Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

На правах рукописи

huefm

ЧИЧЕРСКАЯ Анна Леонидовна

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Пупышев Александр Алексеевич

Екатеринбург - 2016

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
1 АНАЛИЗ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-	
ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ	
ПОСТОЯННОГО ТОКА 1	.3
1.1 Методы послойного анализа покрытий 1	.4
1.2 Послойный анализ методом атомно-эмиссионной спектрометрии с	
тлеющим разрядом постоянного тока (АЭС ТРПТ) 1	.7
1.2.1 Оптимальные операционные условия тлеющего разряда 1	. 8
1.3 Скорость катодного распыления материала 2	22
1.3.1 Зависимость скорости распыления материала от его физико-	
химических характеристик 2	26
1.4 Градуировка спектрометра для проведения анализа 2	27
1.4.1 Стандартные и градуировочные образцы для количественного	
анализа	\$1
1.5 Анализ гальванических покрытий 3	34
Выводы по главе 1, постановка целей и задач исследования 3	\$8
2. ИССЛЕДОВАНИЕ КРАТЕРОВ ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ И ПОДБОР	
ОПТИМАЛЬНЫХ ОПЕРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЛЕЮЩЕГО	
РАЗРЯДА ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-P, Sn-Bi,	
Sn-Pb 4	1
2.1. Исследование профилей кратеров ионного травления 4	1
2.1.1 Обработка результатов измерений профиля кратера ионного	
травления4	12
2.2 Подбор оптимальных операционных параметров разряда для	
гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb 4	9
2.2.1 Изготовление образцов покрытия Ni-P 5	50
2.2.2 Образцы для подбора оптимальных операционных параметров	
анализа покрытий Sn-Bi и Sn-Pb5	51

2.2.3 Прожиг кратеров ионного травления	. 51
Выводы по главе 2	. 54
3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ И СОСТАВА	
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-P, Sn-Bi И Sn-Pb	. 56
3.1 Изготовление и аттестация градуировочных образцов толщины и	
состава гальванических покрытий	. 56
3.1.1 Изготовление подложек и нанесение гальванических покрытий	. 56
3.1.2 Изготовление образцов с различным значением толщины и состава	
гальванического покрытия	. 57
3.1.3 Аттестация комплекта градуировочных образцов толщины	
покрытия Ni-P	. 59
3.1.4 Аттестация комплектов градуировочных образцов состава	
покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb	. 64
3.2 Градуировка атомно-эмиссионного спектрометра	. 66
3.2.1 Построение мультиматричных градуировочных зависимостей для	
определения химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi	
и Sn-Pb	. 66
3.2.2 Градуировка спектрометра для определения толщины покрытий	. 70
3.2.3 Определение толщины покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом	. 73
АЭС ТРПТ	. 73
3.3 Определение состава гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ	. 76
Выводы по главе 3	. 78
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ КАТОДНОГО	
РАСПЫЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ОТ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ	
ХАРАКТЕРИСТИК	. 80
4.1 Определение скорости катодного распыления металлов и углерода	. 80
4.2 Связь относительной скорости катодного распыления элементов с их	
физико-химическими характеристиками	. 84
4.2.1 Связь скорости катодного распыления с атомным номером	
элемента	. 84

4.2.2 Зависимость скорости катодного распыления материалов от ряда
физико-химических параметров
Выводы по главе 4 102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 105
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 106
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акты о внедрении результатов диссертационной работы 127
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Письмо о внесении методик измерения толщины и состава
гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb в Федеральный реестр
аттестованных методик измерений 129
ПРИЛОЖЕНИЕ В Свидетельство об аттестации градуировочных образцов
толщины гальванического покрытия Ni-P 130
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Результаты измерений толщины покрытия
гальванического покрытия Ni-P, представленные для проведения аттестации
градуировочных образцов
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Свидетельство об аттестации градуировочных образцов
состава гальванического покрытия Ni-P 133
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Свидетельство об аттестации градуировочных образцов
состава гальванического покрытия Sn-Bi 135
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Свидетельство об аттестации градуировочных образцов
состава гальванического покрытия Sn-Pb 137
ПРИЛОЖЕНИЕ З Результаты измерений химического состава на
градуировочных образцах гальванических покрытий Ni-P Sn-Bi, Sn-Pb,
представленные для проведения аттестации139
ПРИЛОЖЕНИЕ И Свидетельство об аттестации методики измерения
толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb 141

ПРИЛОЖЕНИЕ К Результаты измерений толщины гальванических покрытий	
Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb, представленные для проведения аттестации методики	
определения толщины покрытий методом АЭС ТРПТ	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Л Свидетельство об аттестации методики измерения состава	
гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb	145
ПРИЛОЖЕНИЕ М Результаты измерений состава гальванических покрытий	
Ni-P Sn-Bi, Sn-Pb, представленные для проведения аттестации методики	
	1 4 77

введение

Актуальность темы

Одной из часто и успешно применяемых в промышленности технологий является нанесение гальванических покрытий на поверхность различных изделий и материалов. Такие покрытия используются для защиты деталей от внешнего воздействия (механические повреждения, агрессивные среды), придания изделиям специальных технических (повышение электропроводности, подготовка детали под пайку, обеспечение нужной твердости поверхности и т.д.) или декоративных свойств. Технология нанесения покрытий требует обязательного контроля данного процесса путем получения информации об их химическом составе, распределении элементов по толщине (послойный анализ) и определения толщины покрытий, что позволяет оценить качество нанесенного покрытия и правильность проведения технологического процесса.

В нашей стране определение толщины химического состава И гальванических покрытий производстве проводят на методами, регламентированными ΓΟCΤ, зачастую осуществляют И анализ очень длительными методами (металлографический, трудоемкими И различные химические), причем необходимость проведения послойного анализа еще более увеличивает время исследования.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии тлеющим с разрядом постоянного тока (АЭС ТРПТ) позволяет не только достаточно быстро одновременно определять толщину И химический состав проводящих металлических покрытий, но и дает возможность осуществлять их послойный элементный анализ. Но в нашей стране метод АЭС ТРПТ практически не используется для контроля технологии нанесения покрытий из-за отсутствия действующих аттестованных методик анализа, соответствующих нормативных документов, градуировочных и стандартных образцов толщины и состава покрытий. Поэтому разработка и внедрение в аналитическую практику методик и градуировочных образцов для определения толщины и химического состава гальванических покрытий с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Метод АЭС ТРПТ успешно применяется в мировой практике для анализа гальванических покрытий на основе цинка, никеля, хрома и других элементов. В литературе удалось найти ограниченное число исследований, посвященных анализу покрытий Ni-P, и лишь одно упоминание о проведении послойного анализа покрытия Sn-Bi методом АЭС ТРПТ. Отсутствуют публикации, содержащие данные о послойном изучении гальванических покрытий Sn-Pb. Сведения об изготовлении и аттестации стандартных и градуировочных образцов указанных гальванических покрытий в мировой литературе единичны и такие образцы отсутствуют на российском рынке. Разработка, изготовление и применение подобных образцов крайне необходимы для создания методик контроля состава и толщины гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ.

