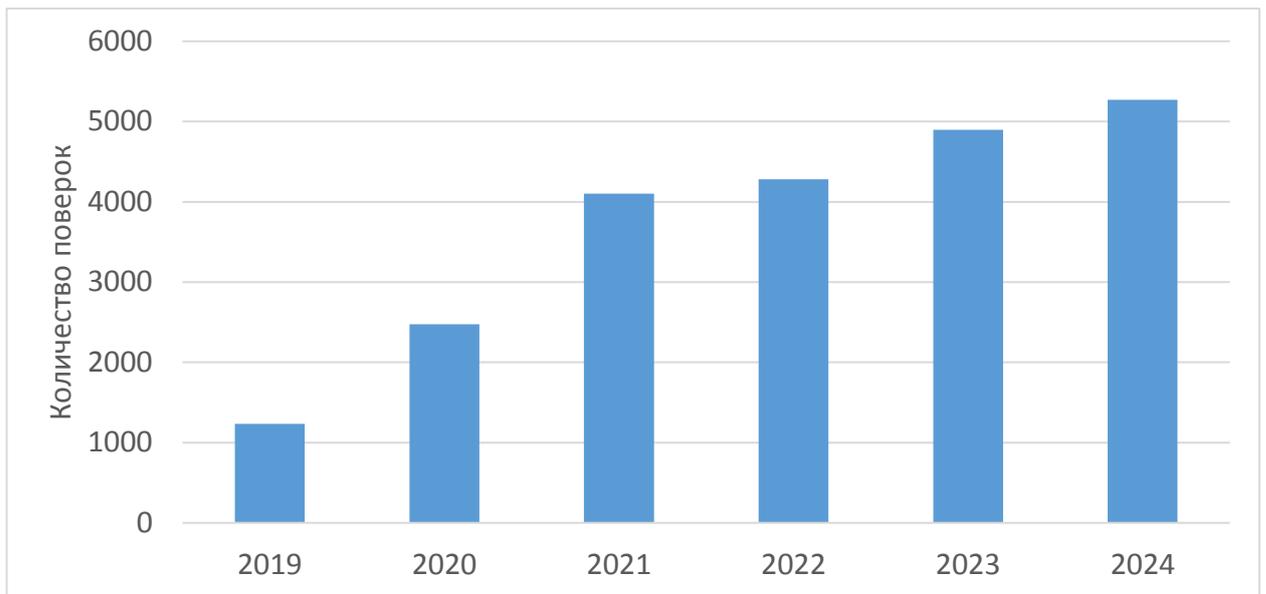


Рисунок 1 – Результаты анализа количества поверок рентгенофлуоресцентных анализаторов за 5 лет

Как видно из рисунка 1, за 6 лет количество поверок в год для рентгенофлуоресцентных измерителей выросло с 1233 до 5272, то есть больше чем в 4 раза. Бурное развитие метода РФА вызывает необходимость совершенствования метрологического обеспечения, в том числе в части измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях.

1.2 Анализ состояния измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях

1.2.1 Сравнительный анализ существующих методов измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в металлических покрытиях

В настоящее время существует более 20 неразрушающих методов измерения параметров покрытий, наиболее распространенные из которых приведены в таблице 4. В таблице 4 также приведена наибольшая поверхностная плотность покрытия и ограничения для каждого метода согласно статье Пола Вайтсайда [23].

Таблица 4 – Сравнение методов измерения параметров покрытий

Метод	Верхняя граница диапазона измерения поверхностной плотности покрытия, г/м ²	Ограничения методов ¹
1	2	3
Атомно-силовая микроскопия (AFM)	0,1	5
Оже-электронная спектроскопия (AES)	5,0	2, 3, 7, 9
Конфокальная микроскопия	100	1, 3, 5, 6, 7, 8
Электронная микроскопия (SEM)	10	2, 4, 6, 7, 8, 9
Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS)	15	1, 2, 3, 4, 7, 9
Фотоакустическая спектроскопия (EPFA)	190	1, 4, 8
Оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда (GDOES)	20	1, 2, 4, 7, 9
Оптическая профилометрия (OP)	1,0	1, 3, 4, 7, 8
Спектроскопия рассеяния ионов средних энергий (MEIS)	1,5	2, 3, 4, 9
Рамановская спектроскопия (RS)	10000	1, 3, 4, 7, 8

¹ Ограничения методов: 1 – поглощение излучения; 2 – проводимость образца; 3 – глубина проникновения; 4 – расчетный метод; 5 – артефакты измерения; 6 – требования контрастности; 7 – дифракция; 8 – характеристики образца; 9 – требуется вакуум.

Окончание таблицы 4

1	2	3
Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния (RBS)	50	2, 3, 4, 9
Ближнепольная оптическая микроскопия (SNOM)	20	1, 3, 7, 8
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)	5,0	1, 3, 4, 7, 9
Рентгеновская рефлектометрия (XRR)	10	1, 3, 4, 7
Сканирующая туннельная микроскопия (STM)	0,2	2, 5
Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)	5,0	2, 3, 4, 9
Эллипсометрия (SE)	1,0	1, 3, 4, 7, 8
Оптическая спектроскопия ультрафиолетового излучения (UV-Vis)	10	1, 3, 4, 7, 8
Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (XRF)	300	1, 3, 5, 7

Атомно-силовая микроскопия (Atomic force microscopy) обладает следующими преимуществами: разрешение² до 0,1 г/м², высокая точность, универсальность с точки зрения материала покрытия и основания. К недостаткам можно отнести возможность измерения только перепада высот покрытия, медленный процесс измерения и возможность измерения участка размерами до нескольких микрометров [24].

Оже-электронная спектроскопия (Auger electron spectroscopy) обеспечивает высокую точность при измерении очень тонких покрытий, является неразрушающим методом и позволяет измерять химический состав разных материалов, включая металлы, полимеры и керамику. К недостаткам можно отнести необходимость вакуумирования камеры, долгое время измерения и строгие требования к чистоте поверхности. Метод позволяет измерять поверхностную плотность покрытия до 5,0 г/м² [25].

Конфокальная микроскопия (Confocal microscopy) имеет высокое разрешение и является неразрушающим методом, который позволяет проводить послойное сканирование покрытия

² Для удобства сравнения методов здесь и далее их характеристики приведены в единицах поверхностной плотности покрытия

и оценивать его однородность. К недостаткам метода можно отнести ограниченную глубину проникновения излучения, небольшой участок измерения, дорогостоящее оборудование и необходимость в пробоподготовке [26].

Электронная микроскопия (Scanning electron microscopy) дает высококачественное изображение поверхности покрытия для изучения структуры слоев покрытия и позволяет производить точные измерения его толщины в различных точках. К недостаткам метода относится измерение поверхностной плотности покрытия до 10 г/м^2 и необходимость в пробоподготовке и очистке поверхности [27].

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) является недорогим и быстрым методом измерения химического состава покрытия, который не разрушает его структуру. К недостаткам метода можно отнести влияния различных факторов на результат измерения, включая неоднородность материала покрытия и градуировку прибора, а также ограниченная область измерения [28].

Фотоакустическая спектроскопия (Evanescent field-based photoacoustics) является неразрушающим методом измерения толщины очень тонких покрытий (поверхностная плотность меньше 190 г/м^2), его преимуществом является скорость измерения. К недостаткам можно отнести специализированное дорогостоящее оборудование, требования к оптической плотности покрытия для проникновения внутрь луча лазера и влияние неровности покрытия на результат измерения [29].

Оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда (Glow-discharge optical emission spectroscopy) позволяет измерять толщину, химический состав и однородность покрытий с поверхностной плотностью до 20 г/м^2 . К достоинствам этого метода можно отнести точность до нескольких нанометров, одновременное измерение химического состава и толщины покрытия, широкий спектр анализируемых материалов – металлы, керамика, полупроводники и полимеры. К недостаткам относится разрушение образца в процессе измерения и разрешение от нескольких нанометров [30].

Оптическая профилометрия (Interferometric optical profilometry) позволяет проводить измерения с разрешением до $0,01 \text{ г/м}^2$ по поверхностной плотности покрытия. К преимуществам этого неразрушающего метода можно отнести скорость измерения. К недостаткам относится возможность измерения только прозрачных покрытий и влияние оптических свойств различных материалов на результат измерения [23].

Спектроскопия рассеяния ионов средних энергий (Medium Energy Ion Scattering) позволяет измерять толщину и химический состав поверхности материалов с разрешением по глубине $0,2 \text{ нм}$ без разрушения изучаемого объекта. К недостаткам метода относится возможность измерения только нанометровых покрытий [23].

Рамановская спектроскопия (Raman spectroscopy) позволяет измерять распределение химических веществ в слоях покрытия с разрешением до $2,5 \text{ г/м}^2$ по поверхностной плотности покрытия. К недостаткам метода можно отнести зависимость от температуры и неровностей покрытия [31].

Спектроскопия Резерфордского обратного рассеяния (Rutherford backscattering spectroscopy) позволяет быстро провести анализ химического состава широкого спектра материалов (металлы, керамика, полупроводники и полимеры). К недостаткам можно отнести ограниченный размер измеряемого образца (несколько квадратных миллиметров) и возможность измерения поверхностной плотности покрытия в диапазоне до 50 г/м^2 [32].

Ближнепольная оптическая микроскопия (Scanning Near-Field Optical Microscopy) позволяет проводить анализ поверхности с разрешением по поверхностной плотности покрытия до $0,02 \text{ г/м}^2$. К недостаткам метода можно отнести возможность измерения лишь перепада высот покрытия в небольшом диапазоне (зонд должен находиться на расстоянии до 10 нм от поверхности) [33].

Сканирующая туннельная микроскопия (Scanning Tunneling Microscopy) позволяет построить топологию поверхности покрытия с разрешением до $0,01 \text{ нм}$. К недостаткам метода можно отнести малую область измерения, необходимость работать в высоком вакууме при температуре, близкой к абсолютному нулю [34].

Масс-спектрометрия вторичных ионов (Secondary Ion Mass Spectrometry) позволяет анализировать химический состав покрытия на глубине до 2 нм . Метод позволяет обнаруживать следовые количества веществ и является неразрушающим. К недостаткам метода можно отнести измерение поверхностной плотности до $5,0 \text{ г/м}^2$ и долгое время измерения [35].

Эллипсометрия (Spectroscopic ellipsometry) позволяет измерять толщину, химический состав и другие свойства тонких покрытий. К достоинствам измерения можно отнести высокую скорость измерения и возможность сканирования большой площади образца. К ограничениям метода относится работа с прозрачными покрытиями и диапазон измерения поверхностной плотности покрытия до $1,0 \text{ г/м}^2$ [36].

Оптическая спектроскопия ультрафиолетового излучения (UV-Vis Spectrophotometry) позволяет измерять толщину и оптические свойства многослойных тонких покрытий. К ограничениям метода можно отнести измерения только прозрачных покрытий и диапазон измерения поверхностной плотности покрытия до 10 г/м^2 [37].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray Photoelectron Spectroscopy) позволяет измерять химический состав покрытий с поверхностной плотностью до $5,0 \text{ г/м}^2$. К до-

стоинствам метода можно отнести высокую точность химического анализа материалов. К недостаткам метода можно отнести длительное время измерения и необходимость создания высокого вакуума [38].

Рентгеновская рефлектометрия (X-ray Reflectivity) позволяет измерять толщину многослойных покрытий с поверхностной плотностью до 10 г/м^2 . К недостаткам метода можно отнести высокие требования к шероховатости и плоскостности образца [39].

Магнитные методы позволяют измерять толщину немагнитных проводящих и диэлектрических покрытий на изделиях из ферромагнитных сплавов в диапазоне поверхностной плотности до 500 г/м^2 и ферромагнитных покрытий (например, никелевых) в диапазоне до 300 г/м^2 . К недостаткам методов относится неприменимость метода для немагнитных материалов и влияние на результаты измерений магнитных свойств материала контролируемого изделия, которые определяются его химическим составом, термической и механической обработкой, намагниченностью образца [40].

Электромагнитные методы отличаются высокой скоростью и локальностью измерения, но зависят от электропроводности и магнитной проницаемости материалов покрытия и основания, а также зависят от температуры окружающей среды и геометрической формы объекта [40].

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (X-ray Fluorescence) позволяет измерять поверхностную плотность и массовую долю элементов в покрытиях (поверхностная плотность до 300 г/м^2 в большинстве случаев). К преимуществам данного неразрушающего метода можно отнести скорость измерения и отсутствие пробоподготовки. Метод является относительным и это является одним из основных его недостатков. Также к недостаткам можно отнести возможность измерения параметров только металлических покрытий [19].

На основе анализа приведенных методов измерения был сделан вывод об необходимости использования РФА метода для передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях от ГЭТ 168 к стандартным образцам. Метод РФА при использовании спектрометра с полным внешним отражением и вакуумированием измерительной камеры позволяет измерять массовую долю элементов от $1 \cdot 10^{-6} \%$ и оптимально подходит для метрологического обеспечения наиболее распространенных видов покрытий. Данный метод применяют ведущие метрологические институты по всему миру: DFM (Дания), NIST (США), РТВ и ВАМ (Германия), KRISS (Республика Корея), NPL (Великобритания), NIM (Китай).

1.2.2 Анализ возможностей измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа

Рентгенофлуоресцентный анализ – это практичный и эффективный метод измерения толщины покрытия или его состава. Как показано в статьях Кристины Вахуф [41], Симона Картера [42], Бьорна фон ден Хайдена [43] и Марин Котте [44], метод РФА применяется для анализа химического состава сплавов, геологических материалов и образцов культурного наследия. Вальтер Гиурлани [45], Анатолий Ревенко [46] и Рафаль Ситко [47] описали, что метод РФА также применяется для измерений поверхностной плотности и толщины покрытия при нанесении гальванических покрытий, в полупроводниковой технике и т.д. Точное измерение толщины покрытия помогает избежать потенциального выхода продукции из строя из-за недостаточной толщины покрытия или завышенных затрат на нанесение избыточного слоя покрытия (особенно актуально для драгоценных металлов в микроэлектронике).

Одно из основных преимуществ метода РФА заключается в том, что это неразрушающий универсальный метод, позволяющий измерять параметры всех металлических покрытий. РФА позволяет измерять параметры покрытия, не повреждая исследуемые образцы. Это особенно полезно в тех случаях, когда объекты слишком велики для настольного РФА-анализа. Портативные РФА анализаторы упрощают процесс анализа, что способствует повышению производительности во многих секторах.

Еще одной уникальной особенностью метода РФА является экспрессность. Благодаря методу фундаментальных параметров современные анализаторы могут с требуемой точностью измерить толщину покрытия металлов за считанные секунды. Это положительно влияет на скорость производственных процессов и экономическую эффективность.

Кроме того, рентгенофлуоресцентные анализаторы могут измерять различные виды покрытий без средств калибровки, которые сложно изготовить для всех возможных комбинаций покрытий (особенно многослойных и многокомпонентных). Производители анализаторов планируют относительную погрешность измеренных значений толщины покрытия в пределах $\pm 10\%$ для безэталонных измерений, но на практике погрешность может быть намного выше, поэтому требуется калибровка анализаторов с прослеживаемостью к эталонам единиц поверхностной плотности, толщины и массовой доли элементов в покрытиях.

Универсальность метода позволяет использовать его для множества приложений, включая измерения параметров покрытий и измерение химического состава монолитных материалов,

растворов, стружки, порошков, и т.д. Ахмед Абрабу показал [48], что метод РФА получил широкое применение для анализа археологических находок, София Пессанха описала использование метода для исследований произведений искусства [49], а Асаад Хамид Исмаил указал на применение метода РФА для биологических материалов [50].

Схема измерений современного рентгенофлуоресцентного спектрометра приведена на рисунке 2. К его особенностям можно отнести наличие видеокамеры и управляемого с компьютера моторизованного столика для образцов, которые позволяют позиционировать образец с точностью до 0,1 мм. В состав спектрометра также входит система рентгеновской оптики с фильтрами и коллиматорами, рентгеновская трубка и детектор рентгеновского излучения (наибольшее распространение получили кремниевый дрейфовые детекторы с энергетическим разрешением, достаточным для разрешения пика отдельных элементов).

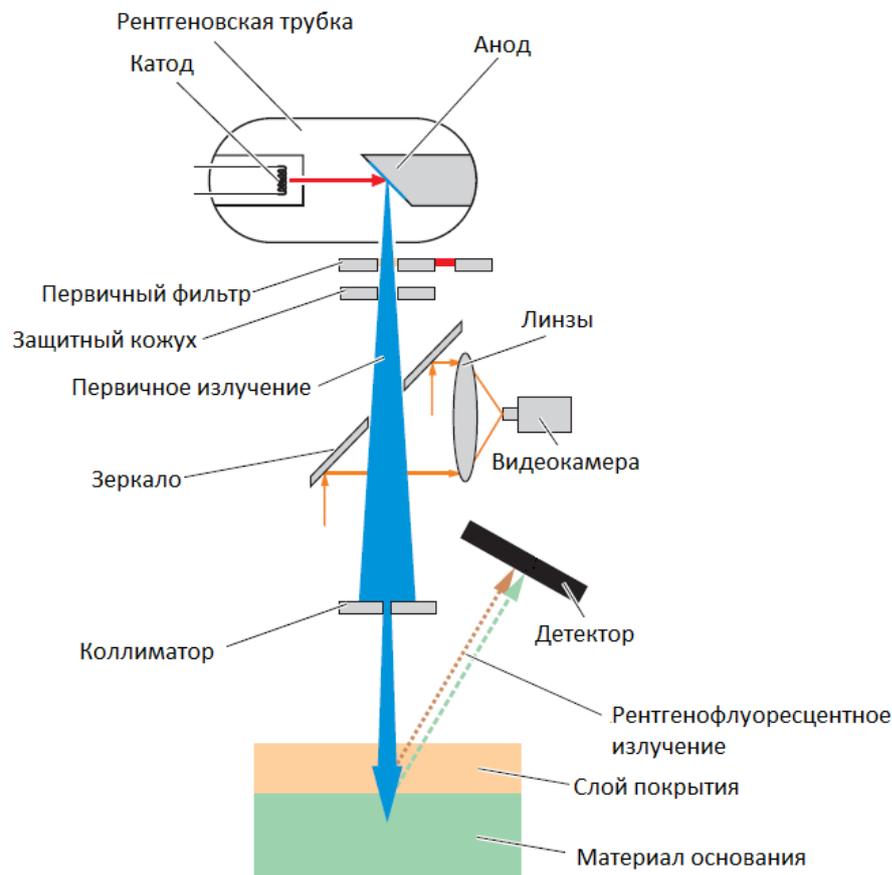


Рисунок 2 – Схема измерений современного рентгенофлуоресцентного спектрометра

Принцип работы рентгенофлуоресцентного спектрометра заключается в том, что после подачи высокого напряжения порядка 50 кВ на катод рентгеновской трубки он начинает излучать электроны, которые вызывают рентгеновское излучение при попадании на анод. Рентгеновское

излучение проходит через первичный фильтр и коллиматор и облучает выбранную область измеряемого образца, где оно возбуждает вторичное рентгеновское излучение, которое регистрируется расположенным под углом детектором.

Для генерации первичного рентгеновского излучения на протяжении 20 века были широко распространены гамма-источники ионизирующего излучения, которые в настоящее время стали непопулярны из-за строгих правил их использования (например, СП 2.6.1.2612-10 [51]), включающих лицензирование, получение санитарно-эпидемиологического заключения и т.д. Глен Кнолл отмечает [52], что к недостаткам гамма-источников ионизирующего излучения также можно отнести уменьшение интенсивности излучения со временем вследствие радиоактивного распада радионуклида и высокий уровень фонового сигнала вследствие вторичного возбуждения.

В настоящее время большое распространение для измерения поверхностной плотности и химического состава покрытий получили рентгеновские трубки с напряжением до 60 кВ. Типичная рентгеновская трубка состоит из вакуумированного корпуса, в котором расположен источник электронов (катод), напротив него расположена мишень из вольфрама на массивном медном аноде, обеспечивающим теплоотвод. Рентгеновское излучение проникает через тонкое бериллиевое окно, которое минимально ослабляет его. Для обеспечения стабильности и долговечности многие рентгеновские трубки оснащены системами охлаждения, в том числе на основе элементов Пельтье.

Источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка, радиоактивный источник, синхротрон и т.д.) испускает поток рентгеновского излучения, которое в большинстве случаев является полихроматическим (то есть в нем присутствуют фотоны различных энергий).

При попадании рентгеновского излучения в вещество возможно когерентное взаимодействие – поглощение фотона рентгеновского излучения и возбуждение атома этого вещества (то есть переход одного из электронов на более высокий энергетический уровень), который впоследствии испускает фотон рентгеновского излучения при возвращении электрона на обычный энергетический уровень. Также возможно некогерентное рассеяние фотона рентгеновского излучения, при котором фотон взаимодействует с отдельным электроном и передает ему часть своей энергии. При малых энергиях (до 50 кэВ^3) фотонов первичного рентгеновского излучения некогерентное рассеяние является маловероятным, и им в большинстве случаев пренебрегают.

³ В системе СИ $1 \text{ кэВ} \approx 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}$, но в литературе по физике рентгеновского излучения принято описывать параметры спектрометров в килоэлектрон-вольтах

Рентгенофлуоресцентный спектрометр регистрирует спектр излучения, при этом интенсивность спектральной линии соответствует интенсивности вторичного рентгеновского излучения с определенной энергией. Пример спектра излучения при исследовании образца с покрытием олово-висмут на медном основании приведен на рисунке 3.

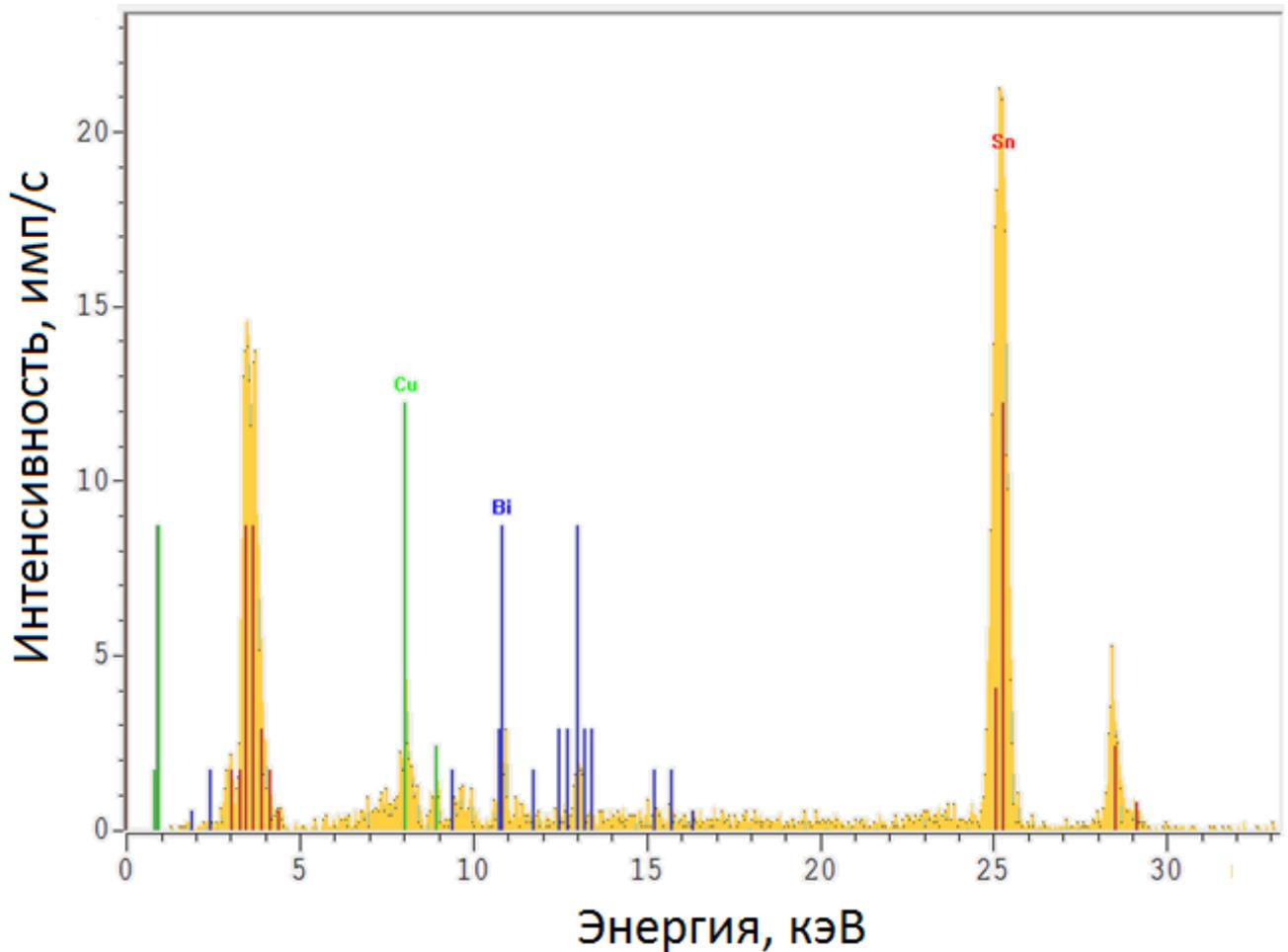


Рисунок 3 – Пример спектра излучения при исследовании образца с покрытием олово-висмут на медном основании

Ниже приведены основные уравнения зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от параметров спектрометра, геометрического расположения рентгеновской трубки и детектора относительно образца, приведенные Г.В. Павлинским [3].

Ослабление потока фотонов первичного монохроматического рентгеновского излучения в бесконечно малом слое толщиной dh определяется уравнением

$$dN_h = -N_1 \cdot \frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} \cdot e^{-\frac{\mu(\lambda) \cdot h}{\sin\varphi}} \cdot dh, \quad (1)$$

где N_1 – поток фотонов первичного рентгеновского излучения, Вт·м⁻²;

φ – угол падения первичного рентгенофлуоресцентного излучения, °;

dh – толщина бесконечно малого слоя, м;

h – глубина проникновения рентгеновского излучения, м;

$\mu(\lambda)$ – линейный коэффициент ослабления на длине волны λ , м^{-1} .

Связь линейного и массового коэффициентов ослабления определяется по формуле

$$\mu(\lambda) = \mu_m(\lambda) \cdot \gamma = \gamma \cdot \sum_i [(\tau_{mi}(\lambda) + \sigma_{mi}(\lambda)) \cdot x_i], \quad (2)$$

где γ – плотность вещества образца, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

$\mu_m(\lambda)$ – массовый коэффициент ослабления на длине волны λ (справочное значение, которое можно найти в отчете Тома Скунджанса [53]), $\text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^2$;

x_i – массовая доля i -го элемента в веществе образца, безразмерная;

$\tau_{mi}(\lambda)$ и $\sigma_{mi}(\lambda)$ – массовые коэффициенты поглощения и рассеяния рентгеновского излучения с длиной волны λ для i -го элемента, $\text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^1$.

Массовый коэффициент поглощения $\tau_{mi}(\lambda)$ связан с линейным коэффициентом поглощения уравнением

$$\tau_{mi}(\lambda) = \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot \tau_{qi}(\lambda) \cdot x_i, \quad (3)$$

где γ_i – плотность i -го элемента, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

$\tau_{qi}(\lambda)$ – линейный коэффициент поглощения q -й оболочкой атома i -го элемента, $\text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^1$.

Ослабление потока фотонов первичного монохроматического рентгеновского излучения в бесконечно малом слое dh вследствие поглощения q -го оболочкой атома i -го элемента определяется уравнением

$$dN_h = -N_1 \cdot \frac{\tau_{qi}(\lambda)}{\sin\varphi} \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot x_i \cdot e^{-\frac{\mu(\lambda) \cdot h}{\sin\varphi}} \cdot dh. \quad (4)$$

Энергия рентгеновского излучения E_h , поглощенная площадкой s в толщине бесконечно малого слоя dh за единицу времени при падении первичного излучения под углом φ , определяется по формуле

$$dE_x = s \cdot \sin\varphi \cdot dN_h, \quad (5)$$

где s – площадь бесконечно малого слоя толщиной dh , м^2 .

Используя формулу (13) получаем выражение для энергии рентгеновского излучения

$$dE_h = s \cdot N_1 \cdot \tau_{qi}(\lambda) \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot x_i \cdot e^{-\frac{\mu(\lambda) \cdot h}{\sin\varphi}} \cdot dh. \quad (6)$$

Линейный коэффициент поглощения q -й оболочкой атома i -го элемента $\tau_{qi}(\lambda)$ связан с полным коэффициентом поглощения $\tau_i(\lambda)$ уравнением

$$\tau_{qi}(\lambda) = \frac{S_q^{-1}}{S_q} \cdot \tau_i(\lambda), \quad (7)$$

где S_q – скачок поглощения для q -й оболочки атома, безразмерный.

В этом случае выражение для энергии рентгеновского излучения примет вид

$$dE_h = s \cdot N_1 \cdot \frac{S_q^{-1}}{S_q} \cdot \tau_i(\lambda) \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot x_i \cdot e^{-\frac{\mu(\lambda) \cdot h}{\sin\varphi}} \cdot dh. \quad (8)$$

Чтобы определить число фотонов первичного рентгеновского излучения n_q , поглощенных q -м уровнем атомов i -го элемента в бесконечно малом слое толщиной dh за единицу времени, поделим выражение (8) на энергию одного фотона h_{PC}/λ , получим следующее выражение

$$dn_q = s \cdot N_1 \cdot \frac{S_q^{-1}}{S_q} \cdot \tau_i(\lambda) \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot x_i \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot e^{-\frac{\mu(\lambda)x}{\sin\varphi}} \cdot dx, \quad (9)$$

где $h \cdot c = 1240$ эВ·нм – произведение постоянной Планка на скорость света в вакууме.

Чтобы определить число фотонов рентгенофлуоресцентного излучения n_i , испущенных возбужденными атомами i -го элемента при возврате с q -го уровня в бесконечно малом слое толщиной dh за единицу времени, умножим выражение (9) на долю атомов i -го элемента ω_{qi} , испускающих флуоресцентный фотон при возврате с q -го уровня, а также вероятность испускания j -й рентгеновской линии при возврате атомов i -го элемента с q -го уровня p_{qij} . В результате получим выражение

$$dn_i = s \cdot N_1 \cdot \frac{S_q^{-1}}{S_q} \cdot \tau_i(\lambda) \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot x_i \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot \omega_{qi} \cdot p_{qij} \cdot e^{-\frac{\mu(\lambda) \cdot h}{\sin\varphi}} \cdot dh. \quad (10)$$

Чтобы определить энергию фотонов рентгенофлуоресцентного излучения E_i , испущенных возбужденными атомами i -го элемента при возврате с q -го уровня в бесконечно малом слое толщиной dh за единицу времени, умножим выражение (10) на энергию одного фотона $h \cdot c/\lambda_i$, получим следующее выражение

$$dE_i = s \cdot N_1 \cdot \frac{S_q^{-1}}{S_q} \cdot \tau_i(\lambda) \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot x_i \cdot \frac{\lambda}{\lambda_i} \cdot \omega_{qi} \cdot p_{qij} \cdot e^{-\frac{\mu(\lambda) \cdot h}{\sin\varphi}} \cdot dh. \quad (11)$$

Чтобы получить энергию фотонов рентгенофлуоресцентного излучения dE'_i , вышедших под углом ψ и прошедших после возбуждения слой вещества толщиной h , добавим в формулу (11) коэффициент ослабления $\mu(\lambda_i)$, в результате получим

$$dE'_i = s \cdot N_1 \cdot \frac{S_q^{-1}}{S_q} \cdot \tau_i(\lambda) \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot x_i \cdot \frac{\lambda}{\lambda_i} \cdot \omega_{qi} \cdot p_{qij} \cdot e^{-h \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin\psi} \right)} \cdot dh. \quad (12)$$

Интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения i -го элемента, возникшее в бесконечно малом слое толщиной dh на расстоянии $R \gg h$, определяется уравнением

$$dI_i = \frac{s}{4 \cdot \pi \cdot R^2} \cdot N_1 \cdot \frac{S_q^{-1}}{S_q} \cdot \tau_i(\lambda) \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot x_i \cdot \frac{\lambda}{\lambda_i} \cdot \omega_{qi} \cdot p_{qij} \cdot e^{-h \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin\psi} \right)} \cdot dh. \quad (13)$$

Чтобы определить интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения, надо проинтегрировать выражение (13) на всю глубину проникновения рентгеновского излучения T , тогда формула (13) примет вид

$$N_i = \frac{s}{4 \cdot \pi \cdot R^2} \cdot N_1 \cdot \frac{S_q - 1}{S_q} \cdot \tau_i(\lambda) \cdot \frac{\gamma}{\gamma_i} \cdot x_i \cdot \frac{\lambda}{\lambda_i} \cdot \omega_{qi} \cdot p_{qij} \frac{1 - \exp\left\{-h \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin\psi}\right)\right\}}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin\psi}}. \quad (14)$$

Возможные варианты возникновения рентгенофлуоресцентного излучения от атома i -го элемента при измерении покрытий методом РФА приведены на рисунках 4-9.

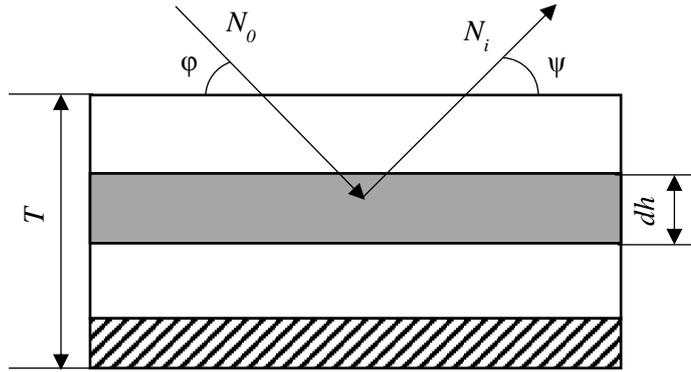


Рисунок 4 – Прямое возбуждение атомов i -го элемента в покрытии

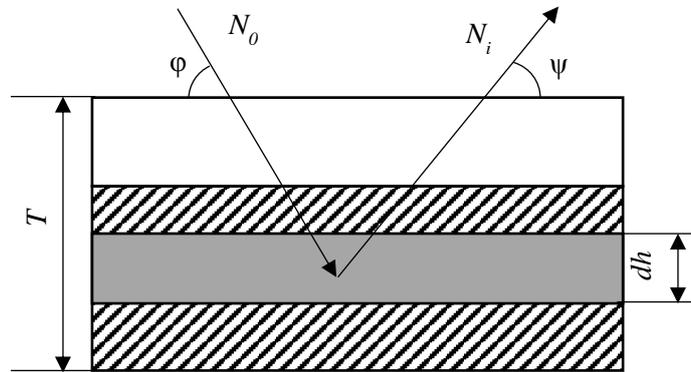


Рисунок 5 – Прямое возбуждение атомов i -го элемента в основании

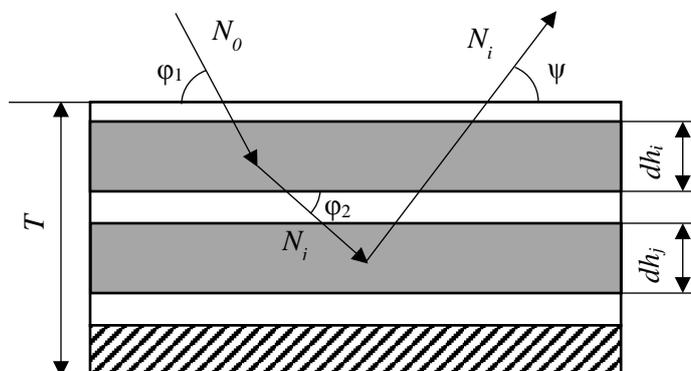


Рисунок 6 – Возбуждение атомов j -го элемента и последующее вторичное возбуждение атомов i -го элемента происходит в покрытии

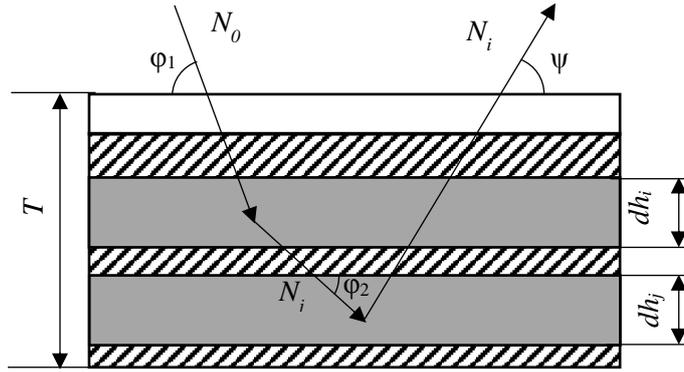


Рисунок 7 – Возбуждение атомов j -го элемента и последующее вторичное возбуждение атомов i -го элемента происходит в основании

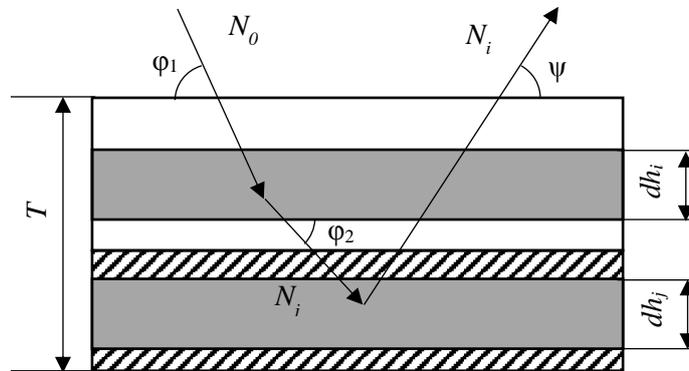


Рисунок 8 – Возбуждение атомов j -го элемента происходит в покрытии, последующее вторичное возбуждение атомов i -го элемента происходит в основании

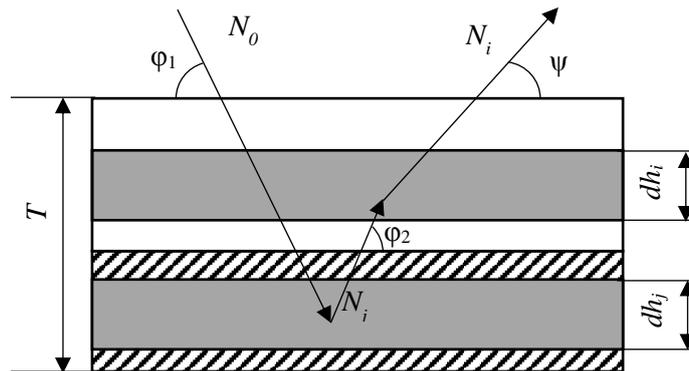


Рисунок 9 – Возбуждение атомов j -го элемента происходит в основании, последующее вторичное возбуждение атомов i -го элемента происходит в покрытии

Владимир Нарцев отмечает [4], что общий поток фотонов от атомов i -го элемента для перехода $L_3 \rightarrow K$ можно описать формулой

$$N_{i,\Sigma}^{L_3,K} = N_i^{L_3,K} + \widehat{N}_i^{L_3,K} + N_{i,sec}^{L_3,K} + \widehat{N}_{i,sec}^{L_3,K} + N_{i,sec2}^{L_3,K}, \quad (15)$$

где $N_i^{L_3, K}$ – поток, обусловленный прямым возбуждением атомов i -го элемента в покрытии (схема приведена на рисунке 4);

$\widehat{N}_i^{L_3, K}$ – поток, обусловленный прямым возбуждением атомов i -го элемента в основании (схема приведена на рисунке 5);

$N_{i, sec}^{L_3, K}$ – поток, обусловленный вторичным возбуждением атомов i -го элемента, произошедшим в покрытии (схема приведена на рисунке 6);

$\widehat{N}_{i, sec}^{L_3, K}$ – поток, обусловленный вторичным возбуждением атомов i -го элемента, произошедшим в основании (схема приведена на рисунке 7);

$N_{i, sec2}^{L_3, K}$ – поток, обусловленный межслоевым вторичным возбуждением атомов i -го элемента (схема приведена на рисунках 8 и 9).

Рассмотрим простейший вариант, прямое возбуждение атомов i -го элемента в покрытии (рисунок 5). Массовый коэффициент поглощения i -го элемента μ_i учитывает три эффекта: фотопоглощение, когерентное и некогерентное рассеяние

$$\mu_i = \tau_i + \varepsilon_i + \sigma_i, \quad (16)$$

где τ_i – коэффициент, характеризующий фотопоглощение i -го элемента, $\text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^2$;

ε_i – коэффициент, характеризующий когерентное рассеяние i -го элемента, $\text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^2$;

σ_i – коэффициент, характеризующий некогерентное рассеяние i -го элемента, $\text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^2$.

Александр Цветянский отмечает [5], что в большинстве случаев последними двумя коэффициентами пренебрегают, хотя их учет позволяет повысить точность вычислений.

Изменение потока флуоресцентных фотонов $dN_i^{L_3, K}$ от монохроматического источника излучения, связанное с поглощением фотонов атомами i -го элемента в бесконечно тонком слое толщиной dx для перехода с энергетического уровня L_3 на K , определяется формулой

$$dN_i^{L_3, K} = N_1 \cdot e^{-\gamma \cdot h \left(\frac{\mu}{\sin \varphi} + \frac{\mu^{L_3, K, i}}{\sin \psi} \right)} \cdot \gamma \cdot x_i \cdot \frac{S_{K, i-1}}{S_{K, i}} \cdot \tau_i \cdot p_i^{L_3, K} \cdot \omega_i^{L_3, K} \cdot \frac{\Omega}{4 \cdot \pi \cdot \sin \varphi} \cdot dh, \quad (17)$$

где $\mu^{L_3, K, i}$ – массовый коэффициент поглощения i -м элементом вещества на длине волны рентгенофлуоресцентного излучения перехода с энергетического уровня L_3 на K , $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$;

φ – угол падения первичного рентгенофлуоресцентного излучения, °;

ψ – угол регистрации вторичного рентгенофлуоресцентного излучения, °;

x_i – массовая доля i -го элемента вещества, безразмерная;

$p_i^{L_3, K}$ – вероятность перехода атома i -го элемента вещества с энергетического уровня L_3 на K , безразмерная;

$\omega_i^{L_3, K}$ – вероятность выделения рентгенофлуоресцентного излучения (а не Оже-электрона) атомом i -го элемента вещества при переходе с энергетического уровня L_3 на K , безразмерная;

$\frac{\Omega}{4\pi}$ – доля фотонов рентгенофлуоресцентного излучения, приходящихся на телесный угол Ω , в пределах которого работает детектор, безразмерная;

$S_{K,i} = \frac{\tau_i^+(\lambda_{K,i})}{\tau_i^-(\lambda_{K,i})}$ – скачок фотопоглощения электроном на K -й оболочке атома i -го элемента

при длине волны $\lambda_{K,i}$, безразмерный;

$\tau_i^+(\lambda_{K,i})$ и $\tau_i^-(\lambda_{K,i})$ – максимальное и минимальное значение коэффициента фотопоглощения τ_i при длине волны $\lambda_{K,i}$, м²·кг.

Интегрируя по всей толщине покрытия в диапазоне от 0 до T можно преобразовать формулу (17) следующим образом

$$N_i^{L_{3,K}} = N_1 \cdot \gamma \cdot x_i \cdot \frac{S_{K,i}-1}{S_{K,i}} \cdot \tau_i \cdot p_i^{L_{3,K}} \cdot \omega_i^{L_{3,K}} \cdot \frac{\Omega}{4\pi \cdot \sin\varphi} \int_0^T e^{-\gamma \cdot h \left(\frac{\mu}{\sin\varphi} + \frac{\mu^{L_{3,K,i}}}{\sin\psi} \right)} dh. \quad (18)$$

Если ввести обозначения $G_i = \gamma \cdot x_i \cdot \frac{S_{K,i}-1}{S_{K,i}} \cdot \tau_i \cdot p_i^{L_{3,K}} \cdot \omega_i^{L_{3,K}} \cdot \frac{\Omega}{4\pi \cdot \sin\varphi}$ и $\mu^* = \frac{\mu}{\sin\varphi} + \frac{\mu^{L_{3,K,i}}}{\sin\psi}$, а также провести интегрирование по dh , то формула (18) примет вид

$$N_i^{L_{3,K}} = N_1 \cdot G_i \cdot x_i \cdot \tau_i \frac{1 - e^{-\gamma \cdot T \cdot \mu^*}}{\mu^*}. \quad (19)$$

В книге М.А. Блохина «Методы рентгеноспектральных исследований» отмечается [54], что в формуле (19) принято допущение, что толщина слоя T , на которую первичное рентгеновское излучение проникает в анализируемый образец, намного меньше толщины образца.

Для полихроматических источников рентгеновского излучения надо учитывать все фотоны рентгеновского излучения в диапазоне длин волн от минимальной длины волны λ_{min} до длины волны края поглощения K -го энергетического уровня для i -го элемента $\lambda_{K,i}$

$$\lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U}, \quad (20)$$

где $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона;

U – напряжение рентгеновской трубки, В.

Для полихроматического излучения формула (19) примет вид

$$N_i^{L_{3,K}} = G_i \cdot x_i \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{K,i}} \tau_i \cdot \frac{1 - e^{-\gamma \cdot T \cdot \mu^*}}{\mu^*} \cdot N_0(\lambda) d\lambda + G_i \cdot C_i \cdot \sum_{t=1}^{n_t} \left[\tau_i(\lambda_t) \cdot \frac{1 - e^{-\gamma \cdot T \cdot \mu^*(\lambda_t)}}{\mu^*(\lambda_t)} \cdot N_0(\lambda_t) \right], \quad (21)$$

где n_t – количество линий характеристического излучения рентгеновской трубки;

λ_t – длина волны t -й линии характеристического излучения рентгеновской трубки, нм.

Наличие суммы в формуле (21) объясняется негладкостью функции $N_0(\lambda_t)$.

Если учесть ослабление рентгеновского излучения в веществе образца, то формула (21) примет вид

$$\begin{aligned} \widehat{N}_i^{L_3,K} = & A(\lambda) \cdot A(\lambda^{L_3,K,i}) \cdot G_i \cdot \widehat{\chi}_i \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{K,i}} \tau_i \cdot \frac{1 - e^{-\widehat{\gamma} \cdot \widehat{T} \cdot \widehat{\mu}^*}}{\widehat{\mu}^*} \cdot N_0(\lambda) d\lambda + \\ & A(\lambda_t) \cdot A(\lambda^{L_3,K,i}) \cdot G_i \cdot \widehat{\chi}_i \cdot \sum_{t=1}^{n_t} \left[\tau_i(\lambda_t) \cdot \frac{1 - e^{-\widehat{\gamma} \widehat{T} \widehat{\mu}^*(\lambda_t)}}{\widehat{\mu}^*(\lambda_t)} \cdot N_0(\lambda_t) \right], \end{aligned} \quad (22)$$

где $A(\lambda_t) = e^{\frac{-\gamma \cdot T \cdot \mu(\lambda_t)}{\sin \varphi}}$, $A(\lambda) = e^{\frac{-\gamma \cdot T \cdot \mu(\lambda)}{\sin \varphi}}$ и $A(\lambda^{L_3,K,i}) = e^{\frac{-\gamma \cdot T \cdot \mu(\lambda^{L_3,K,i})}{\sin \psi}}$ – коэффициенты поглощения рентгеновского излучения. Знак $\widehat{}$ в формуле (31) означает принадлежность коэффициента к основанию.

Формулы (17)-(22) относятся только к случаям прямого возбуждения атомов рентгеновским излучением. Возникающие в ходе облучения вещества когерентно и некогерентно рассеянные фотоны, Оже-электроны и фотоэлектроны могут вызвать добавочную флуоресценцию. В книге Афонаина В.П. [55] показано, что при равных концентрациях титана и кальция в образце интенсивность пика кальция увеличивается на (20-30) % вследствие возбуждения излучением от титана.

Рассмотрим вариант, когда первичное рентгеновское излучение возбудило атом j -го элемента в бесконечно малом слое толщиной dh_j на расстоянии h_j от поверхности образца, излучение от которого возбудило атом анализируемого i -го элемента в бесконечно малом слое толщиной dh_i на расстоянии h_i от поверхности образца (показано на рисунке 6). В этом случае поток фотонов от i -го элемента, обусловленный возбуждением атомов j -го элемента источником монохроматического рентгеновского излучения, можно описать формулой

$$N_{i,sec}^{L_3,K} = N_0 \cdot x_j \cdot g_j^{L_3,K} \cdot \tau_j \cdot G_i \cdot x_i \cdot \tau_i^{L_3,K,j} \cdot X_{j,i}, \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} X_{j,i} = & \int_0^{\pi/2} \frac{ctg \varphi_2}{2} \int_0^T e^{-h_j \cdot \gamma \left(\frac{\mu}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu^{L_3,K,j}}{\sin \varphi_2} \right)} \int_0^{h_j} e^{-h_j \cdot \gamma \left(\frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \varphi_2} - \frac{\mu^{L_3,K,j}}{\sin \psi} \right)} dh_j dh_i d\varphi_2 + \\ & + \int_0^{\pi/2} \frac{ctg \varphi_2}{2} \int_0^T e^{-h_i \cdot \gamma \left(\frac{\mu}{\sin \varphi_1} - \frac{\mu^{L_3,K,j}}{\sin \varphi_2} \right)} \int_x^T e^{-h_i \cdot \gamma \left(\frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi} + \frac{\mu^{L_3,K,j}}{\sin \varphi_2} \right)} dh_j dh_i d\varphi_2. \end{aligned} \quad (24)$$

Для полихроматического излучения формула (23) примет вид

$$\begin{aligned} N_{i,sec}^{L_3,K} = & G_i \cdot x_i \sum_j \sum_{r,J} x_j \cdot g_j^{r,J} \cdot \tau_i^J \cdot \left[\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{J,j}} \tau_j \cdot X_{j,i}^{r,J} \cdot N_0(\lambda) d\lambda + \sum_{t=1}^{n_t} \left(\tau_j(\lambda_t) \cdot X_{j,i}^{r,J} \cdot \right. \right. \\ & \left. \left. N_0(\lambda_t) \right) \right], \end{aligned} \quad (25)$$

где индексы r, J означают возможные энергетические переходы в атоме j -го элемента, при котором длина волны флуоресцентного излучения этого перехода $\lambda_{r,J,j}$ меньше длины волны края поглощения $\lambda_{K,i}$ K -го энергетического уровня для i -го элемента;

$\lambda_{j,j}$ – длина волны края поглощения J -го энергетического уровня для j -го элемента.

Формула (25) учитывает эффект самоусиления рентгеновского излучения в покрытии. Для вторичного возбуждения полихроматического излучения в основании (рисунок 6) в формулу (25) надо добавить коэффициенты ослабления $A(\lambda)$ из формулы (22).

Для межслойного вторичного возбуждения, когда рентгеновское излучение возбудило атом j -го элемента в бесконечно малом слое толщиной dh_j основания на расстоянии x от поверхности образца, излучение от которого возбудило атом анализируемого i -го элемента в бесконечно малом слое толщиной dh_i покрытия на расстоянии y от поверхности образца (рисунок 7) монохроматическим потоком излучения, формула для потока фотонов будет иметь вид

$$N_{i,sec2}^{L_3,K} = N_0 \cdot A(\lambda) \cdot \hat{x}_j \cdot g_j^{L_3,K} \cdot \tau_j \cdot G_i \cdot x_i \cdot \tau_i^{L_3,K,j} \cdot Y_{j,i}, \quad (26)$$

где

$$Y_{j,i} = \int_0^{\pi/2} \frac{ctg\varphi_2}{2} \int_0^T e^{-\hat{h}_j \cdot \hat{\gamma} \left(\frac{\hat{\mu}}{\sin\varphi_1} + \frac{\hat{\mu}^{L_3,K,j}}{\sin\varphi_2} \right)} \int_0^T e^{-T \cdot \gamma \left(\frac{\mu^{L_3,K,j}}{\sin\varphi_2} \right)} \cdot e^{-h_i \cdot \gamma \left(\frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin\psi} - \frac{\mu^{L_3,K,j}}{\sin\varphi_2} \right)} dh_j d\hat{h}_i d\varphi_2. \quad (27)$$

В случае полихроматического излучения формула (35) примет вид

$$N_{i,sec2}^{L_3,K} = A(\lambda) \cdot G_i \cdot x_i \sum_j \sum_{r,j} \hat{x}_j \cdot g_j^{r,j} \cdot \tau_i^{r,j} \left[\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{j,j}} \tau_j \cdot Y_{j,i}^{r,j} \cdot N_0(\lambda) d\lambda + \sum_{t=1}^{n_t} \left(\tau_j(\lambda_t) \cdot Y_{j,i}^{r,j} \cdot N_0(\lambda_t) \right) \right]. \quad (28)$$

Буркхард Бекхофф в своем справочнике отметил [19], что интегралы (24) и (27) следует брать аналитически по dh_i и dh_j и численно по $d\varphi_2$, так как аналитические области интегралов имеют области, не соответствующие физике процесса.

Уравнение (15), в котором суммируются выражения (19), (22) и (26), дает систему интегральных уравнений для всех анализируемых элементов. Решение этой системы требует достаточных вычислительных мощностей, оно и составляет основу метода фундаментальных параметров.

Анализ показывает, что потенциальные возможности метода РФА позволяют разработать методики измерений и необходимые стандартные образцы для измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях, а также необходимого метрологического обеспечения.

1.2.3 Анализ существующих методов обработки первичной измерительной информации при рентгенофлуоресцентном анализе

Рафаль Ситко отмечает [56], что в целом методы обработки результатов измерений РФА можно разделить на две группы: методы компенсации и методы коррекции матрицы. Схема методов приведена на рисунке 10.

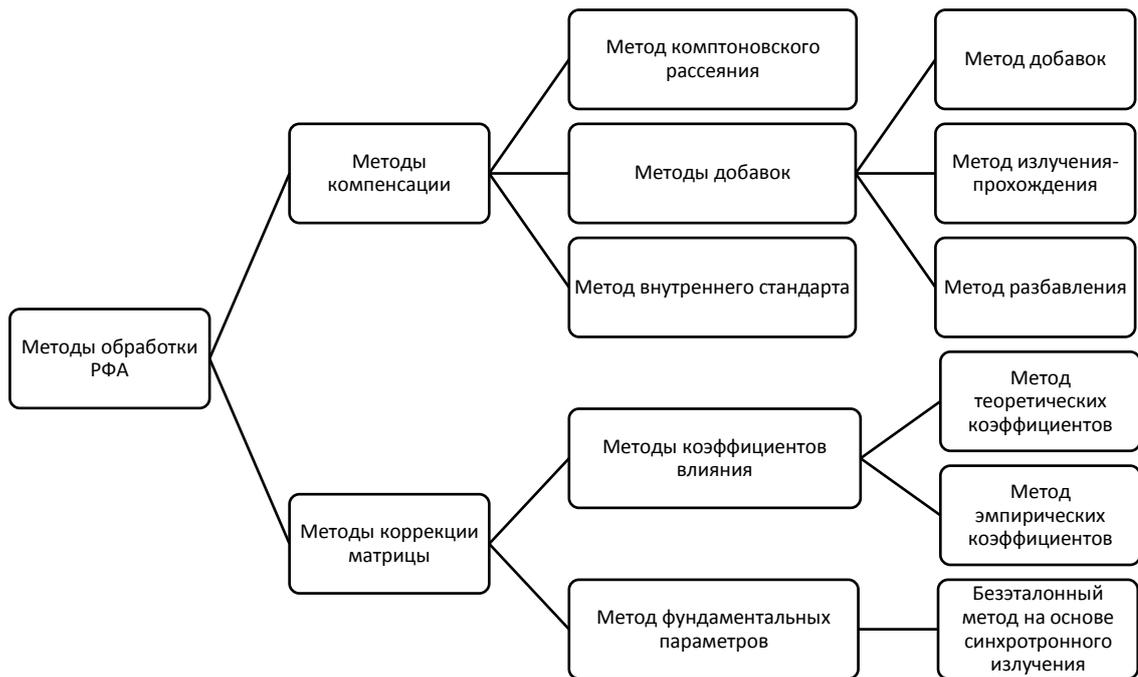


Рисунок 10 – Схема методов обработки результатов измерений РФА

Метод комптоновского рассеяния

До 1980-х годов метод комптоновского рассеяния имел низкую популярность в связи с низкой интенсивностью выходного сигнала. После появления мощных рентгеновских трубок и SDD-детекторов появилась возможность создать спектрометры, основанные на этом методе [57]. Современные спектрометры на основе метода комптоновского рассеяния позволяют анализировать легкие элементы до кремния в составе образцов.

П.М. Косьянов отметил [58], что метод комптоновского рассеяния заключается в использовании интенсивности комптоновского излучения в качестве внутреннего стандарта, поскольку оно слабо зависит от химического состава исследуемого вещества.

В общем виде уравнение измерений имеет вид

$$x_i = K_i \frac{I_i}{I_{Comp}} + B_i, \quad (29)$$

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

K_i и B_i – коэффициенты градуировочной характеристики для i -го элемента;

I_i – интенсивность пика i -го элемента, имп/с;

I_{Comp} – интенсивность комптоновского излучения, имп/с.

Рафаль Ситко отмечает [56], что метод комптоновского рассеяния используется преимущественно в геологии, но отдельные исследователи (например, Хюинь Динь Чуонг [59]) предлагают использовать его для измерения толщины пластин.

Метод добавок

Буркхард Бекхофф в своем справочнике отметил [19], что метод добавок заключается в добавлении известного количества анализируемого элемента к исследуемому образцу, в этом случае массовая доля в исследуемом образце рассчитывается по формуле

$$x_i = K_i(I_i + \Delta I_i)M_i - \Delta x_i, \quad (30)$$

где ΔI_i – увеличение интенсивности пика анализируемого элемента после добавки, имп/с;

Δx_i – увеличение массовой доли анализируемого элемента после добавки, %.

Основной принцип стандартного метода добавок заключается в том, что матрица остается постоянной для всех образцов (исходных и образцов с добавками), что позволяет учитывать матричные эффекты. По мере увеличения концентрации добавки интенсивность рентгеновского излучения аналита также увеличивается пропорционально, но это увеличение происходит поверх эффекта постоянной матрицы. Значение массовой доли элементов в исследуемом образце получается путем экстраполяции калибровочной кривой, полученной по образцам с известным составом.

Одной из разновидностей метода добавок является метод излучения-прохождения (Emission–Transmission method), который заключается в использовании мишени известного состава. Метод ограничивается достаточно тонкими исследуемыми образцами (прозрачными для рентгеновского излучения), которые накладываются на мишень для измерения суммарного излучения.

А. Маркович показывает [60], что данный метод позволяет определить коэффициент массового поглощения для исследуемого образца неизвестного состава по формуле

$$e^{-\chi(\lambda, \lambda_i)\gamma h} = \frac{I_{i,S+T} - I_{i,S}}{I_{i,T}}, \quad (31)$$

где $\chi(\lambda, \lambda_i)$ – коэффициент массового поглощения для первичного излучения на длине волны λ и рентгенофлуоресцентного излучения на длине волны λ_i , $\text{кг}^{-1}\text{м}^1$;

$I_{i,S+T}$ – интенсивность излучения на длине волны λ_i исследуемого образца, наложенного на мишень, имп/с;

$I_{i,S}$ – интенсивность излучения мишени на длине волны λ_i , имп/с;

$I_{i,T}$ – интенсивность излучения исследуемого образца на длине волны λ_i , имп/с;

γ – плотность материала покрытия, $\text{кг}/\text{м}^3$;

h – толщина покрытия, мкм.

Метод внутреннего стандарта

Торберн Бернс показал [61], что метод внутреннего стандарта заключается в измерении интенсивности пика анализируемого элемента в образце с известным значением массовой доли этого элемента и расчета массовой доли в исследуемом образце по формуле

$$x_i = \frac{K_i I_i M_i}{x_S K_S I_S M_S}, \quad (32)$$

где x_i и x_S – массовые доли анализируемого элемента в исследуемом образце и стандарте, %;

K_i и K_S – коэффициенты чувствительности для анализируемого элемента в исследуемом образце и стандарте, $\% / (\text{имп}/\text{с})$;

I_i и I_S – интенсивности пика анализируемого элемента в исследуемом образце и стандарте, имп/с;

M_i и M_S – матрицы коэффициентов чувствительности для анализируемого элемента в исследуемом образце и стандарте.

К ограничениям метода внутреннего стандарта можно отнести усложненную пробоподготовку и то, что добавление реагентов и требование однородности образца ограничивают практическое применение метода анализом жидкостей и плавленных образцов, хотя иногда он находит применение и при анализе прессованных порошков [62].

Методы коэффициентов чувствительности

Джеральд Лашанс показал [63], что метод эмпирических коэффициентов чувствительности применяется для анализа состава многокомпонентных образцов и в общем виде сводится к уравнению типа КИМ

$$x_i = K_i I_i M_i, \quad (33)$$

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

K_i – коэффициент чувствительности для i -го элемента, %/(имп/с);

I_i – интенсивность пика i -го элемента, имп/с;

M_i – матрица коэффициентов чувствительности для i -го элемента.

Разные исследователи предлагают разные варианты матрицы коэффициентов чувствительности, например, Ришар Руссо предложил фундаментальный алгоритм [64], в котором массовая доля i -го элемента рассчитывается по формуле

$$x_i = R_i \frac{1 + \sum_j \alpha_{ij} x_j}{1 + \sum_j \varepsilon_{ij} x_j}, \quad (34)$$

где R_i – отношение интенсивности пика i -го элемента в исследуемом образце к пику этого элемента при его массовой доле 100 %;

α_{ij} – теоретический бинарный коэффициент поглощения интенсивности i -го элемента атомами j -го элемента, который рассчитывается по формуле

$$\alpha_{ij} = \frac{\sum_k W_i(\lambda_k) \beta_{ij}(\lambda_k)}{\sum_k W_i(\lambda_k)}, \quad (35)$$

где $\beta_{ij}(\lambda_k)$ – коэффициент поглощения излучения i -го элемента атомами j -го элемента для длины волны λ_k ;

$W_i(\lambda_k)$ – взвешенный коэффициент эффективного поглощения излучения i -го элемента для длины волны λ_k , который рассчитывается по формуле

$$W_i(\lambda_k) = \frac{\mu_i(\lambda_k) I_0(\lambda_k) \Delta \lambda_k}{\mu_i^* [1 + \sum_j x_j \beta_{ij}(\lambda_k)]}, \quad (36)$$

где $\mu_i(\lambda_k)$ – массовый коэффициент поглощения излучения i -го элемента для длины волны λ_k , $\text{кг}^{-1}\text{м}^2$;

$I_0(\lambda_k)$ – интенсивность падающего на образец излучения на длине волны λ_k , имп/с;

$\Delta \lambda_k$ – диапазон длин волн, взятый для перехода от интеграла к сумме, м;

μ_i^* – суммарный массовый коэффициент поглощения излучения, который учитывает поглощение первичного излучения атомами i -го элемента и поглощение вторичного излучения, излученного атомами i -го элемента, $\text{кг}^{-1}\text{м}^2$;

ε_{ij} – теоретический бинарный коэффициент усиления интенсивности излучения i -го элемента атомами j -го элемента, который рассчитывается по формуле

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\sum_k W_i(\lambda_k) \delta_{ij}(\lambda_k)}{\sum_k W_i(\lambda_k)}, \quad (37)$$

где $\delta_{ij}(\lambda_k)$ – коэффициент усиления излучения i -го элемента атомами j -го элемента для длины волны λ_k .

Метод теоретических коэффициентов чувствительности во многом схож с методом фундаментальных параметров, где коэффициенты чувствительности заранее определяются для данного анализатора и вида исследуемого образца.

Метод фундаментальных параметров

Метод фундаментальных параметров (далее – МФП) заключается в создании библиотеки спектров излучения различных элементов для конкретного типа детектора и рентгеновской трубки, а также геометрии излучения (конкретной модели анализатора). Данная библиотека спектров создается за счет измерения чистых элементов и позволяет определить коэффициенты чувствительности для каждого элемента, которые остаются постоянными за счет стабильности характеристик компонентов современных анализаторов.

Реализация МФП стала возможной после того, как Джон Гилфрич в 1968 году опубликовал исследования спектров излучения рентгеновских трубок [65]. МФП стал популярным после появления достаточно мощных персональных компьютеров для численного решения интегральных уравнений.

МФП имеют ряд преимуществ. Прежде всего, этот метод можно применять при анализе монолитных образцов, тонких и многослойных покрытий (возможно одновременное определение состава и толщины). Современные комплексные алгоритмы учитывают такие эффекты, как первичная флуоресценция, вторичная флуоресценция внутри одного слоя, вторичное усиление между разными слоями, а также вторичное усиление от основания. Серьезным преимуществом МФП является возможность использования для калибровки любого стандартного образца: монолитного или тонкого стандартного образца чистых элементов или одного стандартного образца, аналогичного исследуемому образцу. Кроме того, МФП позволяет проводить анализ без калибровки.

МФП имеет некоторые ограничения. Обычно он не учитывает следующие физические процессы: третичная флуоресценция, рассеяние первичного и флуоресцентного излучения, фотоэлектронный эффект (важно для легких элементов). Более того, точность МФП сильно зависит

от неопределенности атомных параметров (массовых коэффициентов ослабления, коэффициентов флуоресценции и т. д.), геометрии измерения и спектральной характеристики рентгеновской трубки.

МФП нельзя использовать для высокоточных измерений без разработки стандартных образцов для калибровки РФА-анализаторов, причем химический состав и диапазоны поверхностной плотности покрытия должны соответствовать исследуемым образцам для снижения влияния матричных эффектов.

Безэталонный метод на основе синхротронного излучения

Андре Валиш опубликовал статью [66], в которой описано, как в институте РТВ, Германия был разработан безэталонный метод, который позволяет использовать МФП для спектрометра с источником рентгеновского излучения на основе синхротронного излучения. Метод использует экспериментальную установку с синхротроном и монохроматором для получения монохроматического синхротронного излучения, которым облучается исследуемый образец в условиях сверхвысокого вакуума. Также в этой установке используется калиброванный SDD-детектор с изученными характеристиками. Геометрия установки подобрана таким образом, чтобы снизить фоновое рентгенофлуоресцентное излучение вследствие тормозного излучения в образце. Исследования установки показали, что она позволяет получить относительную стандартную неопределенность измерения толщины фольги до 10 % для двухслойных покрытий.

Если доступны полные данные о спектральном распределении для широкого диапазона энергий полихроматического источника рентгеновского излучения, эти данные могут быть интегрированы в МФП, ранее ограничивавшийся монохроматическим возбуждением. Несмотря на то, что существуют большие различия между источниками рентгеновского излучения по спектральному распределению и фону, можно применять одни и те же общие принципы. Если спектральное распределение источника полихроматического рентгеновского излучения может быть точно определено для любого исследуемого материала, можно напрямую применять МФП даже к новым материалам без использования стандартных образцов [66].

Ким Ньюгорд привел в своей статье [67] результаты безэталонных измерений МФП двухслойного и однослойного покрытия (золотое покрытие с никелевым подслоем на медном основании) сертифицированных стандартных образцов: он получил относительные отклонения от аттестованных значений до 10 % для верхнего слоя и до 50 % для нижнего слоя.

Уильям Элам привел [68] результаты измерений МФП тонких покрытий FeNi и NiP, при этом он получил относительные отклонения от аттестованных значений до 2 % по составу и до 25 % по толщине покрытия.

Юджи Катаока привел в своей статье [69] результаты измерений МФП однокомпонентных покрытий от магния до свинца и получил относительные отклонения от аттестованных значений от 2 % до 10 %.

Рафаль Ситко в своей статье [70] привел результаты измерений толщины и массовой доли железа в тонкой пленке FeCrNi, а также обработки результатов измерений с помощью различных методов. Он показал, что относительное отклонение достигает 12 % для безэталонных измерений МФП, но может быть снижено до 2 % после калибровки анализатора по образцам с известным значением толщины.

В результате проведенного анализа методов обработки первичной измерительной информации при рентгенофлуоресцентном анализе можно сделать вывод о том, что существующие методы не обеспечивают метрологической прослеживаемости результатов измерений параметров металлических покрытий (в том числе, многослойных и многокомпонентных) и не позволяют полноценно оценивать их неопределенность и рассчитывать их погрешность. Для обеспечения метрологической прослеживаемости необходимо разработать положения методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях в части обработки измерительной информации, которая позволит обеспечить прослеживаемость результатов измерений к государственным первичным эталонам единиц величин.

1.3 Современное состояние и перспективы развития номенклатуры стандартных образцов для метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях

На начало исследования отсутствовали стандартные образцы утвержденных типов поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях. Для метрологического обеспечения измерения параметров многослойных и многокомпонентных покрытий (испытания средств измерений в целях утверждения типа, поверка и градуировка средств измерений, аттестация методик измерений) необходимо разработать номенклатуру стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях [20].

Имеются отдельные разработки в виде образцов для исследований, которые не могут быть признаны СО для применения в качестве описанного выше метрологического обеспечения.

Из зарубежных образцов можно выделить стандартные образцы в виде закрепленных на основание пленок или нанесенных на основание покрытий, которые тоже не имеют статуса, позволяющего применять в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений.

Ряд компаний поставляют стандартные образцы для калибровки РФА-анализаторов, включая Bowman Analytics Inc. (США), Oxford Instruments (Великобритания) и другие. Например, компания Helmut Fischer GmbH предлагает более 100 стандартных образцов параметров многослойных и многокомпонентных покрытий [71], аттестованных гравиметрическим методом по толщине для одно, двух, трех и четырехслойных покрытий в диапазоне от 20 нм до 40 мкм. Информация о прослеживаемости по массовой доле элементов в многокомпонентных покрытиях отсутствует. Относительная расширенная неопределенность характеристик стандартных образцов составляет (5-10) %. Характеристики стандартных образцов компании Helmut Fischer GmbH приведены в таблицах А.1-А.3 приложения А.

При этом наиболее востребованными являются следующие виды двухслойных покрытий [20]:

- оловянное покрытие с подслоем никеля на медном основании;
- золотое покрытие с подслоем никеля на медном основании;
- серебряное покрытие с подслоем никеля на медном основании;
- никелевое покрытие с подслоем меди на стальном основании;
- золотое покрытие с подслоем серебра на медном основании.

Наиболее востребованные виды двухкомпонентных покрытий [20]:

- покрытие железо-никель (пермаллой) на кремнии, массовая доля железа (10,0-14,0) %, массовая доля никеля (86,0-90,0) %;
- покрытие олово-висмут на медном основании, массовая доля олова (98,0-99,9) %, массовая доля висмута (0,1-2,0) %.

На основе проведенного анализа зарубежных стандартных образцов и потребностей промышленности можно сделать вывод о том, что разрабатываемая номенклатура стандартных образцов для метрологического обеспечения в области измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях должна удовлетворять следующим требованиям:

- должна учитывать универсальность СИ, которые рассчитаны на измерение параметров покрытий с элементами от титана до золота, диапазон поверхностной плотности покрытий от 0,8 г/м² до 300 г/м²;
- должна иметь относительную погрешность значений поверхностной плотности покрытия $\pm 2,5$ % для однослойных покрытий и $\pm 5,0$ % для многослойных;
- должна иметь относительную погрешность значений массовой доли элементов в покрытии ± 9 % для однослойных покрытий и ± 15 % для многослойных;
- при минимальном количестве утвержденных типов СО должна обеспечивать максимальные возможности выполнения метрологических задач.

1.4 Анализ литературных источников, патентов и нормативной базы в области измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях

С целью анализа состояния измерений параметров многослойных и многокомпонентных покрытий проведен патентный поиск в соответствии с ГОСТ Р 15.011-2024 [72] по группе Международной патентной классификации G01N 23/00 – исследование или анализ материалов радиационными методами, не отнесенными к группе G01N 21/00 или G01N 22/00, например, с помощью рентгеновского излучения, нейтронного излучения. Ретроспектива патентного поиска составила 20 лет, что определено темпами развития данной области. Патентный поиск был проведен по электронным базам данных RUPAT, PATENTSCOPE, Patseer.

В результате патентного поиска по фонду зарегистрированных и опубликованных патентных документов выявлено 351 уникальное техническое решение, относящееся к технологиям измерения характеристик, основанным на рентгеновском излучении. С целью анализа географии патентования были построены графики распределения патентных документов по странам приоритета и странам публикации, результаты приведены на рисунке 11. Были определены страны, которые обладают наивысшим научно-техническим потенциалом в исследуемой области – это США, Япония и Германия.

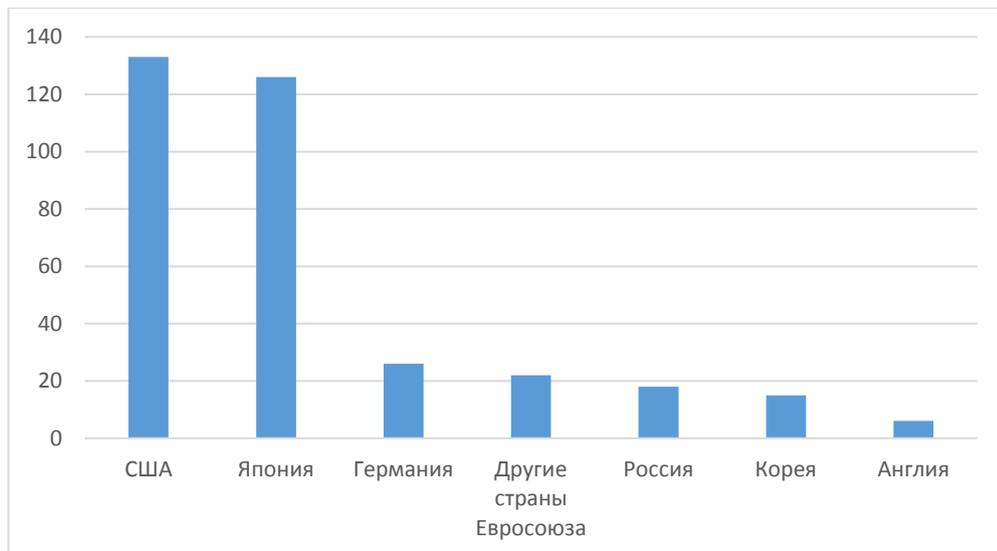


Рисунок 11 – Количество патентных документов по технологиям измерения характеристик, основанным на рентгеновском излучении

Патентный поиск по технологиям измерения параметров многослойных и многокомпонентных покрытий показал, что это направление является востребованным и включает международные соглашения и организации – Договор о патентной кооперации (WO), Европейское патентное ведомство (EP). Лидерами являются США, Япония и страны Европы. Результаты приведены на рисунке 12.

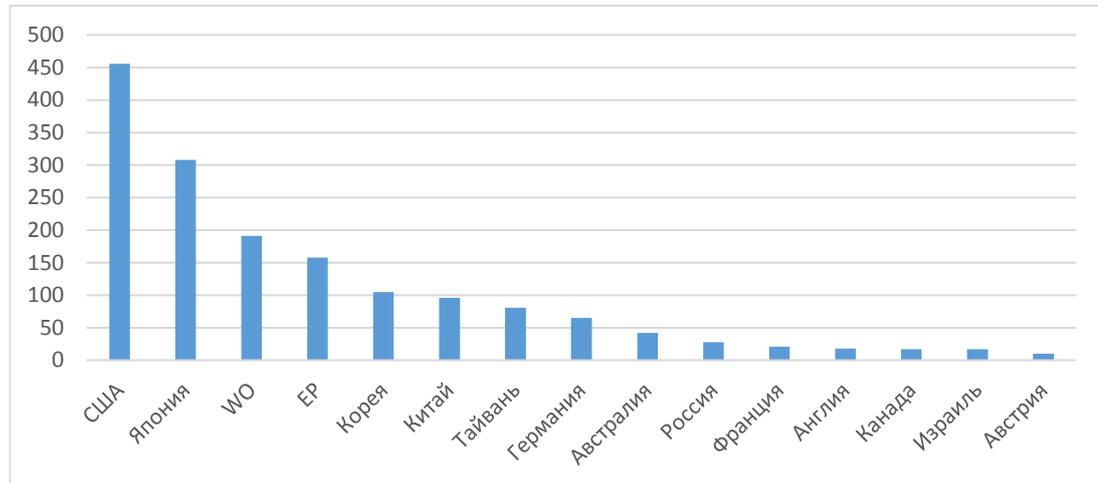


Рисунок 12 – Количество патентных документов по технологиям измерения параметров многослойных и многокомпонентных покрытий

С целью анализа конкурентной среды на рынке были выявлены ведущие организации, являющиеся правообладателями или заявителями технических решений, относящихся к области устройств и способов измерения параметров многослойных и многокомпонентных покрытий. Результаты приведены на рисунке 13.



Рисунок 13 – Ведущие правообладатели в области измерения параметров многослойных и многокомпонентных покрытий

Патентный поиск не выявил известных в данной области решений, аналогичных разработанным автором физико-математическим моделям для измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях.

В настоящее время нормативная база в части поверочных схем представлена следующими документами:

- Приказ Росстандарта № 2089 от 28.09.2018 г. Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях [73];

- Приказ Росстандарта от 23.12.2019 № 3276 Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений толщины покрытий в диапазоне от 1 до 120000 мкм [74];

- МИ 1950-88 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений толщины особо тонких покрытий в диапазоне (2-1000) нм [75].

Государственная поверочная схема [74] распространяется на однослойные однокомпонентные покрытия, толщину которых измеряют магнитными, электромагнитными и токовихревыми толщиномерами для всех видов покрытий, но в ФИФ ОЕИ отсутствуют меры толщины многослойных и многокомпонентных покрытий.

Только Государственная поверочная схема [73] распространяется в том числе на стандартные образцы многослойных и многокомпонентных покрытий, она была актуализирована по результатам исследований, изложенных в настоящей работе.

После завершения совершенствования в 2015 году приказом Росстандарта [76] был утвержден государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015, в комплект документации которого были включены две методики:

- Государственная система обеспечения единства измерений. Методика воспроизведения единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168. МВ-07-ГЭТ-168-2015 [77];

- Государственная система обеспечения единства измерений. Методика расчета неопределенности воспроизведения единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168. МРН-10-ГЭТ-168-2015 [78].

Данные методики обеспечивали воспроизведение и передачу единицы поверхностной плотности покрытия в диапазоне $(1 \cdot 10^{-4} - 1)$ кг/м² и массовой доли элементов в покрытиях в диапазоне (1–100) % с использованием ГЭТ 168 и оценку неопределенности полученных значений [16]. К недостаткам методик можно отнести то, что они распространялись только на однослойные и однокомпонентные покрытия.

Для расширения области применения указанных методик на многослойные и многокомпонентные покрытия был проведен ряд экспериментальных исследований, которые описаны в главе 3.

Ряд отечественных и зарубежных стандартов регламентируют контроль параметров покрытий:

- ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля [79];

- ГОСТ 9.916-2023 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля [80];

- ISO 3497-2000 Metallic Coatings - Measurement of Coating Thickness - X-Ray Spectrometric Methods [81];

- ASTM B568-1998 Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry [82].

Проведенный анализ литературных источников, патентов и нормативной базы показал, что необходимо актуализировать нормативные документы в области измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях.

Выводы по главе 1, постановка цели и задач исследования

Выполненный 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.

Цель диссертационной работы:

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

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 СОOMET.L-S16.

ГЛАВА 2 Теоретическое обоснование измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа

2.1 Разработка физико-математических моделей процессов и основных положений методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа

Основные уравнения рентгенофлуоресцентного анализа приведены в главе 1. Поскольку вычисления по уравнениям вида (19), (22) и (25) для различных видов покрытий являются достаточно трудозатратными и не для всех случаев обеспечивают корректные результаты измерения, мною был предложен метод определения коэффициентов чувствительности элементов многослойных и многокомпонентных покрытий с помощью эталонов сравнения поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях (далее – ЭС).

Предполагается что ЭС будут измерены при одинаковых параметрах и геометрической конфигурации области измерения. Эталоны сравнения представляют из себя тонкие фольги или образцы с покрытием (одно или многослойным), для которого известны массовые доли элементов в покрытии и основании, а также поверхностная плотность каждого слоя покрытия.

Единица массовой доли элементов в покрытии передается ЭС при помощи измерений массовой доли элементов на государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012 [83] (далее – ГВЭТ 196-1), который получает единицу от государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 [84] и 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 [85].

Единица поверхностной плотности покрытия 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 [86] и государственного первичного эталона единицы массы - килограмма ГЭТ 3-2020 [87].

Схема обеспечения метрологической прослеживаемости массовой доли элементов в покрытиях приведена на рисунке 14. Схема обеспечения метрологической прослеживаемости поверхностной плотности покрытий приведена на рисунке 15.



Рисунок 14 – Схема обеспечения метрологической прослеживаемости массовой доли элементов в покрытиях

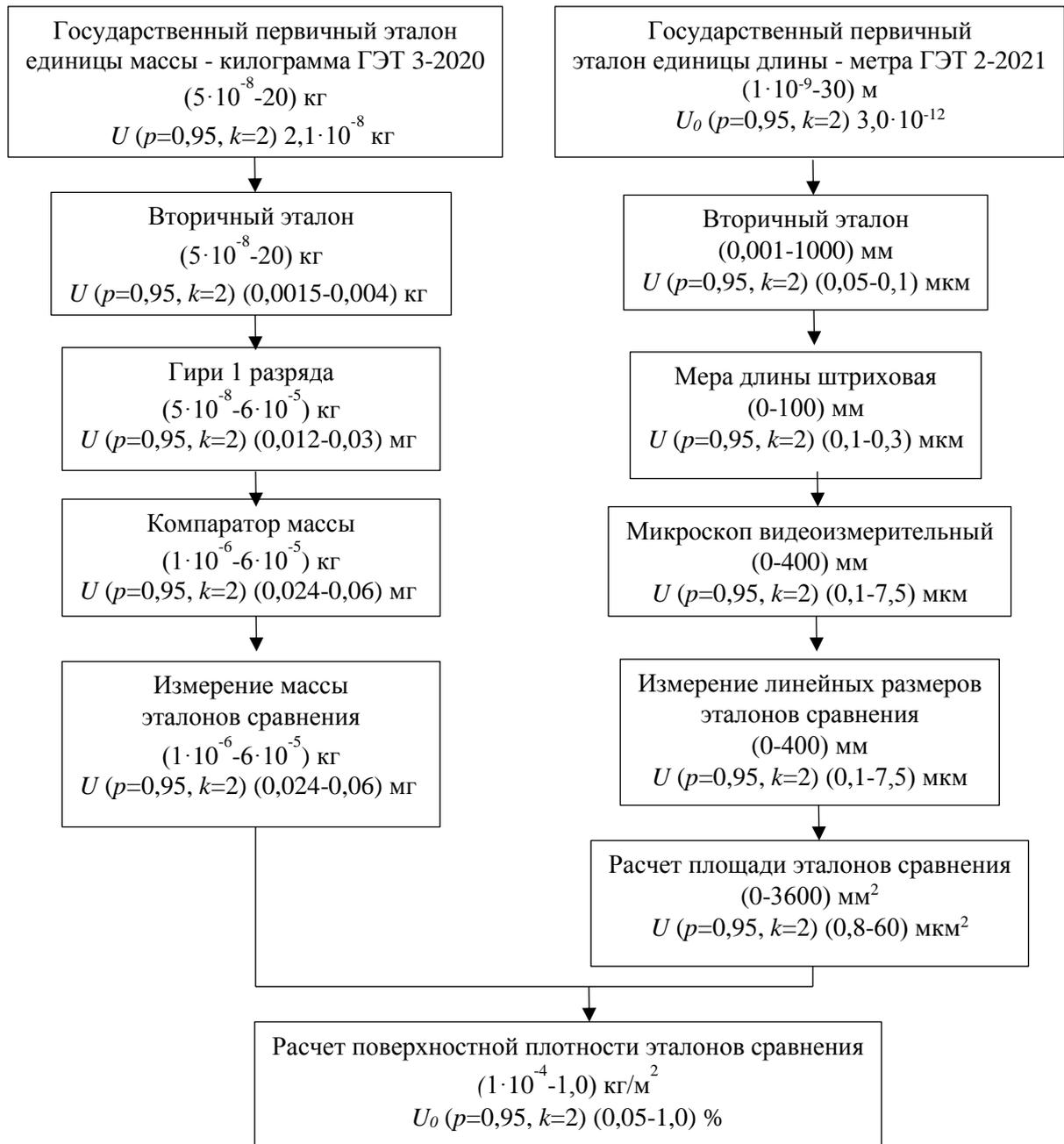


Рисунок 15 – Схема обеспечения метрологической прослеживаемости поверхностной плотности покрытий

Варианты измерения поверхностной плотности покрытия ЭС [20]:

- гравиметрическим методом путем измерения массы ЭС с помощью компаратора массы ССЕ66 производства Sartorius Lab Instruments GmbH & Co.KG, Германия, диапазон измерения (1-61000) мг, стандартная неопределенность типа В 0,0012 мг, и площади покрытия ЭС с помощью микроскопа видеоизмерительного серии MBZ производства ООО «Профноватор», Россия, диапазон измерения (0-400) мм, расширенная неопределенность (0,1-7,5) мкм (для однослойных покрытий и фольг);

- гравиметрическим методом путем измерения привеса ЭС с помощью компаратора массы ССЕ66 производства Sartorius Lab Instruments GmbH & Co.KG, Германия, диапазон измерения (1-61000) мг, стандартная неопределенность типа В 0,0012 мг, и площади покрытия с помощью микроскопа видеоизмерительного серии MBZ производства ООО «Профноватор», Россия, диапазон измерения (0-400) мм, расширенная неопределенность (0,1-7,5) мкм, после нанесения каждого слоя покрытия (для многослойных покрытий на тонких основаниях);

- поэтапным измерением поверхностной плотности покрытия каждого слоя покрытия ЭС на ГЭТ 168 перед нанесением следующего слоя (если метод нанесения покрытия позволяет наносить следующий слой через заданное время).

Для измерения массовой доли покрытия изготавливается ЭС с аналогичными характеристиками покрытия, интенсивность пиков элементов в покрытии ЭС и исследуемого образца (далее – ИО) измеряется на ГЭТ 168, после чего покрытие смывается с ЭС подобранным химическим реактивом (как правило, азотная кислота), после чего измеряется массовая доля элементов в полученном растворе с применением эталонной установки на основе метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (оборудование из состава ГВЭТ 196-1).

Мною 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 (19) можно было аппроксимировать более простыми линейными и экспоненциальными уравнениями и определять параметры исследуемых образцов с помощью эталонов сравнения.

В частности, я предложил 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 (19) примет вид

$$I_i = k_i \cdot x_i \frac{1 - e^{-\tau^* \cdot \rho}}{\tau^*}, \quad (38)$$

где I_i – зарегистрированная детектором интенсивность пика i -го элемента в покрытии, 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 (38) можно преобразовать в виде

$$x_i = \widehat{\beta}_i \cdot I_i. \quad (39)$$

В формуле (39) не учитывается, что сумма массовых долей элементов в покрытии должна быть равна 100 %. Для приведения суммы массовых долей элементов в покрытии к 100 % мной было предложено ввести в формулу (39) 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 (39) преобразуется в формулу для массовой доли i -го элемента в покрытии [20]

$$x_i = \frac{\widehat{\beta}_i I_i}{\sum_{j=1}^k \widehat{\beta}_j I_j} (\sum_{j=1}^k \widehat{x}_j), \quad (40)$$

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

I_i – интенсивность пика i -го элемента исследуемого образца, имп/с;

\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

$$I_j = \frac{1}{nL} \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^n I_{jli}, \quad (41)$$

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 $\widehat{\beta}_j$ определяется по формуле

$$\widehat{\beta}_j = \frac{\widehat{x}_j}{\widehat{I}_j}, \quad (42)$$

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

Значение поверхностной плотности многокомпонентного однослойного покрытия рассчитывается с помощью линейной аппроксимации экспоненциальной зависимости через определенное гравиметрическим методом значение поверхностной плотности покрытия эталона сравнения по формуле

$$\rho = \frac{\hat{\rho} \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j I_{jli}}{\sum_{m=1}^k \hat{x}_m}, \quad (43)$$

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

Теперь рассмотрим случай многослойного однокомпонентного покрытия. На ограниченном участке значений поверхностной плотности экспоненциальная зависимость заменяется на линейную зависимость, градуировочные коэффициенты которой определяются с помощью эталонов сравнения.

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

$$\rho_k = f_{\rho}^{\text{град}}(I_k) f_{\rho}^{\text{осл}}(I_{l \neq k}) = (a_k \cdot \bar{I}_k + b_k) \cdot \prod_{l \neq k} (d_l \cdot e^{-c_l \rho_l}). \quad (44)$$

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

Рафаль Ситко показал [88], что зависимость поверхностной плотности покрытия от интенсивности излучения соответствующего элемента нелинейная, но для тонких покрытий и для небольших участков градуировочной характеристики ее можно описать линейной зависимостью. В этом случае составляющая уравнения (44), связанная с градуировочной характеристикой при измерении поверхностной плотности покрытия k -го слоя рентгенофлуоресцентным методом, описывается формулой

$$f_{\rho}^{\text{град}}(I_k) = a_k \cdot \bar{I}_k + b_k, \quad (45)$$

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.

В случае измерения поверхностной плотности покрытия k -го слоя с помощью одного эталона сравнения параметры градуировочной характеристики будут иметь вид:

$$a_k = \frac{\rho_{kЭС}}{\bar{I}_{kЭС}}, \quad (46)$$

$$b_k = 0, \quad (47)$$

где $\rho_{kЭС}$ – значение поверхностной плотности покрытия k -го слоя ЭС, г/м²;

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

В случае измерения поверхностной плотности покрытия k -го слоя с помощью двух эталонов сравнения параметры градуировочной характеристики будут иметь вид

$$a_k = \frac{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}}{\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1}}, \quad (48)$$

$$b_k = \rho_{kЭС1} - \bar{I}_{kЭС1} \frac{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}}{\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1}}, \quad (49)$$

где $\rho_{kЭС1}$ и $\rho_{kЭС2}$ – значения поверхностной плотности покрытия k -го слоя первого и второго ЭС, г/м² (предполагается, что $\rho_{kЭС1} < \rho_{kЭС2}$), г/м²;

$\bar{I}_{kЭС1}$ и $\bar{I}_{kЭС2}$ – средние арифметические значения интенсивности пика элемента из k -го слоя ЭС1 и ЭС2, имп/с.

Ослабление интенсивности рентгеновского излучения при прохождении под прямым углом через материал толщиной x подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера [62], который имеет вид

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\mu(\lambda)\rho h}, \quad (50)$$

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 , кг⁻¹м²;

ρ – плотность материала, кг·м⁻³;

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

Поскольку интенсивность излучения элемента верхнего слоя покрытия пропорциональна его поверхностной плотности, то формулу (50) для нескольких слоев покрытия можно преобразовать в приведенную ниже формулу [20]

$$f_{\rho}^{\text{осл}}(I_{l \neq k}) = \prod_{l \neq k} (d_l \cdot e^{-c_l \rho_l}), \quad (51)$$

где c_l – параметр градуировочной характеристики ослабления l -м слоем покрытия;

ρ_l – поверхностная плотность l -го слоя, расположенного над k -м слоем покрытия, г/м².

Рассмотрим пример измерения поверхностной плотности трехслойного покрытия, приведенного на рисунке 16.

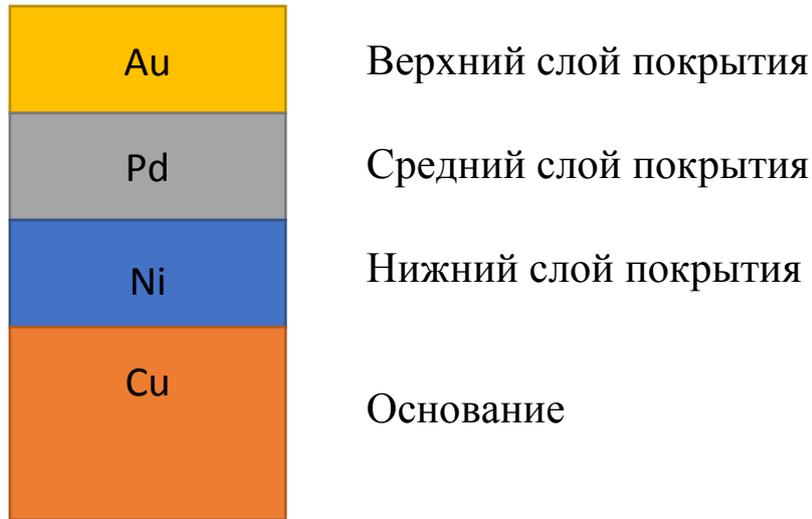


Рисунок 16 – Пример трехслойного покрытия

Сначала с помощью эталонов сравнения измеряется поверхностная плотность верхнего (золотого) слоя покрытия по формуле

$$\rho_{Au} = a_{Au} \cdot \bar{I}_{Au} + b_{Au}, \quad (52)$$

где ρ_{Au} – поверхностная плотность верхнего (золотого) слоя покрытия, г/м²;

a_{Au} – коэффициент градуировочной характеристики для золотого покрытия, (имп/с)/(г/м²);

\bar{I}_{Au} – среднее арифметическое значение интенсивности пика золота, имп/с;

b_{Au} – коэффициент градуировочной характеристики для золотого покрытия, г/м².

Затем с помощью золотых и палладиевых эталонов сравнения имитируется двухслойное покрытие Au/Pd/Cu для определения ослабления интенсивности пика палладия верхним (золотым) слоем покрытия. Рассчитывается поверхностная плотность среднего (палладиевого) слоя покрытия с учетом поправки на ослабление верхним (золотым) слоем покрытия по формуле

$$\rho_{Pd} = a_{Pd} \cdot (\bar{I}_{Pd} \cdot c_{Pd-Au} \cdot e^{-d_{Pd-Au} \cdot \rho_{Au}}) + b_{Pd}, \quad (53)$$

где ρ_{Pd} – поверхностная плотность среднего (палладиевого) слоя покрытия, г/м²;

a_{Pd} – коэффициент градуировочной характеристики для палладиевого покрытия, (имп/с)/(г/м²);

\bar{I}_{Pd} – среднее арифметическое значение интенсивности пика палладия, имп/с;

b_{Pd} – коэффициент градуировочной характеристики для палладиевого покрытия, г/м²;

c_{Pd-Au} – коэффициент ослабления интенсивности пика палладия верхним (золотым) слоем покрытия, безразмерный;

d_{Pd-Au} – коэффициент ослабления интенсивности пика палладия верхним (золотым) слоем покрытия, 1/(имп/с).

Затем с помощью золотых, палладиевых и никелевых эталонов сравнения имитируется трехслойное покрытие Au/Pd/Ni/Cu для определения ослабления интенсивности пика никеля верхним (золотым) и средним (палладиевым) слоем покрытия. Рассчитывается поверхностная плотность нижнего (никелевого) слоя покрытия с учетом поправки на ослабление верхним (золотым) и средним (палладиевым) слоями покрытия по формуле

$$\rho_{Ni} = a_{Ni} \cdot (\bar{I}_{Ni} \cdot c_{Ni-Au} \cdot e^{-d_{Ni-Au} \cdot \rho_{Au}} \cdot c_{Ni-Pd} \cdot e^{-d_{Ni-Pd} \cdot \rho_{Pd}}) + b_{Ni}, \quad (54)$$

где ρ_{Ni} – поверхностная плотность нижнего (никелевого) слоя покрытия, г/м²;

a_{Ni} – коэффициент градуировочной характеристики для никелевого покрытия, (имп/с)/(г/м²);

\bar{I}_{Ni} – среднее арифметическое значение интенсивности пика никеля, имп/с;

b_{Ni} – коэффициент градуировочной характеристики для никелевого покрытия, г/м²;

c_{Ni-Au} – коэффициент ослабления интенсивности пика никеля верхним (золотым) слоем покрытия, безразмерный;

d_{Ni-Au} – коэффициент ослабления интенсивности пика никеля верхним (золотым) слоем покрытия, 1/(имп/с);

c_{Ni-Pd} – коэффициент ослабления интенсивности пика никеля средним (палладиевым) слоем покрытия, безразмерный;

d_{Ni-Pd} – коэффициент ослабления интенсивности пика никеля средним (палладиевым) слоем покрытия, 1/(имп/с).

2.2 Разработка эталонов сравнения для исследования методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов на основе разработанных физико-математических моделей в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа

Разработка эталонов сравнения с двухслойным покрытием золото с подслоем никеля и серебро с подслоем никеля на меди

Для исследования взаимного влияния характеристического излучения элементов двухслойного покрытия и материала основания были проведены измерения с помощью двух видов составных эталонов сравнения, сформированных из эталонов сравнения из состава ГЭТ 168 (золотые, серебряные и никелевые фольги) и массивного основания (медь чистотой не менее 99,9 %):

- золотое покрытие с подслоем никеля на медном основании (Au/Ni/Cu);
- серебряное покрытие с подслоем никеля на медном основании (Ag/Ni/Cu).

Для составных эталонов сравнения Au/Ni/Cu использовались эталоны сравнения из золотой и никелевой фольги, закрепленные на медном основании.

Для составных эталонов сравнения Ag/Ni/Cu использовались эталоны сравнения из серебряной и никелевой фольги, закрепленные на медном основании.

Схема составных эталонов сравнения приведена на рисунке 17. На основание из чистой меди накладывались эталоны сравнения из никеля Ni 1, Ni 4 и Ni 7, на которые накладывались эталоны сравнения из золота Au 1...Au 8 или эталоны сравнения из серебра Ag 1...Ag 8 для оценки ослабления интенсивности пика никеля верхними слоями покрытия.

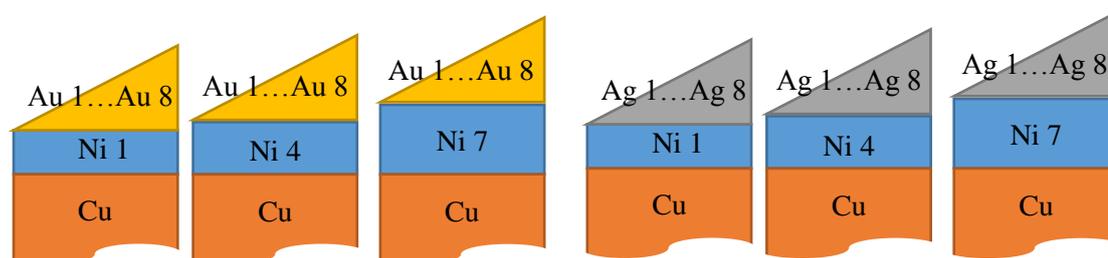


Рисунок 17 – Схема составных эталонов сравнения

Метрологические характеристики использованных эталонов сравнения приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Метрологические характеристики использованных эталонов сравнения

Номер ЭС	Площадь		Масса		Поверхностная плотность		
	S , мм ²	u_c , мм ²	M , мг	u_c , мг	ПП, г/м ²	u_c , %	U_0 ($k=2, p=0,95$), %
Ni 1	92,5839	0,0100	5,06	0,0081	54,65	0,16	0,32
Ni 4	92,1249	0,0096	7,21	0,0042	78,26	0,06	0,12
Ni 7	94,2801	0,0099	10,71	0,0081	113,60	0,08	0,15
Au 1	93,6176	0,0098	0,090	0,0051	0,96	5,7	11
Au 2	88,5070	0,0093	0,19	0,0061	2,15	3,2	6,4
Au 3	92,7510	0,0097	0,84	0,0061	9,06	0,73	1,5
Au 4	90,9411	0,0095	1,67	0,0051	18,36	0,31	0,61
Au 5	90,3896	0,0095	5,4	0,0032	59,74	0,06	0,12
Au 6	93,4011	0,0098	7,39	0,0071	79,12	0,10	0,19
Au 7	88,1122	0,0092	9,88	0,0032	112,13	0,03	0,07
Au 8	90,6207	0,0095	12,32	0,0051	135,95	0,04	0,09
Ag 1	93,4667	0,0102	0,09	0,0071	0,96	7,9	16
Ag 2	93,6095	0,0096	0,25	0,0042	2,67	1,7	3,3
Ag 3	92,7495	0,0098	0,51	0,0081	5,50	1,6	3,2
Ag 4	94,5460	0,0101	1,03	0,0061	10,89	0,59	1,2
Ag 5	88,3294	0,0097	3,07	0,0071	34,76	0,23	0,46
Ag 6	94,9679	0,0093	5,38	0,0061	56,65	0,11	0,23
Ag 7	92,1673	0,0100	7,94	0,0081	86,15	0,10	0,20
Ag 8	86,2035	0,0102	13,76	0,0071	159,62	0,05	0,11

Значения поверхностной плотности и относительной суммарной стандартной неопределенности для i -го ЭС получены по следующим формулам:

$$\rho_i = \frac{M_i}{S_i} \cdot 10^3, \quad (55)$$

$$u_c(\rho_i) = \frac{100}{\rho_i} \cdot \sqrt{\left(\frac{10^3}{S_i} \cdot u_c(S_i)\right)^2 + \left(\frac{M_i \cdot 10^3}{S_i^2} \cdot u_c(M_i)\right)^2}, \quad (56)$$

где ρ_i – поверхностная плотность i -го ЭС, г/м²;

M_i – масса i -го ЭС, мг;

S_i – площадь i -го ЭС, мм²;

$u_c(\rho_i)$ – относительная суммарная стандартная неопределенность значения поверхностной плотности i -го ЭС, %;

$u_c(S_i)$ – абсолютная суммарная стандартная неопределенность значения площади i -го ЭС, мм²;

$u_c(M_i)$ – абсолютная суммарная стандартная неопределенность значения массы i -го ЭС, мг.

Для экспериментальных исследований использовались эталоны сравнения с покрытием сплавом пермаллой на кремнии, которые были изготовлены ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург в соответствии с разработанным техническим заданием. Покрытие наносилось методом высокочастотного ионно-плазменного магнетронного распыления на установке «Орион-8», позволяющей получать однородное по химическому составу покрытие на образцах размерами до 100 мм. Для нанесения покрытия использовалась мишень из сплава железо-никель (11 % железа и 89 % никеля). Покрытие наносилось на пластины из монокристаллического термоокисленного кремния диаметром $(60 \pm 0,5)$ мм и толщиной $(0,3 \pm 0,1)$ мм. Определение режимов нанесения покрытия, включая время нанесения для получения заданных значений ПП покрытий, осуществлялось с использованием профилометра Dektak 150. Схема нанесенного покрытия приведена на рисунке 18.

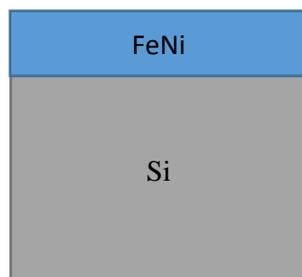


Рисунок 18 – Схема покрытия железо-никель на кремнии

Условия нанесения покрытий после доработки технологии с учетом особенностей покрытий и материала оснований были следующими:

- вакуум в рабочей камере обеспечивался турбомолекулярным насосом с давлением остаточных газов не выше 10^{-6} мм рт. ст. После достижения вакуума производился прогрев основания и выдержка в течение 30 мин при температуре 250 °С. Затем в течение 15 мин температуру снижали и стабилизировали до значения 200 °С. После этой процедуры давление в камере снижали до диапазона $(6-7) \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.;

- в рабочую камеру напускали аргон чистотой 99,998 % до установления давления аргона $2,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., при котором устойчиво зажигается плазма;

- перед нанесением покрытия подавали напряжение частотой 13,5 МГц и мощностью 60 Вт, в течение 10 мин производили дополнительную ионную чистку поверхности основания;

- нанесение покрытия осуществляется при следующих технологических параметрах: RF-режим (13,5 МГц) электропитания магнетронов; подаваемая мощность 100 Вт; рабочее давление аргона $1,6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Указанным выше способом были изготовлены 2 комплекта эталонов сравнения с номинальными значениями толщины покрытия сплавом пермаллой на кремнии 100 нм, 400 нм и 1000 нм [13]. Второй комплект эталонов сравнения использовали для измерения интенсивностей пиков железа и никеля, после чего химический состав покрытия этих ЭС измеряли на ГВЭТ 196-1, результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты измерений массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения на ГВЭТ 196-1

Характеристика	ЭС FeNi 1		ЭС FeNi 2		ЭС FeNi 3	
	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni
Массовая доля элемента, %	11,708	89,06	11,492	88,39	11,320	88,39
Доверительные границы абсолютной погрешности при $P=0,95$, %	$\pm 0,24$	$\pm 0,93$	$\pm 0,16$	$\pm 0,72$	$\pm 0,11$	$\pm 0,39$

***Разработка эталонов сравнения с двухкомпонентным покрытием
железо-никель на кремнии***

Для экспериментальных исследований были использованы эталоны сравнения с покрытием сплавом платина-никель толщиной 100 нм на кремнии. Покрытие было нанесено на пластины Si(100) ионным лучевым напылением. Материал мишени распрыляли пучком ионов Ar^+ с энергией 1 кэВ и осаждали на основание из кремния при комнатной температуре. Размер всех образцов в мм: ширина 10; длина 10, высота 0,65. Схема покрытия платина-никель на кремнии приведена на рисунке 19.