В ряде опубликованных работ изложены некоторые отдельные сведения о зависимости между значением скорости катодного распыления различных материалов и их физико-химическими характеристиками. Нахождение такой единой детальной зависимости позволило бы обнаруживать ошибочные экспериментальные данные и прогнозировать значения скорости распыления исследуемых материалов.

Цель работы

Разработать и аттестовать комплект градуировочных образцов и методик определения толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ, установить зависимость скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: 1. Экспериментально измерить скорости катодного распыления для большой группы чистых материалов, исследовать зависимость значений скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик. Использовать найденную модельную зависимость для прогнозирования значений скорости катодного распыления ряда мало доступных для измерения чистых металлов, определения границы применения метода АЭС ТРПТ для послойного анализа материалов.

2. Используя современные вычислительные и программные средства разработать способ обработки данных механического профилометра для оценки формы дна кратера катодного (ионного) травления и измерения его глубины. Подобрать оптимальные операционные условия анализа для определения методом АЭС ТРПТ толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, измерить скорости их катодного распыления.

3. Для получения мультиматричных градуировочных зависимостей разработать, изготовить и аттестовать комплект градуировочных образцов гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb с требуемым нормативной документацией диапазоном значений толщины и содержания P, Bi, Sn. Провести градуировку спектрометра с тлеющим разрядом по толщине покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb в зависимости от времени ионного травления материалов.

4. Разработать и аттестовать методики определения толщины и состава покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb.

Научная новизна и теоретическая значимость

1. Для 26 чистых материалов в одинаковых условиях эксперимента получены значения скорости их катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока, необходимой для практического использования при послойном атомноэмиссионном спектральном анализе и теоретических исследований.

2. На основании опубликованных и собственных экспериментальных данных предложена модель зависимости скорости катодного распыления материалов от их определяющих физико-химических характеристик.

3. С помощью данной модели впервые выполнен прогноз значений скорости катодного распыления для ряда металлов, которые не были измерены, и

установлены границы применимости метода атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока при реализации послойного анализа.

Практическая значимость работы

Разработан, изготовлен и аттестован комплект градуировочных образцов толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb для проведения градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом.

Разработано программное обеспечение, позволяющее обрабатывать данные измерения рельефа поверхности кратера тлеющего разряда механическим профилометром и подбирать оптимальные операционные параметры разряда.

Разработана и аттестована методика определения толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ. Разработаны и аттестованы методики определения содержания P, Bi, Pb в соответствующих покрытиях Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb. Обе методики внедрены в аналитическую практику предприятия и внесены в Федеральный реестр методик измерения.

Методология и методы исследования

Для градуировочных образцов изготовления использованы соответствующих технологические регламенты нанесения гальванических покрытий Состав на изделия. гальванических контролировали ванн атомно-абсорбционными спектрофотометрическим И методами анализа. Однородность состава нанесенных покрытий контролировали методом электронно-зондового микроанализа. Толщину и состав покрытий определяли методом АЭС ΤΡΠΤ, рентгенофлуоресцентным И металлографическими Изучение кратеров катодного травления проводили механическим методами. профилометром. Программное обеспечение для обработки данных измерений кратеров профилометром разработано с использованием платформы .NET Framework в среде разработки Microsoft Visual Studio. Для разработки модели

катодного распыления использовали метод множественного регрессионного анализа.

Все эксперименты были выполнены на современном поверенном аналитическом оборудовании.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ изготовления и подготовка к аттестации градуировочных образцов толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, пригодных для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом постоянного тока.

2 Разработка и подготовка к аттестации методик определения толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb.

3. Способ оценки формы дна кратера ионного травления, образующегося после воздействия тлеющего разряда на поверхности материала, для подбора оптимальных операционных параметров измерений

4. Модель зависимости скорости катодного распыления материалов от их физикохимических характеристик, пригодная для оценки правильности экспериментальных определений таких скоростей в конкретных условиях анализа, прогнозирования значений скорости катодного распыления ряда мало доступных для измерения чистых металлов, определения границы применения метода АЭС ТРПТ для послойного анализа материалов.

Степень достоверности результатов исследования

Экспериментально полученные скорости катодного распыления хорошо согласуются с опубликованными данными других авторов. Адекватность предложенной в работе модели зависимости скорости катодного распыления элементов ОТ ИХ физико-химических характеристик подтверждается значений с сопоставлением спрогнозированных основе модели на опубликованными экспериментальными данными других авторов.

Разработанные комплекты градуировочных образцов с известными значениями толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb аттестованы метрологическим отделом ФГУП УЭМЗ, применены для разработки методик определения толщины и состава указанных гальванических покрытий. Две методики аттестованы, внесены в Федеральный реестр аттестованных методик измерений и внедрены в аналитическую практику предприятия ФГУП УЭМЗ (приложения А, Б).

Апробация работы

Материалы диссертационной работы были представлены на XXIII, XXIV и XXV Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург 2013, 2014 и 2015 гг.), II Всероссийской конференции с международным участием по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2015 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 работ, из них 3 статьи в научных журналах, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 4 главы, общие выводы, заключение, список цитируемой литературы, состоящий из 138 наименований, и 12 приложений. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, включая 29 рисунков, 21 таблицу и состоит из следующих разделов:

- введения, где показана актуальность, степень разработанности темы исследования, цель, научная новизна, практическое значение работы и представлены основные положения, выносимые на защиту;

- первой главы, где рассмотрены литературные данные по анализу гальванических покрытий методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока, обсуждаются особенности подбора оптимальных параметров разряда, градуировки атомно-эмиссионного спектрометра, а также приводятся результаты исследований, посвященных изучению влияния физико-химических характеристик материала на скорость его катодного распыления;

- второй главы, где описана разработка способа количественного оценивания формы дна и определения глубины кратера ионного травления по данным измерений с помощью механического профилометра. Выполнен подбор оптимальных операционных параметров тлеющего разряда для измерения толщины и проведения послойного химического анализа гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb;

- третьей главы, где описан способ изготовления и аттестации градуировочных образцов толщины и химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, пригодных для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом постоянного тока, и применение полученных образцов для разработки и аттестации методик определения толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока.