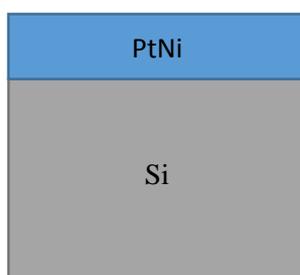


Рисунок 19 – Схема покрытия платина-никель на кремнии

Вместе с исследуемыми образцами были изготовлены эталоны сравнения, которые были исследованы методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (далее – ОРР). Значения массовой доли платины были рассчитаны по измеренным значениям молярной доли платины по формуле

$$x_{Pt} = \frac{\omega_{Pt}M_{Pt}}{\omega_{Pt}M_{Pt} + (100 - \omega_{Pt})M_{Ni}} 100, \quad (57)$$

где x_{Pt} – массовая доля платины, %;

ω_{Pt} – молярная доля платины, %;

$M_{Pt} = 195,084$ г/моль и $M_{Ni} = 58,6934$ г/моль – молярные массы платины и никеля [89].

Результаты измерения молярной доли платины эталонов сравнения методом ОРР и расчета массовой доли платины по формуле (57) приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения массовой и молярной доли платины пяти эталонов сравнения

Характеристика	Эталон сравнения				
	PtNi 1	PtNi 2	PtNi 3	PtNi 4	PtNi 5
Молярная доля платины, %	25,8	40,6	56,0	71,0	81,8
Массовая доля платины, %	53,6	69,4	80,9	89,1	93,7

***Разработка эталонов сравнения с двухкомпонентным покрытием
платина-никель на кремнии***

Для экспериментальных исследований были изготовлены эталоны сравнения с покрытием сплавом железо-никель-кобальт на кремнии методом высокочастотного ионно-плазменного магнетронного распыления на установке «Орион-8» [13]. Схема покрытия железо-никель-кобальт на кремнии приведена на рисунке 20.

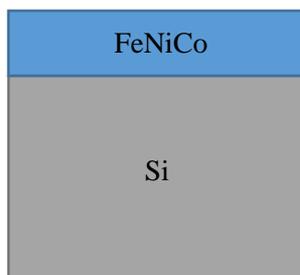


Рисунок 20 – Схема покрытия железо-никель-кобальт на кремнии

Было изготовлено 6 эталонов сравнения с покрытием сплавом железо-никель-кобальт на кремнии с номинальной толщиной покрытия 100 нм, 400 нм и 1000 нм, при этом три эталона сравнения были отобраны для измерения химического состава на ГВЭТ 196-1. Измерялась масса этих трех ЭС до и после нанесения покрытия, затем измерялся диаметр образца для расчета площади покрытия. Масса ЭС измерялась с помощью компаратора массы ССЕ66 производства Sartorius Lab Instruments GmbH & Co.KG, Германия, диапазон измерения (1-61000) мг, стандартная неопределенность типа В 0,0012 мг. Площадь покрытия ЭС измерялась с помощью микроскопа видеоизмерительного серии MBZ производства ООО «Профноватор», Россия, диапазон измерения (0-400) мм, расширенная неопределенность (0,1-7,5) мкм. Результаты расчета значения поверхностной плотности покрытия ЭС гравиметрическим методом приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты измерения поверхностной плотности покрытия эталонов сравнения

Характеристика	FeNiCo 1	FeNiCo 2	FeNiCo 3
Масса покрытия, мг	2,125	8,532	20,489
Доверительные границы погрешности массы при $P=0,95$, %	$\pm 0,56$	$\pm 0,16$	$\pm 0,16$
Площадь покрытия, м ²	$2,708 \cdot 10^{-3}$	$2,714 \cdot 10^{-3}$	$2,714 \cdot 10^{-3}$
Доверительные границы погрешности площади при $P=0,95$, %	$\pm 0,007$	$\pm 0,007$	$\pm 0,007$
Поверхностная плотность покрытия, г/м ²	0,785	3,144	7,550
Доверительные границы относительной погрешности поверхностной плотности покрытия при $P=0,95$, %	$\pm 0,59$	$\pm 0,17$	$\pm 0,17$

2.3 Проведение экспериментальных исследований основных положений методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа

Проведение экспериментальных исследований с помощью эталонов сравнения двухслойного покрытия серебро с подслоем никеля и золото с подслоем никеля на меди

Схема составных эталонов сравнения двухслойного покрытия серебро с подслоем никеля и золото с подслоем никеля на меди приведена на рисунке 15.

Условия измерений составных ЭС на ГЭТ 168 были следующие:

- диафрагма диаметром 0,6 мм;
- напряжение на рентгеновской трубке 50 кВ, ток 210 мкА;
- время одного измерения 100 с;
- число измерений в точке 5.

Проводилась регистрация интенсивности характеристического излучения пиков следующих линий [90]:

- $L\alpha$ -линия золота (энергия 9,7133 кэВ),
- $K\alpha$ -линия серебра (энергия 22,16292 кэВ),
- $K\alpha$ -линия никеля (энергия 7,47815 кэВ).

Результаты измерения интенсивности пиков соответствующих элементов на ГЭТ 168 приведены в таблицах А.4-А.9 приложения А.

Результаты исследований в виде графиков зависимостей интенсивности пика $K\alpha$ -линии никеля от поверхностной плотности верхнего слоя покрытия для эталонов сравнения Ag/Ni/Cu приведены на рисунке 21, для эталонов сравнения Au/Ni/Cu – на рисунке 22.

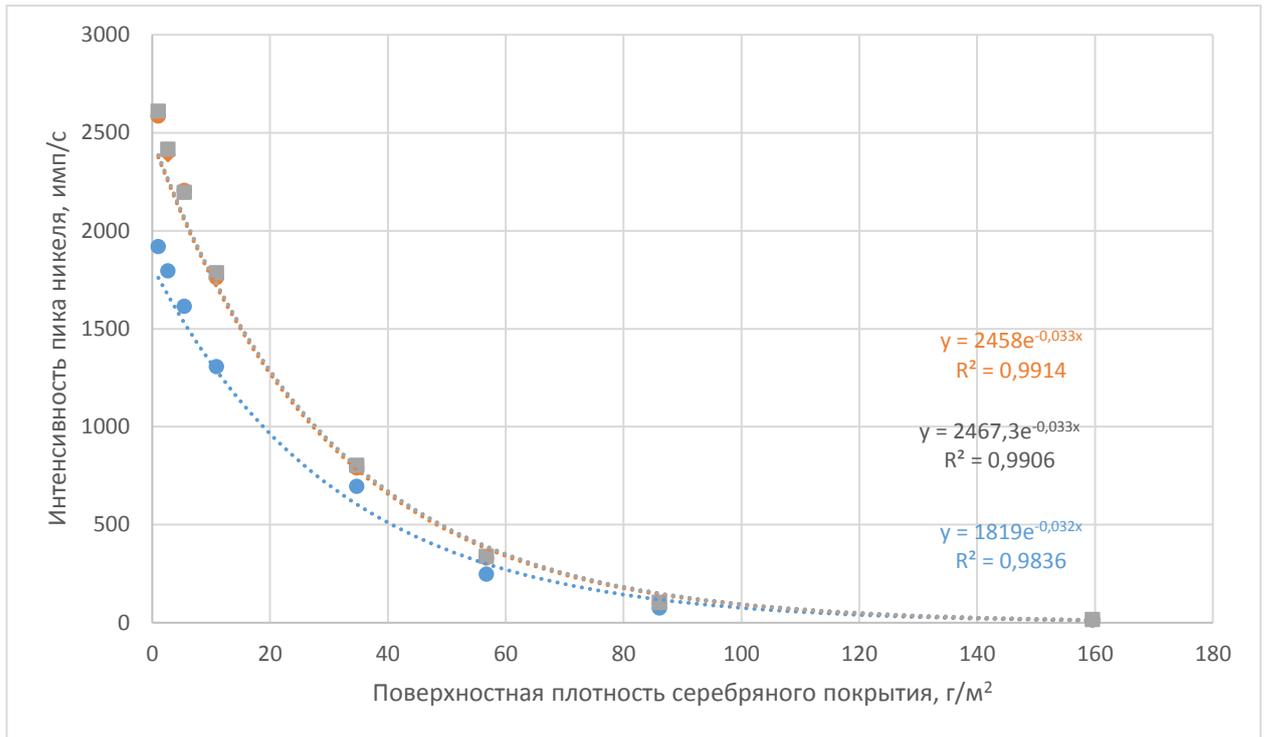


Рисунок 21 – Зависимость интенсивности пика никеля от поверхностной плотности серебряного покрытия для эталонов сравнения Ag/Ni/Cu

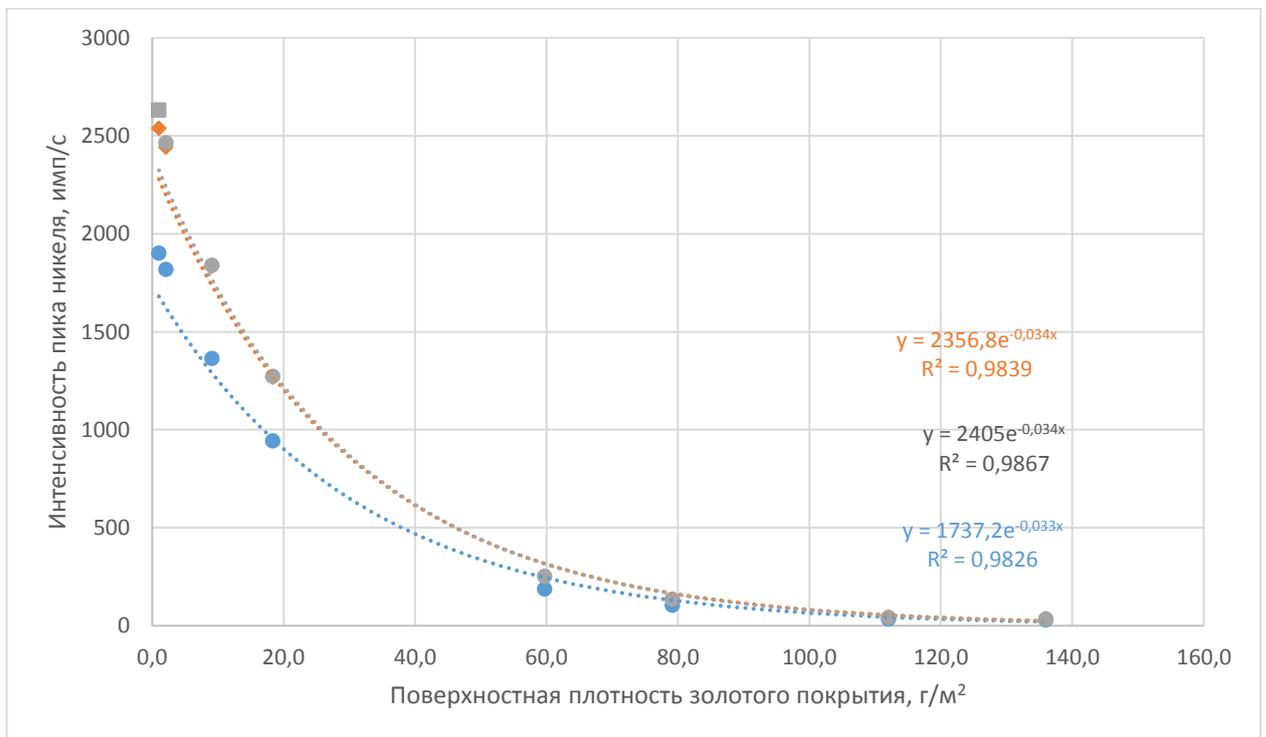


Рисунок 22 – Зависимость интенсивности пика никеля от поверхностной плотности золотого покрытия для эталонов сравнения Au/Ni/Cu

Для проверки адекватности экспоненциальной модели был применен критерий Фишера:

- проведен расчет значений интенсивности пика никеля по экспоненциальной зависимости от поверхностной плотности серебряного и золотого покрытия;
- рассчитана дисперсия среднего в каждой точке регрессии;
- рассчитана средняя дисперсия по всему диапазону в предположении, что измерения равноточны;
- рассчитано отношение двух дисперсий;
- проведено сравнение отношения двух дисперсий с критическим значением однофакторного распределения Фишера для числа степеней свободы $n=8$.

Результаты проверки адекватности экспоненциальной модели с помощью критерия Фишера для серебряного покрытия и золотого покрытия приведены в таблицах А.4-А.5 приложения А.

Поскольку рассчитанные значения критерия Фишера на два порядка меньше критического значения, можно сделать вывод о том, что для эталонов сравнения существует экспоненциальная зависимость интенсивности пика элемента нижнего слоя покрытия от поверхностной плотности верхнего слоя покрытия в соответствии с формулой (49) [20]. Также можно отметить, что при поверхностной плотности золотого и серебряного покрытия свыше 60 г/м^2 наступает экранирование характеристического излучения от нижнего слоя покрытия, что является ограничением предлагаемого метода. Две верхние линии зависимости интенсивности пика никеля от поверхностной плотности верхнего слоя покрытия сливаются на рисунках 21 и 22, поэтому можно сделать вывод о том, что поверхностную плотность нижнего слоя покрытия также можно измерять в диапазоне до 60 г/м^2 .

Проведение экспериментальных исследований с помощью эталонов сравнения с покрытием железо-никель на кремнии

Для экспериментальных исследований с помощью эталонов сравнения с покрытием железо-никель на кремнии проводилась регистрация интенсивности характеристического излучения пиков следующих линий [90]:

- $K\alpha$ -линия железа (энергия 6,40384 кэВ),
- $K\alpha$ -линия никеля (энергия 7,47815 кэВ).

Схема покрытия приведена на рисунке 15.

Для определения интегральных характеристик на ГЭТ 168 были проведены измерения интенсивности эталонов сравнения в 300 точках, равномерно распределенных по рабочей поверхности ЭС, со следующими параметрами:

- диафрагма диаметром 0,6 мм;
- напряжение на рентгеновской трубке 50 кВ, ток 210 мкА;
- время одного измерения 5 с;
- точки измерения равномерно распределены по окружностям радиусом:

№ 1 0,6 мм;

№ 2-101 25 мм;

№ 102-181 20 мм;

№ 182-241 15 мм;

№ 242-281 10 мм;

№ 282-301 5 мм.

Схема точек измерения (отмечены крестиками) на эталонах сравнения приведена на рисунке 23.

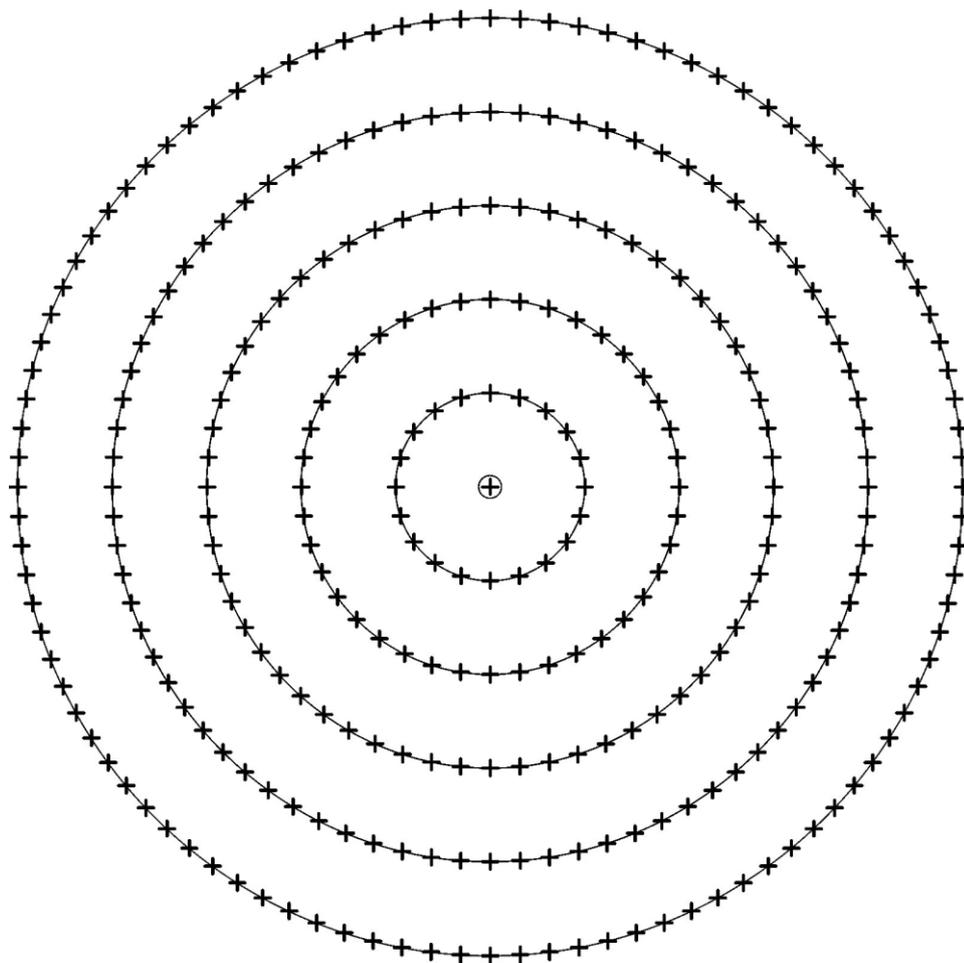


Рисунок 23 – Схема точек измерения на эталонах сравнения

Пример спектра пиков $K\alpha$ -линий железа и никеля при исследовании ЭС на ГЭТ 168 приведен на рисунке 24.

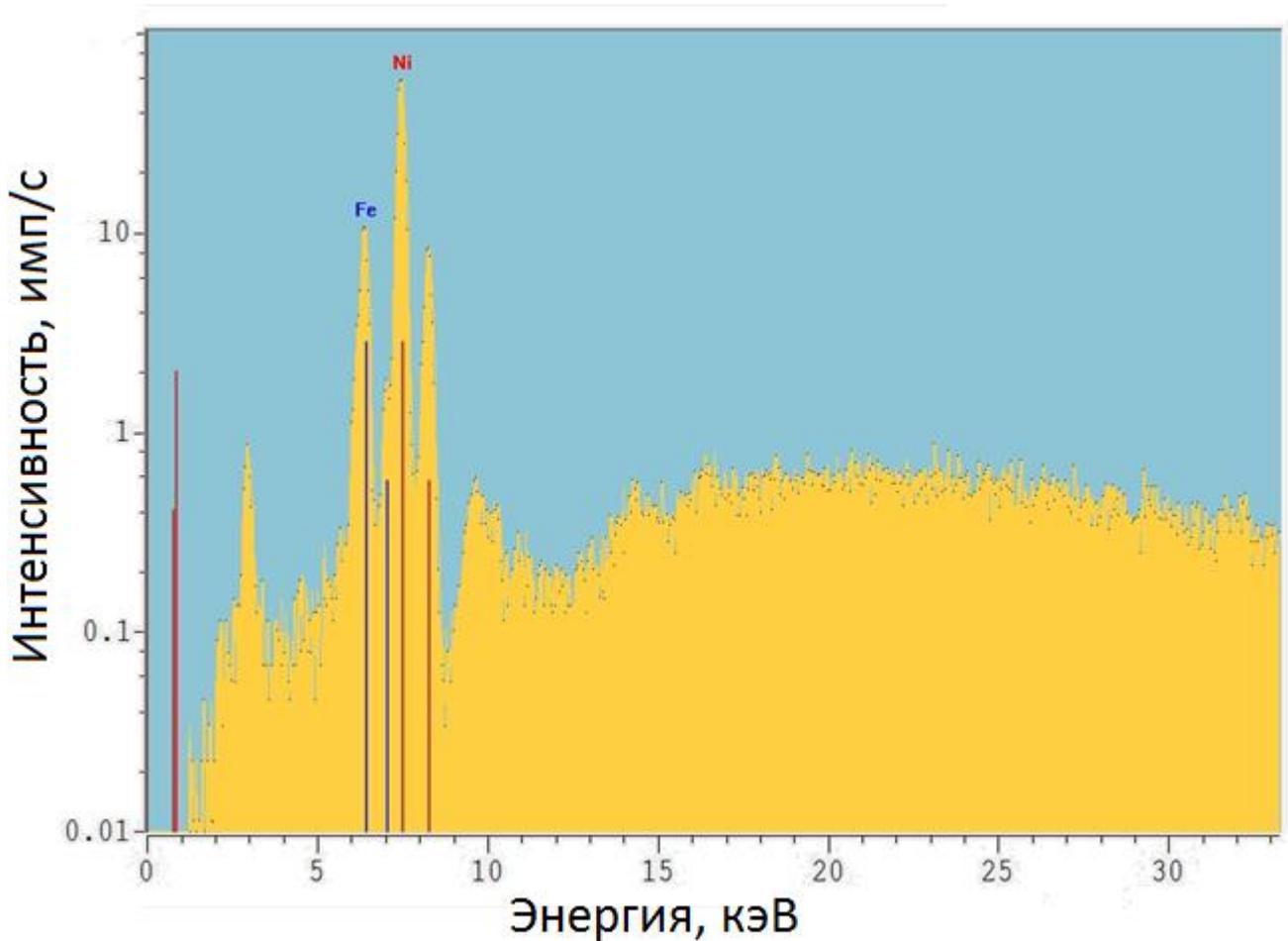


Рисунок 24 – Пример спектра пиков $K\alpha$ -линий железа и никеля при исследовании ЭС на ГЭТ 168

После этого были измерены интенсивности излучения пиков железа и никеля исследуемых образцов и эталонов сравнения ГЭТ 168 со следующими параметрами:

- диафрагма диаметром 0,6 мм;
- напряжение на рентгеновской трубке 50 кВ, ток 210 мкА;
- время одного измерения 300 с;
- 10 измерений в центральной точке образца.

Результаты измерений интенсивности излучения пиков $K\alpha$ -линий железа и никеля исследуемых образцов и эталонов сравнения приведены в таблицах А.6-А.12 приложения А.

После измерений на ГЭТ 168 покрытие с эталонов сравнения было растворено специально очищенной азотной кислотой и деионизированной водой с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см при температуре 25 °С. На ГЭТ 168 был проведен контроль полного растворения покрытия с эталонов сравнения – в спектре ЭС отсутствовали пики $K\alpha$ -линий никеля и железа.

Масса переведенного в раствор покрытия была рассчитана по разности масс эталонов сравнения до и после удаления покрытия с помощью компаратора массы ССЕ66 производства Sartorius Lab Instruments GmbH & Co.KG, Германия, диапазон измерения (1-61000) мг, стандартная неопределенность типа В 0,0012 мг. Диаметр эталонов сравнения круглой формы был измерен с помощью микроскопа видеоизмерительного серии MBZ производства ООО «Профноватор», Россия, диапазон измерения (0-400) мм, расширенная неопределенность (0,1-7,5) мкм. Средние арифметические значения результатов измерений диаметра и массы покрытия эталонов сравнения, а также рассчитанные значения поверхностной плотности покрытия и относительные погрешности этих значений приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты измерения поверхностной плотности покрытия эталонов сравнения

Характеристика	ЭС FeNi 1	ЭС FeNi 2	ЭС FeNi 3
Масса покрытия, мг	2,100	9,002	22,955
Доверительные границы относительной погрешности результатов измерений массы при $P=0,95$, %	$\pm 0,73$	$\pm 0,18$	$\pm 0,16$
Диаметр ЭС, мм	57,668	59,322	60,545
Площадь покрытия, мм ²	2611,9	2763,9	2879,0
Доверительные границы относительной погрешности результатов измерений площади при $P=0,95$, %	$\pm 0,044$	$\pm 0,043$	$\pm 0,030$
Поверхностная плотность покрытия, %	0,804	3,257	7,973
Доверительные границы относительной погрешности результатов измерений ПП при $P=0,95$, %	$\pm 0,73$	$\pm 0,19$	$\pm 0,17$

Измерения массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения на ГВЭТ 196-1 проводились методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием следующих стандартных образцов:

- ГСО 10277-2013 СО массовой доли никеля (II) в растворе (Ni СО УНИИМ), аттестованные значения массовой доли никеля (9-11) мг/г и (0,9-1,1) мг/г;

- ГСО 9497-2009 СО состава железа высокой чистоты, аттестованные значения массовой доли железа от 99,8 % до 100,00 %.

Результаты измерений массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения на ГВЭТ 196-1 приведены в таблице 10.

По формулам (38) – (41) были рассчитаны значения поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытии исследуемых образцов, результаты приведены в таблице 10 [91].

Таблица 10 – Результаты измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытии исследуемых образцов

Характеристика	Номер ИО		
	FeNi 1	FeNi 2	FeNi 3
Поверхностная плотность покрытия, г/м ²	0,823	3,37	8,58
Доверительные границы абсолютной погрешности значения ПП при $P=0,95$, г/м ²	0,020	0,03	0,07
Массовая доля железа в покрытии, %	12,5	11,8	11,8
Доверительные границы абсолютной погрешности значения массовой доли железа в покрытии при $P=0,95$, %	0,6	0,2	0,2
Массовая доля никеля в покрытии, %	88,3	88,1	88,0
Доверительные границы абсолютной погрешности значения массовой доли никеля в покрытии при $P=0,95$, %	0,8	0,3	0,4

В результате экспериментальных исследований была показана применимость формул (38) – (41) для расчета массовой доли элементов в двухкомпонентном покрытии. Полученные значения погрешности значений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытии соответствуют требованиям ГПС [73] для многокомпонентных покрытий.

Проведение экспериментальных исследований с помощью эталонов сравнения с покрытием платина-никель на кремнии

Для экспериментальных исследований были использованы эталоны сравнения с покрытием сплавом платина-никель на кремнии с номинальной толщиной покрытия 100 нм. Схема покрытия приведена на рисунке 16.

Проводилась регистрация интенсивности характеристического излучения пиков следующих линий [90]:

- $L\alpha$ -линия платины (энергия 9,4423 кэВ),
- $K\alpha$ -линия никеля (энергия 7,47815 кэВ).

Условия измерения образцов на ГЭТ 168:

- диафрагма диаметром 0,6 мм;
- напряжение рентгеновской трубки 50 кВ;
- ток рентгеновской трубки 210 мА;

- 5 измерений в каждой из 5 точек каждого из представленных эталонов сравнения согласно схеме на рисунке 25.

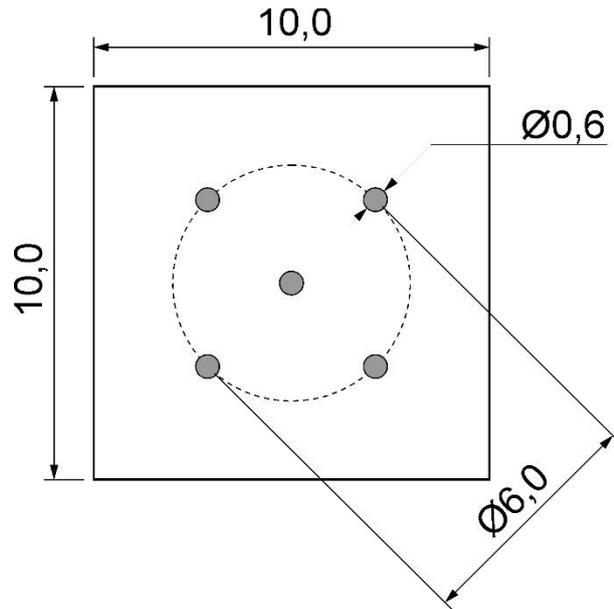


Рисунок 25 – Схема расположения точек измерения на эталонах сравнения. Размеры в мм

Результаты измерения интенсивности пиков платины и никеля эталонов сравнения на ГЭТ 168 приведены в таблицах А.13-А.17 приложения А. Спектр при измерении интенсивности пиков $L\alpha$ -линии платины и $K\alpha$ -линии никеля представлен на рисунке 26 [20].

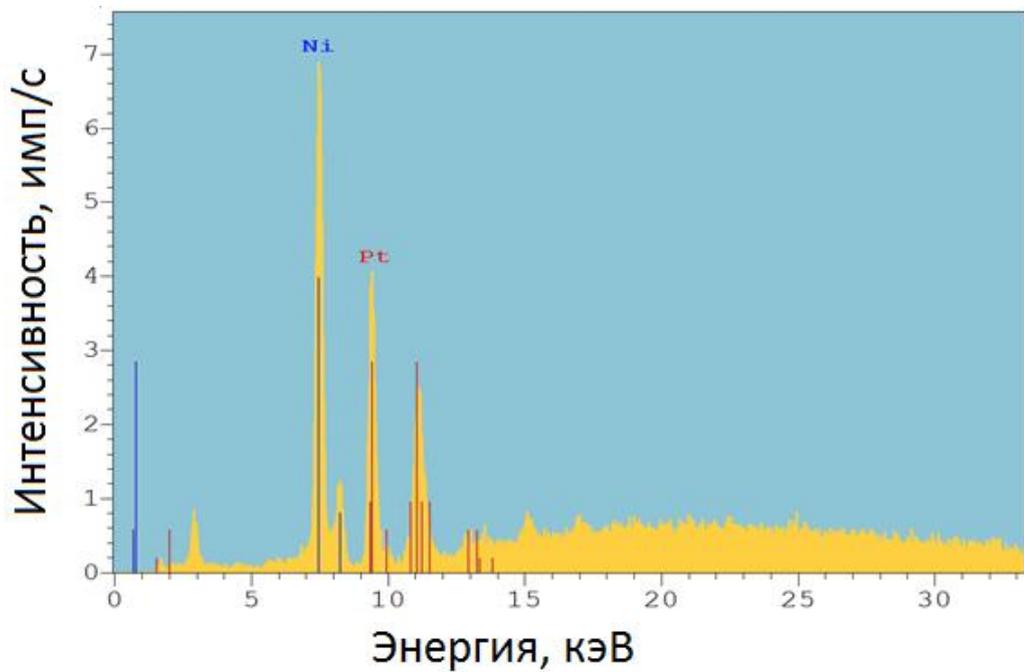


Рисунок 26 – Пример спектра характеристического излучения при измерении интенсивности пиков $L\alpha$ -линии платины и $K\alpha$ -линии никеля

Значения массовой доли платины и никеля в покрытии, рассчитанные средние арифметические значения интенсивностей пиков платины и никеля эталонов сравнения и рассчитанные коэффициенты чувствительности по формуле (40) приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты исследования пяти эталонов сравнения

Характеристика	Элемент	Эталон сравнения				
		PtNi 1	PtNi 2	PtNi 3	PtNi 4	PtNi 5
Массовая доля элемента, %	Pt	53,6	69,4	80,9	89,1	93,7
	Ni	46,4	30,6	19,1	10,9	6,3
Среднее арифметическое значение интенсивности пика элемента, имп/с	Pt	25,9	33,3	41,5	46,8	50,7
	Ni	54,8	42,2	31,4	23,0	16,9
Коэффициент чувствительности, %/(имп/с)	Pt	2,07	2,08	1,95	1,90	1,85
	Ni	0,85	0,73	0,61	0,47	0,37

Зависимости коэффициентов чувствительности никеля и платины от значений массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения приведены на рисунке 27.

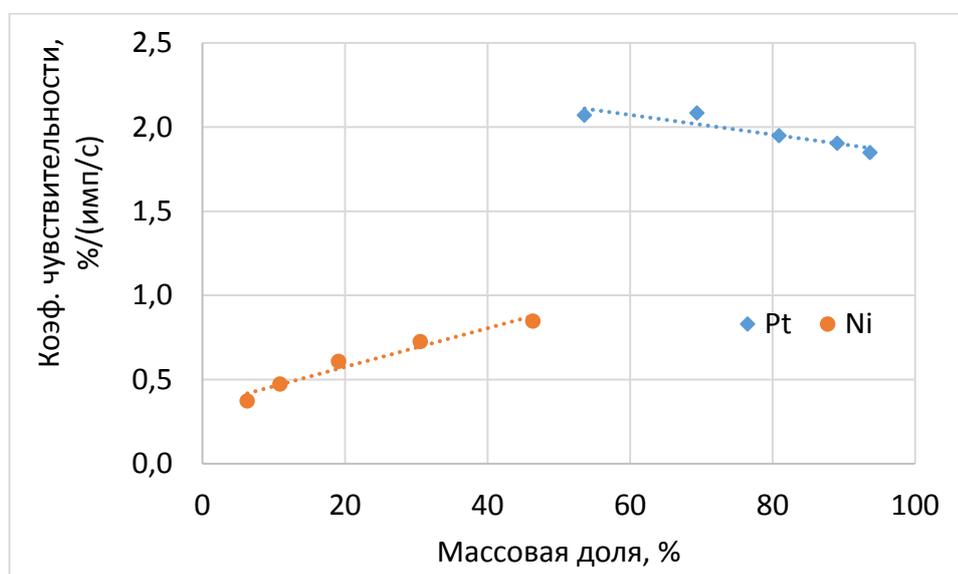


Рисунок 27 – Зависимости коэффициентов чувствительности никеля и платины от значений массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения

Как видно из рисунка 27, коэффициенты чувствительности никеля и платины эталонов сравнения зависят от значений массовой доли элементов в покрытии. В частности, коэффициент чувствительности никеля эталонов сравнения изменяется в диапазоне (0,37-0,85) %/(имп/с) для

массовой доли никеля в диапазоне (6,3-46,4) %. Коэффициент чувствительности платины эталонов сравнения изменяется в диапазоне (1,85-2,07) %/(имп/с) для массовой доли платины в диапазоне (53,6-93,7) %.

Заметная зависимость коэффициента чувствительности никеля (изменение в 2 раза) от его массовой доли в эталонах сравнения не позволяет использовать формулы (38) – (41) для расчета значений массовой доли элементов во всем диапазоне без проведения дополнительных исследований. В связи с этим фактом в методику измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях введено требование к эталонам сравнения, чтобы значения поверхностной плотности и массовой доли элементов в эталонах сравнения отличались от соответствующих значений исследуемых образцов не более, чем на 10 %.

***Проведение экспериментальных исследований с помощью эталонов сравнения
с покрытием железо-никель-кобальт на кремнии***

Было проведено измерение интенсивности пиков железа, никеля и кобальта в покрытии ЭС с покрытием железо-никель-кобальт на кремнии на ГЭТ 168. Схема покрытия приведена на рисунке 20. Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий железа, никеля и кобальта в покрытии исследуемых образцов и эталонов сравнения приведены в таблицах А.18-А.19 приложения А. Пример спектра характеристического излучения железа, никеля и кобальта при измерении эталонов сравнения с трехкомпонентным покрытием приведен на рисунке 28.

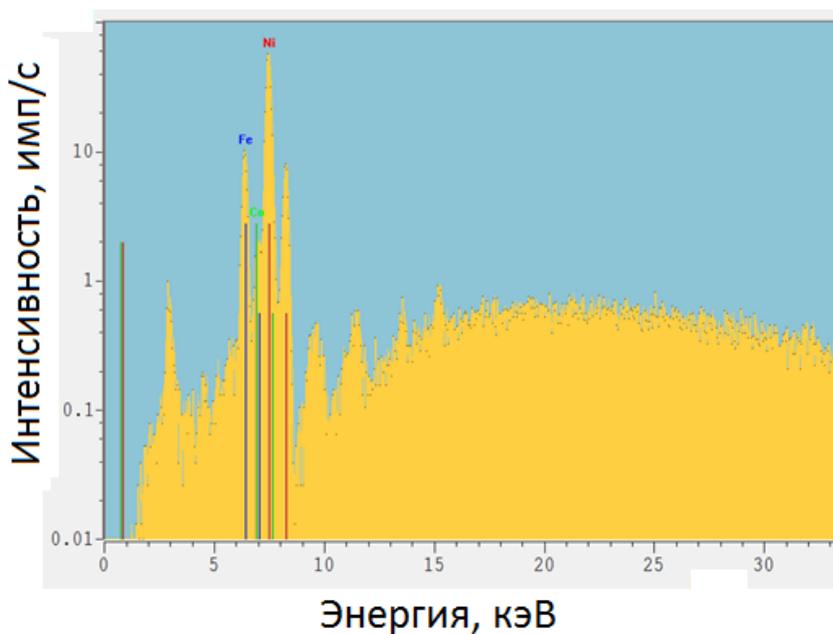


Рисунок 28 – Пример спектра характеристического излучения железа, никеля и кобальта при измерении эталонов сравнения с трехкомпонентным покрытием

После измерения на ГЭТ 168 покрытие с эталонов сравнения было растворено специально очищенной азотной кислотой и деионизированной водой с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см при температуре 25 °С. На ГЭТ 168 был проведен контроль полного растворения покрытия с эталонов сравнения – в спектре ЭС отсутствовали пики $K\alpha$ -линий никеля (энергия 7,47815 кэВ), железа (энергия 6,40384 кэВ) и кобальта (энергия 6,93032 кэВ) [90]. Результаты измерений массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения на ГВЭТ 196-1 приведены в таблице А.20 приложения А.

Значения массовой доли элементов в покрытии и поверхностной плотности покрытия рассчитаны по формулам (38) – (41). Результаты измерения массовой доли элементов в покрытии и поверхностной плотности покрытия, а также результаты оценки неопределенности полученных значений приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты измерения массовой доли элементов в покрытии и поверхностной плотности покрытия в исследуемых образцах

Характеристика	ИО FeNiCo 1			ИО FeNiCo 2			ИО FeNiCo 3		
	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co
Массовая доля элемента, %	11,16	87,68	0,80	11,32	87,05	0,76	11,96	86,75	1,02
Расширенная неопределенность (при $k=2$, $p=0,95$) измерений массовой доли элемента в относительной форме, %	0,9	0,5	3,6	0,7	0,4	3,3	0,6	0,3	3,2
Поверхностная плотность покрытия, г/м ²	0,785			3,12			7,56		
Расширенная неопределенность (при $k=2$, $p=0,95$) измерений поверхностной плотности покрытия в относительной форме, %	1,6			1,0			0,8		

В результате экспериментальных исследований была показана применимость формул (38) – (41) для расчета массовой доли элементов в трехкомпонентном покрытии. Полученные значения расширенной неопределенности значений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытии соответствуют требованиям ГПС [73].

Выводы по главе 2

В ходе исследований были достигнуты следующие результаты:

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 противоречат общепринятым моделям обработки результатов измерения метода 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.

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 исследования 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) %;

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

ГЛАВА 3 Разработка и исследование метрологических характеристик методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа

3.1 Разработка методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением рентгенофлуоресцентного анализа

На основании описанных в главе 2 физико-математических моделей была разработана следующая методика измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением рентгенофлуоресцентного анализа [20].

3.1.1 Для передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентном слое покрытия используются эталоны сравнения, изготовленные в тех же условиях и тем же методом, что и исследуемые образцы.

3.1.2 Для передачи единиц поверхностной плотности однокомпонентного слоя покрытий используются эталоны сравнения из состава ГЭТ 168. Выбираются один или два ЭС с значениями ПП, близкими к значению ПП исследуемых образцов. Из ЭС составляется модель покрытия ИО и проводятся измерения интенсивности пиков соответствующих элементов на ГЭТ 168.

3.1.3 Проводятся измерения интенсивности пиков соответствующих элементов ИО и ЭС на ГЭТ 168. Количество точек измерения ИО и ЭС для измерения параметров многослойных покрытий должно быть не менее 5, при этом точки измерения должны быть равномерно распределены по измеряемому участку. Количество точек измерения ЭС для измерения параметров многокомпонентных покрытий выбирается таким образом, чтобы точки измерения были равномерно распределены по всему покрытию ЭС. Количество измерений в точке должно быть не менее 5. Время измерений должно быть не менее 20 с. Параметры измерения выбираются в соответствии с руководством по эксплуатации ГЭТ 168 РЭ.

3.1.4 Обработка результатов измерения интенсивности пиков соответствующих элементов на ГЭТ 168 проводится послойно, начиная с верхнего слоя покрытия. Для многокомпонентного слоя покрытия применяются операции по 3.1.5-3.1.8, для однокомпонентного слоя – пункты 3.1.5, 3.1.9-3.1.14.

3.1.5 Среднее арифметическое значение интенсивности пика j -го элемента k -го слоя покрытия в соответствующем слое покрытия по всем точкам рассчитывается по формуле

$$\overline{I}_{jk} = \frac{1}{n \cdot m} \sum_{l=1}^m \sum_{i=1}^n I_{jlik}, \quad (58)$$

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

n – количество измерений в точке;

m – количество точек.

3.1.6 После завершения измерений на ГЭТ 168 ЭС передаются для измерения МД покрытия в соответствии с руководством по эксплуатации ГВЭТ 196-1. ПП покрытия ЭС измеряется гравиметрическим способом по результатам измерения массы и состава покрытия на ГВЭТ 196-1 и площади покрытия на измерительном микроскопе.

3.1.7 После проведения измерений МД и ПП ЭС коэффициенты чувствительности для j -го элемента рассчитываются по формуле

$$\widehat{\beta}_j = \frac{\widehat{x}_j}{\widehat{I}_j}, \quad (59)$$

где \widehat{x}_j – измеренное на ГВЭТ 196-1 значение массовой доли j -го элемента в покрытии ЭС, %;

\widehat{I}_j – средние значения интенсивности пика j -го элемента в покрытии ЭС, при их измерении по всей площади покрытия, имп/с.

3.1.8 Массовая доля j -го элемента в k -м слое покрытия ИО определяется по формуле

$$x_{jk} = \frac{100 \cdot \widehat{\beta}_j \cdot \widehat{I}_j}{\sum_{m=1}^M \widehat{\beta}_m \cdot \widehat{I}_m}, \quad (60)$$

где M – количество элементов в покрытии.

3.1.9 Поверхностная плотность k -го слоя покрытия ЭС определяется по формуле

$$\rho_k = \frac{\widehat{\rho} \sum_{j=1}^M \widehat{\beta}_j \cdot \widehat{I}_j}{\sum_{m=1}^M \widehat{x}_m}, \quad (61)$$

где $\widehat{\rho}$ – полученное гравиметрическим методом значение поверхностной плотности покрытия ЭС, г/м².

3.1.10 Градуировочная характеристика для измерения поверхностной плотности k -го слоя покрытия рентгенофлуоресцентным методом описывается формулой

$$\rho_k(\bar{I}_k) = a_k \cdot \bar{I}_k + b_k, \quad (62)$$

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.

3.1.11 В случае использования для градуировки двух ЭС параметры градуировочной характеристики рассчитываются по формулам:

$$a_k = \frac{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}}{\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1}}, \quad (63)$$

$$b_k = \rho_{kЭС1} - \bar{I}_{kЭС1} \frac{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}}{\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1}}, \quad (64)$$

где $\rho_{kЭС1}$ и $\rho_{kЭС2}$ – значения поверхностной плотности покрытия ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия (предполагается, что $\rho_{kЭС1} < \rho_{kЭС2}$), г/м²;

$\bar{I}_{kЭС1}$ и $\bar{I}_{kЭС2}$ – средние арифметические значения интенсивности характеристического излучения ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия, имп/с.

3.1.12 Поправка на ослабление интенсивности рентгеновского излучения верхними слоями покрытия описывается формулой

$$\rho_k(\rho_{l \neq k}) = c_l e^{-\sum_{l \neq k} d_l \rho_l}, \quad (65)$$

где ρ_l – поверхностная плотность l -го слоя покрытия, расположенного над k -м слоем, г/м²;
 c_l – параметр градуировочной характеристики ослабления интенсивности излучения l -м слоем покрытия, г/м², который рассчитывается по формуле

$$c_l = \frac{\bar{I}_{kЭС1}}{\bar{I}_{kЭС1}^*} \left(\frac{I_{kЭС1}^* \cdot I_{kЭС2}}{I_{kЭС1} \cdot I_{kЭС2}^*} \right)^{\frac{\rho_{lЭС1}}{\rho_{lЭС2} - \rho_{lЭС1}}}, \quad (66)$$

где $\bar{I}_{kЭС1}^*$ и $\bar{I}_{kЭС2}^*$ – средние арифметические значения интенсивности характеристического излучения ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия с учетом поправки на ослабление l -м слоем покрытия, имп/с;

$\rho_{lЭС1}$ и $\rho_{lЭС2}$ – значения поверхностной плотности покрытия ЭС1 и ЭС2 для l -го слоя покрытия (предполагается, что $\rho_{lЭС1} < \rho_{lЭС2}$), г/м²;

$$d_l = \frac{1}{\rho_{lЭС1} - \rho_{lЭС2}} \ln \frac{I_{kЭС1}^* \cdot I_{kЭС2}}{I_{kЭС1} \cdot I_{kЭС2}^*}. \quad (67)$$

3.1.13 Интенсивность пика элемента k -го слоя покрытия с учетом поправки на ослабление верхними слоями (\bar{I}_k^* , имп/с) рассчитывается по формуле

$$\bar{I}_k^* = \bar{I}_k \prod_l \frac{e^{-d_l \rho_l}}{c_l}. \quad (68)$$

3.1.14 Поверхностная плотность k -го слоя покрытия определяется по формуле (61) с использованием интенсивности k -го слоя покрытия с учетом поправки на ослабление верхними слоями, рассчитанную по формуле (68).

3.2 Разработка методики оценки неопределенности при измерении поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением рентгенофлуоресцентного анализа

На основании описанных в главе 2 физико-математических моделей была разработана следующая методика оценки неопределенности при измерении поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением рентгенофлуоресцентного анализа [20].

3.2.1 Оценка неопределенности результатов измерения поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением рентгенофлуоресцентного анализа проводится послойно, начиная с верхнего слоя покрытия. Для многокомпонентного слоя покрытия используются пункты 3.2.2-3.2.10 для однокомпонентного слоя – пункты 3.2.11-3.2.13.

3.2.2 Стандартная неопределенность типа А при измерении массовой доли j -го элемента в k -м слое покрытия оценивается в относительной форме по формуле

$$u_A(x_{kj}) = \frac{100}{x_{kj}} \left[\left(\frac{\hat{x}_j \cdot \bar{I}_j}{\hat{I}_j^2 \cdot Z^2} \left(\frac{\hat{x}_j \cdot \bar{I}_j}{\hat{I}_j} - Z \right) u_A(\hat{I}_j) \right)^2 + \sum_{m \neq j} \left(\frac{\hat{x}_j \cdot \bar{I}_j \cdot \hat{x}_m \cdot \bar{I}_m}{\hat{I}_j \cdot Z^2 \cdot \hat{I}_m^2} u_A(\hat{I}_m) \right)^2 + \left(\frac{\hat{x}_j}{\hat{I}_j \cdot Z^2} \left(Z - \frac{\hat{x}_j \cdot \bar{I}_j}{\hat{I}_j} \right) u_A(\bar{I}_j) \right)^2 + \sum_{m \neq j} \left(\frac{\hat{x}_j \cdot \bar{I}_j \cdot \hat{x}_m}{\hat{I}_j \cdot \bar{I}_m \cdot Z^2} u_A(\bar{I}_m) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (69)$$

где введено сокращение $Z = \sum_{m=1}^M \frac{\hat{x}_m \cdot \bar{I}_m}{\hat{I}_m}$,

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

$u_A(\bar{I}_j)$ и $u_A(\bar{I}_m)$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пиков j -го и m -го элемента в покрытии образца, которому передается единица, имп/с.

3.2.3 Стандартная неопределенность типа В при измерении массовой доли j -го элемента в k -м слое покрытия оценивается в относительной форме по формуле

$$u_B(x_{kj}) = \frac{100}{x_{kj}} \sqrt{\left(\frac{\bar{I}_j}{\hat{I}_j \cdot Z^2} \left(Z - \frac{\hat{x}_j \cdot \bar{I}_j}{\hat{I}_j} \right) u_B(\hat{x}_j) \right)^2 + \sum_{m \neq j} \left(\frac{\hat{x}_j \cdot \bar{I}_j \cdot \bar{I}_m}{\hat{I}_j \cdot Z^2 \cdot \hat{I}_m} u_B(\hat{x}_m) \right)^2}, \quad (70)$$

где $u_B(\hat{x}_j)$ и $u_B(\hat{x}_m)$ – суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме значений массовой доли j -го и m -го элемента в покрытии ЭС, %.

3.2.4 Суммарная стандартная неопределенность при измерении массовой доли j -го элемента в k -м слое покрытия оценивается в относительной форме по формуле

$$u_C(x_{kj}) = \sqrt{u_A^2(x_{kj}) + u_B^2(x_{kj})}. \quad (71)$$

3.2.5 Расширенная неопределенность при измерении массовой доли j -го элемента в k -м слое покрытия при $k = 2$ и $p = 0,95$ оценивается в относительной форме по формуле

$$U(x_{kj}) = 2 \cdot u_C(x_{kj}). \quad (72)$$

3.2.6 Стандартная неопределенность типа А при измерении поверхностной плотности k -го слоя покрытия оценивается в относительной форме по формуле

$$u_A(\rho_k) = \frac{100}{\rho_k} \sqrt{\sum_{i=1}^M \left(\frac{\hat{\rho} \cdot \hat{x}_i}{\hat{I}_i} u_A(\bar{I}_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^M \left(\frac{\hat{\rho} \cdot \hat{x}_i \cdot \bar{I}_i}{\hat{I}_i^2} u_A(\hat{I}_i) \right)^2}, \quad (73)$$

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

3.2.7 Стандартная неопределенность типа В при измерении поверхностной плотности k -го слоя покрытия оценивается в относительной форме по формуле

$$u_B(\rho_k) = \frac{100}{\rho_k} \sqrt{\sum_{i=1}^M (Z \cdot u_B(\hat{\rho}))^2 + \sum_{i=1}^M \left(\frac{\hat{\rho} \cdot \bar{I}_i}{\hat{I}_i} u_B(\hat{x}_i) \right)^2}, \quad (74)$$

где $u_B(\hat{\rho})$ – суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме значения поверхностной плотности покрытия ЭС, г/м².

3.2.8 Суммарная стандартная неопределенность при измерении поверхностной плотности k -го слоя покрытия оценивается в относительной форме по формуле

$$u_C(\rho_k) = \sqrt{u_A^2(\rho_k) + u_B^2(\rho_k)}. \quad (75)$$

3.2.9 Расширенная неопределенность при измерении поверхностной плотности k -го слоя покрытия при $k = 2$ и $p = 0,95$ оценивается в относительной форме по формуле

$$U(\rho_k) = 2 \cdot u_C(\rho_k). \quad (76)$$

3.2.10 Стандартная неопределенность типа А результатов измерения поверхностной плотности k -го слоя покрытия с помощью двух ЭС оценивается в относительной форме как средне-квадратическое отклонение по формуле

$$u_A(\rho_k) = \frac{100}{\rho_k} \left[\left(u_A(\bar{I}_k) \frac{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}}{\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1}} \right)^2 + \left(u_A(\bar{I}_{kЭС1}) \frac{\rho_{kЭС1}}{(\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1})^2} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left(u_A(\bar{I}_{kЭС2}) \frac{\rho_{kЭС2}}{(\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1})^2} \right)^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_A(x_i) \cdot u_A(x_j) \cdot \right. \\ \left. r(x_i, x_j) \right]^{1/2}, \quad (77)$$

где $u_A(\bar{I}_k)$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пика элемента для k -го слоя покрытия исследуемого образца, имп/с, которая оценивается по формуле

$$u_A(\bar{I}_k) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (I_{ijk} - \bar{I}_k)^2}{n \cdot m \cdot (n \cdot m - 1)}}, \quad (78)$$

$u_A(\bar{I}_{kЭС1})$ и $u_A(\bar{I}_{kЭС2})$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пика элемента для k -го слоя покрытия ЭС1 и ЭС2, имп/с, которая оценивается по формуле (78);

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

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

$r(x_i, x_j)$ – коэффициент корреляции Пирсона между входными величинами x_i и x_j , который рассчитывается по формуле

$$r(x_i, x_j) = \frac{\sum_{k=1}^T [(x_{i,k} - \bar{x}_i)(x_{j,k} - \bar{x}_j)]}{\sqrt{\sum_{k=1}^T (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2 \sum_{k=1}^T (x_{j,k} - \bar{x}_j)^2}}, \quad (79)$$

где T – количество измерений входной величины;

$x_{i,k}$ и $x_{j,k}$ – k -е результаты измерения для i -го и j -го входных параметров;

\bar{x}_i и \bar{x}_j – средние арифметические значения результатов измерения для i -го и j -го входных параметров.

3.2.11 Стандартная неопределенность типа В результатов измерения поверхностной плотности покрытия k -го слоя оценивается в относительной форме по формуле

$$u_B(\rho_k) = \frac{100}{\rho_k} \left[\left(\frac{\rho_{kЭС2} - \rho_k}{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}} u_B(\rho_{ЭС1}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_k - \rho_{kЭС1}}{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}} u_B(\rho_{ЭС2}) \right)^2 + \sum_{l \neq k} \left(\frac{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}}{\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1}} u_l(\bar{I}_k^*) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (80)$$

где $\rho_{kЭС1}$ и $\rho_{kЭС2}$ – значение поверхностной плотности ЭС1 и ЭС2 для k -слоя покрытия, соответственно, г/м²;

$u_{kЭС1}$ и $u_{kЭС2}$ – относительная суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения поверхностной плотности ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия, соответственно, %;

$u_l(\bar{I}_k^*)$ – суммарная стандартная неопределенность расчета интенсивности пика k -го элемента с учетом поправки на ослабление l -м слоем покрытия, имп/с, которая оценивается по формуле

$$u_l(\bar{I}_k^*) = \left[(c(I_k) \cdot u_A(\bar{I}_k))^2 + (c(\rho_l) \cdot u_B(\rho_l))^2 + (c(\rho_{\text{ЭС}1l}) \cdot u_B(\rho_{\text{ЭС}1l}))^2 + (c(\rho_{\text{ЭС}2l}) \cdot u_B(\rho_{\text{ЭС}2l}))^2 + (c(\bar{I}_{\text{ЭС}1l}) \cdot u_A(\bar{I}_{\text{ЭС}1l}))^2 + (c(\bar{I}_{\text{ЭС}2l}) \cdot u_A(\bar{I}_{\text{ЭС}2l}))^2 + (c(\bar{I}_{\text{ЭС}1l}^*) \cdot u_A(\bar{I}_{\text{ЭС}1l}^*))^2 + (c(\bar{I}_{\text{ЭС}2l}^*) \cdot u_A(\bar{I}_{\text{ЭС}2l}^*))^2 \right]^{1/2}, \quad (81)$$

где $u_A(\bar{I}_k)$ – стандартная неопределенность типа А измерения интенсивности пика k -го элемента, оцениваемая в виде СКО, имп/с;

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

$u_B(\rho_{\text{ЭС}1l})$ и $u_B(\rho_{\text{ЭС}2l})$ – стандартные неопределенности типа В значений поверхностной плотности эталонов сравнения поверхностной плотности, использованных для определения коэффициентов ослабления интенсивности пика k -го элемента l -м слоем покрытия, г/м²;

$u_A(\bar{I}_{\text{ЭС}1l})$ и $u_A(\bar{I}_{\text{ЭС}2l})$ – стандартные неопределенности типа А измерения интенсивности эталонов сравнения поверхностной плотности, оцениваемые в виде СКО, имп/с;

$u_A(\bar{I}_{\text{ЭС}1l}^*)$ и $u_A(\bar{I}_{\text{ЭС}2l}^*)$ – стандартные неопределенности типа А измерения интенсивности эталонов сравнения поверхностной плотности без ослабления l -м слоем покрытия, оцениваемые в виде СКО, имп/с;

$c(\bar{I}_k)$ – коэффициент влияния для интенсивности пика k -го элемента, который рассчитывается по формуле

$$c(\bar{I}_k) = \frac{\bar{I}_{\text{ЭС}1l}^*}{\bar{I}_{\text{ЭС}1l} \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{ЭС}2l} \cdot \bar{I}_{\text{ЭС}1l}^*}{\bar{I}_{\text{ЭС}2l}^* \cdot \bar{I}_{\text{ЭС}1l}} \right)^{\frac{\rho_{\text{ЭС}1l} - \rho_l}{\rho_{\text{ЭС}1l} - \rho_{\text{ЭС}2l}}}}, \quad (82)$$

$c(\rho_l)$ – коэффициент влияния для поверхностной плотности l -го слоя покрытия, который рассчитывается по формуле

$$c(\rho_l) = \frac{\bar{I}_k \cdot \bar{I}_{\text{ЭС}1l}^* \cdot \ln \left(\frac{\bar{I}_{\text{ЭС}2l} \cdot \bar{I}_{\text{ЭС}1l}^*}{\bar{I}_{\text{ЭС}2l}^* \cdot \bar{I}_{\text{ЭС}1l}} \right)}{\bar{I}_{\text{ЭС}1l} \cdot (\rho_{\text{ЭС}1l} - \rho_{\text{ЭС}2l}) \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{ЭС}2l} \cdot \bar{I}_{\text{ЭС}1l}^*}{\bar{I}_{\text{ЭС}2l}^* \cdot \bar{I}_{\text{ЭС}1l}} \right)^{\frac{\rho_{\text{ЭС}1l} - \rho_l}{\rho_{\text{ЭС}1l} - \rho_{\text{ЭС}2l}}}}, \quad (83)$$

$c(\rho_{\text{Эс1}l})$ и $c(\rho_{\text{Эс2}l})$ – коэффициенты влияния для поверхностной плотности эталонов сравнения l -го слоя покрытия, которые рассчитываются по формулам:

$$c(\rho_{\text{Эс1}l}) = \frac{\bar{I}_k \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^* \cdot \ln\left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right) \cdot \left[\frac{1}{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l}} - \frac{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_l}{(\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l})^2} \right]}{\bar{I}_{\text{Эс1}l} \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right)^{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l}}}, \quad (84)$$

$$c(\rho_{\text{Эс2}l}) = \frac{\bar{I}_k \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^* \cdot \ln\left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right) \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_l)}{\bar{I}_{\text{Эс1}l} \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l})^2 \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right)^{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l}}}, \quad (85)$$

$c(\bar{I}_{\text{Эс1}l})$ и $c(\bar{I}_{\text{Эс2}l})$ – коэффициенты влияния для интенсивности пика k -го элемента эталонов сравнения l -го слоя покрытия, которые рассчитываются по формулам:

$$c(\bar{I}_{\text{Эс1}l}) = \frac{\bar{I}_k \cdot \bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot (\bar{I}_{\text{Эс1}l}^*)^2 \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_l)}{(\bar{I}_{\text{Эс1}l})^3 \cdot \bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l}) \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right)^{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l} + 1}} - \frac{\bar{I}_k \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}{(\bar{I}_{\text{Эс1}l})^2 \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right)^{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l}}}, \quad (86)$$

$$c(\bar{I}_{\text{Эс2}l}) = \frac{\bar{I}_k \cdot (\bar{I}_{\text{Эс1}l}^*)^2 \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_l)}{(\bar{I}_{\text{Эс1}l})^2 \cdot \bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l}) \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right)^{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l} + 1}}, \quad (87)$$

$c(\bar{I}_{\text{Эс1}l}^*)$ и $c(\bar{I}_{\text{Эс2}l}^*)$ – коэффициенты влияния для интенсивности пика k -го элемента эталонов сравнения l -го слоя покрытия с учетом ослабления верхними слоями, которые рассчитываются по формулам:

$$c(\bar{I}_{\text{Эс1}l}^*) = \frac{\bar{I}_k}{\bar{I}_{\text{Эс1}l} \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right)^{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l}}} - \frac{\bar{I}_k \cdot \bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^* \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_l)}{(\bar{I}_{\text{Эс1}l})^2 \cdot \bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l}) \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right)^{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l} + 1}}, \quad (88)$$

$$c(\bar{I}_{\text{Эс2}l}^*) = \frac{\bar{I}_k \cdot \bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot (\bar{I}_{\text{Эс1}l}^*)^2 \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_l)}{(\bar{I}_{\text{Эс1}l})^2 \cdot (\bar{I}_{\text{Эс2}l}^*)^2 \cdot (\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l}) \cdot \left(\frac{\bar{I}_{\text{Эс2}l} \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}^*}{\bar{I}_{\text{Эс2}l}^* \cdot \bar{I}_{\text{Эс1}l}}\right)^{\rho_{\text{Эс1}l} - \rho_{\text{Эс2}l} + 1}}. \quad (89)$$

3.2.12 Суммарная стандартная неопределенность результатов измерения поверхностной плотности k -го слоя покрытия оценивается в относительной форме по формуле

$$u_c(\rho_k) = \sqrt{u_A^2(\rho_k) + u_B^2(\rho_k)}. \quad (90)$$

3.2.13 Расширенная неопределенность результатов измерения поверхностной плотности k -го слоя покрытия оценивается в относительной форме при $k = 2$ и $p = 0,95$ по формуле

$$U(\rho_k) = 2 \cdot u_c(\rho_k). \quad (91)$$

3.3 Исследование метрологических характеристик методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа

Для исследования метрологических характеристик разработанной методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях использовали составные эталоны сравнения двухслойного однокомпонентного покрытия олово с подслоем никеля на меди, составленные из эталонов сравнения с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 13 [20].

Таблица 13 – Метрологические характеристики эталонов сравнения

Эталон сравнения	Поверхностная плотность, г/м ²	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %
Ni 1	54,71	±0,11
Ni 3	86,05	±0,22
Sn 1	69,77	±0,22
Sn 5	99,61	±0,20

Из указанных в таблице 13 ЭС были подготовлены 3 составных эталона сравнения двухслойного покрытия (оловянное покрытие с подслоем никеля на медном основании). Схема составных эталонов сравнения приведена на рисунке 29.

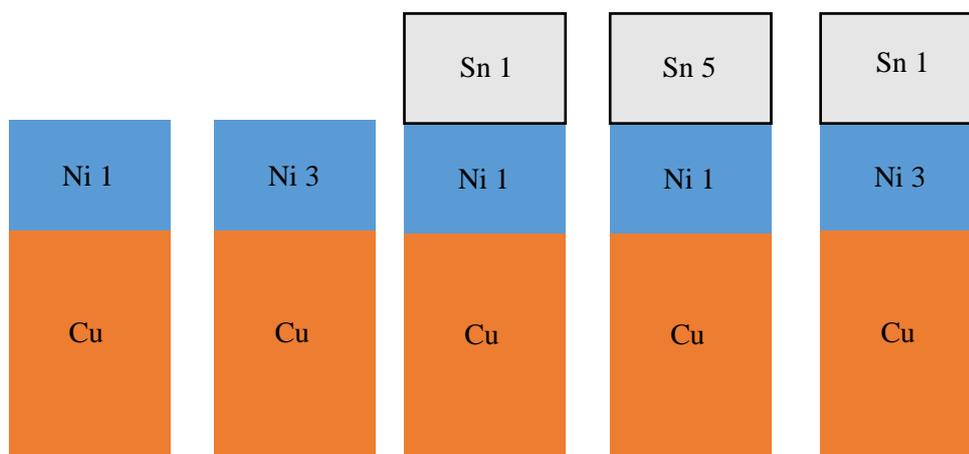


Рисунок 29 – Схема составных эталонов сравнения Sn/Ni/Cu и Ni/Cu

Эти эталоны сравнения были измерены на ГЭТ 168 с регистрацией интенсивности пиков никеля и олова на ГЭТ 168 со следующими параметрами:

- диафрагма диаметром 0,6 мм;
- напряжение рентгеновской трубки 50 кВ;
- ток рентгеновской трубки 210 мА;
- пики для $K\alpha$ -линии никеля 7,47815 кэВ и $K\alpha$ -линии олова 25,2713 кэВ [90];
- 5 измерений в центральной точке;
- время измерения 20 с.

Результаты измерения интенсивности пика никеля и олова эталонов сравнения приведены в таблицах А.21-А.23 приложения А.

Значения интенсивности пика никеля ЭС Ni 1 из таблиц А.17-А.19 приложения А и значения поверхностной плотности верхнего слоя покрытия составных ЭС Sn 1/Ni 1 и Sn 5/Ni 1 были использованы для расчета поправок на ослабление верхним слоем (оловянное покрытие) c и d по формулам:

$$c = \frac{I_{\text{Sn 1/Ni 1}}}{I_{\text{Ni 1}}^*} \left(\frac{I_{\text{Sn 5/Ni 1}}}{I_{\text{Sn 1/Ni 1}}} \right)^{\frac{\rho_{\text{Sn 1/Ni 1}}}{\rho_{\text{Sn 5/Ni 1}} - \rho_{\text{Sn 1/Ni 1}}}}, \quad (92)$$

$$d = \frac{1}{\rho_{\text{Sn 5/Ni 1}} - \rho_{\text{Sn 1/Ni 1}}} \ln \frac{I_{\text{Sn 5/Ni 1}}}{I_{\text{Sn 1/Ni 1}}}, \quad (93)$$

где $I_{\text{Ni 1}}^*$ – среднее арифметическое значение интенсивности пика никеля ЭС Ni 1 без ослабления верхним слоем покрытия, имп/с;

$I_{\text{Sn 1/Ni 1}}$ и $I_{\text{Sn 5/Ni 1}}$ – средние арифметические значения интенсивности пика никеля для никелевого подслоя составных эталонов сравнения Sn 1/Ni 1 и Sn 5/Ni 1, имп/с;

$\rho_{\text{Sn 1/Ni 1}}$ и $\rho_{\text{Sn 5/Ni 1}}$ – значения поверхностной плотности покрытия для верхнего слоя покрытия составных эталонов сравнения Sn 1/Ni 1 и Sn 5/Ni 1, г/м².

Значение интенсивности пика никеля для никелевого подслоя покрытия составного ЭС Sn 1/Ni 3 с учетом поправки на ослабление верхним слоем оловянного покрытия рассчитано по формуле

$$I_{\text{Sn 1/Ni 3}}^* = I_{\text{Sn 1/Ni 3}} \cdot c \cdot e^{-d \cdot \rho_{\text{Sn 1/Ni 3}}}, \quad (94)$$

где $I_{\text{Sn 1/Ni 3}}^*$ – значение интенсивности пика никеля для нижнего слоя покрытия составного ЭС Sn 1/Ni 3 с учетом поправки на ослабление верхним слоем оловянного покрытия, имп/с;

$I_{\text{Sn 1/Ni 3}}$ – среднее арифметическое значение интенсивности пика никеля для нижнего слоя покрытия составного ЭС Sn 1/Ni 3, имп/с.

Значение поверхностной плотности никелевого подслоя составного ЭС Sn 1/Ni 3 рассчитано по формуле

$$\rho_{\text{Sn 1/Ni 3}} = \frac{\rho_{\text{Ni 3}} - \rho_{\text{Ni 1}}}{I_{\text{Ni 3}} - I_{\text{Ni 1}}} \cdot I_{\text{Sn 1/Ni 3}}^* + \rho_{\text{Ni 1}} - I_{\text{Ni 1}} \frac{\rho_{\text{Ni 3}} - \rho_{\text{Ni 1}}}{I_{\text{Ni 3}} - I_{\text{Ni 1}}}, \quad (95)$$

где $\rho_{\text{Ni 1}}$ и $\rho_{\text{Ni 3}}$ – значения поверхностной плотности покрытия ЭС Ni 1 и Ni 3, г/м²;

$I_{\text{Ni 1}}$ и $I_{\text{Ni 3}}$ – средние арифметические значения интенсивности пика никеля ЭС Ni 1 и Ni 3, имп/с.

Результаты расчета коэффициентов ослабления, интенсивности пика никеля с учетом поправки на ослабление верхним слоем и поверхностной плотности никелевого подслоя составного ЭС Sn 1/Ni 3, а также сравнения полученных результатов с помощью E_n -индекса приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты расчета коэффициентов ослабления, интенсивности пика никеля с учетом поправки на ослабление и поверхностной плотности никелевого подслоя для составного ЭС Sn 1/Ni 3

Характеристика	Значение
Коэффициент ослабления c , (г/м ²)/(имп/с)	0,00434
Коэффициент ослабления d , безразм.	0,0368
Интенсивность пика никеля с учетом поправки на ослабление верхним слоем, имп/с	2659
Рассчитанное значение поверхностной плотности никелевого подслоя, г/м ²	83,7
Аттестованное значение поверхностной плотности никелевого подслоя, г/м ²	86,05
E_n -индекс	-0,8

Бюджет неопределенности значения поверхностной плотности никелевого подслоя составного ЭС Sn 1/Ni 3 приведен в таблице 15 [20].

Таблица 15 – Бюджет неопределенности рассчитанного значения поверхностной плотности никелевого подслоя составного ЭС Sn 1/Ni 3 (83,7 г/м²)

Тип	Характеристика	Оценка		Стандартная неопределенность		Коэффициент влияния		Вклад	
		знач.	ед.	u_i	ед.	c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
A	\bar{I}_k	148,0	имп/с	3,3	имп/с	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	0,14	г/м ²
A	$\bar{I}_{kЭС1}$	2064	имп/с	14,5	имп/с	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	г/м ²
A	$\bar{I}_{kЭС2}$	2834	имп/с	8,0	имп/с	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	г/м ²
B	$\rho_{kЭС1}$	54,71	г·м ⁻²	0,06	г·м ⁻²	0,97	безразм.	0,06	г/м ²
B	$\rho_{kЭС2}$	86,05	г·м ⁻²	0,19	г·м ⁻²	$3,2 \cdot 10^{-2}$	безразм.	$6,1 \cdot 10^{-3}$	г/м ²
B	\bar{I}_k^*	2659	имп/с	33	имп/с	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	1,4	г/м ²
Суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме								1,4	г·м ⁻²
Расширенная неопределенность U ($k = 2, p = 0,95$) в абсолютной форме								2,8	г·м ⁻²

Как видно из таблицы 14, значение E_n -индекса не превышает 1, поэтому можно сделать вывод о том, что разработанная методика измерений может использоваться для измерений поверхностной плотности в многослойных покрытиях.

Как видно из таблицы 15, расширенная неопределенность U ($k = 2, p = 0,95$) в абсолютной форме рассчитанного значения поверхностной плотности никелевого подслоя составного ЭС Sn 1/Ni 3 оценена на уровне 2,8 г/м² или 3,4 % в относительной форме, что соответствует требованиям ГПС [73] для многослойных покрытий.

Для исследования метрологических характеристик разработанной методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях были использованы эталоны сравнения с покрытием сплавом платина-никель на кремнии номинальной толщиной покрытия 100 нм. Значения массовой доли элементов в покрытии были определены методом спектроскопии ОРР с абсолютной расширенной неопределенностью U ($p = 0,95, k = 2$) = 0,5 %.

Результаты измерения интенсивности пиков платины и никеля на ГЭТ 168 приведены в таблицах А.10-А.14 Приложения А. Коэффициенты чувствительности для ЭС PtNi 2 и PtNi 3 были рассчитаны по PtNi 1 и по PtNi 4 для PtNi 5, результаты приведены в таблице 16 [20].

Таблица 16 – Результаты исследования метрологических характеристик методики измерений массовой доли платины в покрытии платина-никель на основании из кремния

Характеристика	Эталон сравнения				
	PtNi 1	PtNi 2	PtNi 3	PtNi 4	PtNi 5
Массовая доля платины по данным ОРР, %	53,6	69,4	80,9	89,1	93,7
Расширенная неопределенность массовой доли платины по данным ОРР (при $k=2$) в абсолютной форме, %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Среднее арифметическое значение интенсивности пика платины, имп/с	25,9	33,3	41,5	46,8	50,7
Среднее арифметическое значение интенсивности пика никеля, имп/с	54,8	42,2	31,4	23,0	16,9
Коэффициент чувствительности платины, %/(имп/с)	2,07	2,09	1,95	1,90	1,85
Коэффициент чувствительности никеля, %/(имп/с)	0,85	0,72	0,61	0,48	0,37
Расчитанное значение массовой доли платины, %	-	67,9	82,1	-	92,3
Расширенная неопределенность расчитанного значения массовой доли платины (при $k=2$) в абсолютной форме, %	-	2,2	2,2	-	2,2

Бюджет неопределенности для массовой доли платины в покрытии платина-никель приведен в таблице 17 [20]. Расширенная неопределенность ($k = 2$, $p = 0,95$) расчитанного значения массовой доли платины в абсолютной форме составила 2,2 %.

Таблица 17 – Бюджет неопределенности для значения массовой доли платины 67,9 %

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

Результаты сравнения полученных результатов с помощью E_n -индекса приведены в таблице 18. Для трех ЭС получены значения $|E_n| < 1$, что свидетельствует о сопоставимости двух методов измерения массовой доли платины в покрытии.

Таблица 18 – Результаты сравнения полученных результатов с помощью E_n -индекса

Характеристика	PtNi 2	PtNi 3	PtNi 5
Массовая доля платины по данным ОРР, %	69,4	80,9	93,7
Расширенная неопределенность массовой доли платины по данным ОРР (при $k=2$) в абсолютной форме, %	0,5	0,5	0,5
Расчитанное значение массовой доли платины, %	67,9	82,1	92,3
Расширенная неопределенность расчитанного значения массовой доли платины (при $k=2$) в абсолютной форме, %	2,2	2,2	2,2
E_n -индекс	-0,7	0,5	-0,6

Можно сделать вывод, что разработанная методика измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных покрытиях соответствует требованиям ГПС [73].

Для исследования метрологических характеристик разработанной методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях были использованы составные эталоны сравнения с двухкомпонентным покрытием олово-висмут с никелевым подслоем на алюминиевом основании. Схема составных эталонов сравнения приведена на рисунке 30. Характеристики использованных эталонов сравнения из состава ГЭТ 168 приведены в таблицах 19-20.

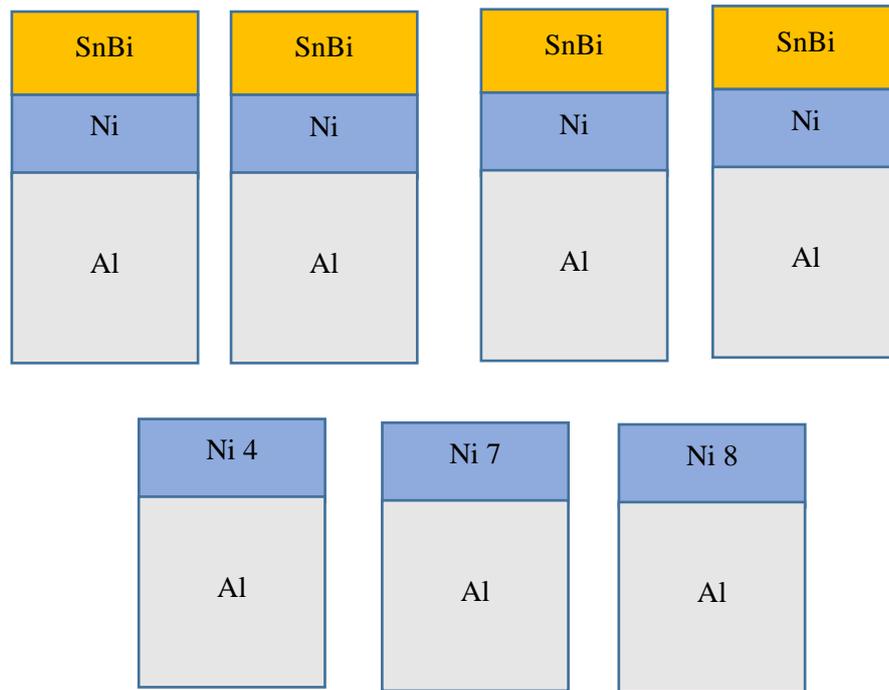


Рисунок 30 – Схема составных эталонов сравнения SnBi/Ni/Al и Ni/Al

Таблица 19 – Характеристики использованных составных эталонов сравнения

Характеристика	Номер составного ЭС			
	SnBi 1/ Ni/Al	SnBi 2/ Ni/Al	SnBi 3/ Ni/Al	SnBi 4/ Ni/Al
1	2	3	45	
Поверхностная плотность верхнего слоя покрытия, г/м ²	72,7	41,6	59,2	34,0
Относительная погрешность поверхностной плотности верхнего слоя покрытия при $P=0,95$, %	±10	±10	±10	±10

Окончание таблицы 19

1	2	3	4	5
Массовая доля олова в покрытии, %	85,8	86,0	94,7	94,9
Относительная погрешность массовой доли олова в верхнем слое покрытия при $P=0,95$, %	± 6	± 6	± 9	± 10
Массовая доля висмута в покрытии, %	14,2	14,0	5,3	5,1
Относительная погрешность массовой доли висмута в верхнем слое покрытия при $P=0,95$, %	± 6	± 6	± 9	± 10
Поверхностная плотность нижнего слоя покрытия, $г/м^2$	178,0	178,0	178,0	178,0
Относительная погрешность поверхностной плотности нижнего слоя покрытия при $P=0,95$, %	$\pm 2,5$	$\pm 2,5$	$\pm 2,5$	$\pm 2,5$

Таблица 20 – Характеристики использованных эталонов сравнения

Характеристика	Номер ЭС		
	Ni 4	Ni 7	Ni 8
Поверхностная плотность, $г/м^2$	112,8	173,5	279,6
Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %	0,13	0,07	0,07

Результаты измерения интенсивности пиков никеля, олова и висмута использованных составных эталонов сравнения и эталонов сравнения приведены в таблицах А.24-А.26 приложения А.

Коэффициенты чувствительности для массовой доли элементов верхнего слоя покрытия составного эталона сравнения SnBi 3/Ni/Al рассчитаны по формулам:

$$\beta_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al} = \frac{x_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al}}{I_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al}}, \quad (96)$$

$$\beta_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al} = \frac{x_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al}}{I_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al}}, \quad (97)$$

где $\beta_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al}$ и $\beta_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al}$ – коэффициенты чувствительности олова и висмута в верхнем слое покрытия составного эталона сравнения SnBi 3/Ni/Al, %/(имп/с);

$x_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al}$ и $x_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al}$ – массовые доли олова и висмута в верхнем слое покрытия составного эталона сравнения SnBi 3/Ni/Al, %;

$I_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al}$ и $I_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al}$ – средние арифметические значения интенсивности пиков олова и висмута в верхнем слое покрытия составного эталона сравнения SnBi 3/Ni/Al, имп/с.

В результате получены следующие значения коэффициентов чувствительности для составного эталона сравнения SnBi 3/Ni/Al: 0,63 %/(имп/с) для олова и 0,12 %/(имп/с) для висмута. Значения массовой доли олова и висмута в верхнем слое покрытия составного эталона сравнения SnBi 4/Ni/Al рассчитаны по формулам:

$$x_{Sn}^{SnBi4/Ni/Al} = \frac{100 \cdot \beta_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al} \cdot I_{Sn}^{SnBi4/Ni/Al}}{\beta_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al} \cdot I_{Sn}^{SnBi4/Ni/Al} + \beta_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al} \cdot I_{Bi}^{SnBi4/Ni/Al}}, \quad (98)$$

$$x_{Bi}^{SnBi4/Ni/Al} = \frac{100 \cdot \beta_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al} \cdot I_{Bi}^{SnBi4/Ni/Al}}{\beta_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al} \cdot I_{Sn}^{SnBi4/Ni/Al} + \beta_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al} \cdot I_{Bi}^{SnBi4/Ni/Al}}, \quad (99)$$

где $x_{Sn}^{SnBi4/Ni/Al}$ и $x_{Bi}^{SnBi4/Ni/Al}$ – массовые доли олова и висмута в верхнем слое покрытия составного эталона сравнения SnBi 4/Ni/Al, %;

$I_{Sn}^{SnBi4/Ni/Al}$ и $I_{Bi}^{SnBi4/Ni/Al}$ – средние арифметические значения интенсивности пиков олова и висмута в верхнем слое покрытия составного эталона сравнения SnBi 4/Ni/Al, имп/с.

Значение поверхностной плотности верхнего слоя покрытия составного эталона сравнения SnBi 4/Ni/Al рассчитано по формуле

$$\rho_{SnBi4/Ni/Al} = \frac{\rho_{SnBi3/Ni/Al} \cdot (\beta_{Sn}^{SnBi3/Ni/Al} \cdot I_{Sn}^{SnBi4/Ni/Al} + \beta_{Bi}^{SnBi3/Ni/Al} \cdot I_{Bi}^{SnBi4/Ni/Al})}{x_{Sn}^{SnBi4/Ni/Al} + x_{Bi}^{SnBi4/Ni/Al}}, \quad (100)$$

где $\rho_{SnBi3/Ni/Al}$ – значение поверхностной плотности верхнего слоя покрытия для составного эталона сравнения SnBi 3/Ni/Al, г/м².

Значения интенсивности пика никеля ЭС Ni 7 без ослабления верхним слоем покрытия и значения поверхностной плотности верхнего слоя покрытия составных эталонов сравнения SnBi 1/Ni/Al и SnBi 2/Ni/Al были использованы для расчета поправок на ослабление верхним слоем оловянного покрытия c и d по формулам:

$$c = \frac{I_{SnBi1/Ni/Al}}{I_{Ni7}^*} \left(\frac{I_{SnBi2/Ni/Al}}{I_{SnBi1/Ni/Al}} \right)^{\frac{\rho_{SnBi1/Ni/Al}}{\rho_{SnBi2/Ni/Al} - \rho_{SnBi1/Ni/Al}}}, \quad (101)$$

$$d = \frac{1}{\rho_{SnBi2/Ni/Al} - \rho_{SnBi1/Ni/Al}} \ln \frac{I_{SnBi1/Ni/Al}}{I_{SnBi2/Ni/Al}}, \quad (102)$$

где I_{Ni7}^* – среднее арифметическое значение интенсивности пика никеля ЭС Ni 7 без ослабления верхним слоем покрытия, имп/с;

$I_{SnBi1/Ni/Al}$ и $I_{SnBi2/Ni/Al}$ – средние арифметические значения интенсивности пика никеля для нижнего слоя покрытия составных эталонов сравнения SnBi 1/Ni/Al и SnBi 2/Ni/Al, имп/с;

$\rho_{\text{SnBi } 1/\text{Ni}/\text{Al}}$ и $\rho_{\text{SnBi } 2/\text{Ni}/\text{Al}}$, – значения поверхностной плотности верхнего слоя покрытия составных эталонов сравнения SnBi 1/Ni/Al и SnBi 2/Ni/Al, г/м².

По формулам (101)-(102) получены значения поправок на ослабление верхним слоем оловянного покрытия $c=1,02$ (г/м²)/(имп/с) и $d=0,0417$.

Значение интенсивности пика никеля составного ЭС SnBi 4/Ni/Al с учетом поправки на ослабление верхним слоем оловянного покрытия рассчитано по формуле

$$I_{\text{SnBi } 4/\text{Ni}/\text{Al}}^* = I_{\text{SnBi } 4/\text{Ni}/\text{Al}} \cdot c \cdot e^{-d \cdot \rho_{\text{SnBi } 4/\text{Ni}/\text{Al}}}, \quad (103)$$

где $I_{\text{SnBi } 4/\text{Ni}/\text{Al}}^*$ – значение интенсивности пика никеля составного ЭС Sn 1/Ni 3 с учетом поправки на ослабление верхним слоем оловянного покрытия, имп/с;

$I_{\text{SnBi } 4/\text{Ni}/\text{Al}}$ – среднее арифметическое значение интенсивности пика никеля составного ЭС Sn 1/Ni 3, имп/с.

По формуле (103) получено значение 3422 имп/с интенсивности пика никеля с учетом ослабления верхними слоями для составного ЭС SnBi 4/Ni/Al.

Значение поверхностной плотности никелевого подслоя составного ЭС SnBi 4/Ni/Al рассчитано по формуле

$$\rho_{\text{SnBi } 4/\text{Ni}/\text{Al}} = \frac{\rho_{\text{Ni } 7} - \rho_{\text{Ni } 4}}{I_{\text{Ni } 7} - I_{\text{Ni } 4}} \cdot I_{\text{SnBi } 4/\text{Ni}/\text{Al}}^* + \rho_{\text{Ni } 4} - \bar{I}_{\text{Ni } 4} \frac{\rho_{\text{Ni } 7} - \rho_{\text{Ni } 4}}{I_{\text{Ni } 7} - I_{\text{Ni } 4}}, \quad (104)$$

где $\rho_{\text{Ni } 4}$ и $\rho_{\text{Ni } 7}$ – значения поверхностной плотности покрытия ЭС Ni 4 и Ni 7, г/м².

Результаты расчета значений массовой доли элементов в верхнем слое покрытия и поверхностной плотности для обоих слоев покрытия составного ЭС SnBi 4/Ni/Al 4, а также сравнения полученных результатов с помощью E_n -индекса приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты расчета массовой доли элементов и поверхностной плотности слоев покрытия составного ЭС SnBi 4/Ni/Al

Характеристика	Рассчитанное значение	Аттестованное значение	E_n -индекс
Поверхностная плотность верхнего слоя покрытия	35,8 г/м ²	34,0 г/м ²	0,5
Массовая доля олова в верхнем слое покрытия	94,5 %	94,9 %	-0,04
Массовая доля висмута в верхнем слое покрытия	5,5 %	5,1 %	0,8
Поверхностная плотность никелевого подслоя покрытия	188,0 г/м ²	178,0 г/м ²	0,9

Для четырех характеристик составного ЭС SnBi 4/Ni/Al получены значения $|E_n| < 1$, что свидетельствует о том, что разработанную методику измерений можно применять для измерения

поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях.

Результаты оценки неопределенности для массовой доли олова верхнего слоя покрытия составного ЭС SnBi 4/Ni/Al приведены в таблице 22. Результаты оценки неопределенности для поверхностной плотности верхнего слоя покрытия составного ЭС SnBi 4/Ni/Al приведены в таблице 23.

Таблица 22 – Бюджет неопределенности для массовой доли олова 94,9 % верхнего слоя покрытия составного ЭС SnBi 4/Ni/Al

Тип	Характеристика	Оценка		Стандартная неопределенность		Коэффициент влияния		Вклад	
		знач.	ед.	u_i	ед.	c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
В	\widehat{x}_{Sn}	94,9	%	4,7	%	0,02	безразм.	0,10	%
В	\widehat{x}_{Bi}	5,1	%	0,27	%	1,1	безразм.	0,29	%
А	\overline{I}_{Sn}	91,4	имп/с	2,1	имп/с	0,64	$\frac{\%}{\text{имп/с}}$	1,3	%
А	\overline{I}_{Bi}	28,4	имп/с	1,4	имп/с	0,21	$\frac{\%}{\text{имп/с}}$	0,29	%
А	\widehat{I}_{Sn}	151,5	имп/с	2,3	имп/с	0,013	$\frac{\%}{\text{имп/с}}$	0,03	%
А	\widehat{I}_{Bi}	45,5	имп/с	1,5	имп/с	0,13	$\frac{\%}{\text{имп/с}}$	0,19	%
Суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме								1,4	%
Расширенная неопределенность $U (k = 2, p = 0,95)$ в абсолютной форме								2,8	%

Таблица 23 – Бюджет неопределенности для поверхностной плотности 35,8 г/м² верхнего слоя покрытия составного ЭС SnBi 4/Ni/Al

Тип	Характеристика	Оценка		Стандартная неопределенность		Коэффициент влияния		Вклад	
		знач.	ед.	u_i	ед.	c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
В	\widehat{x}_{Sn}	94,7	%	1,4	%	0,4	$\frac{\%}{\text{г/м}^2}$	0,50	г/м ²
В	\widehat{x}_{Bi}	5,3	%	0,4	%	0,4	$\frac{\%}{\text{г/м}^2}$	0,14	г/м ²
В	$\widehat{\rho}$	59,2	г/м ²	3,0	г/м ²	0,05	безразм.	0,15	г/м ²
А	\widehat{I}_{Sn}	91,4	имп/с	2,3	имп/с	0,011	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	0,03	г/м ²
А	\widehat{I}_{Bi}	28,4	имп/с	1,5	имп/с	0,07	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	0,10	г/м ²
А	\widehat{I}_{Sn}	151,5	имп/с	2,1	имп/с	0,22	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	0,5	г/м ²
А	\widehat{I}_{Bi}	45,5	имп/с	1,4	имп/с	0,04	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	0,06	г/м ²
Суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме								0,7	г/м ²
Расширенная неопределенность U ($k = 2, p = 0,95$) в абсолютной форме								1,4	г/м ²

Результаты оценки неопределенности рассчитанного значения поверхностной плотности нижнего слоя покрытия составного ЭС SnBi 4/Ni/Al приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Бюджет неопределенности рассчитанного значения поверхностной плотности 188,0 г/м² нижнего слоя покрытия составного ЭС SnBi 4/Ni/Al

Тип	Характеристика	Оценка		Стандартная неопределенность		Коэффициент влияния		Вклад	
		знач.	ед.	u_i	ед.	c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
A	\bar{I}_k	785,3	имп/с	5,9	имп/с	0,09	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	0,5	г/м ²
A	$\bar{I}_{kЭС1}$	2770	имп/с	9,5	имп/с	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	г/м ²
A	$\bar{I}_{kЭС2}$	3141	имп/с	15	имп/с	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	г/м ²
B	$\rho_{kЭС1}$	112,8	г/м ²	0,23	г/м ²	0,04	безразм.	$9,4 \cdot 10^{-3}$	г/м ²
B	$\rho_{kЭС2}$	173,5	г/м ²	0,3	г/м ²	0,6	безразм.	0,21	г/м ²
B	\bar{I}_k^*	3346	имп/с	57	имп/с	0,09	$\frac{\text{имп/с}}{\text{г/м}^2}$	5,2	г/м ²
Суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме								5,3	г/м ²
Расширенная неопределенность U ($k = 2, p = 0,95$) в абсолютной форме								10,6	г/м ²

Расширенная неопределенность U ($k = 2, p = 0,95$) в абсолютной форме рассчитанного значения поверхностной плотности нижнего слоя покрытия составного ЭС SnBi 4/Ni/Al оценена на уровне 10,6 г/м² или 5,9 % в относительной форме. Можно сделать вывод, что разработанная методика измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях соответствует требованиям ГПС [73] для многослойных покрытий.

3.4 Оценка степени эквивалентности государственного эталона с разработанной методикой измерений массовой доли элементов в покрытиях посредством проведения международных пилотных сличений

В 2023 году Корейский научно-исследовательский институт эталонов и науки (далее – KRISS) зарегистрировал пилотные сличения CCQM-P229 по измерению молярной доли платины в покрытии сплавом платина-никель на кремнии. УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» (далее – УНИИМ) подал заявку на участие в сличениях, после чего получил комплект образцов для измерений в 3 футлярах. Внешний вид образцов приведен на рисунке 34, в открытом первом футляре находятся образцы с покрытием чистой платиной и никелем. Во втором футляре находились пять эталонов сравнения с покрытием из сплава платина-никель номинальной толщиной 100 нм, значения молярной доли платины в покрытии были определены институтом KRISS методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния и приведены в таблице 25. В третьем футляре находился образец сличения с неизвестным значением молярной доли платины в покрытии. Наименования метрологических институтов и применяемые ими для исследования методы приведены в таблице 26.

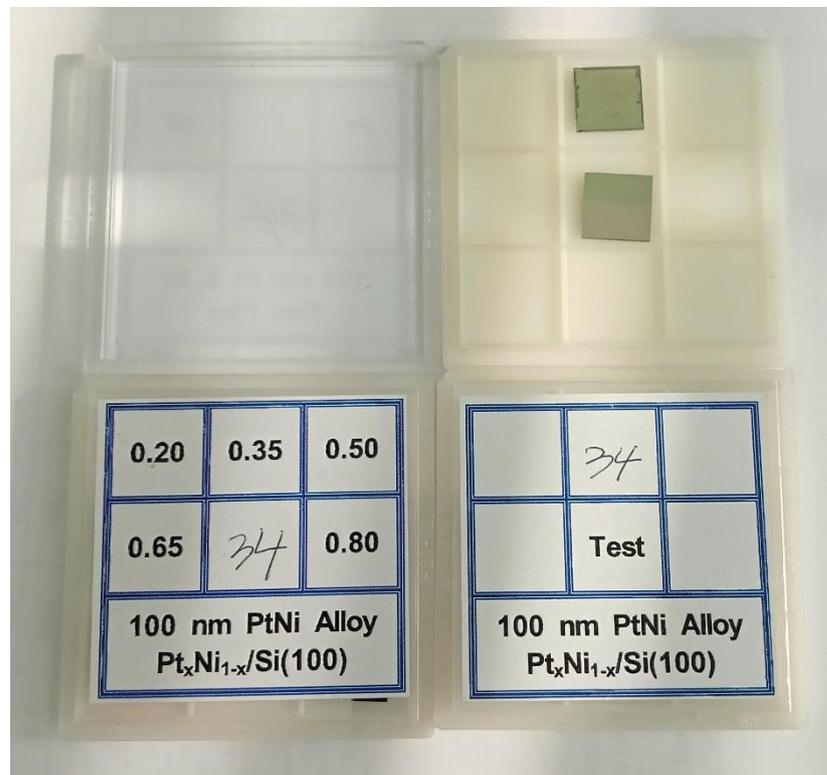


Рисунок 34 – Внешний вид образцов сличения

Значения массовой и молярной доли платины были рассчитаны по формулам:

$$\omega_{Pt} = \frac{x_{Pt}/M_{Pt}}{x_{Pt}/M_{Pt} + (100 - x_{Pt})/M_{Ni}} 100, \quad (105)$$

$$x_{Pt} = \frac{\omega_{Pt} \cdot M_{Pt}}{\omega_{Pt} \cdot M_{Pt} + (100 - \omega_{Pt}) \cdot M_{Ni}} 100, \quad (106)$$

где ω_{Pt} и ω_{Ni} – молярные доли платины и никеля, %;

x_{Pt} и x_{Ni} – массовые доли платины и никеля, %;

$M_{Pt} = 195,084$ г/моль и $M_{Ni} = 58,6934$ г/моль – молярные массы платины и никеля по [89].

Таблица 25 – Значения массовой и молярной доли платины в покрытии эталонов сравнения

Характеристика	Эталон сравнения				
	1	2	3	4	5
Массовая доля платины, %	53,6	69,4	80,9	89,1	93,7
Расширенная неопределенность массовой доли платины $U (k=2, p=0,95)$ в абсолютной форме, %	1,6				
Молярная доля платины, %	25,8	40,6	56,0	71,0	81,8
Расширенная неопределенность молярной доли платины $U (k=2, p=0,95)$ в абсолютной форме, %	0,5				

Таблица 26 – Перечень участников пилотных сличений ССQM-P229

Институт	Страна	Метод
DFM	Дания	Электронная микроскопия
UNIIM	Россия	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия
NIST	США	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия
PTB	Германия	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия
KRISS	Республика Корея	Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния
NPL	Великобритания	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
BAM	Германия	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
NIM	Китай	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Результаты измерения интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины эталонов сравнения, образца с покрытием из чистой платины и образца сличения приведены в таблицах А.27-А.33 приложения А.

По результатам измерения эталонов сравнения и образца с покрытием из чистой платины методом наименьших квадратов построена градуировочная характеристика, приведенная на рисунке 32.

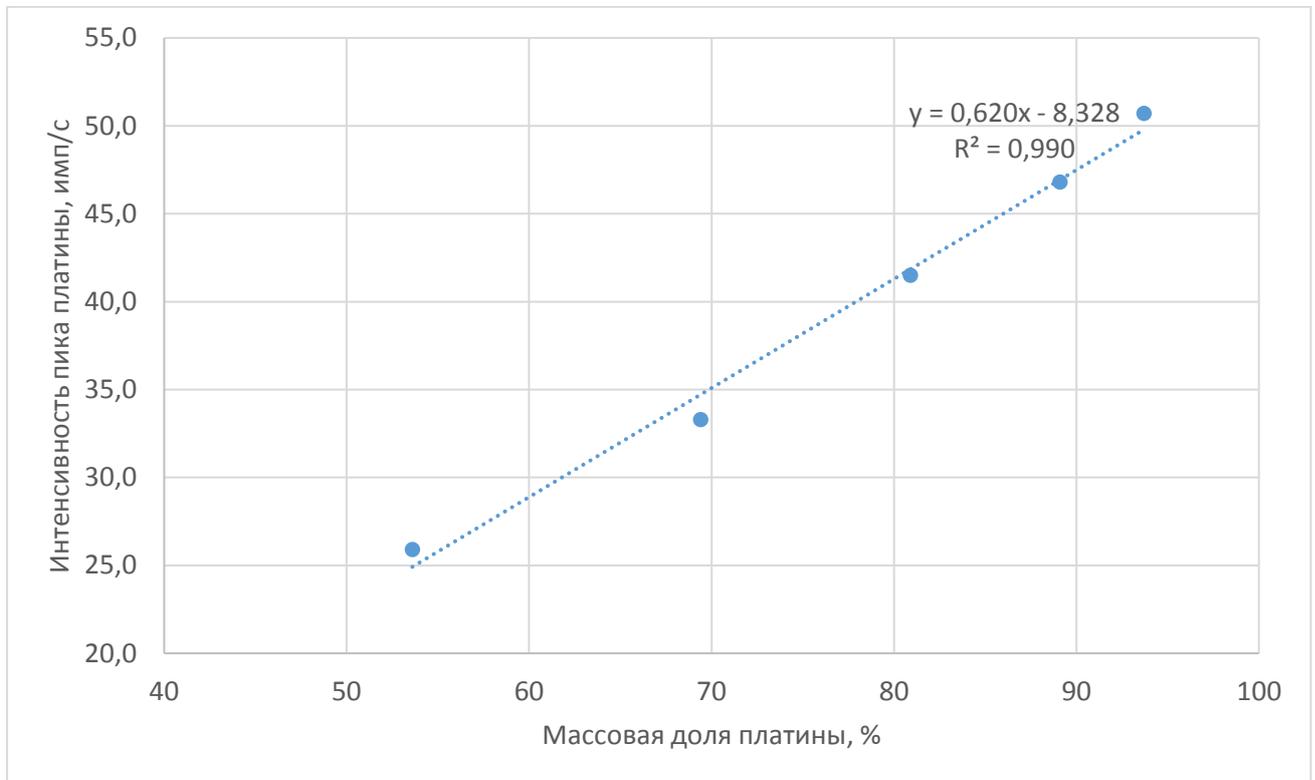


Рисунок 32 – Градуировочная характеристика для зависимости интенсивности пика La -линии платины от массовой доли платины в покрытии

Стандартная неопределенность типа А массовой доли платины образца сличения была оценена по формуле

$$u_A(x_T) = \sqrt{u_{A\,RSD}^2(x_T) + u_{A\,T}^2(x_T)}, \quad (107)$$

где $u_{A\,T}$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерений интенсивности образца сличения, рассчитанная с помощью градуировочной характеристики в массовую долю платины, которая рассчитывается по формуле

$$u_{A\,T}(x_T) = \sqrt{\frac{1}{(m-1) \cdot m} \cdot \sum_{j=1}^m (x_{jT} - \bar{x}_T)^2}, \quad (108)$$

где $m = 25$ – количество измерений массовой доли платины образца сличения;

x_{jT} – j -й результат измерений массовой доли платины образца сличения, %;

\bar{x}_T – среднее арифметическое значение массовой доли платины образца сличения, %;

$u_{A\ RSD}$ – стандартная неопределенность типа А линейной градуировочной характеристики, полученной по методу наименьших квадратов по формуле [92]

$$u_{A\ RSD}(x_T) = \frac{S_{I/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(I_0 - \bar{I})^2}{b^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}, \quad (109)$$

где I_0 – интенсивность пика платины образца сличения, имп/с;

\bar{I} – среднее арифметическое значение интенсивности пика платины образца сличения, имп/с;

x_i – значение массовой доли платины i -го эталона сравнения, %;

\bar{x} – среднее арифметическое значение массовой доли платины эталонов сравнения, %;

$b = 0,620$ – коэффициент градуировочной характеристики, %/(имп/с);

n – количество образцов, использованных для градуировочной характеристики;

$S_{I/x}$ – остаточное стандартное отклонение, которое вычисляется по формуле

$$S_{I/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \hat{I}_i)^2}{n-2}}, \quad (110)$$

где I_i – интенсивность i -го пика платины эталона сравнения, имп/с;

\hat{I}_i – рассчитанное с помощью градуировочной характеристики значение интенсивности пика платины i -го эталона сравнения, имп/с.

Стандартная неопределенность типа В массовой доли платины образца сличений была оценена по формуле

$$u_B(x_T) = \frac{U_R(k=2, p=0.95)}{2}, \quad (111)$$

где $U_R(k = 2, p = 0,95) = 1,6$ % расширенная неопределенность массовой доли платины каждого из эталонов сравнения в абсолютной форме.

Суммарная стандартная неопределенность массовой доли платины исследуемого образца была оценена по формуле

$$u_C(x_T) = \sqrt{u_A^2(x_T) + u_B^2(x_T)}. \quad (112)$$

Расширенная неопределенность массовой доли платины исследуемого образца была оценена по формуле

$$U(x_T) = 2 \cdot u_C(x_T). \quad (113)$$

Результаты расчета молярной доли платины в образце сличения, а также значения расширенной неопределенности в абсолютной форме приведены в таблице 27. Бюджет неопределенности значения молярной доли платины в образце сличения приведен в таблице 28.

Таблица 27 – Результаты измерения массовой доли платины в образце сличения и расчета молярной доли платины в образце сличения

Характеристика	Значение
Массовая доля платины, %	79,3
$U_0(k=2, p=0,95)$ массовой доли платины в относительной форме, %	7,6
Молярная доля платины, %	53,6
$U_0(k=2, p=0,95)$ молярной доли платины в относительной форме, %	2,4

Таблица 28 – Бюджет неопределенности значения массовой доли платины в образце сличения

Тип	Характеристика	Оценка		Стандартная неопределенность		Коэффициент влияния		Вклад в неопределенность	
		знач.	ед.	u_i	ед.	c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
A	u_{AT}	76,3	%	0,5	%	1,0	безразм.	0,5	%
A	u_{ARSD}	76,3	%	1,0	%	1,0	безразм.	1,0	%
B	u_B	76,3	%	0,25	%	1,0	безразм.	0,25	%
Суммарная стандартная неопределенность								1,2	%
Расширенная неопределенность ($k = 2, p = 0,95$)								2,4	%

В результате сличений получено опорное значение молярной доли платины 53,6 % с расширенной неопределенностью ($k = 2, p = 0,95$) в абсолютной форме 1,3 %. Предварительные результаты сличений приведены на рисунке 33.

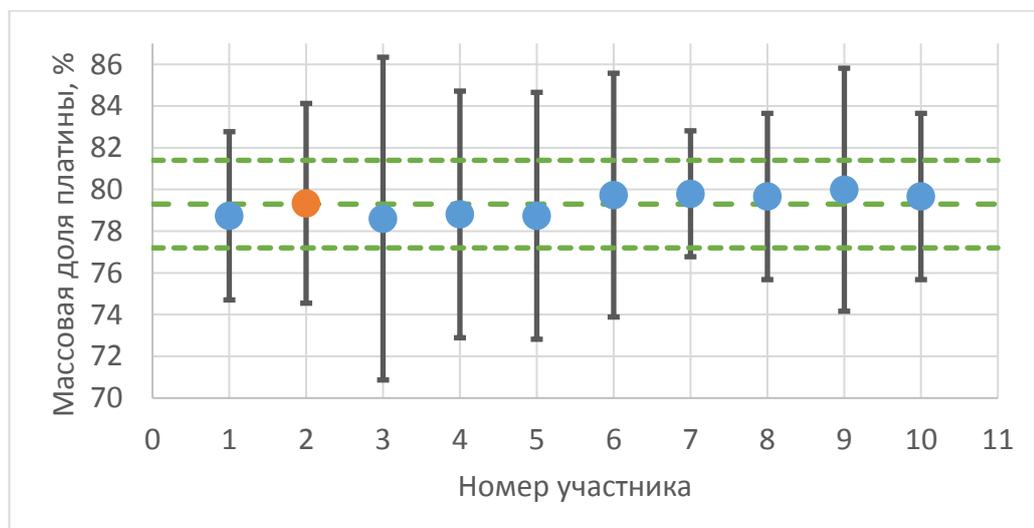


Рисунок 33 – Предварительные результаты сличений

Как видно из рисунка 33, результаты расчета молярной доли платины по данным УНИИМ - филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» находятся в пределах расширенной неопределенности опорного значения, полученного по результатам измерений различными методами 8 национальными метрологическими институтами. Оценка степени эквивалентности ГЭТ 168 проведена по формулам (5)-(6) COOMET R/GM/14:2016 [93], результаты приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Результаты оценки степени эквивалентности ГЭТ 168

Характеристика	Значение
Степень эквивалентности ГЭТ 168 в абсолютной форме, %	0,10
$U (k=2, p=0,95)$ степени эквивалентности ГЭТ 168 в абсолютной форме, %	1,8

Таким образом подтверждена адекватность физико-математической модели и разработанной методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многокомпонентных покрытиях путем участия в международных пилотных сличениях.