- четвертой главы, где описана разработка модели зависимости скорости катодного распыления материалов от их физико-химических характеристик, проведено сравнение данных, рассчитанных с применением модели, с литературными данными, выполнен прогноз значений скорости катодного распыления для ряда металлов и обозначены границы применения метода атомноэмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока для послойного анализа материалов.

Работа выполнена на кафедре физико-химических методов анализа физикотехнологического института ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

12

1 АНАЛИЗ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Гальванические покрытия поверхности металлами и сплавами используются во многих областях промышленности при изготовлении различных изделий и материалов. В зависимости от требований, предъявляемых к эксплуатационным свойствам последних, гальванические покрытия можно условно разделить на три группы: защитные – применяются для защиты поверхности деталей от воздействия агрессивных сред; защитно-декоративные – выполняют одновременно и защитную и декоративную функцию; специального назначения – такие покрытия обеспечивают различные специфические свойства деталей, такие как износостойкость, паяемость, электроизоляционные свойства и т.д. [1-4].

В требования зависимости OT назначения детали ИЛИ материала конструкторской документации устанавливают различную толщину и химический состав покрытия. Толщина покрытия может варьироваться в широких пределах: от десятков нанометров (никель-медь [5]) до единиц микрометров (для покрытий, состоящих из одного слоя металла или сплава) и даже до сотен микрометров при многослойном нанесении [6, 7]. Обычно полный химический состав покрытий достаточно сложен, так как помимо основного металла или компонентов сплава, в нем могут содержаться примеси, привнесенные из электролита [2, 8]. В таблице 1.1 приведены основные виды гальванических покрытий, используемые в машиностроении, их назначение и диапазон толщины [2].

При нанесении покрытий необходимо контролировать их толщину и химический состав. Исследование послойного распределения химических элементов проводят при разработке технологических процессов, изучении их нарушений и анализе причин брака.

Таблица 1.1 – Примеры основных видов гальванич	еских покрытий, используемых
в машиностроении, их назначение и диапазон толи	цины [2, 6]

Материал покрытия	Назначение покрытия	Диапазон толщины,
		МКМ
Цинк, кадмий	Защитное	6-30
Никель	Защитное, декоративное,	3-35
	защитно-декоративное	
Медь	Защитное	9-35
Хром	Декоративное, для работы на	6-60
	трение	
Сплавы олово-висмут,	Под пайку	6-15
олово-свинец, олово-цинк		
Золото, серебро	Декоративное, для снижения	3-15
	переходного сопротивления,	
	повышения электропроводности	
Палладий, родий Защитное, для сохранения		1-3
	постоянства электрических	
	параметров	

1.1 Методы послойного анализа покрытий

Послойный анализ представляет собой получение информации о распределении химических элементов по глубине покрытия. Такой анализ позволяет определить толщину покрытия, его химический состав, распределение компонентов сплава и содержание примесей.

Послойный анализ можно выполнить различными разрушающими и неразрушающими методами (Таблица 1.2), которые отличаются друг от друга метрологическими характеристиками, трудоемкостью, требованиями к квалификации аналитика и т.д. В нашей стране контроль качества гальванических покрытий регламентируется государственным стандартом [9].

Существует много различных способов измерения толщины гальванических покрытий, но лишь некоторые из них позволяют одновременно получить информацию о послойном распределении элементов по толщине, иногда для этого требуется привлечение дополнительных методов исследования [9, 12, 14]. Зачастую в нашей стране толщину и состав покрытий контролируют разрушающими химическим или кулонометрическим методами. Эти методы основаны на растворении покрытий в электролитах, состав которых регламентируется ГОСТ 9.302-88 [9].

Таблица 1.2 – Методы послойного исследования материала, особенности и аналитические характеристики методов

Метод послойного анализа	Литература	Особенности	Аналитические характеристики	Время анализа
Химический	[2, 9, 10]	Высокая трудоемкость.	Погрешность	От 8 часов
Кулоно- метрический	[9 - 11]	Необходимость в анализе определения] растворов другими толщины 10 % аналитическими методами отн.		
Металло- графический	[9, 10, 12]	Высокая трудоемкость. Для исследования металлографического шлифа необходимы другие физико- химические методы анализа		
Вторично- ионная масс- спектрометрия (ВИМС) Масс- спектрометрия с тлеющим разрядом (МС- ТР)	[13-16]	Позволяет анализировать покрытие толщиной до 10 мкм (ВИМС), до 100 мкм (МС-ТР). Необходимо создание высокого вакуума. Высокая квалификация оператора.	Пределы обнаружения от 0.00001 % мас.	1-30 мин
Атомно- эмиссионная спектрометрия с тлеющим разрядом (АЭС ТР)	[13, 17 - 21,15, 22 - 26]	Позволяет анализировать покрытие толщиной от 0.01 до 100 мкм. Возможность одновременного анализа всех слоев многослойного покрытия. Высокая квалификация оператора.	Пределы обнаружения от 0.001 % мас.	1-10 мин
Оже- электронная спектроскпия Электронная спектроскопия	[13-17, 25, 27] [13, 15, 17, 25, 27, 28]	Позволяет анализировать покрытие толщиной до 1 мкм Требование высокого вакуума 1-30 мин	Пределы обнаружения от 0.1 % мас.	1-30 мин

Растворение проводят разными способами: погружение детали в электролит (химический метод) [2, 9, 10], последовательное нанесение капель раствора на поверхность покрытия до его полного растворения (метод капли) [2, 9], воздействие на покрытие струей электролита с известной скоростью истекания (метод струи) [2, 9], точечное растворение покрытия в специальной установке – кулонометрическом толщиномере с фиксацией скачка потенциала при достижении материала подложки (кулонометрический метод) [9, 11].

Последующий анализ полученных растворов позволяет узнать химический состав покрытия. Для проведения послойного анализа требуется поэтапное

(послойное) растворение покрытия и анализ полученной партии растворов [10, 11]

Металлографический метод анализа покрытий подразумевает исследование металлографического шлифа – специальным образом отполированного и протравленного поперечного среза детали с покрытием [9, 10]. Изучение такого среза с помощью оптического микроскопа позволяет получить данные о толщине покрытия, а информацию о валовом химическом составе и о послойном распределении химических элементов получают с помощью дополнительных методов электронно-зондового микроанализа, Оже-спектроскопии и т.д. [10, 12]. Подготовка качественного шлифа является достаточно длительным и трудоемким необходимо процессом, кроме того использование дополнительных аналитических методов, требующих высокой квалификации исполнителя и дорогостоящего оборудования.

Метод Оже-электронной спектрометрии позволяет получать информацию об элементном составе только поверхностного слоя толщиной 0.5-3.0 нм, но в сочетании с ионным травлением дает возможность получать профили распределения элементов по глубине [14]. К сожалению, Оже-спектрометрия пока не обеспечивает точных количественных результатов анализа. Рентгеновский электронно-зондовый микроанализ применяют для экспрессного (время анализа до 30 мин) неразрушающего элементного анализа пленок и поверхностных слоев толщиной несколько микрометров [14]. Послойный анализ данным методом для микрометров, покрытий толщиной И требует В микрометры десятки первоначального изготовления качественного поперечного шлифа (шлифовка, полировка).

Метод масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) позволяет без привлечения дополнительных исследований образца достаточно быстро (время анализа составляет 5-30 мин) проанализировать покрытия толщиной от 0.01 до 10 мкм. В случае применения масс-спектрометрии с тлеющим разрядом – до 100 мкм. Оба метода требуют создания высокого вакуума, высокой квалификации оператора [13-16], наличия стандартных образцов.

Более удобным методом определения толщины и проведения послойного анализа гальванических покрытий в промышленных условиях является атомноэмиссионная спектрометрия с тлеющим разрядом постоянного тока (АЭС ТРПТ) [25]. Этот метод позволяет экспрессно (время одного определения занимает менее 10 мин) выполнить послойный анализ проводящего покрытия с толщиной от 0.01 мкм до 100 мкм. При этом не требуется привлечения дополнительных методов анализа, и нет необходимости в высоком вакууме.

1.2 Послойный анализ методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока (АЭС ТРПТ)

Послойный анализ методом АЭС ТРПТ возможен благодаря процессам, происходящим в источнике возбуждения спектра – лампе Гримма (тлеющий разряд с плоским катодом). Конструкция лампы и принцип ее действия представлены на рисунке 1.1 [18-21].

Тлеющий разряд зажигают в полом цилиндрическом аноде в разряженной атмосфере инертного газа (обычно аргона) при приложении постоянной разности потенциалов. Плоский токопроводящий анализируемый образец 1 подключают к лампе в качестве катода и охлаждают радиатором 7. Расстояние между анодом и катодом устанавливают 0.1-0.5 мм. Обычно силу тока варьируют от 10 мА до 100 мА, напряжение составляет 300-1800 В при давлении газа в лампе 10-1300 Па [21]. В этих условиях в полости лампы всегда содержится некоторое количество носителей заряда: электронов и ионов. Электроны под действием разности потенциалов двигаются к аноду, а положительно заряженные ионы заполняющего газа – к катоду, бомбардируют поверхность образца, за счет собственной энергии выбивают атомы с его поверхности и производят вторичные электроны. Электроны ускоряются по направлению к аноду, производя по пути возбуждение атомов и новые электрон-ионные пары.



Рисунок 1.1 – Устройство лампы тлеющего разряда: 1 – анализируемый образец с плоской поверхностью, подключенный в качестве катода; 2 – кольцевой вакуумный уплотнитель; 3 – катод; 4 – изолятор; 5 – цилиндрический анод; 6 – выходное окно для излучения; 7 – охлаждающий радиатор

Возбужденные атомы излучают характерный спектр, наблюдаемый через выходное окно 6. Полученные ионы вновь ускоряются к катоду и выбивают атомы пробы. Таким образом, возникает самоподдерживающаяся плазма, происходит непрерывное стравливание атомов с поверхности [21] и регистрация их эмиссионного спектра.

1.2.1 Оптимальные операционные условия тлеющего разряда

После воздействия тлеющего разряда на поверхности образца образуется кратер ионного (катодного) травления, представленный на рисунке 1.2. Диаметр кратера соответствует внутреннему диаметру анода (лампы тлеющего разряда), а глубина определяется операционными параметрами плазмы разряда (силой тока, напряжением, давлением и видом заполняющего газа) и природой анализируемого материала [24, 29 - 31].

Для целей атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа при получении плазмы тлеющего разряда может быть использован любой инертный газ, так как такие газы не образуют с определяемыми элементами устойчивых соединений [13]. Аргон среди других инертных газов отличается достаточно высокой эффективностью при катодном распылении атомов в плазме тлеющего разряда и низкой стоимостью [32].



Рисунок 1.2 – Фотография обычного кратера ионного травления на поверхности металла и его характерные геометрические элементы

Такие основные операционные параметры тлеющего разряда, как сила тока, напряжение и давление газа, являются взаимосвязанными, то есть установка значений двух из указанных параметров определяет значение третьего [13, 21]. В работе [33] проведено экспериментальное сравнение двух способов контроля плазмы: РР (по мощности и давлению рабочего газа) и VC способ (по напряжению и току разряда). Отмечено, что при постоянных значениях силы тока и напряжения разряда (VC способ) на скорость распыления влияет только природа материала и выход по эмиссии спектральных линий остается постоянным. Изменение давления при этом оказывает незначительное влияние на

выход по эмиссии в сравнении с изменениями от вариации напряжения и силы тока.

Увеличение силы тока и напряжения приводит к образованию более глубокого кратера, кроме того, условия разряда определяют форму его дна [13, 20]. При различных значениях параметров разряда дно кратера может быть прямым, выпуклым или вогнутым, как показано на рисунке 1.3 [19, 22, 24, 34-36].



Рисунок 1.3 – Полученные при различных значениях силы тока и напряжения разряда основные схематичные виды кратеров ионного травления (а – с вогнутым,

б – с выпуклым, в – с плоским дном) и их геометрические элементы

Плоское дно кратера обеспечивает лучшее разрешение анализа по глубине, так как в плазму попадают атомы только от одного слоя материала. Поэтому для получения достоверных результатов послойного анализа необходимо подбирать оптимальные значения силы тока и напряжения разряда таким образом, чтобы дно кратера получалось максимально плоским [20, 34, 37].