3.5 Оценка степени эквивалентности государственного эталона с разработанной методикой измерений поверхностной плотности покрытий посредством проведения международных дополнительных сличений

Для подтверждения степени эквивалентности ГЭТ 168 с разработанной методикой измерений были проведены международные дополнительные сличения COOMET.L-S16 с институтом РТВ, Германия. В качестве образцов сличения выступали образцы с никелевым покрытием на стальном и алюминиевом основании. Внешний вид одного из комплектов приведен на рисунке 34.

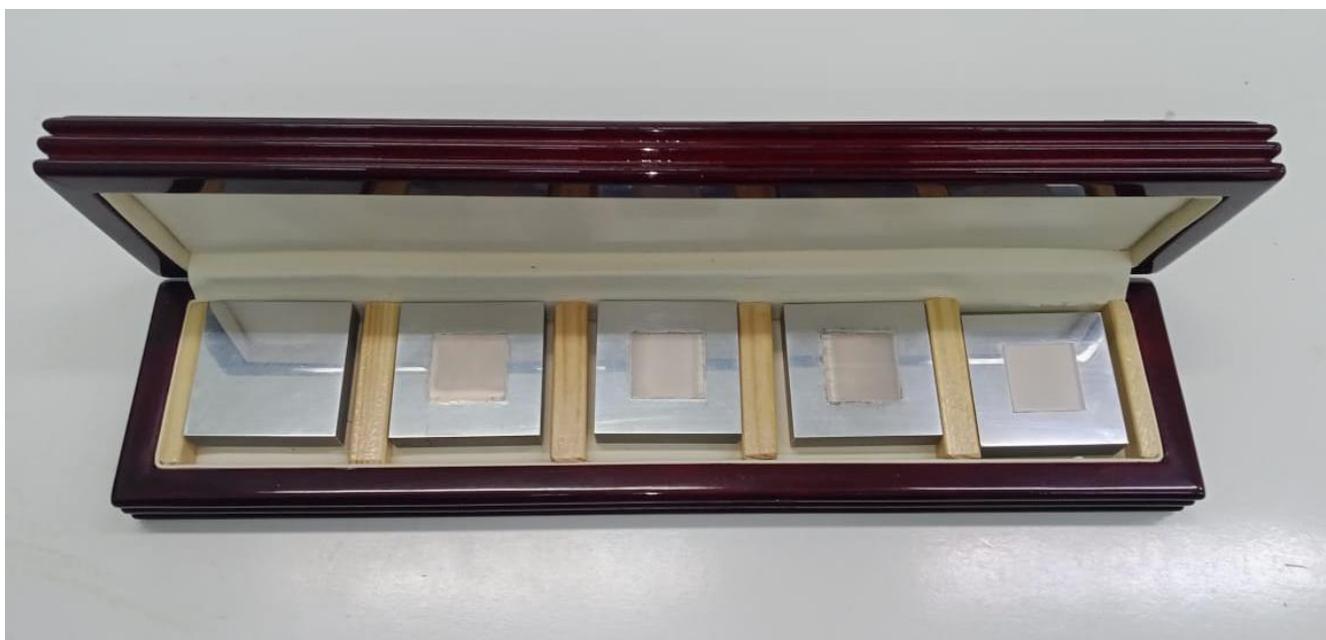


Рисунок 34 – Внешний вид одного из комплектов образцов сличения

Результаты измерения поверхностной плотности покрытия УНИИМ и РТВ и расширенные неопределенности полученных значений приведены в таблице 30.

Таблица 30 – Результаты измерения поверхностной плотности покрытия образцов сличения

Номер образцов сличения	УНИИМ		РТВ	
	ПП, г/м ²	$U (k=2, p=0,95), \text{г/м}^2$	ПП, г/м ²	$U (k=2, p=0,95), \text{г/м}^2$
117	43,3	0,6	42,7	0,5
112	55,9	0,7	55,2	0,5
119	96,0	1,5	96,1	0,5
121	116,9	1,2	117,5	0,5

Результаты сличений COOMET.L-S16 в виде отклонений от опорного значения приведены на рисунке 35.

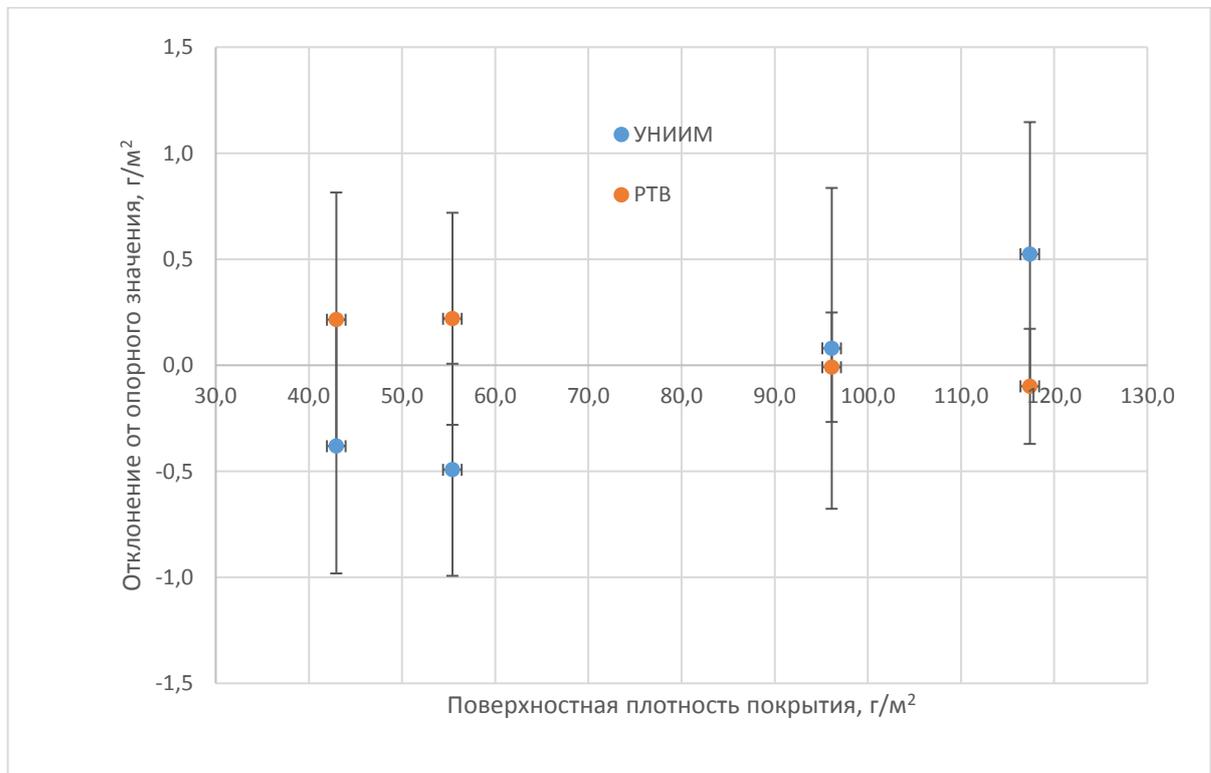


Рисунок 35 – Результаты сличений COOMET.L-S16 в виде отклонений от опорного значения

Оценка степени эквивалентности ГЭТ 168 проведена по формулам (5)-(6) COOMET R/GM/14:2016 [93], результаты приведены в таблице 31.

Таблица 31 – Результаты оценки степени эквивалентности ГЭТ 168

Характеристика	Поверхностная плотность покрытия, г/м ²			
	42,9	55,4	96,1	117,4
Степень эквивалентности ГЭТ 168 в абсолютной форме, г/м ²	-0,4	-0,5	0,1	0,5
$U (k=2, p=0,95)$ степени эквивалентности ГЭТ 168 в абсолютной форме, г/м ²	0,6	0,7	1,5	1,3

Таким образом подтверждена адекватность физико-математической модели и разработанной методики измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных многокомпонентных покрытиях путем участия в международных дополнительных сличениях. На основе положительного результата участника дополнительных сличений COOMET.L-S16 [94] пройдена процедура регистрации калибровочных и измерительных возможностей ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в базе данных МБМВ, данные опубликованы 24.12.2014. Поскольку на момент публикации в классификаторе МБМВ отсутствовала поверхностная плотность покрытия, опубликованы измерительные возможности по толщине покрытия в диапазоне (4-100) мкм с расширенной неопределенностью (0,13-0,8) мкм. Скриншот зарегистрированных измерительных возможностей приведен на рисунке 36.

Russian Federation, VNIIM (D.I. Mendeleev Institute for Metrology, Rosstandart)

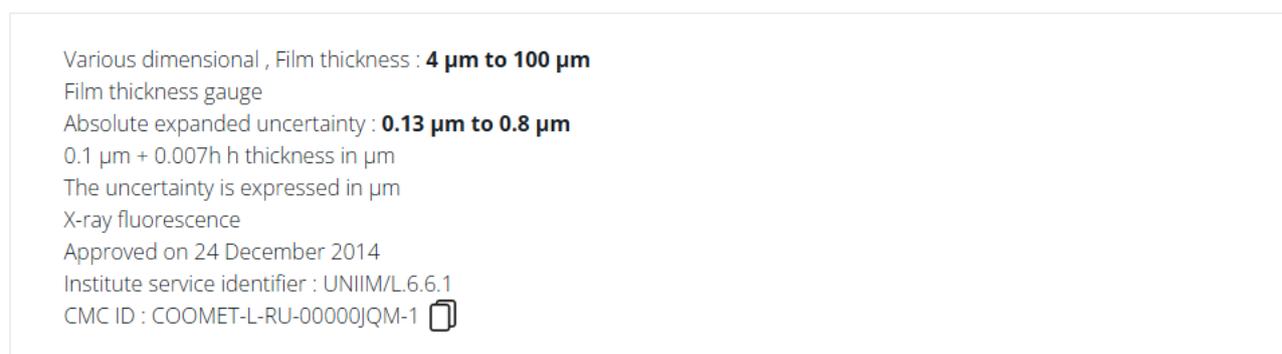


Рисунок 36 – Скриншот зарегистрированных измерительных возможностей ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в базе данных МБМВ

3.6 Актуализация государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях

По результатам разработки методов воспроизведения и передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях была разработана Государственная поверочная схема (далее – ГПС) для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях, которая была утверждена приказом Росстандарта от 28.09.2018 № 2089 [73]. Графическая часть ГПС приведена на рисунке 37.

В указанной Государственной поверочной схеме предусмотрены две ветви:

- левая (более точная) – для измерителей поверхностной плотности и массовой доли элементов в однослойных покрытиях с погрешностью средств измерений до 6 % по поверхностной плотности покрытий и до 15 % по массовой доле элементов в покрытиях;
- правая (менее точная) – для измерителей поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных покрытиях с погрешностью средств измерений до 10 % по поверхностной плотности покрытий и до 30 % по массовой доле элементов в покрытиях.

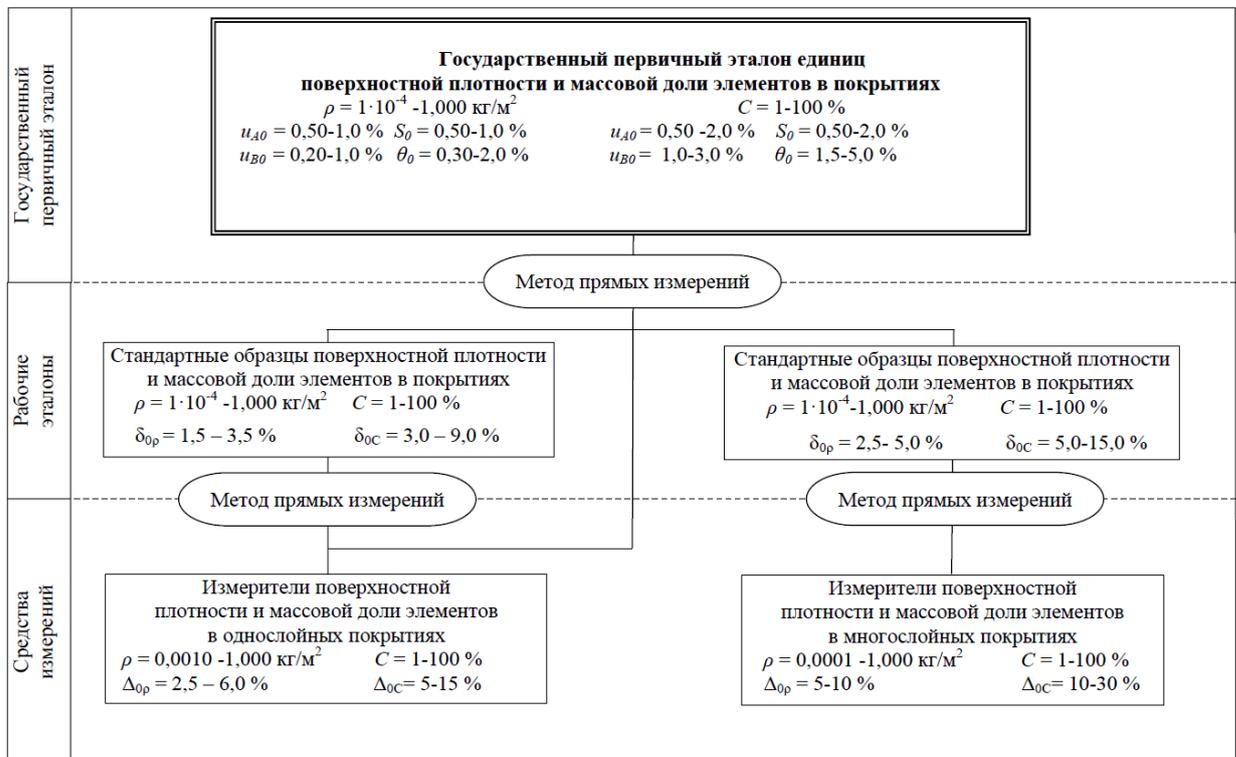


Рисунок 37 – Графическая часть государственной поверочной схемы для средств измерений
поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях

Выводы по главе 3

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» [77];

- МРН-10-ГЭТ-168-2015 «ГСИ. Методика расчета неопределенности воспроизведения единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168» [78].

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 в дополнительных сличениях в рамках КООМЕТ в области измерения толщины никелевого покрытия на стали.

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.

ГЛАВА 4 Разработка, исследование и внедрение стандартных образцов для передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях

4.1 Разработка технологии серийного производства стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях

Для подготовки серийного производства стандартных образцов с двухкомпонентными и двухслойными покрытиями были разработаны технические требования к стальным, медным и кремниевым основаниям, которые приведены в таблицах А.34-А.36 приложения А. Разработанная технология подготовки стальных и медных оснований перед нанесением гальванических покрытий в соответствии с ГОСТ 9.301-86 [95] приведена в таблицах А.37-А.39 приложения А. Технология нанесения гальванических покрытий в соответствии с ГОСТ 9.301-86 [95] приведена в таблицах А.39-А.45 приложения А.

4.2 Разработка и исследование стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях

Разработка и исследование стандартных образцов поверхностной плотности, толщины и химического состава покрытия сплавом никель-железо на кремнии

Требования к основаниям из кремния приведены в таблице А.36 приложения А. Технология изготовления и результаты исследований образцов с покрытием сплавом никель-железо на кремнии приведены в разделах 2.2.2 и 2.3.2. Схема покрытия стандартных образцов приведена на рисунке 38. По результатам исследований были проведены испытания в целях утверждения типа стандартных образцов поверхностной плотности, толщины и химического состава покрытия сплавом никель-железо на кремнии.



Рисунок 38 – Схема покрытия стандартных образцов

Стандартные образцы состоят из основания, которое изготовлено в виде пластины монокристаллического кремния диаметром $(60 \pm 0,5)$ мм и толщиной $(0,3 \pm 0,1)$ мм. На пластину методом высокочастотного ионно-плазменного магнетронного распыления нанесено покрытие сплавом никель-железо. Внешний вид стандартных образцов показан на рисунке 39.



Рисунок 39 – Внешний вид ГСО 10880-2017 и эталонов сравнения FeNi/Si

Оценка однородности покрытия стандартных образцов по толщине покрытия проведена по ГОСТ 8.531-2002 [96]. Схема расположения точек измерения приведена на рисунке 40, при этом точки выбраны таким образом, чтобы они были равномерно распределены по участку покрытия, на котором должны быть установлены аттестованные значения. Результаты измерений приведены в таблицах А.46-А.48 приложения А, результаты оценки однородности покрытия приведены в таблице А.49 приложения А.

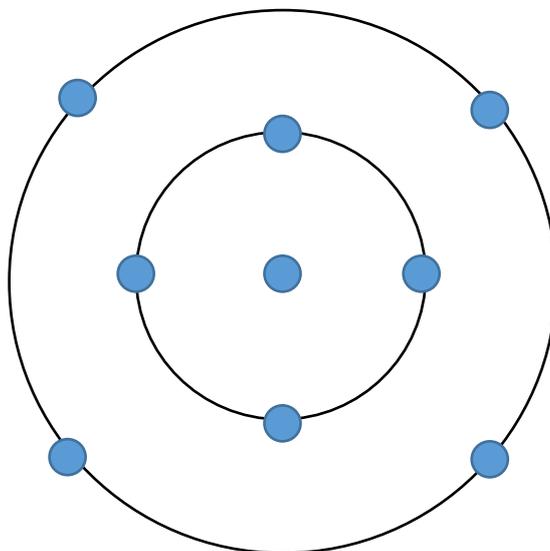


Рисунок 40 – Схема расположения точек измерения для оценки однородности покрытия

Результаты измерения эталонов сравнения на ГВЭТ 196-1 приведены в таблице 10. Результаты расчета поверхностной плотности покрытия эталонов сравнения гравиметрическим методом приведены в таблице 32.

Таблица 32 – Результаты расчета поверхностной плотности покрытия ЭС

Измерение	ЭС FeNi/Si 1	ЭС FeNi/Si 2	ЭС FeNi/Si 3
Масса покрытия, мг	2,100	9,002	22,955
Доверительные границы относительной погрешности результатов измерений массы при $P=0,95$, %	$\pm 0,73$	$\pm 0,18$	$\pm 0,16$
Площадь ЭС, мм ²	2611,9	2763,9	2879,0
Доверительные границы относительной погрешности результатов измерений площади при $P=0,95$, %	$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$
Поверхностная плотность покрытия ЭС, г/м ²	0,804	3,257	7,973
Доверительные границы относительной погрешности результатов определения поверхностной плотности покрытия при $P=0,95$, %	$\pm 0,73$	$\pm 0,19$	$\pm 0,17$

Результаты определения метрологических характеристик стандартных образцов приведены в таблицах А.50-А.52 приложения А. Значение толщины покрытия СО, нм, получено расчетным методом по формуле [8]

$$h = \frac{\rho}{\gamma}, \quad (114)$$

где ρ – значение поверхностной плотности покрытия СО, г/м²;

γ – плотность сплава железо-никель, которая рассчитана по формуле

$$\gamma = \frac{\gamma_{Fe} \cdot \gamma_{Ni}}{\gamma_{Fe} \cdot x_{Ni} + \gamma_{Ni} \cdot x_{Fe}} \cdot 100, \quad (115)$$

где γ_{Fe} и γ_{Ni} – плотность железа и никеля по ГОСТ 9.302-88 [79], г/см³;

x_{Fe} и x_{Ni} – массовые доли железа и никеля, %.

Расчет погрешности аттестованных значений СО проведен по формулам (17)-(21) РМГ 53-2002 [97], результаты приведены в таблицах А.53-А.55 приложения А.

Полученные метрологические характеристики стандартных образцов приведены в таблице 33 [7].

Таблица 33 – Метрологические характеристики ГСО 10880-2017

Индекс СО в комплекте	Наименование аттестуемой характеристики	Аттестованное значение	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %	Относительная расширенная неопределенность при $p=0,95$ и $k=2$, %
НЖ/Кр-1	поверхностная плотность покрытия, г/м ²	0,823	±2,4	2,4
НЖ/Кр-2		3,372	±0,9	0,9
НЖ/Кр-3		8,575	±0,8	0,8
НЖ/Кр-1	толщина покрытия, нм	93,8	±2,4	2,4
НЖ/Кр-2		384,5	±0,9	0,9
НЖ/Кр-3		977,8	±0,8	0,8
НЖ/Кр-1	массовая доля железа в покрытии, %	12,46	±4,6	4,6
НЖ/Кр-2		11,78	±1,7	1,7
НЖ/Кр-3		11,76	±1,9	1,9
НЖ/Кр-1	массовая доля никеля в покрытии, %	88,30	±0,9	0,9
НЖ/Кр-2		88,13	±1,9	1,9
НЖ/Кр-3		87,95	±0,4	0,4

Разработка и исследование стандартных образцов

состава, поверхностной плотности, толщины олово-висмутного покрытия на меди

Для метрологического обеспечения измерений состава, поверхностной плотности, толщины олово-висмутного покрытия на меди была проведена разработка соответствующих стандартных образцов. Технические требования к медным основаниям приведены в таблице А.35 приложения А, технология подготовки медных оснований приведена в таблице А.38 приложения А, технология нанесения покрытия приведена в таблице А.42 приложения А. Схема покрытия стандартных образцов приведена на рисунке 41.

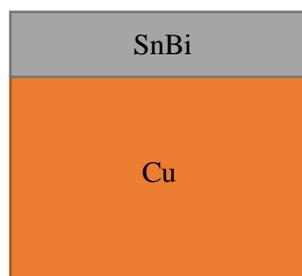


Рисунок 41 – Схема покрытия стандартных образцов

Основание стандартных образцов изготовлено из меди в виде диска диаметром 39 мм, высотой 7 мм. Покрытие сплавом олово-висмут нанесено способом катодного восстановления на одну из сторон основания. Внешний вид СО приведен на рисунке 42.



Рисунок 42 – Внешний вид ГСО 11156-2018/ГСО 11159-2018

Вместе с исходным материалом стандартных образцов были изготовлены эталоны сравнения, которые были взвешены до и после нанесения покрытия, а также было проведено измерение диаметра образцов на видеоизмерительном микроскопе. Сначала были проведены измерения интенсивности пиков олова и висмута на ГЭТ 168 в 300 точках, равномерно распределенных по площади ЭС, при следующих параметрах:

- диаметр диафрагмы 0,6 мм;
- напряжение на рентгеновской трубке 50 кВ, ток 210 мкА;
- время одного измерения 5 с;
- точки измерения равномерно распределены по окружностям радиусом:

№ 1	0,6 мм;
№ 2-101	25 мм;
№ 102-181	20 мм;
№ 182-241	15 мм;
№ 242-281	10 мм;

№ 282-300 5 мм.

Схема точек измерения приведена на рисунке 23.

Затем были проведены измерения интенсивности пиков олова и висмута ЭС и исследуемых образцов в центральной точке на ГЭТ 168 при следующих параметрах:

- диаметр диафрагмы 0,6 мм;
- напряжение на рентгеновской трубке 50 кВ, ток 210 мкА;
- время одного измерения 50 с;
- 10 измерений в центральной точке.

Пример спектра характеристического излучения олова, висмута и меди при измерении стандартного образца с покрытием сплавом олово-висмут на меди приведен на рисунке 43.

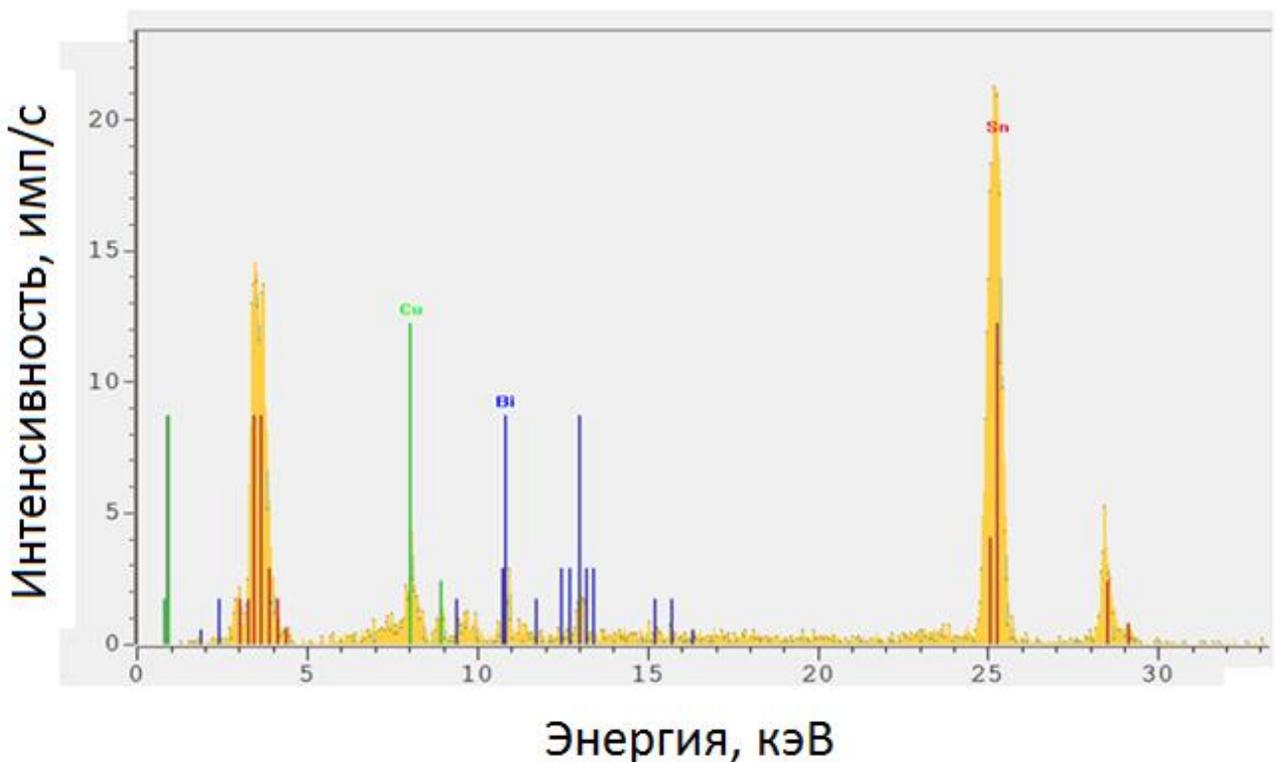


Рисунок 43 – Пример спектра характеристического излучения олова, висмута и меди при измерении материала стандартного образца с покрытием олово-висмут на меди

Результаты измерений интенсивности пиков $K\alpha$ -линий олова и висмута ЭС и стандартных образцов приведены в таблицах А.56-А.57 приложения А.

По окончании измерений на ГЭТ 168 покрытие ЭС было снято механическим способом, и металлическая стружка была передана для измерения массовой доли элементов на ГВЭТ 196-1.

Для растворения стружки применялись специально очищенная азотная кислота, плавиковая кислота и деионизированная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см при температуре 25 °С. Измерения проводились методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием эталонов сравнения меди, олова и висмута из состава

ГВЭТ 196-1. Для исключения массовой доли меди из результатов измерений значения массовой доли олова и висмута были приведены к 100 %. Результаты расчета поверхностной плотности покрытия ЭС гравиметрическим методом и измерения массовой доли элементов в покрытии ЭС на ГВЭТ 196-1 приведены в таблицах А.58-А.59 приложения А.

Значение толщины покрытия СО, мкм, получено расчетным методом по формуле [8]

$$h = \frac{\rho}{\gamma}, \quad (116)$$

где ρ – значение поверхностной плотности покрытия СО, г/м²;

γ – плотность сплава олово-висмут, которая рассчитана по формуле

$$\gamma = \frac{\gamma_{Sn} \cdot \gamma_{Bi}}{\gamma_{Sn} \cdot x_{Bi} + \gamma_{Bi} \cdot x_{Sn}} \cdot 100, \quad (117)$$

где γ_{Sn} и γ_{Bi} – плотность олова и висмута по ГОСТ 9.302-88 [79], г/см³;

x_{Sn} и x_{Bi} – массовые доли олова и висмута, %.

Результаты определения метрологических характеристик стандартных образцов приведены в таблицах А.60-А.63 приложения А. Оценка однородности покрытия стандартных образцов по толщине покрытия и массовой доле элементов проведена по ГОСТ 8.531-2002 [96], результаты оценки однородности покрытия приведены в таблицах А.64-А.65 приложения А.

Расчет погрешности аттестованных значений стандартных образцов проведен по РМГ 53-2002 [97], результаты расчета погрешности приведены в таблицах А.66-А.69 приложения А. Результаты определения метрологических характеристик стандартных образцов приведены в таблице 34 [20].

Таблица 34 – Метрологические характеристики ГСО 11156-2018/ГСО 11159-2018

Характеристика	Номер СО в наборе			
	11156-2018	11157-2018	11158-2018	11159-2018
1	2	3	4	5
Поверхностная плотность покрытия, г/м ²	21,2	38,4	63,9	128,5
Доверительные границы относительной погрешности поверхностной плотности покрытия при $P=0,95$, %	±1,8	±1,8	±1,7	±1,6
Толщина покрытия, мкм	2,89	5,25	8,73	17,55
Доверительные границы относительной погрешности толщины покрытия при $P=0,95$, %	±1,8	±1,8	±1,7	±1,6
Массовая доля олова, %	98,19	98,55	98,53	98,77

Окончание таблицы 34

1	2	3	4	5
Доверительные границы относительной погрешности значения массовой доли олова при $P=0,95$, %	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$
Массовая доля висмута, %	1,81	1,45	1,47	1,23
Доверительные границы относительной погрешности значения массовой доли висмута при $P=0,95$, %	$\pm 3,2$	$\pm 2,6$	$\pm 2,3$	$\pm 1,8$

4.3 Разработка и исследование стандартных образцов поверхностной плотности покрытий

Разработка и исследование стандартных образцов поверхностной плотности и толщины оловянного покрытия с никелевым подслоем на меди

Для метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и толщины оловянного покрытия с никелевым подслоем на меди была проведена разработка соответствующих стандартных образцов. Технические требования к медным основаниям приведены в таблице А.35 приложения А, технология подготовки медных оснований приведена в таблице А.38 приложения А, технология нанесения оловянного покрытия приведена в таблице А.42 приложения А, технология нанесения никелевого подслоя приведена в таблице А.41 приложения А. Схема покрытия стандартных образцов приведена на рисунке 44.

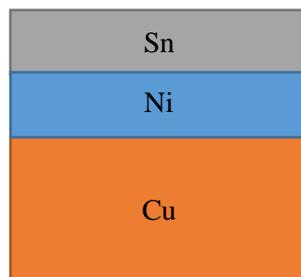


Рисунок 44 – Схема покрытия стандартных образцов

Разработанные СО предназначены для испытаний, градуировки и поверки (калибровки) средств измерений поверхностной плотности и толщины покрытий, аттестации методик измерений.

Каждый образец помещен в пластиковый цилиндрический футляр, который обеспечивает защиту от физических повреждений. В футляре есть отверстие над участком рабочей области образца, на которых аттестованы метрологические характеристики СО. Внешний вид стандартных образцов в футляре приведен на рисунке 45.



Рисунок 45 – Внешний вид стандартных образцов в футляре

Результаты измерений интенсивности пиков $L\alpha$ -линий олова и никеля составных ЭС и стандартных образцов приведены в таблицах А.70-А.75 приложения А. Результаты определения метрологических характеристик стандартных образцов приведены в таблицах А.76-А.79 приложения А. Оценка однородности оловянного покрытия и никелевого подслоя стандартных образцов по толщине покрытия проведена по ГОСТ 8.531-2002 [96], результаты оценки однородности покрытия приведены в таблицах А.80-А.81 приложения А.

Значение толщины покрытия, мкм, рассчитано по формулам [8]:

$$h_{Sn} = \frac{\rho_{Sn}}{\gamma_{Sn}}, \quad (116)$$

$$h_{Ni} = \frac{\rho_{Ni}}{\gamma_{Ni}}, \quad (117)$$

где ρ_{Sn} и ρ_{Ni} – поверхностная плотность оловянного покрытия и никелевого подслоя СО, г/м^2 ;

γ_{Sn} и γ_{Ni} – плотность олова и никеля по ГОСТ 9.302-88 [79], г/см^3 .

Расчет погрешности аттестованных значений стандартных образцов проведен по РМГ 53-2002 [97], результаты расчета погрешности аттестованных значений поверхностной плотности оловянного покрытия и никелевого подслоя СО приведены в таблицах А.82-А.83 приложения А. Результаты определения метрологических характеристик СО приведены в таблицах 35-36.

Таблица 35 – Результаты определения метрологических характеристик СО в части оловянного покрытия

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы относительной погрешности, % (P=0,95)	Относительная расширенная неопределенность при p=0,95 и k=2, %
СО ЭК-О/Н/М 1	18,4	2,5	±2,3	2,6
СО ЭК-О/Н/М 2	25,9	3,6	±2,4	2,5
СО ЭК-О/Н/М 3	45,7	6,3	±3,1	3,2
СО ЭК-О/Н/М 4	60,0	8,2	±3,0	3,1

Таблица 36 – Результаты определения метрологических характеристик СО в части никелевого подслоя

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы относительной погрешности, % (P=95%)	Относительная расширенная неопределенность при p=0,95 и k=2, %
СО ЭК-О/Н/М 1	44,0	4,9	±3,5	3,5
СО ЭК-О/Н/М 2	42,8	4,8	±4,3	4,5
СО ЭК-О/Н/М 3	39,3	4,4	±3,5	3,6
СО ЭК-О/Н/М 4	37,8	4,2	±4,4	4,3

Разработка и исследование стандартных образцов

поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с никелевым подслоем на меди

Для метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с никелевым подслоем на меди была проведена разработка соответствующих стандартных образцов. Технические требования к медным основаниям приведены в таблице А.35 приложения А, технология подготовки медных оснований приведена в таблице А.38 приложения А, технология нанесения золотого покрытия приведена в таблице А.45 приложения А, технология нанесения никелевого подслоя приведена в таблице А.41 приложения А. Схема золотого покрытия с никелевым подслоем на меди приведена на рисунке 46.

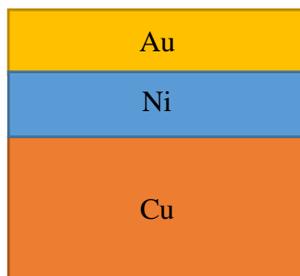


Рисунок 46 – Схема покрытия стандартных образцов

В качестве материала для стандартных образцов было использовано основание из меди марки М1 по ГОСТ 859-2014 [98] в виде диска диаметром $(30 \pm 0,1)$ мм и высотой $(10 \pm 0,1)$ мм. Никелевый подслоя нанесен из никеля марки НПА-1 по ГОСТ 2132-2015 [99] способом катодного восстановления по ГОСТ 9.305-84 [100]. Золотое покрытие из сплава золото-никель (с содержанием золота не менее 98,5 % и никеля не более 1,5 %) нанесено способом катодного восстановления по ГОСТ 9.305-84 [100].

Разработанные СО предназначены для контроля точности результатов измерений, аттестации методик измерений поверхностной плотности и толщины гальванических покрытий, поверки и калибровки средств измерений поверхностной плотности и толщины покрытий при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик, контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик испытаний.

Результаты измерений интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии никеля составных ЭС и стандартных образцов приведены в таблицах А.84-А.90 приложения А.

Оценка однородности золотого покрытия и никелевого подслоя стандартных образцов по толщине покрытия проведена по ГОСТ 8.531-2002 [96], результаты оценки однородности покрытия приведены в таблицах А.91-А.92 приложения А.

Значение толщины покрытия, мкм, рассчитано по формулам [8]:

$$h_{Au} = \frac{\rho_{Au}}{\gamma_{Au}}, \quad (118)$$

$$h_{Ni} = \frac{\rho_{Ni}}{\gamma_{Ni}}, \quad (119)$$

где ρ_{Au} и ρ_{Ni} – поверхностная плотность золотого покрытия и никелевого подслоя СО, г/м²;

$\gamma_{Au} = 19,0$ г/см³ и $\gamma_{Ni} = 8,90$ г/см³ – значения плотности золота (для сплава с содержанием золота 98,5 % и никеля 1,5 %) и никеля по ГОСТ 9.302-88 [79], г/см³.

Расчет погрешности аттестованных значений стандартных образцов проведен по РМГ 53-2002 [97], результаты расчета погрешности аттестованных значений поверхностной

плотности золотого покрытия приведены в таблицах А.93-А.94 приложения А. Результаты определения метрологических характеристик ГСО 11650-2020 приведены в таблицах 37-38.

Таблица 37 – Метрологические характеристики ГСО 11650-2020 в части золотого покрытия

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы относительной погрешности при P=95 %, %	Расширенная неопределенность в относительной форме при $p=0,95$ и $k=2$, %
СО ЭК-3/Н/М 1	14,1	0,73	±2,5	2,3
СО ЭК-3/Н/М 2	26,1	1,35	±2,5	2,4
СО ЭК-3/Н/М 3	43,5	2,25	±2,3	2,5
СО ЭК-3/Н/М 4	51,9	2,69	±2,0	2,1
СО ЭК-3/Н/М 5	78,1	4,05	±1,7	1,6

Таблица 38 – Метрологические характеристики ГСО 11650-2020 в части никелевого подслоя

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы относительной погрешности при P=95 %, %	Расширенная неопределенность в относительной форме при $p=0,95$ и $k=2$, %
СО ЭК-3/Н/М 1	36,1	4,1	±4,5	4,5
СО ЭК-3/Н/М 2	35,7	4,0	±3,2	3,4
СО ЭК-3/Н/М 3	36,8	4,1	±3,2	3,2
СО ЭК-3/Н/М 4	36,3	4,1	±3,8	3,7
СО ЭК-3/Н/М 5	35,3	4,0	±3,3	3,2

Разработка и исследование стандартных образцов поверхностной плотности и толщины серебряного покрытия с никелевым подслоем на меди

Для метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и толщины серебряного покрытия с никелевым подслоем на меди была проведена разработка соответствующих стандартных образцов. Технические требования к медным основаниям приведены в таблице А.35 приложения А, технология подготовки медных оснований приведена в таблице А.38

приложения А, технология нанесения серебряного покрытия приведена в таблице А.44 приложения А, технология нанесения никелевого подслоя приведена в таблице А.41 приложения А. Схема серебряного покрытия с никелевым подслоем на меди приведена на рисунке 47.

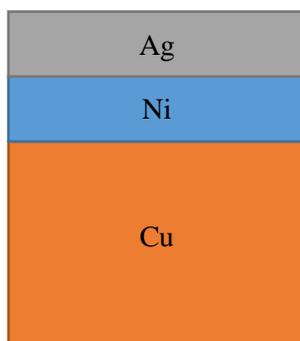


Рисунок 47 – Схема покрытия стандартных образцов

В качестве материала для стандартных образцов было использовано основание из меди марки М1 по ГОСТ 859-2014 [98] в виде диска диаметром $(30 \pm 0,1)$ мм и высотой $(10 \pm 0,1)$ мм. Никелевый подслой нанесен из никеля марки НПА-1 по ГОСТ 2132-2015 [99] способом катодного восстановления по ГОСТ 9.305-84 [100]. Серебряное покрытие из сплава серебро-сурьма (с содержанием серебра не менее 99,5 % и сурьмы не более 0,5 %) нанесено способом катодного восстановления по ГОСТ 9.305-84 [100].

Разработанные СО предназначены для контроля точности результатов измерений, аттестации методик измерений поверхностной плотности и толщины гальванических покрытий, поверки и калибровки средств измерений поверхностной плотности и толщины покрытий при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик, контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик испытаний.

Результаты измерений интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля составных ЭС и стандартных образцов приведены в таблицах А.94-А.102 приложения А. Оценка однородности серебряного покрытия и никелевого подслоя стандартных образцов по толщине покрытия проведена по ГОСТ 8.531-2002 [96], результаты оценки однородности покрытия приведены в таблицах А.103-А.104 приложения А.

Значение толщины покрытия, мкм, рассчитано по формулам [8]:

$$h_{Ag} = \frac{\rho_{Ag}}{\gamma_{Ag}}, \quad (120)$$

$$h_{Ni} = \frac{\rho_{Ni}}{\gamma_{Ni}}, \quad (121)$$

где ρ_{Ag} и ρ_{Ni} – поверхностная плотность оловянного покрытия и никелевого подслоя СО, г/м²;

где $\gamma_{Ag} = 10,5$ и $\gamma_{Ni} = 8,90$ – плотности сплава серебро-сурьма (с содержанием серебра 99,5 % и сурьмы 0,5 %) и никеля по ГОСТ 9.302-88 [79], г/см³.

Расчет погрешности аттестованных значений стандартных образцов проведен по РМГ 53-2002 [97], результаты расчета погрешности аттестованных значений поверхностной плотности серебряного покрытия и никелевого подслоя СО приведены в таблицах А.105-А.106 приложения А.

Результаты определения метрологических характеристик ГСО 11657-2020 приведены в таблицах 39-40.

Таблица 39 – Метрологические характеристики ГСО 11657-2020 в части серебряного покрытия

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %	Расширенная неопределенность в относительной форме при $p=0,95$ и $k=2$, %
СО ЭК-С/Н/М 1	12,1	1,15	±4,8	4,5
СО ЭК-С/Н/М 2	33,4	3,18	±3,3	3,4
СО ЭК-С/Н/М 3	56,8	5,4	±2,4	2,3
СО ЭК-С/Н/М 4	85,3	8,1	±2,1	2,3
СО ЭК-С/Н/М 5	133,5	12,7	±2,5	2,4

Таблица 40 – Метрологические характеристики ГСО 11657-2020 в части никелевого подслоя

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %	Расширенная неопределенность в относительной форме при $p=0,95$ и $k=2$, %
СО ЭК-С/Н/М 1	38,1	4,3	±3,6	3,7
СО ЭК-С/Н/М 2	35,7	4,0	±4,3	4,2
СО ЭК-С/Н/М 3	34,9	3,9	±4,6	4,4
СО ЭК-С/Н/М 4	36,6	4,1	±4,2	4,2
СО ЭК-С/Н/М 5	41,7	4,7	±3,8	3,9

Разработка и исследование стандартных образцов поверхностной плотности и толщины никелевого покрытия с медным подслоем на стали

Для метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и толщины никелевого покрытия с медным подслоем на стали была проведена разработка соответствующих стандартных образцов. Технические требования к стальным основаниям приведены в таблице А.34 приложения А, технология подготовки стальных оснований приведена в таблице А.37 приложения А, технология нанесения никелевого покрытия приведена в таблице А.41 приложения А, технология нанесения медного подслоя приведена в таблице А.43 приложения А. Схема никелевого покрытия с медным подслоем на стали приведена на рисунке 48.

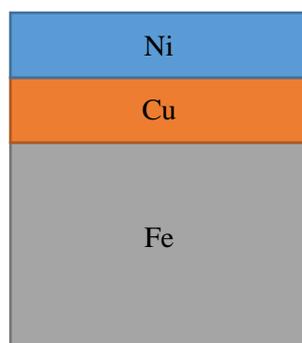


Рисунок 48 – Схема покрытия стандартных образцов

В качестве материала для стандартных образцов было использовано основание из стали марки 40Х13 по ГОСТ 5949-2018 [101] в виде диска диаметром $(25\pm 0,1)$ мм и высотой $(10\pm 0,1)$ мм. Медный подслоя наносится из меди марки АМФ по ГОСТ 767-91 [102] способом катодного восстановления по ГОСТ 9.305-84 [100]. Никелевое покрытие нанесено из никеля марки НПА-1 по ГОСТ 2132-2015 [99] способом катодного восстановления по ГОСТ 9.305-84 [100].

Разработанные СО предназначены для контроля точности результатов измерений, аттестации методик измерений поверхностной плотности и толщины гальванических покрытий, поверки и калибровки средств измерений поверхностной плотности и толщины покрытий при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик, контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик испытаний.

Результаты измерений интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди составных ЭС и стандартных образцов приведены в таблицах А.107-А.115 приложения А.

Оценка однородности никелевого покрытия и медного подслоя стандартных образцов по толщине покрытия проведена по ГОСТ 8.531-2002 [96], результаты оценки однородности покрытия приведены в таблицах А.127-А.128 приложения А.

Значение толщины покрытия, мкм, рассчитано по формулам [8]:

$$h_{Cu} = \frac{\rho_{Cu}}{\gamma_{Cu}}, \quad (122)$$

$$h_{Ni} = \frac{\rho_{Ni}}{\gamma_{Ni}}, \quad (123)$$

где ρ_{Cu} и ρ_{Ni} – поверхностная плотность никелевого покрытия и медного подслоя СО, г/м²;

где $\gamma_{Ni}=8,90$ и $\gamma_{Cu}=8,90$ – значения плотности никеля и меди по ГОСТ 9.302-88 [79], г/см³.

Расчет погрешности аттестованных значений стандартных образцов проведен по РМГ 53-2002 [97], результаты расчета погрешности аттестованных значений поверхностной плотности никелевого покрытия и медного подслоя СО приведены в таблицах А.118-А.119 приложения А.

Результаты определения метрологических характеристик ГСО 11653-2020 приведены в таблицах 41-42.

Таблица 41 – Метрологические характеристики ГСО 11653-2020 в части никелевого покрытия

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %	Расширенная неопределенность в относительной форме при $p=0,95$ и $k=2$, %
СО ЭК-Н/М/Ст 1	11,6	1,31	±4,6	4,5
СО ЭК-Н/М/Ст 2	27,3	3,1	±2,3	2,4
СО ЭК-Н/М/Ст 3	59,7	6,7	±2,3	2,3
СО ЭК-Н/М/Ст 4	81,1	9,1	±2,9	2,8
СО ЭК-Н/М/Ст 5	86,2	9,7	±3,5	3,6
СО ЭК-Н/М/Ст 6	115,0	12,9	±2,6	2,4

Таблица 42 – Метрологические характеристики ГСО 11653-2020 в части медного подслоя

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %	Расширенная неопределенность в относительной форме при $p=0,95$ и $k=2$, %
СО ЭК-Н/М/Ст 1	104,0	11,7	±4,6	4,5
СО ЭК-Н/М/Ст 2	115,0	12,9	±3,4	3,2
СО ЭК-Н/М/Ст 3	127,0	14,3	±4,3	4,4
СО ЭК-Н/М/Ст 4	131,0	14,7	±3,4	3,3
СО ЭК-Н/М/Ст 5	100,0	11,3	±4,7	4,7
СО ЭК-Н/М/Ст 6	117,0	13,1	±4,4	4,6

Разработка и исследование стандартных образцов поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с серебряным подслоем на меди

Для метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с серебряным подслоем на меди была проведена разработка соответствующих стандартных образцов. Технические требования к медным основаниям приведены в таблице А.35 приложения А, технология подготовки медных оснований приведена в таблице А.38 приложения А, технология нанесения золотого покрытия приведена в таблице А.45 приложения А, технология нанесения серебряного подслоя приведена в таблице А.44 приложения А. Схема золотого покрытия с серебряным подслоем на меди приведена на рисунке 49.

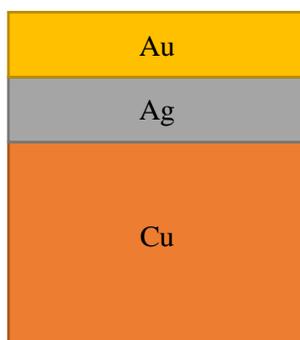


Рисунок 49 – Схема покрытия стандартных образцов

В качестве материала для стандартных образцов было использовано основание из меди марки М1 по ГОСТ 859-2014 [98] в виде диска диаметром $(30 \pm 0,1)$ мм и высотой $(10 \pm 0,1)$ мм. Серебряный подслои нанесен из сплава серебро-сурьма (с содержанием серебра не менее 99,5 % и сурьмы не более 0,5 %) способом катодного восстановления по ГОСТ 9.305-84 [100]. Золотое покрытие из сплава золото-никель (с содержанием золота не менее 98,5 % и никеля не более 1,5 %) нанесено способом катодного восстановления по ГОСТ 9.305-84 [100].

Разработанные СО предназначены для контроля точности результатов измерений, аттестации методик измерений поверхностной плотности и толщины гальванических покрытий, поверки и калибровки средств измерений поверхностной плотности и толщины покрытий при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик, контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик испытаний.

Результаты измерений интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии серебра составных ЭС и стандартных образцов приведены в таблицах А.120-А.126 приложения А. Оценка однородности поверхностной плотности никелевого покрытия и медного подслоя стандартных образцов проведена по ГОСТ 8.531-2002 [96], результаты оценки однородности покрытия приведены в таблицах А.116-А.117 приложения А.

Значение толщины покрытия, мкм, рассчитано по формулам [8]:

$$h_{Au} = \frac{\rho_{Au}}{\gamma_{Au}}, \quad (124)$$

$$h_{Ag} = \frac{\rho_{Ag}}{\gamma_{Ag}}, \quad (125)$$

где ρ_{Au} и ρ_{Ag} – поверхностная плотность золотого покрытия и серебряного подслоя СО, г/м²;

где $\gamma_{Au}=19,0$ – плотность сплава с содержанием золота 98,5% и никеля 1,5%, г/см³;

$\gamma_{Ag}=10,5$ – плотность сплава с содержанием серебра 99,5% и сурьмы 0,5% по ГОСТ 9.302-88 [79], г/см³.

Расчет погрешности аттестованных значений стандартных образцов проведен по РМГ 53-2002 [97], результаты расчета погрешности аттестованных значений золотого покрытия и серебряного подслоя приведены в таблицах А.127-А.128 приложения А.

Результаты определения метрологических характеристик ГСО 11651-2020 приведены в таблицах 43-44.

Таблица 43 – Метрологические характеристики ГСО 11651-2020 в части золотого покрытия

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы отно- сительной по- грешности при P=0,95, %	Расширенная неопре- деленность в относи- тельной форме при $p=0,95$ и $k=2$, %
СО ЭК-3/С/М 1	12,6	0,66	±2,9	3,0
СО ЭК-3/С/М 2	27,4	1,44	±2,5	2,6
СО ЭК-3/С/М 3	40,5	2,13	±2,5	2,6
СО ЭК-3/С/М 4	67,3	3,54	±2,0	2,1
СО ЭК-3/С/М 5	90,9	4,78	±2,1	2,2

Таблица 44 – Метрологические характеристики ГСО 11651-2020 в части серебряного подслоя

Индекс СО в комплекте	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Доверительные границы отно- сительной по- грешности при P=0,95, %	Расширенная неопре- деленность в относи- тельной форме при $p=0,95$ и $k=2$, %
СО ЭК-3/С/М 1	41,6	4,0	±3,1	3,2
СО ЭК-3/С/М 2	48,1	4,6	±3,6	3,5
СО ЭК-3/С/М 3	38,9	3,7	±3,9	3,9
СО ЭК-3/С/М 4	42,1	4,0	±3,7	3,6
СО ЭК-3/С/М 5	30,4	2,9	±4,4	4,5

4.4 Внедрение разработанных стандартных образцов для обеспечения единства и требуемой точности измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях в промышленности

По состоянию на 25.12.2024 в научно-исследовательские институты, предприятия электротехнической промышленности, исследовательские и испытательные лаборатории поставлено 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.