Оценить форму дна кратера и его глубину можно с помощью профилометра – устройства, позволяющего получить профиль поверхности методом ощупывания алмазной иглой (механические профилометры) или регистрацией отраженного от поверхности светового излучения (оптические и лазерные профилометры) [19, 38-40]. Сравнение профилограмм кратеров ионного травления, полученных при различных значениях силы тока и напряжения, позволяет определить такие операционные параметры плазмы, при которых дно кратера будет максимально плоским [13, 19]. Кроме того, профилометр позволяет измерить глубину кратера, а затем рассчитать его объем для определения скорости катодного распыления материала [35].

Визуальная оценка положения дна кратера на профилограмме может быть затруднена из-за большой степени шероховатости материала [38]. Предложенный в работах [36, 37, 41] численный метод оценки формы дна кратера заключается в сравнении значений глубины одной или нескольких точек, измеренных профилометром в центральной части кратера и на его краю. Оптимальными условиями для анализа считают такие значения силы тока и напряжения разряда, при которых значение глубины в центральной части кратера максимально близко к глубине на краю кратера ионного травления. Это достаточно простое решение, но при большом значении шероховатости результаты расчетов затруднительно однозначно интерпретировать. Более детально количественно характеризовать кратер ионного травления можно с помощью разработанного исследователями программного обеспечения для обработки данных, полученных от оптического [42] или механического профилометров [38].

Математический аппарат, применяемый в программе «CraterVol» [38], позволяет представить двухмерный профиль кратера, измеренный на механическом профилометре, в виде трехмерной фигуры и разбить ее объем на более простые составляющие: цилиндр (для идеально плоского дна кратера) и усеченные конусы (для учета выпуклого или вогнутого дна). Адекватность выбранной модели обработки профилей кратеров подтверждена измерениями, выполненными на оптическом профилометре, программное обеспечение которого позволяет автоматически рассчитать объем измеряемого кратера.

В работе [42] для изучения формы дна кратера и расчета его объема используется программный комплекс для визуализации данных HP-VEE, позволяющий обрабатывать результаты измерения, выполненные на оптическом профилометре. Подобные программы создают под определенный тип оборудования (профилометра) для конкретных исследовательских задач, их не удается найти в открытом доступе, поэтому необходимо самостоятельно разрабатывать программное обеспечение с нужным исследователю функционалом для обработки данных, полученных на конкретном приборе.

Еще одним способом определения оптимальных операционных условий разряда для послойного анализа покрытий, не прибегая к дополнительным методам исследования, является сравнение послойных профилей образца (зависимость интенсивности аналитических спектральных линий элементов, входящих в состав покрытия и подложки от времени травления), полученных при различных значениях силы тока и напряжения (использовано 15-30 мА для анода диаметром 4 мм и 40-100 мА для анода диаметром 7-8 мм; 400-1000 В [43]). Областью перехода на таком профиле называют промежуток времени катодного травления, за который интенсивность спектральной линии основного компонента в покрытии снижается от 86 до 14 % (или от 85 до 15 % [44]). Оптимальными операционными условиями для анализа покрытия считают такие значения параметров разряда, при которых область перехода занимает как можно меньший промежуток времени [44].

Кроме того, предложен способ моделирования формы кратера ионного травления для разных условий разряда, при этом без проведения дополнительных измерений можно заранее рассчитать оптимальные операционные условия анализа для различных материалов [45]. Однако, авторы данного исследования отмечают, что результаты моделирования формы кратера хорошо согласуются с результатами измерения кратеров с помощью профилометра лишь при низких значениях силы тока разряда (10 мА).

1.3 Скорость катодного распыления материала

Для получения информации о толщине покрытия необходимо перевести время ионного травления материала покрытия в единицы толщины с помощью значения скорости катодного распыления [20]. Скорость катодного распыления

22

 SR_{Me} (Sputtering Rate, мкг/с) – это величина, характеризующая массу материала, которая распыляется в источнике тлеющего разряда при данных условиях (силе тока и напряжении) и постоянном давлении газа в единицу времени.

Чаще в аналитической практике пользуются относительной скоростью (безразмерная величина) RSR (**R**elative Sputtering Rate). распыления представляющей собой отношение скорости распыления испытуемого материала к скорости распыления другого материала, взятого за репер – обычно это железо: RSR_{Me/Fe} / SR_{Fe} . Значения SR_{Me} зависят от физико-химических SR_{Me} характеристик распыляемого вещества и операционных параметров тлеющего разряда, а относительные скорости распыления не зависят от операционных параметров разряда и диаметра анода [20]. Следовательно, значения RSR_{Me/Fe} удобнее сопоставлять между собой и использовать в количественных оценках.

Сводки данных о значениях скоростей распыления для чистых металлов можно найти в нескольких источниках [20, 46-48], однако авторы [29, 39] настоятельно рекомендуют самостоятельно определять значения скорости распыления для анализируемого материала с использованием конкретной установки и операционных условий анализа, так как отличие в скоростях распыления может достигать 100 %, что показано на примере сплавов [20].

В таблице 1.3 представлены данные о скоростях распыления чистых металлов, найденные в литературе. Для удобства сравнения все опубликованные в [20, 46-48] скорости распыления металлов в тлеющем разряде постоянного тока приведены в виде относительной скорости распыления. Для этого значения SR_{Me} , приведенные в [46], пересчитаны нами в $RSR_{Me/Fe}$ по SR_{Fe} , измеренной при тех же операционных параметрах разряда [46]. В [48] приведены значения обратной величины относительной скорости распыления $1/RSR_{Me/Fe}$, которые пересчитаны в $RSR_{Me/Fe}$. В [20] приведен диапазон опубликованных значений $RSR_{Me/Fe}$, поэтому указано лишь среднее значение относительной скорости распыления $1/RSR_{Me/Fe}$ в [17] и $RSR_{Me/Fe}$ в [48] приведены без указания параметров разряда (силы тока и напряжения), при которых они были получены.

Отдельные значения скоростей катодного распыления приведены в ряде работ, посвященных послойному изучению различных марок сталей [24, 48, 49], медных [24, 37] и цинковых сплавов [24, 43], гальванического покрытия Ni-P [50]. Однако авторы не всегда указывают операционные условия анализа, при которых были определены данные значения.