Разработанные стандартные образцы были использованы для испытаний в целях утверждения типа РФА-анализаторов, измерителей поверхностной плотности покрытия и толщиномеров, которые приведены в таблице 45.

Таблица 45 – Перечень утвержденных типов средств измерений и их метрологические характеристики

Номер госреестра	Наименование средства измерений	Поверхностная плотность/толщина покрытия		Массовая доля элементов	
		Диапазоны измерения	Отн. погрешность, %	Диапазоны измерения, %	Отн. погрешность, %
1	2	3	4	5	6
78087-20	Толщиномеры покрытия RM 310	(30-300) г/м ²	±5	-	-
79378-20	Анализаторы рентгенофлуоресцентные ANK Prospector III	(0,6-22,5) мкм	±10	0,01-100,0	±10
87446-22	Измерители поверхностной плотности покрытий РФФ-1К	(30-220) г/м ²	±10	-	-
88313-23	Анализаторы рентгенофлуоресцентные портативные TrueXEnergy	(0,8-23,0) мкм	±10	0,01-100,0	до ±30

Окончание таблицы 45

1	2	3	4	5	6
88719-23	Толщиномеры цинкового покрытия RM 310 EC	(30-300) г/м ²	±10	-	-
88512-23	Анализаторы толщины покрытий рентгенофлуоресцентные iEDX 150T	(0,6-24,0) мкм	±6	0,1-99,9	до ±20
89654-23	Анализаторы рентгенофлуоресцентные с поликапиллярной оптикой BA 100	(0,6-22,0) мкм	±5	0,01-100,0	±5
91746-24	Анализаторы рентгенофлуоресцентные Aczet	(0,09-36,0) мкм	±6	0,01-100,0	±(10-20)
92116-24	Анализаторы рентгенофлуоресцентные INSIGHT	(0,09-36,0) мкм	±(5-10)	0,99-100	-

Выводы по главе 4

В ходе исследования были достигнуты следующие результаты:

Разработаны, испытаны и внедрены 17 типов стандартных образцов поверхностной плотности двухслойных однокомпонентных 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.

Разработаны, испытаны и внедрены 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 (1,0-100) % 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 СООМЕТ.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 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 КОOMET 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.

Перечень принятых сокращений и условных обозначений

В ходе исследования приняты следующие сокращения:

ВАМ – институт Federal Institute for Materials Research and Testing, Германия

ССQM – Консультативный комитет по количеству вещества – метрология в химии и биологии

DFM – институт Danish National Metrology, Дания

KRISS – институт Korea Research Institute of Standards and Science, Республика Корея

NIM – институт National Institute of Metrology of China, Китай

NIST – институт National Institute of Standards and Technology, США

NPL – институт National Physical Laboratory, Великобритания

PCB – стеклотекстолит, покрытый медной электролитической гальваностойкой фольгой номинальной толщиной 35 мкм

РТВ – институт Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Германия

SDD детектор – кремниевый дрейфовый детектор

ВНИИМ – Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева»

ГВЭТ 196-1 – государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012

ГПС – государственная поверочная схема

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

ИО – исследуемый образец

МБМВ – Международное бюро мер и весов

МД – массовая доля

МФП – метод фундаментальных параметров

ОРР – метод спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния

ПП – поверхностная плотность покрытий

РФА – метод рентгенофлуоресцентного анализа

СИ – средство измерений

СО – стандартный образец

УНИИМ или УНИМ – Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений

ЭС – эталон сравнения

В документе применяются следующие обозначения в соответствии с ГОСТ 8.417-2024 ГСИ. Единицы величин [103]:

Обозначение	Единица	Расшифровка
h	м	Толщина слоя
N_h	Вт·м ⁻²	Ослабление потока фотонов первичного монохроматического рентгеновского излучения в слое толщиной h
N_1	Вт·м ⁻²	Поток фотонов первичного рентгеновского излучения
$\mu(\lambda)$	м ⁻¹	Линейный коэффициент ослабления на длине волны λ
λ	м	Длина волны
$\mu_m(\lambda)$	кг ⁻¹ ·м ²	Массовый коэффициент ослабления на длине волны λ
ρ_i	кг·м ⁻³	Плотность i -го элемента
x_i	кг/кг	Массовая доля i -го элемента
$\tau_{mi}(\lambda)$	кг ⁻¹ ·м ²	Массовый коэффициент поглощения рентгеновского излучения на длине волны λ для i -го элемента
$\tau_{qi}(\lambda)$	кг ⁻¹	Линейный коэффициент поглощения q -й оболочкой атома i -го элемента
$\sigma_{mi}(\lambda)$	кг ⁻¹ ·м	Массовый коэффициент рассеяния рентгеновского излучения на длине волны λ для i -го элемента
s	м ²	Площадь
φ	°	Угол падения первичного излучения
E_h	Дж	Энергия рентгеновского излучения, поглощенная площадью s в бесконечно тонком слое толщиной h за единицу времени
h_P	Дж·с	Постоянная планка
c	м·с ⁻¹	Скорость света
$\tau_i(\lambda)$	кг ⁻¹	Полный коэффициент поглощения
S_q	-	Скачок поглощения для q -й оболочки атома
ω_{qi}	-	Доля атомов i -го элемента, испускающих флуоресцентный фотон при возврате с q -го уровня
P_{qij}	-	Вероятность испускания j -й рентгеновской линии при возврате атомов i -го элемента с q -го уровня

Обозначение	Единица	Определение
n_i	-	Число фотонов рентгенофлуоресцентного излучения dn_i , испущенных возбужденными атомами i -го элемента
ψ	°	Угол выхода рентгенофлуоресцентного излучения
R	м	Расстояние регистрации рентгенофлуоресцентного излучения
$N_{i,\Sigma}^{L_3,K}$	$\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Общий поток фотонов от атомов i -го элемента для перехода $L_3 \rightarrow K$
$N_i^{L_3,K}$	$\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Поток фотонов, обусловленный прямым возбуждением атомов i -го элемента в покрытии
$\hat{N}_i^{L_3,K}$	$\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Поток фотонов, обусловленный прямым возбуждением атомов i -го элемента в основании
$N_{i,sec}^{L_3,K}$	$\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Поток фотонов, обусловленный вторичным возбуждением атомов i -го элемента, произошедшим в покрытии
$\hat{N}_{i,sec}^{L_3,K}$	$\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Поток фотонов, обусловленный вторичным возбуждением атомов i -го элемента, произошедшим в основании
$N_{i,sec2}^{L_3,K}$	$\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Поток фотонов, обусловленный межслоевым вторичным возбуждением атомов i -го элемента
μ_i	$\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	Массовый коэффициент поглощения i -го элемента
τ_i	$\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	Коэффициент, характеризующий фотопоглощение i -го элемента
ε_i	$\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	Коэффициент, характеризующий когерентное рассеяние i -го элемента
σ_i	$\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	Коэффициент, характеризующий некогерентное рассеяние i -го элемента
$p_i^{L_3,K}$	-	Вероятность перехода атома i -го элемента вещества с энергетического уровня L_3 на K
$\omega_i^{L_3,K}$	-	Вероятность выделения рентгенофлуоресцентного излучения (а не Оже-электрона) атомом i -го элемента вещества при переходе с энергетического уровня L_3 на K
Ω	ср	Телесный угол, в пределах которого работает детектор
$S_{K,i}$	-	Скачок фотопоглощения электроном на K -й оболочке атома i -го элемента при длине волны $\lambda_{K,i}$

Обозначение	Единица	Определение
$\tau_i^+(\lambda_{K,i})$	$\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	Максимальное значение коэффициента фотопоглощения τ_i на K -й оболочке атома i -го элемента при длине волны $\lambda_{K,i}$
$\tau_i^-(\lambda_{K,i})$	$\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	Минимальное значение коэффициента фотопоглощения τ_i на K -й оболочке атома i -го элемента при длине волны $\lambda_{K,i}$
T	м	Толщина слоя, из которого испускается рентгенофлуоресцентное излучение
N_0	$\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Поток фотонов первичного излучения
U	В	Напряжение рентгеновской трубки
e	Кл	Заряд электрона
n_t	-	Количество линий характеристического излучения рентгеновской трубки
I_i	имп/с ⁷	Интенсивность пика i -го элемента
I_{Comp}	имп/с	Интенсивность комптоновского излучения
K_i	(имп/с)/(кг/кг)	Коэффициент градуировочной характеристики для i -го элемента
B_i	кг/кг	Коэффициент градуировочной характеристики для i -го элемента
M_i	-	Матрица коэффициентов влияния для i -го элемента
R_i	-	Отношение интенсивности пика i -го элемента в исследуемом образце к пику этого элемента при его массовой доле 100 %
\hat{x}_j	кг/кг	Аттестованное значение массовой доли j -го элемента покрытия эталона сравнения
k	-	Общее количество элементов в покрытии
$\hat{\beta}_j$	с/(кг/кг)	Коэффициент чувствительности j -го элемента
ρ_k	г/м ²	Поверхностная плотность k -го слоя покрытия
\bar{I}_k	имп/с	Среднее арифметическое значение измеренного значения интенсивности пика k -го элемента
n	-	Количество измерений в точке
m	-	Количество точек измерения

Обозначение	Единица	Определение
c_l	г/м ²	Коэффициент градуировочной характеристики ослабления интенсивности излучения l -м слоем покрытия
d_l	-	Коэффициент градуировочной характеристики ослабления интенсивности излучения l -м слоем покрытия
a_k	(г·м ⁻²)/(с ⁻¹ ·имп)	Параметр градуировочной характеристики для k -го слоя покрытия
b_k	г/м ²	Параметр градуировочной характеристики для k -го слоя покрытия
$\rho_{kЭС}$	г/м ²	Значение поверхностной плотности покрытия эталона сравнения для k -го слоя покрытия
$\bar{I}_{kЭС}$	имп/с	Среднее арифметическое измеренного значения интенсивности характеристического излучения эталона сравнения для k -го слоя покрытия
$\bar{I}_{kЭС}^*$	имп/с	Среднее арифметическое значение интенсивности характеристического излучения эталона сравнения для k -го слоя покрытия с учетом поправки на ослабление l -м слоем покрытия
\bar{I}_k^*	имп/с	Среднее арифметическое значение интенсивности характеристического излучения с учетом поправки на ослабление верхними слоями
$u_A(\rho_k)$	-	Относительная стандартная неопределенность типа А результатов передачи единицы поверхностной плотности k -го слоя покрытия
$u_A(\bar{I}_k)$	имп/с	Стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пика элемента для k -го слоя покрытия
$u_A(\bar{I}_{kЭС})$	имп/с	Стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пика элемента для k -го слоя покрытия эталона сравнения
$c(x_i)$	-	Коэффициент влияния для i -го входного параметра
$r(x_i, x_j)$	-	Коэффициент корреляции Пирсона между входными величинами x_i и x_j
$x_{i,k}$	-	k -й результат измерения для i -го входного параметра

Обозначение	Единица	Определение
\bar{x}_i	-	Среднее арифметическое значение результатов измерения i -го входного параметра
$u_B(\rho_k)$	-	Относительная стандартная неопределенность типа В результатов передачи единицы поверхностной плотности k -го слоя покрытия
$u_{kЭС}$	-	Относительная суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения поверхностной плотности эталона сравнения для k -го слоя покрытия
$u_l(I'_k)$	имп/с	Суммарная стандартная неопределенность расчета интенсивности пика k -го элемента с учетом поправки на ослабление l -м слоем покрытия
$u_C(\rho_k)$	-	Относительная суммарная стандартная неопределенность результатов передачи единицы поверхностной плотности k -го слоя покрытия
$U(\rho_k)$	-	Относительная расширенная неопределенность результатов передачи единицы поверхностной плотности k -го слоя покрытия в относительной форме при $k = 2$ и $P = 0,95$
$\hat{\rho}$	г/м ²	Аттестованное значение поверхностной плотности покрытия эталона сравнения
ω_i	моль/моль	Молярная доля i -го элемента
$u_A(x_k)$	-	Относительная стандартная неопределенность типа А при передаче единицы массовой доли k -го элемента в покрытии
$u_A(\hat{I}_l)$	имп/с	Стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пика j -го элемента в покрытии эталона сравнения
$u_A(\bar{I}_k)$	имп/с	Стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пиков k -го элемента в покрытии образца, которому передается единица
$u_B(x_k)$	-	Относительная стандартная неопределенность типа В при передаче единицы массовой доли k -го элемента в покрытии
$u_B(\widehat{x}_k)$	кг/кг	Суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме значений массовой доли k -го элемента в покрытии эталона сравнения

Обозначение	Единица	Определение
$u_C(x_k)$	-	Относительная суммарная стандартная неопределенность при передаче единицы массовой доли k -го элемента в покрытии
$U(x_k)$	-	Относительная расширенная неопределенность при передаче единицы массовой доли k -го элемента в покрытии при $k = 2$ и $P = 0,95$
J	-	Количество измерений в точке
N	-	Количество точек
\bar{X}	м	Среднее значение всех результатов измерения толщины покрытия
SS_e	м ²	Сумма квадратов отклонений от средних значений толщины покрытия
SS_H	м ²	Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений толщины покрытия для каждой точки
\overline{SS}_e	м ²	Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений толщины покрытия
\overline{SS}_H	м ²	Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами толщины покрытия
S_H	-	Относительная характеристика однородности толщины покрытия
$u_A(x_T)$	кг/кг	Абсолютная стандартная неопределенность типа А массовой доли платины в покрытии образца для международных пилотных сличений
x_{jT}	кг/кг	j -й результат измерений массовой доли платины в покрытии образца для международных пилотных сличений
\bar{x}_T	кг/кг	Среднее арифметическое значение массовой доли платины в покрытии образца для международных пилотных сличений
$u_{AT}(x_T)$	кг/кг	Абсолютная стандартная неопределенность типа А результатов измерений интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины образца для международных пилотных сличений, переведенная с помощью градуировочной характеристики в массовую долю платины

Обозначение	Единица	Определение
$u_{A\,RSD}(x_T)$	имп/с	Абсолютная стандартная неопределенность типа А линейной градуировочной характеристики результатов измерений интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины образца для международных пилотных сличений, полученной по методу наименьших квадратов
$S_{I/x}$	имп/с	Остаточное стандартное отклонение результатов измерений интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины образца для международных пилотных сличений
$u_B(x_T)$	кг/кг	Абсолютная стандартная неопределенность типа В массовой доли платины в покрытии образца для международных пилотных сличений
$u_C(x_T)$	кг/кг	Абсолютная суммарная стандартная неопределенность массовой доли платины в покрытии образца для международных пилотных сличений
$U(x_T)$	кг/кг	Абсолютная расширенная неопределенность массовой доли платины в покрытии образца для международных пилотных сличений при $k = 2$ и $p = 0,95$

Список терминов

В настоящей работе применяются термины и определения, установленные в Федеральном законе от 26.06.2008 № 102-ФЗ [104]:

Средство измерений – техническое средство, предназначенное для измерений.

Стандартный образец – образец вещества (материала) с установленными по результатам испытаний значениями одной и более величин, характеризующих состав или свойство этого вещества (материала).

Испытания стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа – работы по определению метрологических и технических характеристик однотипных стандартных образцов или средств измерений.

Государственный первичный эталон единицы величины – государственный эталон единицы величины, обеспечивающий воспроизведение, хранение и передачу единицы величины с наивысшей в Российской Федерации точностью, утверждаемый в этом качестве в установленном порядке и применяемый в качестве исходного на территории Российской Федерации.

Методика (метод) измерений – совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

Передача единицы величины – приведение единицы величины, хранимой эталоном единицы величины или средством измерений, к единице величины, воспроизводимой или хранимой эталоном данной единицы величины или стандартным образцом, имеющим более высокие показатели точности.

Прослеживаемость – свойство эталона единицы величины, средства измерений или результата измерений, заключающееся в документально подтвержденном установлении их связи с государственным первичным эталоном или национальным первичным эталоном иностранного государства соответствующей единицы величины посредством сличения эталонов единиц величин, поверки, калибровки средств измерений.

А также РМГ 29-2013 [105]:

Результат измерения величины – множество значений величины, приписываемых измеряемой величине вместе с любой другой доступной и существенной информацией.

Неопределённость измерений – неотрицательный параметр, характеризующий рассеяние значений величины, приписываемых измеряемой величине на основании измерительной информации.

Сличение эталонов – установление соотношения между результатами измерений при воспроизведении и передаче единицы.

Поверочная схема – иерархическая структура, устанавливающая соподчинение эталонов, участвующих в передаче единицы или шкалы измерений от исходного эталона средствам измерений (с указанием методов и погрешностей при передаче), утверждаемая в установленном порядке в виде нормативного документа.

Эталон сравнения – эталон, применяемый для сличений эталонов, которые по тем или иным причинам не могут быть непосредственно сличены друг с другом.

Список используемой литературы

- [1] Казанцев, В. В. Состояние и перспективы развития метрологического обеспечения и стандартизации в области НК покрытий радиационными методами / В. В. Казанцев, А. С. Васильев // В мире неразрушающего контроля. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 30-31.
- [2] Ревенко, А. Г. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития / А. Г. Ревенко, Г. В. Пашкова // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78. – N 11. – С. 980-1001.
- [3] Павлинский, Г.В. Основы физики рентгеновского излучения / Г.В. Павлинский. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2007. – 240 с.
- [4] Нарцев, В. М. Рентгенофлуоресцентный анализ состава тонких покрытий с использованием метода фундаментальных параметров / В. М. Нарцев, А. Б. Аткарская // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82. – N 3. – С. 29-35.
- [5] Цветянский, А. Л. Использование интенсивности рассеянного веществом рентгеновского излучения в практике рентгенофлуоресцентного анализа / А. Л. Цветянский, А. Н. Еритенко // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – N 1. – С. 4-22.
- [6] Казанцев, В. В. Государственный первичный специальный эталон и стандартные образцы в обеспечении единства измерений поверхностной плотности покрытий / В. В. Казанцев, А. С. Васильев // Измерительная техника. – 2011. – N 10. – С. 48-50.
- [7] Казанцев, В.В. Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015 / В.В. Казанцев, С.В. Медведевских, А.С. Васильев // Измерительная техника. – 2018. – N 9. – С. 17-19.
- [8] Казанцев, В.В. О многопараметрических стандартных образцах для метрологического обеспечения в области контроля параметров покрытий. / В.В. Казанцев, А.С. Васильев // Эталоны. Стандартные образцы. – 2018. N 14(3-4). – С. 9-15.
- [9] ГОСТ ISO Guide 35-2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) – М.: Стандартиформ. – 2017. – 65 с.
- [10] РМГ 93-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов – М.: Стандартиформ. – 2016. – 32 с.

- [11] ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения – М.: Стандартинформ. – 2018. – 118 с.
- [12] Васильев, А.С. О многопараметрических стандартных образцах для метрологического обеспечения в области контроля параметров покрытий. III Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». – Екатеринбург. – 2018.
- [13] Васильев, А.С. 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). – Санкт-Петербург. – 2018.
- [14] Васильев, А.С. 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». – Суздаль. – 2019.
- [15] Васильев, А.С. Разработка нового поколения стандартных образцов для поверхностной плотности и толщины покрытий. IV Международная научная конференция "Стандартные образцы в измерениях и технологиях. – Санкт-Петербург. – 2020.
- [16] Васильев, А.С. 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. – Екатеринбург. – 2022.
- [17] Васильев, А.С. Разработка стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в двухкомпонентных покрытиях. III Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов. – Санкт-Петербург. – 2024.
- [18] Васильев, А.С. Метрологическое обеспечение для определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для двухслойных и двухкомпонентных покрытий. VI Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». – Екатеринбург. – 2024.
- [19] Beckhoff, B. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis / B. Beckhoff, B. Kanngießner, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. – Springer Science & Business Media. – 2007.

- [20] Васильев, А. С. Исследование, разработка и внедрение методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом / А. С. Васильев // Эталоны. Стандартные образцы. – 2024. – Т. 20, № 2. – С. 99-114.
- [21] EDX 3600B X-ray Fluorescence Spectrometer [Электронный ресурс] / Skyray Instruments. – 2024. – Режим доступа: https://www.skyrayinstruments.com/PDF/Skyray_EDX3600B_XRF_web.pdf
- [22] FISCHERSCOPE® X-RAY SERIES [Электронный ресурс] / Helmut Fischer Group. – 2024. – Режим доступа: https://www.helmut-fischer.com/buttons?tx_rsnsecuredownload%5Bfile%5D=Nzk2MiMtIy94dnUvenp6L3h2aHV2L3Vob2Q4MjAvZ2hzb3JicGhxdy01MzU2L3N1cmcvZnh1dWhxdy9zeGVvbGYvaWxvaGRncGxxL2dkd2QvMzFf-cGhnbGQtZmhxd2h1L3NnaS9ldXJma3h1aC9hLXVkyi9hLXVkyi1ldXJma3h1aC1zdXJneGZ3L
- [23] Whiteside, P. J. D. Techniques and challenges for characterizing metal thin films with applications in photonics / P. J. D. Whiteside, J. A. Chininis, H. K. Hunt // Coatings. – 2016. – Т. 6. – N 3. – С. 35.
- [24] Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / Миронов В. Л // Н. Новгород: Техносфера. – 2009. – 116 с.
- [25] Briggs, D. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy // Practical surface analysis. – John Wiley & Sons, Ltd. – 1990, С. 151-152.
- [26] Wilhelm, S. Confocal laser scanning microscopy: principles / S. Wilhelm, B. Grobler, M. Gluch, H. Heinz. – Microscopy from Carl Zeiss, microspecial. – 2003.
- [27] Власов, А. Электронная микроскопия: учебно-методический комплекс по тематическому направлению деятельности ННС "Наноинженерия": учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 152200 "Наноинженерия". / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – Москва: Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет). – 2011.
- [28] Shindo, D. Energy dispersive x-ray spectroscopy / D. Shindo, T. Oikawa // Analytical electron microscopy for materials science. – Springer Japan. – 2002. – С. 81-102.
- [29] Шмидт, В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. – Москва: Техносфера. – 2007.

- [30] Payling, R. Glow discharge optical emission spectroscopy: a practical guide / R. Payling, T. Nelis. – Royal Society of Chemistry. – 2007.
- [31] Smith, E. Modern Raman spectroscopy: a practical approach / E. Smith, G. Dent. – John Wiley & Sons. – 2019.
- [32] Verma, H. Rutherford backscattering spectroscopy // Atomic and Nuclear Analytical Methods. – Springer. – 2007. – C. 91-141.
- [33] Hecht, B. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications / B. Hecht, B. Sick, U.P. Wild, V. Deckert, R. Zenobi // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – T. 112. – N 18. – C. 7761-7774.
- [34] Chen, C. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Third Edition. – Oxford University Press. – 2021.
- [35] Benninghoven, A. Secondary ion mass spectrometry: basic concepts, instrumental aspects, applications and trends / A. Benninghoven, F.G. Rudenauer, H.W. Werner. – Wiley. – 1987.
- [36] Fujiwara, H. Spectroscopic ellipsometry: principles and applications. – John Wiley & Sons. – 2007.
- [37] Perkampus, H. UV-VIS Spectroscopy and its Applications. – Springer Science & Business Media. – 2013.
- [38] Chastain, J. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. Chastain, R.C. King. – Perkin-Elmer Corporation. – 1992.
- [39] Daillant, J. X-ray and neutron reflectivity: principles and applications / J. Daillant, A. Gibaud. – Springer. – 2008.
- [40] Наумчик, И. В. Неразрушающий контроль толщины покрытий / И. В. Наумчик, А. В. Шевченко, К. В. Алексеев // Фундаментальные исследования. – 2015. – N 12-5. – С. 935-939.
- [41] Vanhoof, C. 2020 atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications / C. Vanhoof, J.R. Bacon, U.E.A. Fittschen, L. Vincze // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2020. – T. 35. – N 9. – C. 1704–1719.
- [42] Carter, S. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / S. Carter, R. Clough, A. Fisher, B. Gibson, B. Russell // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2022. – T. 37. – N 11. – C. 2207–2281.

- [43] Heyden, B. Shedding light on ore deposits: A review of synchrotron X-ray radiation use in ore geology research // *Ore Geology Reviews*. – 2020. – Т. 117.
- [44] Cotte, M. Applications of synchrotron X-ray nano-probes in the field of cultural heritage / M. Cotte, A. Genty-Vincent, K. Janssens, J. Susini // *Comptes Rendus Physique*. – 2018. – Т. 19. – N 7. – С. 575–588.
- [45] Giurlani, W. Measuring the Thickness of Metal Coatings: A Review of the Methods / W. Giurlani, E. Berretti, M. Innocenti, A. Lavacchi // *Coatings*. – 2020. – Т. 10. – N 12. – С. 1211.
- [46] Revenko, A. X-ray fluorescence analysis of solid-state films, layers, and coatings / A.G. Revenko, A.L. Tsvetyansky, A.N. Eritenko // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2022. – Т. 197.
- [47] Sitko, R. Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than ‘infinite thickness’: Difficulties and possibilities // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2009. – Т. 64. – N 11. – С. 1161–1172.
- [48] Abdrabou, A. Tutankhamun’s Polychrome Wooden Shawabtis: Preliminary Investigation for Pigments and Gilding Characterization and Indirect Dating of Previous Restorations by the Combined Use of Imaging and Spectroscopic Techniques / A. Abdrabou, M. Abdallah, S. Gilan, M. Mostafa, H. Bayoumi // *Open Archaeology*. – 2022. – Т. 8. – N 1. – С. 30-54.
- [49] Pessanha, S. Determination of gold leaf thickness using X-ray fluorescence spectrometry: Accuracy comparison using analytical methodology and Monte Carlo simulations / S. Pessanha, I. Queralt, M.L. Carvalho, J.M. Sampaio // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2019. – Т. 152. – С. 6-10.
- [50] Ismail, A. Demonstrating a relationship between ethnics, radionuclide activity, and the element contents in the tooth samples using HPGe detector and XRF technique / A.H. Ismail, E.M. Tahir // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2022. – Т. 180. – С. 110036.
- [51] СП 2.6.1.2612-10 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010). – М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. – 2010.
- [52] Knoll, G. *Radiation Detection and Measurement*. – Wiley. – 2000.
- [53] Schoonjans, T. The xraylib library for X-ray–matter interactions. Recent developments / T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M.S. del Rio, V.A. Solé, C. Ferrero, L. Vincze // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2011. – Т. 66. – N 11-12. – С. 776-784.
- [54] Блохин, М.А. *Методы рентгеноспектральных исследований*. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы. – 1959.

- [55] Афонин, В.П. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. – Новосибирск: Наука. – 1984.
- [56] Sitko, R. Quantification in X-ray fluorescence spectrometry / R. Sitko, B. Zawisza // X-ray spectroscopy. – 2012. – С. 137-162.
- [57] Cooper, M. X-ray Compton scattering / M. Cooper, P. Mijnarends, N. Shiotani, N. Sakai, A. Bansil. – OUP Oxford, 2004. – Т. 5.
- [58] Косьянов, П. М. Комптоновское рассеянное излучение в рентгеновском анализе веществ сложного химического состава // Вестник Нижневартковского государственного университета. – 2011. – N 3. – С. 20-32.
- [59] Chuong, H. D. Non-destructive evaluation of thickness of material plates through Compton back-scattering technique using Si (Li) detector / H.D. Chuong, N. D. Thong, V. H. Nguyen // Radiation Physics and Chemistry. – 2022. – Т. 193. – С. 109978.
- [60] Markowicz, A., A modification of the emission—transmission method for the determination of trace and minor elements by XRF / A. Markowicz, N. Haselberger // International journal of radiation applications and instrumentation. Part A. Applied radiation and isotopes. – 1992. – Т. 43. – N 6. – С. 777-779.
- [61] Burns, D. T. Origins of the method of standard additions and of the use of an internal standard in quantitative instrumental chemical analyses / D.T. Burns, M.J. Walker // Analytical and bioanalytical chemistry. – 2019. – Т. 411. – С. 2749-2753.
- [62] Grieken, R. Handbook of X-ray Spectrometry / R. Grieken, A. Markowicz. – CRC press. – 2001.
- [63] Lachance, G. R. Quantitative X-ray fluorescence analysis: theory and application / G.R. Lachance, F. Claisse. – JOHN WILEY & SONS. – 1995.
- [64] Rousseau, R. M. Fundamental algorithm between concentration and intensity in XRF analysis 1— theory // X-Ray Spectrometry. – 1984. – Т. 13. – N 3. – С. 115-120.
- [65] Gilfrich, J. V. X-ray fluorescence analysis // Characterization of Solid Surfaces. Springer US. – 1974. – С. 275-306.
- [66] Wählisch, A. Reference-free X-ray fluorescence analysis using well-known polychromatic synchrotron radiation / A. Wählisch, M. Wansleben, R. Unterumsberger, Y. Kayser, B. Beckhoff // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2023. – Т. 38. – N 9. – С. 1865-1873.

- [67] Nygård, K. Quantitative thickness determination using x-ray fluorescence: application to multiple layers / K. Nygård, K. Hämäläinen, S. Manninen, P. Jalas, J.-P. Ruottinen // X-Ray Spectrometry: An International Journal. – 2004. – Т. 33. – N 5. – С. 354-359.
- [68] Elam, W.T. Accuracy of standardless FP analysis of bulk and thin film samples using a new atomic database / W.T. Elam, R.B. Shen, B. Scruggs, J. Nicolosi // Advances in X-ray Analysis. – 2004. – Т. 47. – С. 104-109.
- [69] Kataoka, Y. Basic studies of multi-layer thin film analysis using fundamental parameter method / Y. Kataoka, T.Arai // Advances in X-ray Analysis. – 1989. – Т. 33. – С. 213-223.
- [70] Sitko, R. Study on the influence of X-ray tube spectral distribution on the analysis of bulk samples and thin films: fundamental parameters method and theoretical coefficient algorithms // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2008. – Т. 63. – N 11. – С. 1297-1302.
- [71] CERTIFIED FISCHER X-RAY CALIBRATION STANDARDS AND ACCESSORIES [Электронный ресурс] / Helmut Fischer Group. – 2024. – Режим доступа: https://world.helmut-fischer.com/fileadmin/content/1-filebase/3-products/2-pdf/4-x-ray/en/Calibration_Standards_X-RAY_EN.pdf
- [72] ГОСТ Р 15.011-2024 Интеллектуальная собственность. Патентные исследования. Содержание и порядок проведения. – М.: Российский институт стандартизации. – 2024.
- [73] Приказ № 2089 от 28.09.2018 г. Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях [Электронный ресурс] / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии // Приказы. - 2018. / Режим доступа: <https://www.rst.gov.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/49305>
- [74] Приказ № 3276 от 23.12.2019 г. Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений толщины покрытий в диапазоне от 1 до 120000 мкм [Электронный ресурс] / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии // Приказы. - 2019. / Режим доступа: <https://www.rst.gov.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/133595>
- [75] МИ 1950-88. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений толщины особо тонких покрытий в диапазоне (2-1000) нм». / Государственный комитет СССР по стандартам. – М.: Издательство стандартов. – 1989.

- [76] Об утверждении Государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях (ФГУП "УНИИМ") [Электронный ресурс] / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии // Приказы. - 2019. / Режим доступа: <https://www.rst.gov.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/2157>
- [77] МВ-07-ГЭТ-168-2015. Государственная система обеспечения единства измерений. Методика воспроизведения единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168 / ФГУП "УНИИМ". – Екатеринбург. – 2015.
- [78] МРН-10-ГЭТ-168-2015. Государственная система обеспечения единства измерений. Методика расчета неопределенности воспроизведения единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях на ГЭТ 168 / ФГУП "УНИИМ". – Екатеринбург. – 2015.
- [79] ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М.: Издательство стандартов. – 1990.
- [80] ГОСТ 9.916-2023 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М.: Российский институт стандартизации. – 2024.
- [81] ISO 3497-2000 Metallic Coatings - Measurement of Coating Thickness - X-Ray Spectrometric Methods. – International Organization for Standardization. – 2000.
- [82] ASTM B568-1998 Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry. – ASTM International. – 1998.
- [83] Горбунова, Е. М. Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах / Е.М. Горбунова, Л.И. Горяева, С.В. Медведевских, П.В. Мигаль, В.И. Панева, Е.П. Собина, А.С. Степанов, Т.Н. Табатчикова, И.В. Шишова // Измерительная техника. – 2013. – N 7. – С. 11-13.
- [84] Зыскин, В. М. Создание эталонной установки на основе метода кулонометрии с контролируемым потенциалом в рамках совершенствования государственного первичного эталона ГЭТ 176 и ее измерительные возможности / В.М. Зыскин, А.Ю. Шимолин, А.В. Собина, Г.И. Терентьев // Эталоны. Стандартные образцы. – 2016. – №. 2. – С. 44-54.
- [85] Иванов, А.В. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196-2023 / А.В. Иванов, Н.Ю. Грязских, М.М. Чугунова,

Д.Н. Зябликов, И.Н. Зябликова, Я.И. Ермакова, Е.П. Полунина, М.К. Аленичев, А.А. Юшина // Измерительная техника. – 2023. – N 8. – С. 4-11.

[86] Кононова, Н. А. Государственный первичный эталон единицы длины-метра ГЭТ 2-2021 / Н.А. Кононова, Ю.Г. Захаренко, З.В. Фомкина, К.В. Чекирда // Метрология времени и пространства. – 2021. – С. 127-130.

[87] Каменских, Ю.И. Эталоны-копии единицы массы: калибровка 2020 года с применением вакуумного компаратора CCL 1007 / Ю.И. Каменских, В.С. Снегов // Эталоны. Стандартные образцы. – 2021. – N 2. – С. 59-71.

[88] Sitko, R. Determination of thickness and composition of thin films by x-ray fluorescence spectrometry using theoretical influence coefficient algorithms // X-Ray Spectrometry: An International Journal. – 2008. – Т. 37. – N 3. – С. 265-272.

[89] Prohaska, T. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report) / T. Prohaska, J. Irrgeher, J. Benfield // Pure and Applied Chemistry. – 2022. – Т. 94. – N 5. – С. 573-600.

[90] X-ray data booklet. Third edition. September 2009 / Lawrence Berkeley National Laboratory. – University of California. – 2009.

[91] Казанцев, В. В. Состояние и перспективы развития метрологического обеспечения и стандартизации в области НК покрытий радиационными методами / В. В. Казанцев, А. С. Васильев // В мире неразрушающего контроля. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 30-31.

[92] Hibbert, D. V. The uncertainty of a result from a linear calibration // Analyst. – 2006. – Т. 131. – N 12. – С. 1273-1278.

[93] COOMET R/GM/14:2016 Рекомендация KOOMET. Руководство по оцениванию данных ключевых сличений KOOMET [Электронный ресурс] / KOOMET. – 2016. – Режим доступа: http://www.coomet.org/DB/isapi/cmt_docs/2016/5/2VLD10.pdf.

[94] Kazantsev, V.V. Final report on CCL supplementary comparison COOMET 527/Ru/11 COOMET.L-S16 / Kazantsev V.V., Hoffmann K. P. // Metrologia. – 2015. – Т. 52. – N 1A.

[95] ГОСТ 9.301-86 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования. – М.: Стандартинформ. – 2010.

[96] ГОСТ 8.531-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. – М.: Стандартинформ. – 2008.

- [97] РМГ 53-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений. – М.: ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ. – 2004.
- [98] ГОСТ 859-2014 Медь. Марки. – М.: Стандартиформ. – 2015.
- [99] ГОСТ 2132-2015 Аноды никелевые. Технические условия. – М.: Стандартиформ. – 2016.
- [100] ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические. Операции технологических процессов получения покрытий. – М.: ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ. – 2003.
- [101] ГОСТ 5949-2018Metalлопродукция из сталей нержавеющей и сплавов на железоникелевой основе коррозионно-стойких, жаростойких и жаропрочных. Технические условия. – М.: Стандартиформ. – 2019.
- [102] ГОСТ 767-91 Аноды медные. Технические условия. – М.: ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ. – 2002.
- [103] ГОСТ 8.417-2024 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин. – М.: ФГБУ "РСТ", 2024
- [104] Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений" (в ред. Федерального закона от 08.08.2024 № 232-ФЗ) [Электронный ресурс] / Правительство Российской Федерации. – 2024. – Режим доступа: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102122832>
- [105] РМГ 29-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. – М.: Стандартиформ, 2014
- [106] ГОСТ 2.309-73 Единая система конструкторской документации (ЕСКД). Обозначения шероховатости поверхностей. – М.: Стандартиформ. – 2007.
- [107] ГОСТ 26877-2008 Metalлопродукция. Методы измерений отклонений формы. – М.: Стандартиформ. – 2013.
- [108] ГОСТ 19658-81 Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия. – М.: ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ. – 2001.
- [109] ГОСТ Р 58431-2019 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. – М.: Стандартиформ. – 2019.

[110] ГОСТ 1180-2021 Аноды цинковые. Технические условия. – М.: Российский институт стандартизации. – 2024.

[111] ГОСТ 860-75 Олово. Технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2008.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Результаты экспериментальных исследований

Таблица А.1 – Характеристики стандартных образцов с двухслойным покрытием

Вид покрытия и основания			Толщина, мкм	
Верхний слой покрытия	Нижний слой покрытия	Основание	Верхний слой покрытия	Нижний слой покрытия
Ag	Ni	Fe58Ni42	1,0-5,0	1,0-3,0
Ag	Ni	Cu	1,0-5,0	1,0-15,0
Ag	Ni	Cu70Zn30	1,0-5,0	1,0-3,0
Au	Ni	Fe58Ni42	0,25-2,5	1,0-3,0
Au	Ni	PCB ⁴	0,03-0,5	0,1-7,0
Au	Ni	Cu	0,1-2,5	1,0-10,0
Au	Ni	Cu70Zn30	0,25-2,5	1,0-3,0
Au	Ni90P10	PCB	0,1	4,5
Cr	Ni	Cu	0,1-1,5	4,5-20
Cr	Ni	Fe	0,8	7,0
Ni	Cu	PCB	3,0	15,0
Ni	Cu	Zn	8,0-15,0	15,0-25,0
Pd	Ni	Cu	1,0	1,0
Pd	Ni90P10	PCB	0,05-0,25	4,5
Sn	Ni	Fe58Ni42	1,0-5,0	1,0-3,0
Sn	Ni	Cu	1,0-5,0	1,0-5,0
Sn	Ni	Cu70Zn30	1,0-5,0	1,0-3,0
Ni90P10	Cu	PCB	5,0-6,5	15,0-30,0

⁴ PCB – стеклотекстолит, покрытый медной электролитической гальваностойкой фольгой номинальной толщиной 35 мкм

Таблица А.2 – Характеристики стандартных образцов с трехслойным покрытием

Вид покрытия и основания				Толщина, мкм		
Верхний слой покрытия	Средний слой покрытия	Нижний слой покрытия	Основание	Верхний слой покрытия	Средний слой покрытия	Нижний слой покрытия
Au	Pd	Ni90P10	Cu	0,02-0,1	0,03-0,2	4,5
Au	Ni90P10	Cu	PCB	0,03-0,1	3,0-7,0	12,0-30,0
Au	Pd	Ni	– ⁵	0,05-0,06	0,02-0,25	4,0

Таблица А.3 – Характеристики стандартных образцов с двухкомпонентным покрытием

Вид покрытия и основания		Толщина, мкм	Массовая доля элементов в покрытии, %
Покрытие	Основание		
1	2	3	4
Ni90P10	Cu	4,0-15,0	Ni 90 %, P 10 %
Ni88P12	Cu	1,0	Ni 88 %, P 12 %
Ni90P10	Cu70Zn30	5,0-15,0	Ni 90 %, P 10 %
Ni97,5P2,5	Fe	3,0-5,0	Ni 97,5 %, P 2,5 %
Ni95P5	Fe	17,0	Ni 95 %, P 5 %
Ni92,5P8,5	Fe	8,5-25,0	Ni 92,5 %, P 2,5 %
Ni90P10	Fe	3,0-30,0	Ni 90 %, P 10 %
Ni13Zn87	Fe	4,5-27,0	Ni 13 %, Zn 87 %
Ni15Zn85	Fe	1,0	Ni 15 %, Zn 85 %
Ni6Zn94	Fe	6,0	Ni 6 %, Zn 94 %
Sn60Pb40	Ni	2,5-40,0	Sn 60 %, Pb 40 %
Sn90Pb10	Ni	2,0-10,5	Sn 90 %, Pb 10 %
Pd70Ni30	Cu	3,5-15,0	Pd 70 %, Ni 30 %
Ag60Sn40	–	0,5	Ag 60 %, Sn 40 %
Ag80Sn20	–	0,5	Ag 80 %, Sn 20 %
Cu3Sn97	–	7,0-12,0	Cu 3 %, Sn 97 %
Cu63Zn37	–	5,0	Cu 63 %, Zn 37 %
Ni91P9	–	5,0-15,0	Ni 91 %, P 9 %
Ni88P12	–	5,0-15,0	Ni 88 %, P 12 %
Pd85Ni15	–	1,0	Pd 85 %, Ni 15 %

⁵ стандартный образец в виде фольги без основания

Окончание таблицы А.3

1	2	3	4
Sn88Bi12	–	5,0-10,0	Sn 88 %, Bi 12 %
Sn95Bi5	–	4,0-25,0	Sn 95 %, Bi 5 %
Sn97Bi3	–	5,0-10,0	Sn 97 %, Bi 3 %
Sn99Bi1	–	5,0-10,0	Sn 99 %, Bi 1 %
Sn60Pb40	–	6,0-40,0	Sn 60 %, Pb 40 %
Sn60Pb40	Ni	2,5-40,0	Sn 60 %, Pb 40 %
Sn90Pb10	Ni	2,0-10,0	Sn 90 %, Pb 10 %
Sn97Pb3	–	5,0-10,0	Sn 97 %, Pb 3 %
Sn99,8Pb0,2	–	5,0-10,0	Sn 99,8 %, Pb 0,2 %
Sn99,9Pb0,1	–	5,0-10,0	Sn 99,9 %, Pb 0,1 %
Sn94Ag6	–	7,5-20,0	Sn 94 %, Ag 6 %

Таблица А.4 – Проверка адекватности экспоненциальной модели с помощью критерия Фишера для серебряного покрытия

Характеристика	Эталоны сравнения							
	Ag 1 (1,0 г/м ²)	Ag 2 (2,7 г/м ²)	Ag 3 (5,5 г/м ²)	Ag 4 (10,9 г/м ²)	Ag 5 (34,8 г/м ²)	Ag 6 (56,7 г/м ²)	Ag 7 (86,1 г/м ²)	Ag 8 (159,6 г/м ²)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Поверхностная плотность верхнего слоя покрытия, г/м ²	1,0	2,7	5,5	10,9	34,7	56,7	86,1	159,6
Измеренная интенсивность нижнего слоя покрытия, имп/с	1920	1795	1614	1307	696	249	74,8	15,2

Окончание таблицы А.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Рассчитанная интенсивность нижнего слоя покрытия, имп/с	1762	1668	1525	1283	599	296	115,7	11,0
Квадрат отклонения измеренной от рассчитанной интенсивности, (имп/с) ²	25055	16018	7842	559	9365	2245	1671	18
Дисперсия невязок, (имп/с) ²	10462							
Квадрат отклонения измеренной интенсивности от среднего значения, (имп/с) ²	923761	699105	429189	121191	69103	503923	781589	890523
Квадрат дисперсии среднего, (имп/с) ²	736397							
Рассчитанное значение критерия Фишера	0,014							
Критическое значение однофакторного распределения Фишера для $\alpha=0,05$ и $n=8$	5,3							

Таблица А.5 – Проверка адекватности экспоненциальной модели с помощью критерия Фишера для золотого покрытия

Характеристика	Эталоны сравнения							
	Au 1 (1,0 г/м ²)	Au 2 (2,1 г/м ²)	Au 3 (9,1 г/м ²)	Au 4 (18,4 г/м ²)	Au 5 (59,7 г/м ²)	Au 6 (79,1 г/м ²)	Au 7 (112,1 г/м ²)	Au 8 (136,0 г/м ²)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Поверхностная плотность верхнего слоя покрытия, г/м ²	1,0	2,1	9,1	18,4	59,7	79,1	112,1	136,0
Измеренная интенсивность нижнего слоя покрытия, имп/с	1901	1819	1364	943	187	105	35,4	30,6
Рассчитанная интенсивность нижнего слоя покрытия, имп/с	1681	1621	1287	947	242	128	43,0	19,5
Квадрат отклонения измерения измеренной от рассчитанной интенсивности, (имп/с) ²	48399	39174	5974	13	3055	516	58	122
Дисперсия невязок, (имп/с) ²	16219							

Окончание таблицы А.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Квадрат отклонения измеренной интенсивности от среднего значения, (имп/с) ²	1216333	1042186	320215	20989	373474	480422	581749	589095
Квадрат дисперсии среднего, (имп/с) ²	770744							
Рассчитанное значение критерия Фишера	0,021							
Критическое значение однофакторного распределения Фишера для $\alpha=0,05$ и $n=8$	5,3							

Таблица А.6 – Результаты измерений интенсивности излучения пиков $K\alpha$ -линии железа и никеля исследуемых образцов и эталонов сравнения

В имп/с

Образец	Элемент	Номер измерения									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ЭС FeNi 1	Fe	10,7	10,5	11,5	11,6	10,9	10,9	10,4	11,7	10,9	11,1
	Ni	94,6	93,2	93,6	93,1	91,7	92,7	93,5	94,1	93,5	93,2
ЭС FeNi 2	Fe	52,8	51,5	51,9	51,7	51,0	51,1	49,5	51,6	50,9	51,7
	Ni	193,1	194,8	193,8	193,2	198,0	191,5	192,6	194,7	194,4	193,2
ЭС FeNi 3	Fe	97,6	98,4	95,9	100,1	100,8	100,4	98,7	97,6	96,3	99,9
	Ni	454,9	454,4	456,1	453,2	452,7	455,7	453,9	455,1	453,4	453,2
ИО FeNi 1	Fe	11,1	10,9	11,0	10,3	10,8	11,0	11,2	11,0	11,6	10,7
	Ni	95,3	94,6	96,1	94,5	94,0	96,7	97,8	95,1	95,1	95,3
ИО FeNi 2	Fe	53,0	51,7	51,3	52,3	52,2	53,1	53,1	52,9	55,0	54,3
	Ni	201,6	201,1	200,2	200,5	199,9	201,7	202,1	201,5	202,0	200,5
ИО FeNi 3	Fe	104,6	105,8	107,1	107,1	106,9	104,5	106,0	105,5	106,6	105,1
	Ni	485,4	488,7	490,3	490,9	488,9	485,4	491,9	493,3	487,4	486,4

Таблица А.7 – Результаты измерения интенсивности пика на $K\alpha$ -линии никеля эталонов сравнения Ag/Ni 1/Cu

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Эталон сравнения							
	Ag 1 (1,0 г/м ²)	Ag 2 (2,7 г/м ²)	Ag 3 (5,5 г/м ²)	Ag 4 (10,9 г/м ²)	Ag 5 (34,8 г/м ²)	Ag 6 (56,7 г/м ²)	Ag 7 (86,1 г/м ²)	Ag 8 (159,6 г/м ²)
1	1919	1796	1621	1306	699	248	76	16
2	1930	1784	1617	1314	698	253	74	15
3	1907	1799	1621	1300	702	248	74	15
4	1913	1807	1610	1301	690	245	76	16
5	1931	1789	1603	1313	693	249	74	14
Среднее арифметическое	1920	1795	1614	1307	696	249	75	15

Таблица А.8 – Результаты измерения интенсивности пика на $K\alpha$ -линии никеля эталонов сравнения Ag/Ni 3/Cu

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Эталонные сравнения							
	Ag 1 (1,0 г/м ²)	Ag 2 (2,7 г/м ²)	Ag 3 (5,5 г/м ²)	Ag 4 (10,9 г/м ²)	Ag 5 (34,8 г/м ²)	Ag 6 (56,7 г/м ²)	Ag 7 (86,1 г/м ²)	Ag 8 (159,6 г/м ²)
1	2591	2371	2201	1770	794	330	104	15
2	2585	2402	2222	1772	786	326	101	18
3	2578	2390	2192	1765	790	330	101	15
4	2582	2385	2197	1756	780	337	105	17
5	2595	2395	2218	1746	800	336	100	15
Среднее арифметическое	2586	2389	2206	1762	790	332	102	16

Таблица А.9 – Результаты измерения интенсивности пика на $K\alpha$ -линии никеля эталонов сравнения Ag/Ni 4/Cu

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Эталонные сравнения							
	Ag 1 (1,0 г/м ²)	Ag 2 (2,7 г/м ²)	Ag 3 (5,5 г/м ²)	Ag 4 (10,9 г/м ²)	Ag 5 (34,8 г/м ²)	Ag 6 (56,7 г/м ²)	Ag 7 (86,1 г/м ²)	Ag 8 (159,6 г/м ²)
1	2618	2402	2190	1771	800	340	105	18
2	2621	2407	2203	1792	796	340	107	17
3	2602	2434	2195	1779	806	343	103	18
4	2607	2417	2210	1800	805	333	106	17
5	2605	2426	2186	1785	809	343	102	16
Среднее арифметическое	2611	2417	2197	1785	803	340	105	17

Таблица А.10 – Результаты измерения интенсивности пика на $K\alpha$ -линии никеля эталонов сравнения Au/Ni 1/Cu

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Эталонные сравнения							
	Ag 1 (1,0 г/м ²)	Ag 2 (2,7 г/м ²)	Ag 3 (5,5 г/м ²)	Ag 4 (10,9 г/м ²)	Ag 5 (34,8 г/м ²)	Ag 6 (56,7 г/м ²)	Ag 7 (86,1 г/м ²)	Ag 8 (159,6 г/м ²)
1	1901	1814	1364	936	188	108	36	32
2	1921	1817	1367	937	188	104	36	31
3	1889	1829	1386	941	186	107	35	31
4	1891	1817	1348	960	188	103	35	28
5	1905	1817	1354	942	186	105	35	31
Среднее арифметическое	1901	1819	1364	943	187	105	35	31

Таблица А.11 – Результаты измерения интенсивности пика на $K\alpha$ -линии никеля эталонов сравнения Au/Ni 3/Cu

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Эталонные сравнения							
	Ag 1 (1,0 г/м ²)	Ag 2 (2,7 г/м ²)	Ag 3 (5,5 г/м ²)	Ag 4 (10,9 г/м ²)	Ag 5 (34,8 г/м ²)	Ag 6 (56,7 г/м ²)	Ag 7 (86,1 г/м ²)	Ag 8 (159,6 г/м ²)
1	2546	2442	1824	1268	256	133	45	36
2	2553	2482	1825	1264	254	136	41	35
3	2540	2444	1837	1271	256	134	42	38
4	2530	2420	1843	1264	245	134	42	39
5	2524	2423	1847	1275	242	139	43	38
Среднее арифметическое	2539	2442	1835	1268	251	135	43	37

Таблица А.12 – Результаты измерения интенсивности пика на $K\alpha$ -линии никеля эталонов сравнения Au/Ni 4/Cu

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Эталон сравнения							
	Ag 1 (1,0 г/м ²)	Ag 2 (2,7 г/м ²)	Ag 3 (5,5 г/м ²)	Ag 4 (10,9 г/м ²)	Ag 5 (34,8 г/м ²)	Ag 6 (56,7 г/м ²)	Ag 7 (86,1 г/м ²)	Ag 8 (159,6 г/м ²)
1	2603	2464	1840	1294	248	135	42	37
2	2651	2479	1837	1262	252	137	43	34
3	2618	2457	1857	1258	257	134	45	34
4	2644	2470	1833	1271	251	138	43	33
5	2636	2459	1835	1279	256	134	44	36
Среднее арифметическое	2630	2466	1840	1273	253	136	43	35

Таблица А.13 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии платины и $K\alpha$ -линии никеля эталона сравнения PtNi 1