Таблица 1.3 – Значения скоростей катодного распыления и относительных скоростей катодного распыления чистых металлов в тлеющем разряде постоянного тока

	Скорости катодного распыления			
Элемент	$SR_{\rm Me}, { m MKF/c}$	<i>RSR</i> _{Me/Fe} [46, 47]	RSR _{Me/Fe} [20]	<i>RSR</i> _{Me/Fe} [48]
	[46, 47]			
Ag	26	8.1	-	9.3
Al	1.0	0.3	0.39	0.37
Au	38	11.9	5	8.1
Co	-	-	1.16	1.8
Cr	4.3	1.3	1.1	1.0
Cu	9.2	2.9	3.57	3.5
Fe	3.2	1.0	-	1.0
Hf	9.3	2,9	-	-
Мо	3.2	1.0	-	1.3
Nb	-	-	0.71	0.71
Ni	4.2	1.3	1.81	1.5
Pb	-	-	-	17
Si	-	-	0.25	0.21
Sn	17	5.3	-	6.5
Та	-	-	-	3.4
Ti	1.1	0.3	0.43	0.43
V	-	-	-	0.5
W	-	-	2.5	2.9
Zn	15	4.7	3.33	8.2
Zr	3.7	1.2	0.5	0.77

Примечания: «-» – отсутствие информации в литературе; в [20, 48] не указаны значения силы тока I и напряжения U, при которых были распределены скорости распыления металлов; в [46, 47] скорости распыления определены при I = 20 мА, U = 700 В.

Определение скорости распыления материала может быть проведено двумя способами, подробно описанными в работах [20, 43, 50]: взвешиванием и

измерением объема кратера. Первый способ предполагает взвешивание образца до и после прожига одного или нескольких кратеров ионного травления; изменение массы образца за известное время позволяет рассчитать скорость распыления. Этот способ достаточно прост в исполнении, но обладает большой погрешностью из-за незначительного изменения массы образцов при прожиге кратеров, кроме того, в результате испарения происходит переосаждение материала по краям кратера и образуется буртик в соответствии с рисунком 1.4, что не учитывается при взвешивании [20].



Рисунок 1.4 – Кратер ионного травления, полученный на поверхности железа с буртиком, образованным от переосаждения материала в процессе травления [20]

Вторым способом является изучение кратера с помощью профилометра. Профилометр позволяет не только изучить форму дна кратера, но и измерить его глубину. Известные значения глубины кратера, плотности анализируемого материала, времени распыления И диаметра кратера (диаметр кратера соответствует внутреннему диаметру анода) позволяют рассчитать скорость распыления. Этот способ требует использования профилометра, а также известного значения плотности материала, что не всегда выполнимо для сплавов и покрытий сложного состава [19, 20, 40].

1.3.1 Зависимость скорости распыления материала от его физикохимических характеристик

В ряде работ [24, 40, 51, 52] представлено эмпирическое уравнение, связывающее скорость катодного распыления *SR* (мкг/с) с параметрами разряда (силой тока и напряжением) и природой распыляемого материала:

$$SR = C_a \cdot I \cdot (U - G), \tag{1.1}$$

где *I* – сила тока в разряде, мА; *U* – напряжение разряда, В; *C_q* и *G* – константы, зависящие от природы распыляемого материала.

Скорость катодного распыления достаточно сложным образом зависит от физико-химических характеристик материала. Установить такую связь пытались в ряде экспериментальных и теоретических работ. В [20] отмечено, что зависимость относительной скорости распыления металлов от атомного номера элемента не линейна и соблюдается в ограниченном диапазоне атомных номеров. О возрастании значений скорости распыления в интервале атомных номеров 24-29 отмечено в работе [53]. В [54] изложено наблюдение об изменении скорости распыления для элементов одной группы Периодической системы (Mg, Sr и Ba), сводящееся к тому, что значение скорости распыления уменьшается с увеличением атомного номера элемента.

работ [20, 54-59] подробно рассматривается В ряде зависимость эмиссионного выхода элементов от их атомного номера. Эмиссионный выход (emission yield) – это величина, обычно используемая во вторично-ионной массспектрометрии технике катодного распыления материалов, И которая характеризует число вторичных частиц (ионов или атомов), выбитых с поверхности материала при ее бомбардировке одной первичной ускоренной тяжелой частицей (ионом или атомом) [55]. В этих работах установлено, что, при постоянной энергии бомбардирующих тяжелых частиц и постоянном угле их падения на поверхность, эмиссионный выход частиц с поверхности определяется распределением элементов, составляющих поверхность распыляемого материала, по периоду Периодической таблицы: в начале периода эмиссионный выход мал, к

концу периода увеличивается в несколько раз и резко падает в начале следующего периода. Эта закономерность повторяется для каждого периода. Таким образом, относительная скорость распыления металлов определяется в первую очередь их эмиссионным выходом.

В работах [55, 60] отмечено, что скорость распыления металлов пропорциональна их эмиссионному выходу и зависит от их атомной массы и плотности. В работах [61-65] представлена теория каскадного распыления Зигмунда, которая описывает процесс распыления материала металлической мишени при напылении металлического покрытия ионной бомбардировкой. В общем случае полуэмпирическая формула, связывающая эмиссионный выход (коэффициент распыления) *Y* с физическими характеристиками материала мишени выглядит следующим образом:

$$Y = 3 \beta y E / (4 \pi^2 U_0), \qquad (1.2)$$

где β, у – некоторые экспериментальные постоянные, зависящие от массы бомбардирующего иона и угла падения ионов на мишень; *E* – энергия бомбардирующего иона; *U*₀ – энергия сублимации материала мишени. Аналогичная формула в несколько упрощенном виде представлена в работах [55, 66].

Из наблюдений, изложенных в рассмотренных выше работах, можно заключить, что скорость катодного распыления материала должна быть связана с его физико-химическими характеристиками, однако для установления однозначной связи требуются дополнительные исследования.

1.4 Градуировка спектрометра для проведения анализа

Градуировка спектрометра при проведении послойного анализа предполагает построение двух зависимостей [20, 24, 31, 43]: зависимость интенсивности спектральной линии элемента от его концентрации в пробе и зависимость времени травления материала (покрытия) от его толщины.