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Интенсивность пика никеля					Интенсивность пика платины				
	т. 1	т. 2	т. 3	т. 4	т. 5	т. 1	т. 2	т. 3	т. 4	т. 5
1	55,7	55,1	53,5	53,8	51,6	27,3	26,1	25,1	23,5	24,7
2	55,2	53,6	56,5	54,6	54,5	24,6	25,5	24,6	26,9	26,4
3	53,4	56,3	54,5	57,3	55,9	27,4	24,6	25,3	26,0	25,2
4	55,2	54,8	55,5	54,9	56,2	26,9	26,2	25,3	26,1	27,2
5	52,7	55,2	53,9	54,1	55,9	26,2	27,4	25,9	26,5	27,1
Среднее арифметическое	54,4	55,0	54,8	54,9	54,8	26,5	26,0	25,2	25,8	26,1
СКО	1,3	1,0	1,2	1,4	1,9	1,2	1,0	0,5	1,3	1,1

Таблица А.14 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии платины и $K\alpha$ -линии никеля эталона сравнения PtNi 2

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Интенсивность пика никеля					Интенсивность пика платины				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	41,9	43,7	43,6	41,8	43,0	33,3	33,0	33,0	32,6	34,9
2	40,6	40,1	43,8	43,7	42,5	33,9	32,8	33,4	31,9	33,3
3	41,0	42,9	40,8	42,6	40,1	33,6	33,9	35,8	34,7	34,0
4	43,4	41,1	43,6	41,8	44,2	33,2	32,8	31,8	32,5	31,6
5	40,7	43,0	42,4	41,5	42,3	31,3	32,8	33,2	34,4	34,2
Среднее арифметическое	41,5	42,2	42,8	42,3	42,4	33,1	33,1	33,4	33,2	33,6
СКО	1,2	1,5	1,3	0,9	1,5	1,0	0,5	1,5	1,2	1,3

Таблица А.15 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии платины и $K\alpha$ -линии никеля эталона сравнения PtNi 3

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Интенсивность пика никеля					Интенсивность пика платины				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	32,4	29,7	32,7	33,0	31,3	41,2	42,2	41,7	41,4	42,0
2	33,1	32,3	30,0	31,9	30,8	41,6	40,9	44,2	40,8	40,7
3	32,4	31,7	31,9	32,2	30,6	42,6	40,8	41,7	42,2	41,6
4	28,6	31,2	32,0	32,2	31,6	41,9	39,7	43,4	38,0	41,5
5	30,0	30,8	29,6	31,1	31,5	40,7	42,3	41,9	40,8	40,9
Среднее арифметическое	31,3	31,1	31,2	32,1	31,2	41,6	41,2	42,6	40,6	41,3
СКО	1,9	1,0	1,4	0,7	0,4	0,7	1,1	1,2	1,6	0,5

Таблица А.16 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии платины и $K\alpha$ -линии никеля эталона сравнения PtNi 4

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Интенсивность пика никеля					Интенсивность пика платины				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	24,3	24,4	23,3	21,6	22,3	46,4	46,3	48,6	45,6	46,9
2	23,5	22,6	22,1	23,4	23,7	47,3	45,1	47,0	48,0	50,6
3	22,2	21,6	22,1	23,6	23,5	48,0	46,4	44,0	46,3	48,6
4	22,7	21,1	22,2	23,3	22,6	46,3	45,0	46,9	46,2	45,7
5	24,6	23,0	23,6	23,8	23,5	45,7	48,1	46,4	46,0	48,2
Среднее арифметическое	23,5	22,5	22,7	23,1	23,1	46,7	46,2	46,6	46,4	48,0
СКО	1,0	1,3	0,7	0,9	0,6	0,9	1,3	1,7	0,9	1,8

Таблица А.17 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии платины и $K\alpha$ -линии никеля эталона сравнения PtNi 5

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Интенсивность пика никеля					Интенсивность пика платины				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	17,0	17,0	17,4	16,8	16,5	50,4	51,4	51,2	50,5	50,9
2	17,3	17,0	17,8	16,9	16,5	53,5	50,9	53,4	50,8	49,3
3	16,4	16,5	17,7	16,5	17,2	52,0	51,7	50,6	48,7	51,4
4	18,3	16,9	15,8	16,5	17,0	48,7	51,1	51,5	50,3	48,5
5	16,6	17,5	15,9	16,8	17,2	48,4	50,8	49,8	50,8	51,6
Среднее арифметическое	17,1	17,0	16,9	16,7	16,9	50,6	51,2	51,3	50,2	50,3
СКО	0,7	0,4	1,0	0,2	0,4	2,2	0,4	1,3	0,9	1,4

Таблица А.18 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий железа, никеля и кобальта в покрытии исследуемых образцов

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	ИО FeNiCo 1			ИО FeNiCo 2			ИО FeNiCo 3		
	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co
1	79,9	468,0	14,0	37,0	196,1	6,7	79,9	468,0	14,0
2	81,7	470,1	13,0	36,9	198,1	6,7	81,7	470,1	13,0
3	81,9	472,7	13,6	37,0	196,0	7,0	81,9	472,7	13,6
4	81,0	466,8	13,6	38,0	195,5	6,9	81,0	466,8	13,6
5	81,5	471,0	13,4	35,9	195,1	7,2	81,5	471,0	13,4
6	81,6	477,9	13,4	37,5	196,4	7,0	81,6	477,9	13,4
7	79,7	468,2	14,1	37,9	194,3	6,7	79,7	468,2	14,1
8	81,7	469,5	13,2	37,2	196,0	7,1	81,7	469,5	13,2
9	81,9	466,7	13,7	36,9	197,2	6,7	81,9	466,7	13,7
10	83,0	470,2	14,0	37,6	196,0	6,8	83,0	470,2	14,0
Среднее арифметическое	81,4	470,1	13,6	37,2	196,1	6,9	81,4	470,1	13,6
СКО	1,0	3,3	0,3	0,6	1,0	0,2	1,0	3,3	0,3

Таблица А.19 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий железа, никеля и кобальта в покрытии эталонов сравнения

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	ЭС FeNiCo 1			ЭС FeNiCo 2			ЭС FeNiCo 3		
	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co
1	10,2	102,6	2,9	33,0	224,6	6,6	76,5	426,1	12,7
2	10,9	101,1	2,9	33,2	224,8	6,3	76,0	430,8	12,9
3	10,6	100,3	2,9	33,2	226,1	6,1	76,5	429,9	12,5
4	10,4	101,9	2,9	32,6	226,6	6,2	76,6	429,3	12,8
5	10,6	101,0	2,9	33,8	223,3	6,4	77,2	427,5	12,6
6	10,6	101,1	3,1	33,6	225,7	6,3	76,6	428,5	13,4
7	10,4	98,6	2,7	33,9	224,2	6,4	77,4	428,6	11,3
8	10,9	101,1	2,9	32,9	226,1	6,6	75,4	429,9	11,9
9	10,6	101,5	3,1	32,8	224,8	5,8	77,0	427,9	14,2
10	10,6	99,0	3,0	33,3	223,3	5,6	76,4	428,8	12,7
Среднее значение	10,6	100,8	2,9	33,2	225,0	6,2	76,5	428,7	12,7
СКО	0,2	1,2	0,1	0,4	1,2	0,3	0,6	1,4	0,8

Таблица А.20 – Результаты измерений массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения на ГВЭТ 196-1

Характеристика	ЭС FeNiCo 1			ЭС FeNiCo 2			ЭС FeNiCo 3		
	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co
Массовая доля элемента, %	11,13	87,7	0,760	11,03	87,3	0,767	11,31	87,6	0,824
Суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме, %	0,19	0,7	0,015	0,18	0,9	0,016	0,09	0,4	0,006
Расширенная неопределенность (при $k=2, p=0,95$) в абсолютной форме, %	0,38	1,4	0,03	0,36	1,8	0,032	0,18	0,8	0,012

Таблица А.21 – Значения интенсивности пика $K\alpha$ -линии никеля эталонов сравнения однослойного покрытия, имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Ni 1	Ni 3
1	2086	2835
2	2059	2826
3	2062	2839
4	2067	2844
5	2046	2826
Среднее арифметическое значение	2064	2834
СКО	15	8

Таблица А.22– Значения интенсивности пика $K\alpha$ -линии никеля составных эталонов сравнения

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Sn 1/Ni 1	Sn 5/Ni 1	Sn 1/Ni 3
1	114	39	143
2	117	41	149
3	117	38	152
4	119	39	149
5	118	39	147
Среднее арифметическое значение	117	39	148
СКО	1,9	1,1	3,3

Таблица А.23 – Значения интенсивности пика $K\alpha$ -линии олова составных эталонов сравнения

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Sn 1/Ni 1	Sn 5/Ni 1	Sn 1/Ni 3
1	176	247	190
2	186	247	188
3	177	248	192
4	179	254	190
5	183	254	187
Среднее арифметическое значение	180	250	189
СКО	4,2	3,7	1,9

Таблица А.24 – Результаты измерения интенсивности пиков составных эталонов сравнения SnBi 1/Ni/Al и SnBi 2/Ni/Al

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	SnBi 1/Ni/Al			SnBi 2/Ni/Al		
	Ni	Sn	Bi	Ni	Sn	Bi
1	145,3	164,6	125,8	554,6	100,4	89,5
2	153,2	167,3	128,8	552,6	101,3	88,7
3	148,8	160,5	128,8	558,3	99,5	89,7
4	152,5	157,6	127,5	544,3	102,4	91,8
5	150,3	162,4	128,0	556,0	103,2	87,9
6	147,8	164,6	126,3	548,8	98,6	86,7
7	154,2	165,7	133,3	553,8	98,2	90,2
8	149,1	166,9	127,7	554,6	101,2	92,2
9	155,8	162,0	125,9	546,7	98,6	86,9
10	153,0	156,4	126,8	547,1	104,4	88,5
Среднее арифметическое	151,0	162,8	127,9	551,7	100,8	89,2
СКО	3,3	3,7	2,2	4,6	2,1	1,9

Таблица А.25 – Результаты измерения интенсивности пиков составных эталонов сравнения SnBi 3/Ni/Al и SnBi 4/Ni/Al

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	SnBi 3/Ni/Al			SnBi 4/Ni/Al		
	Ni	Sn	Bi	Ni	Sn	Bi
1	281,8	150,3	46,1	790,3	92,1	29,8
2	276,3	151,6	45,0	789,4	90,3	29,6
3	278,7	150,9	47,1	792,7	91,5	28,3
4	276,5	153,5	45,4	787,1	92,1	29,3
5	280,1	156,5	44,7	783,6	93,3	27,9
6	280,3	150,6	44,3	773,7	88,6	30,7
7	276,3	148,4	42,9	781,7	92,2	27,1
8	277,1	152,9	46,0	779,2	93,6	26,3
9	278,3	150,3	45,3	790,5	93,1	27,8
10	281,0	149,6	48,1	784,4	87,3	27,4
Среднее арифметическое	278,6	151,5	45,5	785,3	91,4	28,4
СКО	2,1	2,3	1,5	5,9	2,1	1,4

Таблица А.26 – Результаты измерения интенсивности пика никеля ЭС

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Номер ЭС		
	Ni 4	Ni 7	Ni 8
1	2753	3156	3373
2	2781	3116	3376
3	2768	3137	3383
4	2765	3133	3411
5	2762	3153	3390
6	2765	3130	3375
7	2770	3137	3386
8	2776	3167	3382
9	2775	3144	3398
10	2785	3141	3394
Среднее арифметическое	2770	3141	3387
СКО	10	15	12

Таблица А.27 – Результаты измерения интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины образца с покрытием из чистой платины

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Точки измерения				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	62,7	56,7	59,6	59,2	60,4
2	60,4	58,3	58,5	58,0	61,7
3	58,6	56,6	59,4	61,1	58,9
4	56,6	58,9	58,2	59,6	62,7
5	61,3	59,2	59,8	60,1	60,9
Среднее арифметическое	59,9	57,9	59,1	59,6	60,9
СКО	2,4	1,2	0,7	1,1	1,4

Таблица А.28 – Результаты измерения интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины эталона сравнения 1 с массовой долей платины 53,6 %

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Точки измерения				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	27,3	26,1	25,1	23,5	24,7
2	24,6	25,5	24,6	26,9	26,4
3	27,4	24,6	25,3	26,0	25,2
4	26,9	26,2	25,3	26,1	27,2
5	26,2	27,4	25,9	26,5	27,1
Среднее арифметическое	26,5	26,0	25,2	25,8	26,1
СКО	1,2	1,0	0,5	1,3	1,1

Таблица А.29 – Результаты измерения интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины эталона сравнения 2 с массовой долей платины 69,4 %

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Точки измерения				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	33,3	33,0	33,0	32,6	34,9
2	33,9	32,8	33,4	31,9	33,3
3	33,6	33,9	35,8	34,7	34,0
4	33,2	32,8	31,8	32,5	31,6
5	31,3	32,8	33,2	34,4	34,2
Среднее арифметическое	33,1	33,1	33,4	33,2	33,6
СКО	1,0	0,5	1,5	1,2	1,3

Таблица А.30 – Результаты измерения интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины эталона сравнения 3 с массовой долей платины 80,9 %

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Точки измерения				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	41,2	42,2	41,7	41,4	42,0
2	41,6	40,9	44,2	40,8	40,7
3	42,6	40,8	41,7	42,2	41,6
4	41,9	39,7	43,4	38,0	41,5
5	40,7	42,3	41,9	40,8	40,9
Среднее арифметическое	41,6	41,2	42,6	40,6	41,3
СКО	0,7	1,1	1,2	1,6	0,5

Таблица А.31 – Результаты измерения интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины эталона сравнения 4 с массовой долей платины 89,1 %

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Точки измерения				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	46,4	46,3	48,6	45,6	46,9
2	47,3	45,1	47,0	48,0	50,6
3	48,0	46,4	44,0	46,3	48,6
4	46,3	45,0	46,9	46,2	45,7
5	45,7	48,1	46,4	46,0	48,2
Среднее арифметическое	46,7	46,2	46,6	46,4	48,0
СКО	0,9	1,3	1,7	0,9	1,8

Таблица А.32 – Результаты измерения интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины эталона сравнения 5 с массовой долей платины 93,7 %

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Точки измерения				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	50,4	51,4	51,2	50,5	50,9
2	53,5	50,9	53,4	50,8	49,3
3	52,0	51,7	50,6	48,7	51,4
4	48,7	51,1	51,5	50,3	48,5
5	48,4	50,8	49,8	50,8	51,6
Среднее арифметическое	50,6	51,2	51,3	50,2	50,3
СКО	2,2	0,4	1,3	0,9	1,4

Таблица А.33 – Результаты измерения интенсивности пика $L\alpha$ -линии платины образца сличения

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Точки измерения				
	т. 1	т. 2	т.3	т. 4	т. 5
1	39,2	40,5	40,2	39,8	39,8
2	37,8	39,7	39,6	38,7	36,5
3	40,4	38,9	36,8	38,1	38,8
4	39,3	37,3	39,4	39,3	40,8
5	38,0	40,5	38,1	39,5	38,2
Среднее арифметическое	38,9	39,4	38,8	39,1	38,8
СКО	1,1	1,3	1,4	0,7	1,6

Таблица А.34 – Технические требования к стальным основаниям

Характеристика	Значение
Диаметр, мм	25±0,1
Высота, мм	10±0,1
Марка стали по ГОСТ 5949-2018 [101]	40X13
Шероховатость поверхности основания R_a по ГОСТ 2.309-73 [106], мкм, не более	0,32
Отклонение от плоскостности поверхности основания по ГОСТ 26877-2008 [107], мкм, не более	10

Таблица А.35 – Технические требования к медным основаниям

Характеристика	Значение
Диаметр, мм	30±0,1
Высота, мм	10±0,1
Марка меди по ГОСТ 859-2014 [98]	М1
Шероховатость поверхности основания R_a по ГОСТ 2.309-73 [106], мкм, не более	0,32
Отклонение от плоскостности поверхности основания по ГОСТ 26877-2008 [107], мкм, не более	10

Таблица А.36 – Технические требования к кремниевым основаниям

Характеристика	Значение
Диаметр, мм	60,0±0,5
Толщина, мкм	300±10
Марка кремния по ГОСТ 19658-81 [108]	ЭКДБ
Шероховатость поверхности основания R_a по ГОСТ 2.309-73 [106], нм, не более	0,5

Таблица А.37 – Технология подготовки стальных оснований

№	Наименование операции	Состав гальванической ванны	Температурный диапазон, °С	Напряжение и сила постоянного тока, полярность выпрямителя
1	2	3	4	5
1	Обезжиривание химическое	Натр едкий (20-40) г/дм ³ ; Сода кальцинированная (20-40) г/дм ³ ; Тринатрийфосфат (20-40) г/дм ³ ; Стекло натриево жидкое (3-7) г/дм ³	60-70	-
2	Электрохимическое обезжиривание	Натр едкий (20-40) г/дм ³ ; Сода кальцинированная (20-40) г/дм ³ ; Тринатрийфосфат (20-40) г/дм ³ ; Стекло натриево жидкое (3-7) г/дм ³ ; Аноды из нержавеющей стали	50-80	25 А 12 В Обратная
3	Промывка горячей проточной водой	Вода 2 категории ⁶	50-80	-
4	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-

⁶ Здесь и далее категория воды по ГОСТ Р 58431-2019 [109]

Окончание таблицы А.37

1	2	3	4	5
5	Травление стали	Кислота соляная (150-200) г/дм ³ ; Ингибиторы (КИ-1, Уротропин)	15-30	-
6	Удаление травильного шлама	Кислота соляная (150-200) г/дм ³ ; Кислота серная (150-200) г/дм ³	15-30	-
7	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-

Таблица А.38 – Технология подготовки медных оснований

№	Наименование операции	Состав гальванической ванны	Температурный диапазон, °С	Напряжение и сила постоянного тока, полярность выпрямителя
1	2	3	4	5
1	Обезжиривание химическое	Натр едкий (20-40) г/дм ³ ; Сода кальцинированная (20-40) г/дм ³ ; Тринатрийфосфат (20-40) г/дм ³ ; Стекло натриево-жидкое (3-7) г/дм ³	60-70	-
2	Электрохимическое обезжиривание	Натр едкий (20-40) г/дм ³ ; Сода кальцинированная (20-40) г/дм ³ ; Тринатрийфосфат (20-40) г/дм ³ ; Стекло натриево-жидкое (3-7) г/дм ³ ; Аноды из нержавеющей стали	50-80	25 А 12 В Обратная
3	Промывка горячей проточной водой	Вода 2 категории	50-80	-
4	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-

Окончание таблицы А.38

1	2	3	4	5
5	Травление меди	Кислота ортофосфорная 60 об. %; Кислота азотная 20 об. %; Кислота уксусная 20 об. %; Тиомочевина (1-10) г/дм ³	15-30	-
6	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-
7	Промывка холодной водой	Вода 3 категории	15-30	-

Таблица А.39 – Технология нанесения цинкового покрытия

№	Наименование операции	Состав гальванической ванны	Температурный диапазон, °С	Напряжение и сила постоянного тока, полярность выпрямителя
1	Цинкование в цинкаторном электролите	Цинка окись (8-12) г/дм ³ ; Натр едкий технический (90-120) г/дм ³ ; Блескообразующая добавка "Экотех-2101" (10-13) мл/дм ³ ; Очиститель Экотех-1401 (1-15) мл/л; Аноды марки Ц0 по ГОСТ 1180-2021 [110]	15-40	25 В 12 А Прямая
2	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	

Таблица А.40 – Технология нанесения кадмиевого покрытия

№	Наименование операции	Состав гальванической ванны	Температурный диапазон, °С	Напряжение и сила постоянного тока, полярность выпрямителя
1	Кадмирование в хлористо-аммонийном электролите	Кадмий хлористый 2,5 водный (40-50) г/дм ³ ; Аммоний хлористый (200-280) г/дм ³ ; Натрий хлористый (30-40) г/дм ³ ; Тиомочевина (7-10) г/дм ³ ; Клей мездровый (1-2) г/дм ³	20-40	25 В 12 А Прямая
2	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-

Таблица А.41 – Технология нанесения никелевого покрытия

№	Наименование операции	Состав гальванической ванны	Температурный диапазон, °С	Напряжение и сила постоянного тока, полярность выпрямителя
1	Никелирование сульфаминовое	Никель сульфаминовокислый (300-400) г/дм ³ ; Никель хлористый (12-15) г/дм ³ ; Кислота борная (25-45) г/дм ³ ; Сахарин (0,5-1,5) г/дм ³ ; Лаурилсульфат натрия (0,1-1,0) г/дм ³ ; Аноды марки НПА-1 по ГОСТ 2132-2015 [99]	45-60	50 В 12 А Прямая
2	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-

Таблица А.42 – Технология нанесения оловянного покрытия

№	Наименование операции	Состав гальванической ванны	Температурный диапазон, °С	Напряжение и сила постоянного тока, полярность выпрямителя
1	Оловянирование сернокислое	Олово сернокислое (40-60) г/дм ³ ; Кислота серная (110-140) г/дм ³ ; Синтанол ДС-10 (3-5) г/дм ³ ; Клей мездровый чешуйчатый (1-2) г/дм ³ ; Висмут сернокислый (0,5-1,5) г/дм ³ ; Аноды марки О1 по ГОСТ 860-75 [111]	15-30	25 В 12 А Обратная
2	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-

Таблица А.43 – Технология нанесения медного покрытия

№	Наименование операции	Состав гальванической ванны	Температурный диапазон, °С	Напряжение и сила постоянного тока, полярность выпрямителя
1	Меднение цианистое	Медь цианистая (40-70) г/дм ³ ; Калий цианистый (15-40) г/дм ³	15-30	25 В 12 А Прямая
2	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-

Таблица А.44 – Технология нанесения серебряного покрытия

№	Наименование операции	Состав гальванической ванны	Температурный диапазон, °С	Напряжение и сила постоянного тока, полярность выпрямителя
1	Серебрение цианистое	Калий дициано-(I)-аргентат (20-30) г/дм ³ ; Калий цианистый технический (50-70) г/дм ³ ; Калий сурьмяновиннокислый 0,5-водный (4,0-5,5) г/дм ³	15-30	25 В 12 А Прямая
2	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-
3	Промывка горячей проточной водой	Вода 3 категории	50-70	-

Таблица А.45 – Технология нанесения золотого покрытия

№	Наименование операции	Состав гальванической ванны	Температурный диапазон, °С	Напряжение и сила постоянного тока, полярность выпрямителя
1	Золочение цианистое	Калий дициано-(I)-аурат (20-30) г/дм ³ ; Калий цианистый технический (50-70) г/дм ³ ; Никель сернокислый (4,5-9,5) г/дм ³	50-70	25 В 12 А Прямая
2	Промывка холодной проточной водой	Вода 2 категории	15-30	-
3	Промывка горячей проточной водой	Вода 3 категории	50-70	-

Таблица А.46 – Результаты измерений поверхностной плотности покрытия СО НЖ/Кр-1-1

В г/м²

Номер измерения и оцениваемая характеристика	т. 1	т. 2	т. 3	т. 4	т. 5	т. 6	т. 7	т. 8	т. 9
1	0,92	0,99	0,94	0,95	0,98	0,89	0,89	0,85	0,92
2	0,96	0,96	0,93	0,94	0,90	0,91	0,94	0,88	0,96
3	0,93	1,00	0,97	0,89	0,95	0,99	0,90	0,89	0,93
4	0,87	0,95	0,91	0,97	0,96	0,97	0,92	0,86	0,87
5	0,93	0,96	0,88	0,97	0,93	0,94	0,94	0,89	0,93
Среднее	0,92	0,97	0,93	0,94	0,94	0,94	0,92	0,87	0,92
СКО среднего	0,015	0,008	0,015	0,016	0,013	0,019	0,009	0,008	0,015

Таблица А.47 – Результаты измерений поверхностной плотности покрытия СО НЖ/Кр-1-2

В г/м²

Номер измерения и оцениваемая характеристика	т. 1	т. 2	т. 3	т. 4	т. 5	т. 6	т. 7	т. 8	т. 9
1	3,52	3,56	3,47	3,43	3,51	3,41	3,60	3,51	3,47
2	3,50	3,52	3,49	3,50	3,52	3,54	3,47	3,60	3,43
3	3,47	3,62	3,36	3,48	3,37	3,54	3,49	3,35	3,52
4	3,49	3,43	3,55	3,50	3,43	3,61	3,42	3,48	3,58
5	3,61	3,33	3,36	3,52	3,39	3,52	3,36	3,44	3,48
Среднее	3,52	3,49	3,45	3,49	3,44	3,52	3,47	3,47	3,50
СКО среднего	0,025	0,050	0,038	0,015	0,031	0,032	0,040	0,041	0,025

Таблица А.48 – Результаты измерений поверхностной плотности покрытия СО НЖ/Кр-1-3

В г/м²

Номер измерения и оцениваемая характеристика	т. 1	т. 2	т. 3	т. 4	т. 5	т. 6	т. 7	т. 8	т. 9
1	8,62	8,66	8,76	8,79	8,89	8,80	8,78	8,97	8,75
2	9,09	8,78	9,16	8,82	8,86	8,95	8,76	8,74	8,90
3	8,86	8,99	8,78	8,80	9,00	9,00	8,85	8,94	8,75
4	8,62	8,88	9,01	8,79	8,82	9,12	8,78	8,76	8,88
5	8,78	8,84	8,65	8,67	8,88	8,69	8,55	8,63	8,88
Среднее	8,79	8,83	8,87	8,77	8,89	8,91	8,74	8,81	8,83
СКО среднего	0,088	0,055	0,093	0,027	0,029	0,076	0,052	0,065	0,033

Таблица А.49 – Результаты оценки однородности поверхностной плотности покрытия СО

Характеристика	Номер СО		
	1	2	3
Количество измерений в точке J	5	5	5
Количество точек N	9	9	9
Среднее значение всех результатов измерения \bar{X} , г/м ²	0,92	3,52	8,79
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (г/м ²) ²	798,1	3062,7	1460,0
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (г/м ²) ²	378,5	379,7	10292,5
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений \overline{SS}_e , (г/м ²) ²	22,2	85,1	285,9
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами \overline{SS}_H , (г/м ²) ²	42,1	42,2	162,2
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, г/м ²	0,017	0,028	0,050
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	1,9	0,8	0,6

Таблица А.50 – Результаты определения метрологических характеристик СО НЖ/Кр-1-1

Характеристика	Fe	Ni
Среднее значение интенсивности пика элемента при измерении СО НЖ/Кр-1-1 в центральной точке, имп/с	10,95	95,44
Среднее значение интенсивности рентгеновского излучения при измерении ЭС FeNi/Si 1, имп/с	10,05	94,03
Массовая доля элементов в покрытии ЭС FeNi/Si 1 по результатам измерений на ГВЭТ 196-1, %	11,708	89,06
Коэффициент чувствительности элемента, %/(имп/с)	1,165	0,947
Значение поверхностной плотности покрытия СО НЖ/Кр-1-1, г/м ²	0,804	
Значение плотности материала покрытия СО НЖ/Кр-1-1, г/см ³	8,768	
Значение толщины покрытия СО НЖ/Кр-1-1, нм	91,7	

Таблица А.51 – Результаты определения метрологических характеристик СО НЖ/Кр-1-2

Характеристика	Fe	Ni
Среднее значение интенсивности пика элемента при измерении СО НЖ/Кр-1-2 в центральной точке, имп/с	52,89	201,1
Среднее значение интенсивности рентгеновского излучения при измерении ЭС FeNi/Si 2, имп/с	49,8	194,9
Массовая доля элементов в покрытии ЭС FeNi/Si 2 по результатам измерений на ГВЭТ 196-1, %	11,492	88,43
Коэффициент чувствительности элемента, %/(имп/с)	0,2308	0,4537
Значение поверхностной плотности покрытия на СО НЖ/Кр-1-2, г/м ²	3,257	
Значение плотности материала покрытия СО НЖ/Кр-1-2, г/см ³	8,768	
Значение толщины покрытия СО НЖ/Кр-1-2, нм	371,5	

Таблица А.52 – Результаты определения метрологических характеристик СО НЖ/Кр-1-3

Характеристика	Fe	Ni
Среднее значение интенсивности пика элемента при измерении СО НЖ/Кр-1-3 в центральной точке, имп/с	105,9	488,9
Среднее значение интенсивности рентгеновского излучения при измерении ЭС FeNi/Si 3, имп/с	94,8	456,8
Массовая доля элемента в покрытии ЭС FeNi/Si 3 по результатам измерений на ГВЭТ 196-1, %	11,320	88,39
Коэффициент чувствительности элемента, %/(имп/с)	0,1194	0,1935
Значение поверхностной плотности покрытия СО НЖ/Кр-1-3, г/м ²	7,973	
Значение плотности материала покрытия СО НЖ/Кр-1-3, г/см ³	8,768	
Значение толщины покрытия, нм, на СО НЖ/Кр-1-3	909,3	

Таблица А.53 – Расчет погрешности аттестованных значений СО НЖ/Кр-1-1

Характеристика	СКО случайной составляющей относительной погрешности, %	Доверительные границы случайной составляющей относительной погрешности при $P=0,95$, %	Неисключенная систематическая составляющая относительной погрешности при $P=0,95$, %	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %
Поверхностная плотность покрытия	0,39	$\pm 0,8$	$\pm 1,9$	$\pm 2,4$
Толщина покрытия	0,39	$\pm 0,8$	$\pm 1,9$	$\pm 2,4$
Массовая доля железа	0,22	$\pm 0,4$	$\pm 4,6$	$\pm 4,6$
Массовая доля никеля	0,12	$\pm 0,24$	$\pm 0,9$	$\pm 0,9$

Таблица А.54 – Расчет погрешности аттестованных значений СО НЖ/Кр-1-2

Характеристика	СКО случайной составляющей относительной погрешности, %	Доверительные границы случайной составляющей относительной погрешности при $P=0,95$, %	Неисключенная систематическая составляющая относительной погрешности при $P=0,95$, %	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %
Поверхностная плотность покрытия	0,16	$\pm 0,3$	$\pm 0,9$	$\pm 0,9$
Толщина покрытия	0,16	$\pm 0,3$	$\pm 0,9$	$\pm 0,9$
Массовая доля железа	0,16	$\pm 0,3$	$\pm 1,7$	$\pm 1,7$
Массовая доля никеля	0,008	$\pm 0,016$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$

Таблица А.55 – Расчет погрешности аттестованных значений СО НЖ/Кр-1-3

Характеристика	СКО случай- ной составляю- щей относи- тельной по- грешности, %	Доверительные границы случай- ной составляющей относительной по- грешности при $P=0,95$, %	Неисключенная систематическая составляющая относительной погрешности при $P=0,95$, %	Доверительные границы отно- сительной по- грешности при $P=0,95$, %
Поверхностная плотность по- крытия	$\pm 0,18$	$\pm 0,4$	$\pm 0,7$	$\pm 0,8$
Толщина по- крытия	$\pm 0,18$	$\pm 0,4$	$\pm 0,7$	$\pm 0,8$
Массовая доля железа	$\pm 0,06$	$\pm 0,12$	$\pm 1,9$	$\pm 1,9$
Массовая доля никеля	$\pm 0,003$	$\pm 0,006$	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$

Таблица А.56 – Результаты измерений интенсивности пиков $K\alpha$ -линий олова и висмута первой партии материала стандартных образцов

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	Номер СО в наборе							
	11156-2018		11157-2018		11158-2018		11159-2018	
	Sn	Bi	Sn	Bi	Sn	Bi	Sn	Bi
1	84,22	10,41	157,0	14,74	225,4	16,24	354,4	20,40
2	85,80	10,98	154,0	14,92	226,4	17,26	349,1	21,10
3	84,76	10,57	152,4	14,58	225,7	16,21	351,5	20,40
4	85,38	9,93	153,4	15,11	226,6	16,55	353,0	20,00
5	84,23	10,50	154,2	15,49	224,6	16,71	351,8	20,50
6	84,55	10,30	152,9	14,77	225,5	16,00	349,4	19,70
7	85,56	10,41	153,3	14,94	223,5	16,28	353,2	20,20
8	84,99	10,13	153,7	15,18	226,8	16,52	349,8	19,90
9	84,86	10,14	154,3	15,08	224,7	16,18	353,4	20,10
10	86,17	10,02	154,3	14,89	221,3	16,18	348,7	18,90
Среднее арифметическое значение	85,05	10,34	154,0	14,97	225,1	16,41	351,4	20,12
СКО	0,7	0,3	1,2	0,3	1,7	0,4	2,1	0,6

Таблица А.57 – Результаты измерений интенсивности пиков $K\alpha$ -линий олова и висмута эталонов сравнения

В имп/с

Номер измерения и оцениваемая характеристика	ЭС SnBi/Cu 1		ЭС SnBi/Cu 2		ЭС SnBi/Cu 3	
	Sn	Bi	Sn	Bi	Sn	Bi
1	157,7	13,76	250,6	15,24	349,1	20,4
2	155,4	13,78	251,0	16,14	351,8	20,2
3	158,2	13,53	250,7	17,09	354,0	19,8
4	156,0	13,47	250,5	16,55	357,6	19,8
5	157,7	13,96	248,5	16,40	351,4	20,3
6	155,5	14,51	248,5	16,24	350,6	20,2
7	157,8	14,40	252,8	16,43	349,9	19,9
8	158,3	13,74	248,9	16,62	349,3	19,1
9	157,5	14,00	249,7	15,97	353,8	19,9
10	157,2	13,97	251,6	16,24	356,4	20,4
Среднее арифметическое значение	157,1	13,91	250,3	16,29	352,4	20,0
СКО	1,1	0,3	1,4	0,5	3,0	0,4

Таблица А.58 – Результаты расчета поверхностной плотности покрытия эталонов сравнения

Характеристика	ЭС SnBi/Cu 1	ЭС SnBi/Cu 2	ЭС SnBi/Cu 3
Масса покрытия, мг	46,8	84,9	154,0
Доверительные границы относительной погрешности значений массы при $P=0,95$, %	$\pm 0,73$	$\pm 0,18$	$\pm 0,16$
Площадь, мм ²	1194,6	1194,5	1194,7
Доверительные границы относительной погрешности значений площади при $P=0,95$, %	$\pm 0,044$	$\pm 0,043$	$\pm 0,030$
Поверхностная плотность покрытия, г/м ²	39,18	71,08	128,90
Доверительные границы относительной погрешности значений поверхностной плотности покрытия при $P=0,95$, %	$\pm 0,73$	$\pm 0,19$	$\pm 0,16$

Таблица А.59 – Результаты измерения массовой доли элементов в покрытии эталонов сравнения на ГВЭТ 196-1

Характеристика	ЭС SnBi/Cu 1	ЭС SnBi/Cu 2	ЭС SnBi/Cu 3
Массовая доля олова, %	98,68	98,69	98,78
Доверительные границы абсолютной погрешности значений массовой доли олова при $P=0,95$, %	$\pm 0,29$	$\pm 0,27$	$\pm 0,22$
Массовая доля висмута, %	1,323	1,313	1,218
Доверительные границы абсолютной погрешности значений массовой доли висмута при $P=0,95$, %	$\pm 0,030$	$\pm 0,021$	$\pm 0,013$

Таблица А.60 – Результаты определения метрологических характеристик ГСО 11156-2018

Характеристика	Sn	Bi
Среднее арифметическое значение интенсивности при измерении ГСО 11156-2018 в центральной точке, имп/с	85,05	10,34
Среднее значение интенсивности при измерении ЭС SnBi/Cu 1 в центральной точке, имп/с	157,1	13,91
Массовая доля элемента в покрытии ЭС SnBi/Cu 1 по результатам измерений на ГВЭТ 196-1, %	98,68	1,323
Коэффициент чувствительности элемента, %/(имп/с)	0,63	0,10
Значение поверхностной плотности покрытия на ЭС SnBi/Cu 1, г/м ²	39,2	
Значение плотности материала покрытия γ , г/см ³	7,30	
Массовая доля элемента в покрытии ГСО 11156-2018, %	98,19	1,81
Значение поверхностной плотности покрытия ГСО 11156-2018, г/м ²	21,2	
Толщина покрытия ГСО 11156-2018, мкм	2,91	

Таблица А.61 – Результаты определения метрологических характеристик ГСО 11157-2018

Характеристика	Sn	Bi
Среднее арифметическое значение интенсивности при измерении ГСО 11157-2018 в центральной точке, имп/с	154,0	14,97
Среднее значение интенсивности при измерении ЭС SnBi/Cu 1 в центральной точке, имп/с	157,1	13,91
Массовая доля элемента в покрытии ЭС SnBi/Cu 1 по результатам измерений на ГВЭТ 196-1, %	98,68	1,323
Коэффициент чувствительности элемента, %/(имп/с)	0,63	0,10
Значение поверхностной плотности покрытия на ЭС SnBi/Cu 1, г/м ²	39,2	
Значение плотности материала покрытия γ , г/см ³	7,30	
Массовая доля элемента в покрытии ГСО 11157-2018, %	98,55	1,45
Значение поверхностной плотности покрытия ГСО 11157-2018, г/м ²	38,4	
Толщина покрытия ГСО 11157-2018, мкм	5,26	

Таблица А.62 – Результаты определения метрологических характеристик ГСО 11158-2018

Характеристика	Sn	Bi
Среднее арифметическое значение интенсивности при измерении ГСО 11158-2018 в центральной точке, имп/с	225,1	16,41
Среднее значение интенсивности при измерении ЭС SnBi/Cu 2 в центральной точке, имп/с	250,3	16,29
Массовая доля элемента в покрытии ЭС SnBi/Cu 2 по результатам измерений на ГВЭТ 196-1, %	98,69	1,313
Коэффициент чувствительности элемента, %/(имп/с)	0,39	0,08
Значение поверхностной плотности покрытия на ЭС SnBi/Cu 2, г/м ²	71,0	
Значение плотности материала покрытия γ , г/см ³	7,30	
Массовая доля элемента в покрытии ГСО 11158-2018, %	98,53	1,47
Значение поверхностной плотности покрытия ГСО 11158-2018, г/м ²	63,9	
Толщина покрытия ГСО 11158-2018, мкм	8,75	

Таблица А.63 – Результаты определения метрологических характеристик ГСО 11159-2018

Характеристика	Sn	Bi
Среднее арифметическое значение интенсивности при измерении ГСО 11159-2018 в центральной точке, имп/с	351,4	20,12
Среднее значение интенсивности при измерении ЭС SnBi/Cu 3 в центральной точке, имп/с	352,4	20,0
Массовая доля элемента в покрытии ЭС SnBi/Cu 3 по результатам измерений на ГВЭТ 196-1, %	98,782	1,218
Коэффициент чувствительности элемента, %/(имп/с)	0,28	0,06
Значение поверхностной плотности покрытия на ЭС SnBi/Cu 3, г/м ²	128,9	
Значение плотности материала покрытия γ , г/см ³	7,30	
Массовая доля элемента в покрытии ГСО 11159-2018, %	98,77	1,23
Значение поверхностной плотности покрытия ГСО 11159-2018, г/м ²	128,5	
Толщина покрытия ГСО 11159-2018, мкм	17,6	

Таблица А.64 – Результаты оценки однородности материала СО по толщине покрытия

Характеристика/индекс СО (партия)	Номер СО в наборе			
	11156-2018	11157-2018	11158-2018	11159-2018
Количество измерений в точке J	5	5	5	5
Количество точек N	9	9	9	9
Среднее значение всех результатов измерения \bar{X} , мкм	3,03	5,19	8,64	17,03
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , мкм ²	1,06	1,24	5,21	20,80
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , мкм ²	0,27	0,45	1,65	7,23
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений \overline{SS}_e , мкм ²	0,03	0,03	0,14	0,58
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами \overline{SS}_H , мкм ²	0,03	0,06	0,21	0,90
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, мкм	0,03	0,07	0,11	0,26
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,9	1,3	1,3	1,5

Таблица А.65 – Результаты оценки однородности материала СО по массовой доле элементов

Характеристика/индекс СО (партия)	Номер СО в наборе			
	11156-2018	11157-2018	11158-2018	11159-2018
Количество измерений в точке J	5	5	5	5
Количество точек N	9	9	9	9
Среднее значение всех результатов измерения \bar{X} , %	98,19	98,55	98,53	98,77
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , % ²	1,25	1,23	0,63	0,87
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , % ²	0,52	0,48	0,12	0,32
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений \overline{SS}_e , % ²	0,035	0,034	0,017	0,024
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами \overline{SS}_H , % ²	0,07	0,06	0,01	0,04
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, %	0,08	0,07	0,04	0,06
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,08	0,07	0,04	0,06

Таблица А.66 – Расчет погрешности аттестованных значений ГСО 11156-2018

Характеристика	СКО случай- ной составляю- щей относи- тельной по- грешности, %	Границы случай- ной составляющей относительной по- грешности при $P=0,95$, %	Неисключенная систематическая составляющая относительной погрешности, %	Доверитель- ные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %
Поверхностная плотность по- крытия	0,8	$\pm 1,6$	$\pm 0,7$	$\pm 1,8$
Толщина по- крытия	0,8	$\pm 1,6$	$\pm 0,7$	$\pm 1,8$
Массовая доля олова	0,25	$\pm 0,4$	$\pm 0,29$	$\pm 0,5$
Массовая доля висмута	0,9	$\pm 1,8$	$\pm 2,3$	$\pm 3,2$

Таблица А.67 – Расчет погрешности аттестованных значений ГСО 11157-2018

Характеристика	СКО случай- ной составляю- щей относи- тельной по- грешности, %	Границы случай- ной составляющей относительной по- грешности при $P=0,95$, %	Неисключенная систематическая составляющая относительной погрешности, %	Доверитель- ные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %
Поверхностная плотность по- крытия	0,8	$\pm 1,6$	$\pm 0,7$	$\pm 1,8$
Толщина по- крытия	0,8	$\pm 1,6$	$\pm 0,7$	$\pm 1,8$
Массовая доля олова	0,26	$\pm 0,4$	$\pm 0,29$	$\pm 0,5$
Массовая доля висмута	0,6	$\pm 1,2$	$\pm 2,3$	$\pm 2,6$

Таблица А.68 – Расчет погрешности аттестованных значений ГСО 11158-2018

Характеристика	СКО случайной составляющей относительной погрешности, %	Границы случайной составляющей относительной погрешности при $P=0,95$, %	Неисключенная систематическая составляющая относительной погрешности, %	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %
Поверхностная плотность покрытия	0,8	$\pm 1,6$	$\pm 0,19$	$\pm 1,7$
Толщина покрытия	0,8	$\pm 1,6$	$\pm 0,19$	$\pm 1,7$
Массовая доля олова	0,23	$\pm 0,4$	$\pm 0,27$	$\pm 0,5$
Массовая доля висмута	0,7	$\pm 1,4$	$\pm 1,6$	$\pm 2,3$

Таблица А.69 – Расчет погрешности аттестованных значений ГСО 11159-2018

Характеристика	СКО случайной составляющей относительной погрешности, %	Границы случайной составляющей относительной погрешности при $P=0,95$, %	Неисключенная систематическая составляющая относительной погрешности, %	Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, %
Поверхностная плотность покрытия	0,8	$\pm 1,6$	$\pm 0,16$	$\pm 1,6$
Толщина покрытия	0,8	$\pm 1,6$	$\pm 0,19$	$\pm 1,6$
Массовая доля олова	0,2	$\pm 0,3$	$\pm 0,22$	$\pm 0,4$
Массовая доля висмута	0,9	$\pm 1,6$	$\pm 1,1$	$\pm 1,8$

Таблица А.70 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линий олова и никеля
СО ЭК-О/Н/М 1

В имп/с

Ин- декс точки	Sn					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	483	482	481	483	484	860	867	871	860	867
т. 2	482	481	481	481	480	871	863	867	872	860
т. 3	484	481	483	483	482	871	858	864	872	873
т. 4	484	482	482	480	483	873	867	859	866	862
т. 5	482	482	480	483	482	869	863	859	865	873
т. 6	482	480	479	480	482	871	872	867	866	868
т. 7	481	480	480	480	483	872	857	868	857	869
т. 8	483	483	484	482	483	859	867	870	873	869
т. 9	479	482	480	483	481	860	863	868	860	861
т. 10	481	482	482	479	482	864	868	868	870	867
т. 11	482	483	484	482	481	857	861	861	859	864
т. 12	482	483	480	482	484	859	868	862	857	860
т. 13	483	482	482	481	483	873	857	864	870	864

Таблица А.71 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линий олова и никеля
СО ЭК-О/Н/М 2

В имп/с

Ин- декс точки	Sn					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	691	688	695	690	688	642	643	641	638	639
т. 2	690	692	695	689	688	642	647	637	638	636
т. 3	691	689	690	692	694	639	639	636	641	643
т. 4	689	689	688	694	692	641	645	640	645	641
т. 5	691	691	688	692	689	645	642	640	638	641
т. 6	688	694	692	690	694	642	642	644	642	644
т. 7	694	691	688	691	694	642	646	637	639	644
т. 8	694	690	693	690	689	642	642	642	637	644
т. 9	691	695	690	694	691	648	644	636	645	646
т. 10	691	693	689	690	693	645	643	637	646	641
т. 11	694	689	694	689	692	640	645	646	648	636
т. 12	692	692	689	692	695	646	648	636	637	648
т. 13	692	694	691	692	688	638	642	642	641	645

Таблица А.72 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линий олова и никеля
СО ЭК-О/Н/М 3

В имп/с

Индекс точки	Sn					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1318	1322	1314	1314	1322	446	443	448	444	447
т. 2	1315	1312	1314	1323	1313	448	447	447	442	443
т. 3	1320	1320	1323	1319	1312	443	444	445	445	449
т. 4	1316	1313	1319	1317	1315	444	447	450	450	449
т. 5	1311	1315	1315	1321	1318	449	446	444	445	448
т. 6	1322	1311	1318	1322	1318	448	447	442	448	450
т. 7	1314	1313	1320	1311	1315	448	445	449	442	442
т. 8	1316	1318	1316	1311	1314	450	445	448	447	447
т. 9	1316	1317	1316	1318	1315	448	444	450	442	447
т. 10	1311	1318	1316	1318	1319	448	445	450	448	449
т. 11	1316	1312	1311	1311	1319	447	443	447	445	450
т. 12	1320	1313	1321	1311	1323	444	443	444	443	449
т. 13	1319	1322	1318	1324	1322	450	446	442	443	449

Таблица А.73 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линий олова и никеля СО ЭК-О/Н/М 4

В имп/с

Индекс точки	Sn					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1629	1633	1634	1630	1640	485	480	489	482	486
т. 2	1630	1632	1632	1637	1629	481	489	482	488	486
т. 3	1629	1632	1634	1629	1637	480	489	485	488	486
т. 4	1628	1628	1641	1640	1636	485	482	488	484	489
т. 5	1633	1629	1626	1626	1634	480	484	489	489	485
т. 6	1632	1627	1639	1632	1627	483	484	488	482	483
т. 7	1627	1641	1638	1625	1636	489	482	484	487	482
т. 8	1632	1625	1627	1625	1642	487	483	487	488	489
т. 9	1633	1641	1629	1626	1635	484	481	487	482	487
т. 10	1628	1638	1628	1628	1638	483	480	482	480	480
т. 11	1637	1635	1630	1626	1637	484	482	483	485	487
т. 12	1638	1637	1626	1637	1637	488	482	489	484	486
т. 13	1641	1633	1632	1629	1641	480	485	484	484	486

Таблица А.74 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линий олова и никеля составного ЭС Sn 1/Ni 1

В имп/с

Индекс точки	Sn					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1923	1958	1960	1941	1945	709	710	710	709	709
т. 2	1988	1976	1990	1971	1970	709	710	709	709	710
т. 3	1867	1879	1879	1906	1868	710	710	710	710	710
т. 4	1851	1829	1847	1852	1842	710	710	710	710	709
т. 5	1884	1870	1869	1889	1904	710	709	710	710	710

Таблица А.75 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линий олова и никеля составного ЭС Sn 3/Ni 1

В имп/с

Ин-декс точки	Sn					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	2667	2672	2722	2624	2643	468	469	469	468	468
т. 2	2720	2718	2707	2716	2722	468	469	468	468	469
т. 3	2705	2700	2670	2746	2667	469	469	469	469	469
т. 4	2694	2707	2766	2698	2716	469	469	469	469	468
т. 5	2617	2613	2626	2602	2621	469	468	469	469	469

Таблица А.76 – Результаты определения метрологических характеристик СО ЭК-О/Н/М 1

Характеристика	СО ЭК-О/Н/М 1	ЭС Sn 1/Ni 1	ЭС Sn 3/Ni 1
Интенсивность пика $L\alpha$ -линии олова, имп/с	481,8	1906,3	2682,3
Поверхностная плотность оловянного покрытия, г/м ²	18,41	69,77	97,77
Толщина оловянного покрытия, мкм	2,52	9,56	13,39
Интенсивность пика $L\alpha$ -линии никеля, имп/с	865,2	709,4	468,7
Поверхностная плотность никелевого подслоя, г/м ²	44,0	36,1	36,1
Толщина никелевого подслоя, мкм	4,94	4,06	4,06

Таблица А.77 – Результаты определения метрологических характеристик СО ЭК-О/Н/М 2

Характеристика	СО ЭК-О/Н/М 2	ЭС Sn 1/Ni 1	ЭС Sn 3/Ni 1
Интенсивность пика $L\alpha$ -линии олова, имп/с	691,4	1906,3	2682,3
Поверхностная плотность оловянного покрытия, г/м ²	25,92	69,77	97,77
Толщина оловянного покрытия, мкм	3,61	9,56	13,39
Интенсивность пика $L\alpha$ -линии никеля, имп/с	642,4	709,4	468,7
Поверхностная плотность никелевого подслоя, г/м ²	42,8	36,1	36,1
Толщина никелевого подслоя, мкм	4,81	4,06	4,06

Таблица А.78 – Результаты определения метрологических характеристик СО ЭК-О/Н/М 3

Характеристика	СО ЭК-О/Н/М 3	ЭС Sn 1/Ni 1	ЭС Sn 3/Ni 1
Интенсивность пика $L\alpha$ -линии олова, имп/с	1317,2	1906,3	2682,3
Поверхностная плотность оловянного покрытия, г/м ²	48,50	69,77	97,77
Толщина оловянного покрытия, мкм	6,62	9,56	13,39
Интенсивность пика $L\alpha$ -линии никеля, имп/с	446,0	709,4	468,7
Поверхностная плотность никелевого подслоя, г/м ²	39,3	36,1	36,1
Толщина никелевого подслоя, мкм	4,42	4,12	4,11

Таблица А.79 – Результаты определения метрологических характеристик СО ЭК-О/Н/М 4

Характеристика	СО ЭК-О/Н/М 4	ЭС Sn 1/Ni 1	ЭС Sn 3/Ni 1
Интенсивность пика $L\alpha$ -линии олова, имп/с	1633,5	1906,3	2682,3
Поверхностная плотность оловянного покрытия, $г/м^2$	60,0	69,77	97,77
Толщина оловянного покрытия, мкм	8,21	9,56	13,39
Интенсивность пика $L\alpha$ -линии никеля, имп/с	484,7	709,4	468,7
Поверхностная плотность никелевого подслоя, $г/м^2$	37,8	36,1	36,1
Толщина никелевого подслоя, мкм	4,22	4,13	4,14

Таблица А.80 – Результаты оценки однородности поверхностной плотности оловянного покрытия

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	13
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	1632
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , $(имп/с)^2$	443
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , $(имп/с)^2$	18,1
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, $(имп/с)^2$	22,2
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, $(имп/с)^2$	4,5
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	6,9
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,4

Таблица А.81 – Результаты оценки однородности поверхностной плотности никелевого подслоя

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	13
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	485
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (имп/с) ²	245
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (имп/с) ²	13,6
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, (имп/с) ²	12,2
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, (имп/с) ²	3,4
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	5,2
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	1,1

Таблица А.82 – Результаты расчета погрешности аттестованных значений поверхностной плотности оловянного покрытия СО

Характеристика	Индекс СО			
	СО ЭК- О/Н/М 1	СО ЭК- О/Н/М 2	СО ЭК- О/Н/М 3	СО ЭК- О/Н/М 4
Средняя интенсивность \bar{X} , имп/с	482	691	1317	1634
Средний размах \bar{R} , имп/с	3	6	9	10
СКО SS_h , (имп/с) ²	0,3	0,5	3,6	5,2
СКО SS_h , г/м ²	0,02	0,02	0,13	0,19
Коэффициент a ($J=5$)	0,43	0,43	0,43	0,43
СКО результатов наблюдений S_e , имп/с	1,4	2,4	3,8	4,4
S_e^2/J , (имп/с) ²	0,4	1,2	2,9	3,8
Стандартное отклонение от однородности σ_h , имп/с	0,5	0,8	1,3	1,5
Стандартное отклонение случайной погрешности СО S_A , имп/с	±0,6	±1,0	±1,5	±1,8
Стандартное отклонение случайной погрешности S_A , г/м ²	±0,03	±0,04	±0,06	±0,06
Доверительные границы случайной составляющей погрешности ε при $P=0,95$, г/м ²	±0,06	±0,07	±0,11	±0,13
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±0,5	±0,5	±1,0	±1,2
Соотношение γ	8,9	7,3	8,8	9,5
Коэффициент $b(\gamma)$	-	0,8	-	-
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±0,6	±0,6	±1,5	±1,8
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±2,3	±2,4	±3,1	±3,0

Таблица А.83 – Результаты расчета погрешности аттестованных значений поверхностной плотности никелевого подслоя СО

Характеристика	Индекс СО			
	СО ЭК- О/Н/М 1	СО ЭК- О/Н/М 2	СО ЭК- О/Н/М 3	СО ЭК- О/Н/М 4
Средняя интенсивность \bar{X} , имп/с	864	642	446	485
Средний размах \bar{R} , имп/с	13	8	5	7
СКО SS_h , (имп/с) ²	2,8	3,1	1,3	2,1
СКО SS_h , г/м ²	0,14	0,20	0,11	0,17
Коэффициент a ($J=5$)	0,43	0,43	0,43	0,43
СКО результатов наблюдений S_e , имп/с	5,8	3,5	2,3	3,2
S_e^2/J , (имп/с) ²	6,6	2,5	1,1	2,0
Стандартное отклонение от однородности σ_h , имп/с	1,9	1,2	0,8	1,1
Стандартное отклонение случайной погрешности СО S_A , имп/с	±2,3	±1,4	±0,9	±1,3
Стандартное отклонение случайной погрешности S_A , г/м ²	±0,12	±0,09	±0,08	±0,10
Доверительные границы случайной составляющей погрешности ε при $P=0,95$, г/м ²	±0,24	±0,19	±0,16	±0,20
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±0,9	±0,9	±0,8	±0,8
Соотношение γ	3,8	4,6	4,9	3,9
Коэффициент $b(\gamma)$	0,76	0,78	0,78	0,76
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±1,5	±1,8	±1,4	±1,6
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±3,5	±4,3	±3,5	±4,4

Таблица А.84 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии никеля СО ЭК-3/Н/М 1

В имп/с

Ин- декс точки	Au					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	196,9	197,4	195,5	196,1	196,2	431,9	433,5	434,2	433,6	429,6
т. 2	196,1	195,9	196,5	197,2	196,0	431,4	430,4	433,4	429,4	430,6
т. 3	196,4	195,7	197,2	196,1	197,2	432,2	434,2	434,8	432,2	433,6
т. 4	195,7	195,5	197,0	196,2	197,3	431,7	435,4	429,5	431,4	433,9
т. 5	195,7	196,7	196,4	196,5	196,1	431,9	433,2	431,9	432,5	437,4
т. 6	195,9	197,4	195,5	197,3	196,8	431,5	433,7	434,4	433,7	431,0
т. 7	195,6	196,5	196,5	196,1	197,1	431,2	435,8	436,0	435,8	431,9
т. 8	196,2	195,7	195,6	196,2	197,3	432,9	434,2	429,5	429,1	435,3
т. 9	196,0	197,2	197,0	196,4	195,8	432,1	436,3	432,4	435,1	430,8
т. 10	196,4	197,1	196,1	195,7	195,8	430,6	437,3	431,9	434,6	437,3
т. 11	196,8	196,0	195,6	196,9	196,3	433,2	433,8	435,5	435,7	429,7
т. 12	196,6	195,9	195,8	196,0	195,7	431,4	433,6	436,1	431,9	437,4
т. 13	196,4	196,7	195,5	196,3	197,4	429,1	428,9	434,6	435,9	432,3

Таблица А.85 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии никеля СО ЭК-3/Н/М 2

В имп/с

Ин- декс точки	Au					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	204,5	205,0	203,4	203,2	204,9	428,0	430,7	430,4	429,7	429,3
т. 2	204,1	203,5	204,8	204,8	204,8	429,0	428,6	426,5	427,7	426,9
т. 3	204,3	203,9	203,5	204,7	204,0	430,1	430,7	429,3	430,5	429,6
т. 4	204,9	204,0	204,5	203,5	203,1	429,9	429,0	430,4	428,7	429,4
т. 5	204,6	203,1	203,3	203,8	204,5	426,7	426,8	428,9	428,9	430,4
т. 6	203,8	205,0	204,6	204,8	203,9	427,6	429,4	429,0	426,7	430,5
т. 7	204,4	204,8	204,9	205,0	205,0	429,3	430,4	427,7	428,6	428,8
т. 8	204,7	204,0	204,0	204,2	204,0	429,3	429,5	429,2	427,1	426,7
т. 9	204,1	204,0	204,0	203,6	203,2	429,7	426,5	429,8	429,1	427,7
т. 10	203,2	203,3	204,4	203,1	203,1	430,2	430,7	430,3	428,0	428,8
т. 11	203,9	204,0	203,9	204,0	203,7	429,3	429,0	429,3	430,0	427,9
т. 12	203,7	203,4	203,7	204,1	204,8	430,1	426,8	427,6	427,2	429,1
т. 13	204,0	204,1	203,8	204,3	204,3	429,4	430,4	429,2	430,4	430,0

Таблица А.86 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии никеля СО ЭК-3/Н/М 3

В имп/с

Ин- декс точки	Au					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	214,6	215,4	215,8	215,7	214,0	445,8	437,6	439,0	442,4	445,5
т. 2	214,5	213,9	214,5	215,9	214,2	441,1	438,1	440,6	438,8	438,1
т. 3	215,4	214,1	214,1	214,8	214,6	438,0	439,0	446,1	440,9	440,8
т. 4	215,2	215,9	214,0	214,6	216,0	441,7	438,1	441,7	440,8	443,9
т. 5	215,6	215,9	216,1	214,8	214,8	444,1	442,1	443,3	440,5	440,1
т. 6	214,0	214,0	214,5	214,1	214,5	444,7	441,0	443,6	441,5	444,0
т. 7	215,2	215,1	215,0	215,8	214,2	441,4	441,1	443,9	444,3	441,9
т. 8	214,2	214,4	214,6	215,6	215,4	439,1	438,9	440,1	439,3	442,8
т. 9	215,3	214,4	214,0	215,4	215,1	445,9	443,5	441,4	439,8	440,4
т. 10	215,7	214,6	214,4	214,7	214,3	441,2	437,7	444,7	440,3	444,0
т. 11	214,8	214,2	215,1	214,9	215,4	440,6	442,5	445,6	445,5	446,1
т. 12	216,0	214,3	214,8	215,2	215,9	442,7	444,0	446,2	438,7	441,2
т. 13	214,2	214,1	215,4	214,9	214,2	438,8	439,6	441,2	440,8	438,2

Таблица А.87 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии никеля СО ЭК-3/Н/М 4

В имп/с

Ин- декс точки	Au					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	821,3	818,0	817,9	817,2	817,0	436,7	431,4	433,9	435,2	438,8
т. 2	817,1	823,2	818,8	817,5	822,6	436,1	438,6	436,4	435,4	434,3
т. 3	816,4	816,1	817,8	823,1	817,0	436,0	434,1	432,2	432,9	433,3
т. 4	818,2	816,9	817,3	820,6	822,7	432,6	431,5	432,3	437,7	434,5
т. 5	822,8	817,4	819,6	822,4	823,7	433,2	436,1	438,9	439,3	433,4
т. 6	818,3	823,5	819,4	816,5	819,6	431,6	431,4	431,7	437,3	433,0
т. 7	822,5	822,8	815,7	821,5	822,3	437,1	439,5	432,7	432,7	431,4
т. 8	818,4	817,9	822,3	818,1	823,6	435,3	431,5	431,4	431,2	436,8
т. 9	817,7	817,5	823,6	819,0	822,9	439,4	438,5	432,0	436,1	438,0
т. 10	816,9	819,7	819,2	816,0	821,0	431,8	435,5	432,9	433,3	437,4
т. 11	815,7	820,8	820,8	816,6	823,0	438,0	438,3	431,7	438,5	439,3
т. 12	823,7	819,6	817,1	816,9	818,2	439,4	432,8	437,7	433,3	435,5
т. 13	820,1	816,7	818,1	816,1	817,3	437,6	431,9	434,1	438,5	433,9

Таблица А.88 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии никеля СО ЭК-3/Н/М 5

В имп/с

Ин-декс точки	Au					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1142,9	1136,7	1140,8	1140,3	1137,3	427,8	426,9	419,7	420,9	421,5
т. 2	1143,2	1144,3	1142,8	1141,2	1135,6	420,6	426,8	424,7	419,8	422,4
т. 3	1137,9	1139,2	1143,4	1142,5	1134,8	424,7	426,1	427,8	423,1	421,0
т. 4	1142,2	1135,5	1144,7	1137,3	1141,5	427,0	419,8	420,6	419,5	425,6
т. 5	1143,1	1141,1	1142,9	1143,7	1139,4	425,2	427,8	421,0	426,1	424,1
т. 6	1135,5	1137,2	1143,3	1144,4	1144,2	422,0	419,9	420,1	426,8	422,0
т. 7	1139,3	1135,2	1136,1	1134,2	1134,7	422,2	426,2	426,6	421,9	420,8
т. 8	1137,1	1141,3	1144,0	1140,7	1138,3	422,2	423,6	420,1	426,5	424,6
т. 9	1141,3	1141,1	1137,2	1133,9	1139,6	420,5	424,0	424,1	425,7	424,9
т. 10	1135,2	1140,8	1133,5	1139,5	1143,0	423,5	426,1	426,0	423,7	422,2
т. 11	1137,5	1137,5	1141,9	1134,9	1143,6	419,9	424,9	425,9	420,7	419,9
т. 12	1140,5	1140,5	1137,6	1134,8	1136,4	426,3	425,7	424,5	426,7	420,2
т. 13	1140,8	1139,5	1139,7	1136,0	1143,9	423,2	424,9	422,7	423,3	424,4

Таблица А.89 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии никеля составного ЭС Au 1/Ni 1

В имп/с

Индекс точки	Au					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1143	1139	1148	1167	1161	424	436	409	444	455
т. 2	1105	1116	1101	1120	1103	427	415	396	410	447
т. 3	1147	1128	1121	1132	1131	438	464	450	432	433
т. 4	1177	1185	1165	1183	1168	481	419	441	432	445
т. 5	1184	1208	1185	1178	1183	424	424	415	417	445

Таблица А.90 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии никеля составного ЭС Au 3/Ni 1

В имп/с

Индекс точки	Au					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1370	1380	1389	1383	1356	339	349	327	355	364
т. 2	1341	1351	1366	1342	1349	342	332	317	328	358
т. 3	1349	1366	1356	1356	1327	350	371	360	346	346
т. 4	1436	1436	1413	1442	1418	385	335	353	346	356
т. 5	1400	1410	1388	1416	1394	339	339	332	334	356

Таблица А.91 – Результаты оценки однородности поверхностной плотности золотого покрытия

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	13
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	196
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (имп/с) ²	8
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (имп/с) ²	0,1
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, (имп/с) ²	0,4
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, (имп/с) ²	0,03
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	1,0
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,5

Таблица А.92 – Результаты оценки однородности поверхностной плотности никелевого подслоя

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	13
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	433
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (имп/с) ²	44
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (имп/с) ²	0,3
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, (имп/с) ²	2,2
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, (имп/с) ²	0,07
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	2,2
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,5

Таблица А.93 – Результаты расчета погрешности поверхностной плотности золотого покрытия

Характеристика	Индекс СО				
	СО ЭК- З/Н/М				
	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6
Средняя интенсивность \bar{X} , имп/с	196	204	215	820	1138
Средний размах \bar{R} , имп/с	1,0	1,4	1,1	5,8	8,7
СКО SS_h , (имп/с) ²	0,2	0,2	0,3	0,8	1,1
СКО SS_h , г/м ²	0,01	0,02	0,05	0,05	0,07
Коэффициент a ($J=5$)	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
СКО результатов наблюдений S_e , имп/с	0,6	0,6	0,5	2,5	3,7
S_e^2/J , (имп/с) ²	0,07	0,07	0,04	1,23	2,80
Стандартное отклонение от однородности σ_n , имп/с	0,20	0,20	0,15	0,83	1,25
Стандартное отклонение случайной погрешности СО S_A , имп/с	0,25	±0,25	±0,19	±0,99	±1,50
Стандартное отклонение случайной погрешности S_A , г/м ²	0,02	0,03	0,04	0,06	0,10
Доверительные границы случайной составляющей погрешности ϵ при $P=0,95$, г/м ²	±0,04	±0,06	±0,08	±0,13	±0,21
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±0,28	±0,5	±0,9	±1,0	±1,6
Соотношение γ	8,2	8,5	11,8	8,4	7,7
Коэффициент $b(\gamma)$	-	-	-	-	-
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±0,4	±0,6	±1,0	±1,0	±1,3
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±2,5	±2,5	±2,3	±2,0	±1,7

Таблица А.93 – Результаты расчета погрешности поверхностной плотности никелевого подслоя

Характеристика	Индекс СО				
	СО ЭК- З/Н/М				
	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6
Средняя интенсивность \bar{X} , имп/с	432	429	442	435	424
Средний размах \bar{R} , имп/с	6	2,9	6,2	4,6	5,7
СКО SS_h , (имп/с) ²	2	0,9	1,0	1,4	1,0
СКО SS_h , г/м ²	0,17	0,07	0,08	0,11	0,08
Коэффициент a ($J=5$)	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
СКО результатов наблюдений S_e , имп/с	2,5	1,3	2,7	2,0	2,5
S_e^2/J , (имп/с) ²	1,27	0,32	1,41	0,78	1,21
Стандартное отклонение от однородности σ_n , имп/с	0,84	0,42	0,89	0,66	0,82
Стандартное отклонение случайной погрешности СО S_A , имп/с	1,0	0,5	1,1	0,8	1,0
Стандартное отклонение случайной погрешности S_A , г/м ²	±0,08	±0,04	±0,09	±0,07	±0,08
Доверительные границы случайной составляющей погрешности ϵ при $P=0,95$, г/м ²	±0,17	±0,08	±0,18	±0,13	±0,16
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±0,7	±0,7	±0,7	±0,7	±0,7
Соотношение γ	4,4	8,7	4,2	5,6	4,4
Коэффициент $b(\gamma)$	0,76	-	0,76	0,79	0,76
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±1,6	±1,1	±1,2	±1,4	±1,2
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±4,5	±3,2	±3,2	±3,8	±3,3

Таблица А.94 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля СО ЭК-С/Н/М 1

В имп/с

Индекс точки	Ag					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	197,9	197,4	198,4	194,8	204,1	265,0	265,5	265,0	263,8	263,6
т. 2	204,1	211,2	204,5	208,1	206,4	264,6	264,2	264,5	266,9	263,4
т. 3	215,2	211,2	215,9	213,1	205,2	267,2	266,5	267,3	268,3	267,5
т. 4	198,8	204,8	204,8	201,7	204,1	267,7	266,0	266,6	267,4	267,3
т. 5	206,0	202,2	196,7	209,0	206,0	267,7	266,0	266,1	266,9	267,2

Таблица А.95 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля СО ЭК-С/Н/М 2

В имп/с

Индекс точки	Ag					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	663,0	663,9	662,6	668,7	662,6	247,2	247,5	247,9	247,9	246,5
т. 2	665,0	668,2	665,6	662,8	665,0	251,0	246,7	249,4	250,6	247,1
т. 3	664,6	666,9	668,9	668,9	668,4	248,2	251,0	250,7	249,5	250,4
т. 4	666,6	665,1	665,6	664,8	663,3	246,8	248,0	249,3	249,4	249,2
т. 5	666,8	663,0	662,7	666,7	668,1	249,8	247,6	248,0	247,5	250,8

Таблица А.96 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля СО ЭК-С/Н/М 3

В имп/с

Измерение	Ag					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1169	1167	1171	1165	1172	244,0	243,7	245,6	242,1	244,0
т. 2	1169	1166	1166	1170	1166	246,0	242,5	243,6	243,1	243,3
т. 3	1171	1169	1169	1164	1172	242,4	241,6	243,6	242,4	244,3
т. 4	1161	1167	1170	1165	1162	244,2	245,6	245,1	242,6	242,8
т. 5	1169	1172	1167	1164	1170	245,0	243,0	242,1	243,6	243,4

Таблица А.97 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля СО ЭК-С/Н/М 4

В имп/с

Измерение	Ag					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1803	1808	1804	1807	1818	254,6	254,4	256,4	256,5	254,0
т. 2	1819	1810	1816	1811	1811	254,4	257,8	254,8	254,7	256,4
т. 3	1818	1817	1805	1811	1820	253,3	256,8	257,1	254,6	253,0
т. 4	1819	1818	1805	1816	1818	256,2	255,5	254,6	255,8	255,8
т. 5	1803	1816	1816	1819	1814	253,5	254,5	256,7	254,0	257,4

Таблица А.98 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля СО ЭК-С/Н/М 5

В имп/с

Измерение	Ag					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	2810	2814	2822	2835	2824	290,8	292,6	290,9	292,9	290,3
т. 2	2813	2815	2810	2818	2814	288,8	290,4	292,8	292,8	290,2
т. 3	2820	2831	2823	2828	2835	291,6	290,2	290,9	291,4	291,4
т. 4	2832	2807	2822	2823	2829	293,0	289,8	293,7	293,3	291,0
т. 5	2826	2833	2808	2814	2816	289,3	288,8	289,0	293,2	289,4

Таблица А.99 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля составного ЭС Ag 1/Ni 1

В имп/с

Точка	Ag					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	666,4	671,7	674,7	670,9	669,8	252,3	256,0	252,2	251,1	254,6
т. 2	698,7	708,6	702,9	708,4	712,9	251,4	253,0	252,7	248,3	251,6
т. 3	698,7	715,0	705,8	703,4	709,3	251,1	247,3	245,9	246,5	248,8
т. 4	677,8	682,8	673,3	682,6	678,8	255,7	253,0	258,9	250,0	247,9
т. 5	705,5	705,8	686,6	700,6	710,3	252,0	259,4	248,5	252,0	252,5

Таблица А.100 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля составного ЭС Ag 5/Ni 1

В имп/с

Точка	Ag					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1511	1524	1505	1512	1491	126,2	128,0	126,1	125,6	127,3
т. 2	1620	1595	1613	1614	1589	125,7	126,5	126,4	124,2	125,8
т. 3	1566	1585	1574	1574	1575	125,6	123,7	123,0	123,3	124,4
т. 4	1587	1565	1556	1572	1574	127,9	126,5	129,5	125,0	124,0
т. 5	1496	1494	1505	1524	1512	126,0	129,7	124,3	126,0	126,3

Таблица А.101 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля составного ЭС Ag 7/Ni 1

В имп/с

Точка	Ag					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	2190	2164	2179	2183	2162	75,7	76,8	75,7	75,3	76,4
т. 2	2188	2159	2188	2151	2174	75,4	75,9	75,8	74,5	75,5
т. 3	2118	2131	2125	2151	2120	75,3	74,2	73,8	74,0	74,6
т. 4	2129	2133	2153	2139	2131	76,7	75,9	77,7	75,0	74,4
т.5	2178	2172	2202	2171	2163	75,6	77,8	74,6	75,6	75,8

Таблица А.102 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий серебра и никеля составного ЭС Ag 8/Ni 1

В имп/с

Точка	Ag					Ni				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	2621	2619	2583	2635	2557	50,5	51,2	50,4	50,2	50,9
т. 2	2695	2671	2726	2754	2740	50,3	50,6	50,5	49,7	50,3
т. 3	2621	2643	2662	2638	2657	50,2	49,5	49,2	49,3	49,8
т. 4	2716	2747	2643	2664	2680	51,1	50,6	51,8	50,0	49,6
т. 5	2721	2690	2714	2633	2680	50,4	51,9	49,7	50,4	50,5

Таблица А.103– Результаты оценки однородности серебряного покрытия

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	5
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	205
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (имп/с) ²	779
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (имп/с) ²	1
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, (имп/с) ²	39
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, (имп/с) ²	0
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	9,2
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	4,5

Таблица А.104 – Результаты оценки однородности никелевого подслоя

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	5
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	266
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (имп/с) ²	51
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (имп/с) ²	1
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, (имп/с) ²	3
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, (имп/с) ²	0
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	2,3
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,9

Таблица А.105 – Результаты расчета погрешности для поверхностной плотности серебряного покрытия СО

Характеристика	Образец				
	СО ЭК- С/Н/М 1	СО ЭК- С/Н/М 2	СО ЭК- С/Н/М 3	СО ЭК- С/Н/М 4	СО ЭК- С/Н/М 5
1	2	3	4	5	6
Средняя интенсивность \bar{X} , имп/с	266	666	1166	1811	2822
Средний размах \bar{R} , имп/с	4	4	7	13	23
СКО SS_h , (имп/с) ²	1	1	2	3	12
СКО SS_h , г/м ²	0,11	0,07	0,10	0,16	0,58
Коэффициент a ($J=5$)	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
СКО результатов наблюдений S_e , имп/с	1,5	1,7	3,0	5,4	9,8
S_e^2/J , (имп/с) ²	0,48	0,57	1,81	5,87	19,22
Стандартное отклонение от однородности σ_n , имп/с	0,52	0,56	1,00	1,81	3,27
Стандартное отклонение случайной погрешности СО S_A , имп/с	0,62	0,68	1,2	2,2	3,9
Стандартное отклонение случайной погрешности S_A , г/м ²	0,09	0,03	0,06	0,10	0,19
Доверительные границы случайной составляющей погрешности ε при $P=0,95$, г/м ²	±0,18	±0,07	±0,12	±0,20	±0,37
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±0,76	±0,67	±1,1	±1,7	±2,7
Соотношение γ	4,4	10,0	9,9	8,5	7,3
Коэффициент $b(\gamma)$	0,76	-	-	-	0,8
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±1,4	±1,1	±1,4	±1,8	±3,3

Окончание таблицы А.105

1	2	3	4	5	6
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	$\pm 3,6$	$\pm 3,3$	$\pm 2,4$	$\pm 2,1$	$\pm 2,5$

Таблица А.106 – Результаты расчета погрешности поверхностной плотности никелевого под-
слоя СО

Характеристика	Образец				
	СО ЭК- С/Н/М 1	СО ЭК- С/Н/М 2	СО ЭК- С/Н/М 3	СО ЭК- С/Н/М 4	СО ЭК- С/Н/М 5
1	2	3	4	5	6
Средняя интенсивность \bar{X} , имп/с	266	249	244	256	291
Средний размах \bar{R} , имп/с	4	3	3	3	4
СКО SS_h , (имп/с) ²	0	1	1	1	1
СКО SS_h , г/м ²	0,06	0,14	0,16	0,14	0,16
Коэффициент a ($J=5$)	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
СКО результатов наблюдений S_e , имп/с	1,6	1,5	1,2	1,3	1,5
S_e^2/J , (имп/с) ²	0,52	0,42	0,31	0,35	0,47
Стандартное отклонение от однородности σ_n , имп/с	0,54	0,48	0,42	0,44	0,51
Стандартное отклонение случайной погрешности СО S_A , имп/с	0,65	0,58	0,50	0,53	0,62
Стандартное отклонение случайной погрешности S_A , г/м ²	0,09	0,08	0,07	0,08	0,09
Доверительные границы случайной составляющей погрешности ε при $P=0,95$, г/м ²	$\pm 0,19$	$\pm 0,17$	$\pm 0,14$	$\pm 0,15$	$\pm 0,18$
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	$\pm 2,0$				

Окончание таблицы А.106

1	2	3	4	5	6
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 Θ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	$\pm 0,76$	$\pm 0,71$	$\pm 0,70$	$\pm 0,73$	$\pm 0,83$
Соотношение γ	4,2	4,4	5,0	4,9	4,8
Коэффициент $b(\gamma)$	0,76	0,76	0,78	0,78	0,78
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	$\pm 1,1$	$\pm 1,5$	$\pm 1,6$	$\pm 1,5$	$\pm 1,6$
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	$\pm 2,8$	$\pm 4,3$	$\pm 4,6$	$\pm 4,2$	$\pm 3,8$

Таблица А.107 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди СО ЭК-Н/М/Ст 1

В имп/с

Индекс точки	Ni					Cu				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	260,4	255,4	261,1	260,0	256,5	1344	1340	1344	1346	1369
т. 2	253,0	255,4	253,7	246,3	255,6	1370	1361	1376	1374	1347
т. 3	258,9	267,3	261,3	264,7	257,8	1341	1330	1352	1341	1369
т. 4	267,8	263,0	263,2	260,6	267,3	1342	1336	1323	1327	1342
т. 5	255,4	255,8	255,2	255,8	256,1	1354	1345	1335	1341	1340
т. 6	268,0	275,2	273,9	267,3	269,3	1361	1333	1353	1359	1372
т. 7	270,2	269,1	271,3	271,3	268,6	1347	1383	1370	1348	1341
т. 8	263,7	260,8	255,6	263,0	265,6	1376	1376	1374	1389	1374
т. 9	281,2	270,6	274,9	276,2	283,4	1360	1358	1360	1355	1347
т. 10	290,8	284,5	278,8	279,5	278,0	1355	1360	1353	1358	1371
т. 11	262,8	263,0	257,1	266,5	270,6	1341	1364	1358	1371	1380
т. 12	274,9	262,1	273,2	272,6	270,4	1344	1340	1344	1346	1369
т. 13	276,9	266,0	268,9	270,2	278,6	1370	1361	1376	1374	1347

Таблица А.108 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди
СО ЭК-Н/М/Ст 2

В имп/с

Индекс точки	Ni					Cu				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	367,2	368,7	367,2	369,8	369,1	1467	1461	1482	1480	1476
т. 2	370,3	368,1	368,4	367,4	367,2	1478	1476	1484	1485	1468
т. 3	367,9	367,9	370,1	367,6	370,7	1466	1479	1484	1474	1474
т. 4	369,7	368,1	368,1	368,4	370,8	1458	1479	1458	1466	1468
т. 5	370,1	368,1	368,0	370,3	368,0	1468	1460	1470	1480	1477
т. 6	368,1	367,5	370,2	369,1	368,3	1473	1462	1469	1482	1474
т. 7	367,8	368,7	367,9	369,1	369,2	1469	1467	1462	1467	1466
т. 8	368,2	368,0	367,6	369,4	369,8	1473	1473	1458	1476	1482
т. 9	370,7	367,2	368,1	370,1	368,5	1485	1471	1477	1482	1477
т. 10	367,9	368,8	370,0	368,6	370,1	1471	1477	1461	1462	1482
т. 11	367,6	367,6	367,8	369,5	369,2	1471	1462	1468	1457	1469
т. 12	369,1	368,5	370,1	368,9	370,8	1474	1464	1486	1463	1467
т. 13	368,3	369,5	369,3	368,4	367,2	1460	1466	1483	1470	1481

Таблица А.109 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди
СО ЭК-Н/М/Ст 3

В имп/с

Индекс точки	Ni					Cu				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1413	1409	1411	1409	1407	1550	1565	1552	1567	1579
т. 2	1404	1403	1403	1403	1405	1575	1570	1572	1576	1573
т. 3	1405	1408	1410	1414	1404	1552	1560	1572	1578	1580
т. 4	1412	1403	1415	1409	1409	1554	1564	1571	1553	1573
т. 5	1412	1413	1406	1414	1410	1551	1552	1570	1576	1572
т. 6	1410	1403	1407	1405	1413	1562	1571	1562	1575	1580
т. 7	1416	1410	1408	1403	1414	1567	1562	1560	1576	1570
т. 8	1414	1415	1406	1411	1413	1560	1552	1557	1575	1555
т. 9	1403	1405	1409	1406	1415	1574	1565	1563	1552	1575
т. 10	1405	1405	1410	1407	1414	1558	1566	1563	1553	1552
т. 11	1407	1409	1415	1405	1402	1567	1570	1577	1573	1565
т. 12	1413	1411	1415	1408	1404	1578	1571	1570	1576	1581
т. 13	1403	1404	1405	1412	1407	1577	1555	1563	1571	1561

Таблица А.110 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди
СО ЭК-Н/М/Ст 4

В имп/с

Индекс точки	Ni					Cu				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	2044	2050	2052	2050	2052	1575	1573	1598	1596	1576
т. 2	2050	2052	2056	2047	2046	1585	1588	1577	1581	1597
т. 3	2041	2050	2053	2041	2049	1595	1571	1568	1582	1595
т. 4	2040	2050	2055	2055	2051	1580	1572	1569	1586	1599
т. 5	2045	2047	2043	2052	2057	1570	1595	1589	1572	1581
т. 6	2048	2041	2056	2044	2056	1591	1590	1593	1576	1582
т. 7	2057	2048	2055	2049	2057	1573	1598	1572	1585	1591
т. 8	2049	2043	2042	2053	2054	1592	1579	1569	1596	1579
т. 9	2050	2040	2044	2043	2044	1574	1590	1568	1586	1570
т. 10	2057	2058	2051	2043	2058	1591	1574	1582	1588	1592
т. 11	2060	2059	2055	2055	2042	1592	1595	1584	1595	1580
т. 12	2055	2054	2045	2043	2052	1597	1586	1594	1588	1576
т. 13	2059	2042	2043	2044	2052	1577	1592	1573	1571	1582

Таблица А.111 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди
СО ЭК-Н/М/Ст 5

В имп/с

Индекс точки	Ni					Cu				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	2146	2142	2133	2129	2127	1227	1213	1227	1214	1214
т. 2	2144	2132	2140	2135	2127	1219	1227	1205	1227	1225
т. 3	2144	2134	2127	2143	2137	1228	1217	1213	1219	1215
т. 4	2145	2127	2136	2126	2129	1205	1211	1221	1208	1220
т. 5	2133	2144	2142	2144	2142	1220	1220	1219	1225	1224
т. 6	2128	2139	2130	2137	2138	1208	1206	1212	1223	1227
т. 7	2138	2135	2130	2139	2140	1222	1211	1213	1209	1219
т. 8	2136	2133	2141	2145	2147	1220	1216	1218	1208	1219
т. 9	2144	2146	2146	2134	2147	1216	1224	1218	1220	1214
т. 10	2136	2147	2143	2143	2131	1209	1224	1222	1219	1226
т. 11	2142	2142	2135	2144	2141	1211	1214	1209	1220	1212
т. 12	2140	2148	2141	2147	2143	1211	1224	1216	1228	1223
т. 13	2128	2140	2129	2140	2142	1212	1211	1209	1223	1209

Таблица А.112 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди СО ЭК-Н/М/Ст 6

В имп/с

Индекс точки	Ni					Cu				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	2638	2626	2627	2641	2637	1435	1448	1422	1433	1448
т. 2	2633	2641	2636	2624	2630	1435	1434	1436	1424	1445
т. 3	2620	2641	2625	2641	2627	1434	1441	1421	1423	1424
т. 4	2643	2637	2643	2634	2640	1438	1448	1449	1449	1431
т. 5	2629	2644	2632	2637	2639	1432	1429	1427	1431	1431
т. 6	2631	2628	2636	2636	2623	1430	1423	1426	1424	1443
т. 7	2621	2638	2632	2639	2642	1449	1442	1440	1427	1432
т. 8	2631	2625	2645	2634	2629	1441	1432	1440	1446	1428
т. 9	2631	2635	2619	2636	2620	1448	1440	1441	1438	1426
т. 10	2639	2632	2644	2632	2638	1438	1425	1423	1442	1447
т. 11	2641	2638	2632	2642	2634	1444	1430	1447	1440	1427
т. 12	2619	2630	2623	2627	2628	1435	1437	1430	1434	1447
т. 13	2623	2628	2634	2642	2633	1425	1425	1434	1423	1428

Таблица А.113 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди составного ЭС Ni 1/Cu 12

В имп/с

Индекс точки	Ni					Cu				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1261	1253	1257	1232	1246	1240	1240	1241	1232	1240
т. 2	1254	1254	1254	1245	1248	1239	1238	1237	1241	1242
т. 3	1240	1245	1234	1245	1261	1232	1236	1240	1238	1239
т. 4	1236	1244	1231	1244	1251	1239	1240	1236	1236	1231
т. 5	1242	1238	1246	1250	1235	1231	1239	1241	1235	1241

Таблица А.114 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди составного ЭС Ni 2/Cu 12

В имп/с

Индекс точки	Ni					Cu				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	1981	1996	1965	1987	1973	868,0	868,0	868,7	862,4	868,0
т. 2	1960	1991	2013	1981	1985	867,3	866,6	865,9	868,7	869,4
т. 3	2063	2052	2067	2041	2086	862,4	865,2	868,0	866,6	867,3
т. 4	1999	1991	1998	1990	1942	867,3	868,0	865,2	865,2	861,7
т. 5	1999	1973	1990	2007	1981	861,7	867,3	868,7	864,5	868,7

Таблица А.115 – Результаты измерения интенсивности пиков $K\alpha$ -линий никеля и меди составного ЭС Ni 4/Cu 12

В имп/с

Индекс точки	Ni					Cu				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	2576	2595	2611	2639	2582	620,0	620,0	620,5	616,0	620,0
т. 2	2600	2567	2567	2624	2611	619,5	619,0	618,5	620,5	621,0
т. 3	2630	2591	2628	2628	2671	616,0	618,0	620,0	619,0	619,5
т. 4	2584	2621	2624	2626	2602	619,5	620,0	618,0	618,0	615,5
т. 5	2556	2578	2602	2641	2589	615,5	619,5	620,5	617,5	620,5

Таблица А.116 – Результаты оценки однородности поверхностной плотности никелевого покрытия

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	13
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	482
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (имп/с) ²	35
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (имп/с) ²	2
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, (имп/с) ²	2
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, (имп/с) ²	0
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	2,0
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,4

Таблица А.117 – Результаты оценки однородности поверхностной плотности медного подслоя

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	13
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	866
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (имп/с) ²	616
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (имп/с) ²	20
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, (имп/с) ²	31
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, (имп/с) ²	5
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	8,2
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,9

Окончание таблицы А.118

1	2	3	4	5	6	7
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 Θ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	$\pm 0,23$	$\pm 0,55$	$\pm 1,2$	$\pm 1,6$	$\pm 1,7$	$\pm 2,3$
Соотношение γ	1,2	8,7	8,3	11,0	8,1	7,9
Коэффициент $b(\gamma)$	0,74	-	-	-	-	-
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	$\pm 0,5$	$\pm 0,6$	$\pm 1,4$	$\pm 2,4$	$\pm 3,0$	$\pm 3,0$
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	$\pm 4,6$	$\pm 2,3$	$\pm 2,3$	$\pm 2,9$	$\pm 3,5$	$\pm 2,6$

Таблица А.119 – Результаты расчета погрешности поверхностной плотности медного подслоя СО

Характеристика	Индекс СО					
	СО ЭК- Н/М/Ст 1	СО ЭК- Н/М/Ст 2	СО ЭК- Н/М/Ст 3	СО ЭК- Н/М/Ст 4	СО ЭК- Н/М/Ст 5	СО ЭК- Н/М/Ст 6
1	2	3	4	5	6	7
Средняя интенсивность \bar{X} , имп/с	1348	1471	1565	1580	1214	1433
Средний размах \bar{R} , имп/с	38	16	24	24	12	19
СКО SS_h , (имп/с) ²	18	11	23	9	17	20
СКО SS_h , г/м ²	1,41	0,89	1,84	0,46	1,38	1,61
Коэффициент a ($J=5$)	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
СКО результатов наблюдений S_e , имп/с	16,3	6,9	10,1	10,3	5,2	8,2
S_e^2/J , (имп/с) ²	52,8	9,5	20,6	21,3	5,3	13,3

Окончание таблицы А.119

1	2	3	4	5	6	7
Стандартное отклонение от однородности σ_H , имп/с	5,4	2,3	3,4	3,4	1,7	2,7
Стандартное отклонение случайной погрешности СО S_A , имп/с	6,5	2,8	4,1	4,1	2,1	3,3
Стандартное отклонение случайной погрешности S_A , г/м ²	0,50	0,22	0,33	0,21	0,17	0,27
Доверительные границы случайной составляющей погрешности ε при $P=0,95$, г/м ²	±1,0	±0,43	±0,66	±0,43	±0,34	±0,54
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0	±2,0
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±2,1	±2,3	±2,5	±1,6	±2,0	±2,3
Соотношение γ	2,1	5,4	3,9	3,9	6,0	4,5
Коэффициент $b(\gamma)$	0,71	0,78	0,76	0,76	0,79	0,76
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	±4,8	±3,9	±5,5	±2,8	±4,7	±5,1
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	±4,6	±3,4	±4,3	±3,4	±4,7	±4,4

Таблица А.120 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии серебра СО ЭК-3/С/М 1

В имп/с

Индекс точки	Au					Ag				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	118,9	119,1	118,5	118,9	119,5	899,7	899,8	910,4	915,5	909,6
т. 2	119,0	119,1	119,2	119,3	118,4	915,0	910,0	908,9	905,3	906,8
т. 3	119,0	119,0	118,7	118,8	118,9	908,5	910,3	911,4	911,2	906,0
т. 4	119,2	118,8	118,8	118,8	118,5	907,5	913,2	904,0	914,7	913,7
т. 5	119,3	118,7	119,6	118,8	119,4	916,0	911,8	904,3	900,9	910,0
т. 6	118,7	119,2	118,8	119,4	119,5	909,7	915,2	907,1	904,6	916,7
т. 7	118,5	119,5	119,3	119,6	118,4	905,4	901,1	905,2	908,0	901,8
т. 8	119,0	119,1	118,6	119,4	119,3	901,9	900,8	898,9	904,7	916,6
т. 9	118,6	119,4	118,9	118,6	118,8	905,3	907,5	915,0	907,5	916,4
т. 10	118,9	118,9	119,5	118,8	118,7	914,4	909,5	906,7	904,2	907,1
т. 11	119,0	119,1	118,7	119,2	119,5	913,9	908,1	903,0	915,6	912,1
т. 12	118,9	118,7	119,3	119,3	118,7	909,1	902,8	899,0	913,1	916,6
т. 13	118,6	119,3	119,3	119,6	119,1	906,8	916,5	915,0	902,0	908,4

Таблица А.121 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии серебра СО ЭК-3/С/М 2

В имп/с

Индекс точки	Au					Ag				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	217,1	218,8	217,5	219,0	218,8	1056	1051	1058	1042	1059
т. 2	218,0	219,0	218,7	218,1	218,0	1052	1040	1044	1048	1051
т. 3	217,4	217,0	217,0	217,9	218,2	1054	1054	1056	1045	1040
т. 4	217,8	218,5	217,3	217,2	218,6	1049	1045	1058	1059	1048
т. 5	218,8	217,4	217,5	218,0	218,2	1040	1042	1042	1060	1058
т. 6	217,2	218,0	218,1	218,1	217,6	1060	1051	1045	1058	1048
т. 7	218,9	217,1	218,4	217,3	217,0	1059	1044	1057	1049	1057
т. 8	216,9	217,8	218,9	218,8	217,2	1049	1049	1042	1053	1040
т. 9	217,6	218,8	217,0	218,6	219,1	1047	1045	1054	1044	1041
т. 10	217,3	217,1	218,0	217,8	218,4	1054	1040	1049	1042	1043
т. 11	218,9	218,1	218,7	218,3	217,1	1048	1043	1045	1044	1053
т. 12	218,8	218,9	217,0	217,0	217,7	1046	1052	1055	1050	1042
т. 13	217,9	217,6	217,2	218,0	218,4	1060	1044	1052	1057	1044

Таблица А.122 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии серебра СО ЭК-3/С/М 3

В имп/с

Индекс точки	Au					Ag				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	306,9	306,6	304,2	304,1	306,6	849,7	845,7	845,9	849,5	847,4
т. 2	304,2	305,5	307,0	307,0	305,5	840,1	842,4	849,2	850,3	850,3
т. 3	304,6	306,0	304,2	305,8	305,1	844,9	853,0	842,6	840,5	843,0
т. 4	304,7	304,2	304,9	307,0	304,8	846,0	846,7	852,5	843,3	853,2
т. 5	305,9	306,1	304,1	304,6	304,4	850,4	847,8	848,3	844,2	840,0
т. 6	307,1	306,2	305,2	304,8	305,0	841,8	843,8	850,2	854,1	854,9
т. 7	306,3	304,9	305,3	306,0	306,5	852,6	844,7	845,2	847,6	842,2
т. 8	306,6	304,8	306,0	306,1	304,6	855,2	847,6	854,8	843,9	846,8
т. 9	304,6	306,7	305,5	304,7	304,9	855,7	853,2	847,9	850,6	841,8
т. 10	306,8	305,8	306,9	306,5	304,7	851,3	843,6	846,1	840,7	854,5
т. 11	305,1	307,1	307,0	304,9	305,7	846,5	839,6	841,3	844,6	844,7
т. 12	304,1	304,9	304,3	304,8	304,5	852,4	850,9	842,1	853,3	849,6
т. 13	304,2	307,0	304,5	304,4	304,6	843,4	845,1	854,5	842,8	855,7

Таблица А.123 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии серебра СО ЭК-3/С/М 4

В имп/с

Индекс точки	Au					Ag				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	483,8	482,9	486,7	484,7	485,8	912,0	911,6	921,4	925,3	918,5
т. 2	483,2	486,3	487,0	485,5	484,7	910,7	925,3	924,4	913,9	912,3
т. 3	483,7	486,7	482,8	486,3	484,6	916,3	922,6	917,7	921,2	919,7
т. 4	483,6	486,9	483,3	483,7	486,9	914,7	919,4	920,8	915,0	917,9
т. 5	484,1	487,2	482,5	486,4	486,5	919,0	910,8	915,9	920,1	914,0
т. 6	484,8	483,6	484,3	485,7	484,6	925,9	916,2	922,0	911,5	909,9
т. 7	484,2	485,6	485,6	485,3	483,6	915,0	910,3	916,0	919,9	923,3
т. 8	485,1	485,0	484,1	486,1	484,4	924,2	918,1	918,9	924,0	913,1
т. 9	486,5	486,8	486,0	483,7	486,4	911,4	914,3	918,1	920,2	914,3
т. 10	482,7	486,2	485,8	486,0	485,6	916,7	927,8	918,8	914,6	922,6
т. 11	483,6	484,4	482,8	484,1	483,6	916,1	914,9	912,2	928,0	921,7
т. 12	484,1	485,8	486,9	482,4	484,1	922,6	912,5	922,0	925,4	919,8
т. 13	484,1	486,7	482,6	484,8	482,6	926,7	919,1	919,5	916,5	923,4

Таблица А.124 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии серебра СО ЭК-3/С/М 5

В имп/с

Индекс точки	Au					Ag				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	643,7	644,6	643,5	641,1	644,5	669,4	657,3	665,1	661,7	657,3
т. 2	644,3	643,3	641,9	640,9	642,5	663,8	658,4	661,3	665,2	665,8
т. 3	641,0	639,5	639,3	645,0	640,0	661,5	663,3	668,9	667,7	668,3
т. 4	645,0	640,4	642,2	641,4	645,1	668,9	666,6	668,2	668,2	669,2
т. 5	644,6	641,3	642,1	639,9	641,4	663,4	657,9	663,5	658,2	664,9
т. 6	641,8	642,2	643,3	640,9	642,5	664,7	663,0	656,7	660,7	659,2
т. 7	643,1	643,8	645,0	640,8	642,4	661,8	663,2	656,5	662,9	664,3
т. 8	641,9	645,3	641,3	642,5	639,1	658,7	663,7	657,3	662,6	660,8
т. 9	640,2	641,6	642,8	643,4	643,6	668,4	656,6	665,7	667,5	661,5
т. 10	642,5	643,7	644,3	639,0	640,9	660,4	669,2	658,0	660,4	664,2
т. 11	639,4	640,0	642,8	640,3	640,2	663,5	660,8	657,1	658,5	660,5
т. 12	642,3	644,0	639,2	641,8	642,8	661,5	667,2	665,1	663,2	668,7
т. 13	640,3	645,2	643,8	640,2	644,0	667,6	669,3	657,6	656,8	657,4

Таблица А.125 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии серебра составного ЭС Au 1/Ag 1

В имп/с

Индекс точки	Au					Ag				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	571,6	563,3	556,0	563,2	561,9	1359	1347	1359	1353	1348
т. 2	549,6	564,0	561,2	558,9	559,9	1299	1276	1308	1318	1331
т. 3	552,3	553,1	557,2	563,7	551,0	1441	1443	1415	1425	1357
т. 4	567,5	570,5	576,8	577,0	564,4	1379	1414	1368	1383	1387
т. 5	568,1	572,5	559,2	574,6	575,4	1352	1328	1341	1314	1294

Таблица А.126 – Результаты измерения интенсивности пиков $L\alpha$ -линии золота и $K\alpha$ -линии серебра составного ЭС Au 3/Ag 1

В имп/с

Индекс точки	Au					Ag				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
т. 1	698,2	689,9	702,6	689,8	693,6	1087	1078	1087	1082	1078
т. 2	662,3	679,3	668,3	671,2	658,5	1039	1021	1046	1054	1065
т. 3	694,1	684,3	665,7	690,8	672,4	1153	1154	1132	1140	1086
т. 4	707,4	694,8	721,9	704,7	698,0	1103	1131	1094	1106	1110
т. 5	701,2	706,3	680,0	704,9	711,1	1082	1062	1073	1051	1035

Таблица А.127 – Результаты оценки однородности поверхностной плотности золотого покрытия

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	13
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	119
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (имп/с) ²	3
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (имп/с) ²	0,30
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, (имп/с) ²	0,1
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, (имп/с) ²	0,07
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	0,6
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,5

Таблица А.128 – Результаты оценки однородности поверхностной плотности серебряного под-
слоя

Характеристика	Значение
Количество измерений в точке J	5
Количество точек N	13
Среднее значение всех результатов измерения, имп/с	908
Сумма квадратов отклонений от средних значений SS_e , (имп/с) ²	570
Сумма квадратов отклонений средних арифметических значений для каждой точки SS_H , (имп/с) ²	8,23
Средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений, (имп/с) ²	28,5
Средний квадрат отклонений результатов измерений между пробами, (имп/с) ²	2,06
Стандартное отклонение от однородности S_H в абсолютной форме, имп/с	7,9
Стандартное отклонение от однородности S_H в относительной форме, %	0,9

Таблица А.129 – Результаты расчета погрешности поверхностной плотности золотого покрытия СО

Характеристика	Индекс СО				
	СО ЭК- З/С/М 1	СО ЭК- З/С/М 2	СО ЭК- З/С/М 3	СО ЭК- З/С/М 4	СО ЭК- З/С/М 5
1	2	3	4	5	6
Средняя интенсивность \bar{X} , имп/с	119	218	305	485	642
Средний размах \bar{R} , имп/с	0,6	1,4	2,0	3,0	3,6
СКО SS_h , (имп/с) ²	0,07	0,19	0,42	0,64	1,31
СКО SS_h , г/м ²	0,01	0,02	0,06	0,09	0,19
Коэффициент a ($J=5$)	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
СКО результатов наблюдений S_e , имп/с	0,3	0,6	0,9	1,3	1,5
S_e^2/J , (имп/с) ²	0,01	0,07	0,15	0,32	0,48
Стандартное отклонение от однородности σ_h , имп/с	0,09	0,20	0,29	0,42	0,52
Стандартное отклонение случайной погрешности СО S_A , имп/с	0,11	0,24	0,35	0,51	0,62

Окончание таблицы А.129

1	2	3	4	5	6
Стандартное отклонение случайной погрешности S_A , г/м ²	0,01	0,03	0,05	0,07	0,09
Доверительные границы случайной составляющей погрешности ε при $P=0,95$, г/м ²	$\pm 0,02$	$\pm 0,06$	$\pm 0,09$	$\pm 0,14$	$\pm 0,18$
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	$\pm 2,0$				
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$	$\pm 0,8$	$\pm 1,3$	$\pm 1,8$
Соотношение γ	11,3	9,3	9,0	9,7	10,5
Коэффициент $b(\gamma)$	-	-	-	-	-
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95$, г/м ²	$\pm 0,4$	$\pm 0,7$	$\pm 1,0$	$\pm 1,4$	$\pm 1,9$
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95$, %	$\pm 2,9$	$\pm 2,5$	$\pm 2,5$	$\pm 2,0$	$\pm 2,1$

Таблица А.130 – Результаты расчета погрешности поверхностной плотности серебряного подслоя СО

Характеристика	Индекс СО				
	СО ЭК-3/С/М 1	СО ЭК-3/С/М 2	СО ЭК-3/С/М 3	СО ЭК-3/С/М 4	СО ЭК-3/С/М 5
1	2	3	4	5	6
Средняя интенсивность \bar{X} , имп/с	908	1052	846	917	663
Средний размах \bar{R} , имп/с	13,0	14,8	11,4	12,0	9,5
СКО SS_h , (имп/с) ²	2,06	3,97	3,00	3,22	2,39
СКО SS_h , г/м ²	0,09	0,18	0,14	0,15	0,11
Коэффициент a ($J=5$)	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
СКО результатов наблюдений S_e , имп/с	5,6	6,4	4,9	5,2	4,1

Окончание таблицы А.130

1	2	3	4	5	6
$S_e^2/J, (\text{имп/с})^2$	6,29	8,10	4,81	5,34	3,31
Стандартное отклонение от однородности $\sigma_n, \text{имп/с}$	1,9	2,1	1,6	1,7	1,4
Стандартное отклонение случайной погрешности СО $S_A, \text{имп/с}$	2,3	2,6	2,0	2,1	1,6
Стандартное отклонение случайной погрешности $S_A, \text{г/м}^2$	0,10	0,12	0,09	0,10	0,07
Доверительные границы случайной составляющей погрешности ε при $P=0,95, \text{г/м}^2$	$\pm 0,21$	$\pm 0,23$	$\pm 0,18$	$\pm 0,19$	$\pm 0,15$
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ_0 в относительной форме при $P=0,95, \%$	$\pm 2,0$				
Неисключенная составляющая погрешности ГЭТ 168 θ в абсолютной форме при $P=0,95, \text{г/м}^2$	$\pm 0,8$	$\pm 1,0$	$\pm 0,8$	$\pm 0,8$	$\pm 0,6$
Соотношение γ	4,1	4,2	4,4	4,5	4,1
Коэффициент $b(\gamma)$	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Доверительные границы погрешности δ в абсолютной форме при $P=0,95, \text{г/м}^2$	$\pm 1,3$	$\pm 1,7$	$\pm 1,5$	$\pm 1,6$	$\pm 1,3$
Доверительные границы погрешности δ_0 в относительной форме при $P=0,95, \%$	$\pm 3,1$	$\pm 3,6$	$\pm 3,9$	$\pm 3,7$	$\pm 4,4$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акт внедрения

Акционерное общество
«Научно-производственное объединение автоматики
имени академика Н.А. Семихатова»



АО «НПО автоматики»

Мамина-Сибиряка ул., строение 145, г. Екатеринбург, 620000, тел.: (343) 355-95-25, факс: 263-76-26. e-mail: avt@npoa.ru
ОКПО 07533030 ОГРН 1146685026509, ИНН 6685066917 / КПП 668501001. Телетайп 221276 MEZON RU.



АКТ № 1

внедрения результатов диссертационной работы Васильева Александра Сергеевича на тему: «Метрологическое обеспечение измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в многослойных и многокомпонентных покрытиях с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук

Составлен комиссией в составе:

председатель главный метролог Ю.Н. Дедкова
член начальник группы отдела метрологии С.В. Смирнов

Стандартный образец, являющийся результатом диссертационной работы Васильева А.С., а именно ГСО 10880-2017 стандартный образец поверхностной плотности, толщины и химического состава покрытия сплавом никель-железо на кремнии (комплект ППТМД-НЖ/Кр), используется для градуировки оборудования при серийном выпуске АМС сенсоров на основе классического пермаллоя и обеспечивает их изготовление в полном соответствии с требованиями конструкторского документа и технических условия.

Председатель комиссии

Ю.Н. Дедкова

Член комиссии

С.В. Смирнов



2 000015 802116