При анализе покрытий приходится сталкиваться с двумя различными по составу материалами – покрытием И подложкой, поэтому желательно использовать такую градуировочную зависимость, которую можно применить для анализа материалов с различными матрицами. Стандартная модель [67, 68-71], полуэмпирического описывающая с помощью уравнения зависимость интенсивности спектральной линии элемента от его концентрации, позволяет использовать единую мультиматричную или мультиэлементную градуировочную зависимость для анализа различных покрытий и материалов.

Основное допущение модели состоит в том, ЧТО интенсивность линии спектральной будет пропорциональна элемента концентрации соответствующих атомов в плазме [72]. При этом концентрация атомов элемента в плазме является динамической величиной и зависит от процессов распыления атомов с поверхности пробы. Таким образом, интенсивность спектральной линии будет зависеть от концентрации атомов в пробе и скорости распыления Это анализируемого материала. отношение можно выразить следующим уравнением [40, 72, 69-71]:

$$I_{Ai} = R_A \cdot SR_i \cdot c_{Ai} + \sum \alpha_{AF} \cdot I_{Fi} + b_A, \qquad (1.3)$$

где I_{Ai} , I_{Fi} – интенсивность спектральных линий элементов A и F в пробе *i*, R_A – выход излучения элемента A, SR_i – скорость распыления пробы *i*, α_{AF} – фактор корреляции, учитывающий воздействие элемента F на интенсивность элемента A, b_A – интенсивность спектрального фона, не зависящая от матрицы.

В простейшем случае, когда проводится анализ материалов одной матрицы, скорость распыления всех градуировочных образцов будет одинакова, и ее не учитывают при расчетах. Зависимость для такого случая будет представлять собой набор независимых уравнений, а калибровочные константы $R_{A,} \alpha_{AF,} b_A$ для каждого элемента A будут определяться методом наименьших квадратов при построении градуировочной зависимости.

Более сложным случаем является необходимость создания градуировочной зависимости для двух и более матриц. В этом случае необходимы значения скоростей катодного распыления образцов, применяемых для градуировки.

28

Уравнение (1.3) также позволяет рассчитать скорость катодного распыления одного неизвестного образца при имеющихся данных об остальных образцах, входящих В градуировочную зависимость. Расчет проводится методом нормирования, то есть, исходя из предположения, что сумма концентраций всех элементов в пробе равна 100 %. Построение мультиматричной градуировки подразумевает применение одинаковых условий возбуждения для всех типов матриц, так как это обеспечивает одинаковые условия распыления атомов. Ряд уравнений, описывающих зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации атомов в плазме, потока частиц, поступающих в плазму от скорости распыления, а также соотношения, позволяющие рассчитать скорость распыления и состав неизвестного образца, представлены во многих работах [24, 33, 39, 40, 67-73]. Отмечено, что программное обеспечение современных атомноэмиссионных спектрометров с тлеющим разрядом использует описанный выше математический аппарат и позволяет рассчитать необходимые величины в автоматическом режиме [67, 68, 72].

Наглядный пример построения мультиматричной градуировочной зависимости для определения цинка в широком диапазоне концентраций приведен в работе [46] и представлен на рисунках 1.5, а и б. Для градуировки использованы образцы сплавов с различным содержанием цинка (от 0 до 100 % мас.). Сплавы отличаются по составу, имеют разную матрицу и различные Графики значения скорости распыления. зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации цинка в сплавах представляют собой отдельные градуировочные зависимости – «семейства» для каждого набора образцов с одинаковой матрицей в соответствии с рисунком 1.5, а. Использование значений скорости катодного распыления сплавов в соответствии с уравнением (1.3) позволяет создать из таких «семейств» единую мультиматричную градуировочную зависимость, как показано на рисунке 1.5, б в координатах «Интенсивность спектральной линии цинка – Произведение концентрации цинка на скорость катодного распыления цинкового сплава».



Рисунок 1.5 – Пример построения мультиматричной градуировочной зависимости для определения цинка с использованием образцов с различным матричным составом: а – отдельные градуировочные зависимости; б – единая мультиматричная градуировочная зависимость с учетом скоростей катодного распыления градуировочных образцов [46]

В литературе имеются примеры построения мультиматричной градуировочной зависимости для определения цинка [24] и никеля [52] с использованием образцов различных сплавов; для определения ряда элементов (Fe, Sn, Cu, Pb [34] и C, Si, Cr, Ni, Mo,V, Mn [67], Fe, V, Mg [70]), построенные с помощью стандартных образцов состава стали и сплавов. Показана успешность мультиматричной градуировочной зависимости применения при анализе цинковых покрытий (горячее оцинкование стали и покрытие сплавом Zn-Fe) [72], многослойной системы алюминий-никель-хром [67], покрытий из титана [74, 75], для послойного исследования никелевых сплавов и стали [68] и др.

1.4.1 Стандартные и градуировочные образцы для количественного анализа

Использование описанной выше модели эмиссионного выхода позволяет рассчитать толщину покрытия исследуемого образца при условии известных значений скорости распыления исследуемого материала и его плотности (как уже указано выше, в современных спектрометрах программное обеспечение позволяет выполнить такие расчеты) [24], однако для оценки достоверности полученных результатов необходимы образцы с известной толщиной покрытия [13]. Основная масса существующих на рынке стандартных образцов и мер толщины покрытий предназначена различных толщиномеров (ультразвуковых, для рентгенофлуоресцентных и т.д.) и не удовлетворяет требованиям к размеру образца, необходимого для прожига нескольких кратеров при реализации метода атомноэмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом [74]. Однако, как отмечает автор [74], существует некоторое количество зарегистрированных стандартных образцов зарубежного производства с аттестованным значением толщины покрытия, которые ограниченно подходят для послойного анализа покрытий, так как позволяют делать несколько кратеров прожига, но не имеют аттестованных значений содержания химических элементов и скоростей распыления.

Основные требования, предъявляемые к стандартным и градуировочным образцам для атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом, изложены в работах [43, 74, 76]:

- площадь поверхности, достаточная для прожига нескольких кратеров ионного травления (минимальный диаметр составляет 20-100 мм, зависит от внутреннего диаметра анода лампы);

- образцы должны быть однородными по составу и толщине покрытия;

- известные значения толщины покрытия;

- поверхность образца должна быть предельно гладкой и плоской для создания вакуума;

- прочность образца достаточная, чтобы избежать деформации при креплении в лампу тлеющего разряда;

- стабильность материала в течение длительного периода времени;

- комплект должен содержать минимум 5 образцов толщины.

Общие сведения по изготовлению градуировочных образцов для анализа цинковых и алюминиевых покрытий содержатся в зарубежном стандарте [43] и выпущенном на его основе только в 2015 г. отечественном стандарте [77]. В этих документах предложено изготавливать образцы покрытий методом электролитического осаждения с различным содержанием алюминия и цинка, определять их толщину и химический состав методами регламентированными ГОСТ [78].

В литературе встречаются несколько примеров изготовления единичных комплектов градуировочных образцов и их применения при построении градуировочной зависимости [13, 41, 76, 79, 80]. Так, например, в работах [13, 79] приведен пример аттестации одного комплекта из 4 градуировочных образцов с известной толщиной хромового покрытия. Значение толщины хромового покрытия, нанесенного электролитическим методом на стальные (жестяные) подложки, аттестовали кулонометрическим и фотометрическим методами. В первом случае образец подключали к электрохимической ячейке, где под действием постоянного электрического тока в растворе гидроксида натрия

происходило растворение покрытия. Скачок потенциала на установке фиксировал окончание растворения покрытия, толщину покрытия рассчитывали по закону Фарадея. Раствор после растворения покрытия в электрохимической ячейке анализировали также фотометрическим методом. Диапазон аттестованных значений толщины покрытий на образцах составлял 0.02-0.04 мкм. Автор отмечает пригодность данного комплекта образцов хромового покрытия для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра и последующего определения толщины титановых покрытий.

В работе [80] описан комплект образцов толщины для покрытий Ni-P, Cu и Zn. Покрытия Cu и Ni-P наносили гальваническим способом на подложки из стали, толщину рассчитывали из разности масс подложки до и после нанесения покрытия. Диапазон толщины полученных образцов покрытий варьировали в диапазоне от 2 до 30 мкм. Толщину покрытий на изготовленных образцах определяли металлографическим и химическим методами. Автор отмечает, что данные комплекты образцов толщины покрытий Ni-P и Cu успешно использованы для градуировки спектрометра. Кроме того, предлагается использовать промышленно выпускаемые листы оцинкованной стали в качестве образцов толщины цинкового покрытия, толщину покрытия оценивают химическим методом.

В работе [41] представлен способ изготовления градуировочных образцов состава для анализа оксидированного слоя никелевого сплава с известными значениями скорости распыления материала. Авторы изготавливали образцы методом прессования в гидравлическом прессе смеси порошков различных металлов: меди, титана, хрома и марганца. Поверхность полученных образцов обрабатывали шлифовальной бумагой для удаления адсорбированных примесей, однородность спрессованной таблетки проверяли методом электронно-зондового микроанализа.

Описанные выше градуировочные образцы были выпущены в одном экземпляре и использовались исследователями [13, 41, 79, 80] для решения конкретной аналитической задачи.

33

Удалось найти единственную работу [76], описывающую создание и аттестацию фирмой LECO комплекта градуировочных образцов из цинка и цинковых сплавов для получения мультиматричной градуировочной зависимости при проведении послойного исследования цинковых покрытий. Образцы сплавов изготавливали методом выплавки в печах. Проводили межлабораторные исследования гомогенности образцов и определение содержания ряда химических элементов (Zn, Al, Fe, Pb, Mn, Cr, Si, V, Ce и La). Скорость распыления материалов рассчитывали с помощью модели эмиссионного выхода при измерениях на атомно-эмиссионном спектрометре, используя стальные образцы с известным значением скорости распыления как «градуировочную базу». Данный комплект образцов используется при выполнении химического анализа цинковых материалов методом АЭС ТРПТ в лабораториях фирмы LECO.

Таким образом, в практической деятельности аналитики разрабатывают и аттестуют градуировочные образцы и комплекты образцов с необходимыми для конкретных целей их работы характеристиками (толщиной и химическим составом). Однако такие комплекты образцов выпускаются ограниченным числом экземпляров и не доступны для приобретения. В [43, 79] также отмечено, что необходимо изготавливать градуировочные образцы самостоятельно для своих аналитических задач.

1.5 Анализ гальванических покрытий

В зарубежной литературе имеется множество работ, посвященных послойному анализу гальванических покрытий. Зачастую для этого используют метод высокочастотной (радиочастотной) атомно-эмиссионной спектрометрии с [15, 17, 37, 39, 81-86]. Применение высокочастотного тлеющим разрядом генератора расширяет возможности метода в области анализа непроводящих но существует ряд технических трудностей. материалов, связанных с поддержанием стабильных значений параметров плазмы [33, 72]. Большинство исследований гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ посвящено

34

изучению цинковых покрытий, широко применяемых в автомобильной промышленности для защиты металлических деталей от коррозии [13, 33, 72, 43, 49, 77, 80, 87, 88]. Ряд исследований посвящен послойному анализу сталей и сплавов [41, 49, 51], изучению поверхности металлов после химической обработки (пассивация, азотирование) [13, 72, 82, 89]. Имеются примеры послойного исследования медных гальванических покрытий [90, 53, 91] и многослойных систем [17, 33, 67, 92, 93].

Также в зарубежной литературе найдено ограниченное число работ, посвященных послойному анализу гальванического покрытия Ni-P (таблица 1.4). Метод АЭС ТРПТ используют для изучения кинетики осаждения [94] и образования оксидов никеля в покрытии Ni-P после температурной обработки [95]. Проведены исследования формы послойных профилей [44] и скорости катодного распыления покрытия Ni-P [96] при различных операционных параметрах плазмы. Подробное описание процедуры определения скорости распыления для материала покрытия Ni-P содержится в работе [50].

Примеры анализа гальванических покрытий на основе олова практически отсутствуют в литературе (таблица 1.4), а имеющиеся исследования послойного состава покрытия Sn в зависимости от условий осаждения [86] и определения примесей в нанесенном методом напыления покрытии Pb-Zr-Ti [97], выполнены с использованием метода атомно-эмиссионной спектрометрии с высокочастотным тлеющим разрядом. В [46] представлено значение скорости распыления для чистого олова в тлеющем разряде постоянного тока. Авторы [98,99] изучали послойный состав верхнего слоя (патины) с содержанием олова до 30 % мас. на старинных бронзовых монетах. Послойные профили, полученные на атомно-эмиссионном спектрометре с тлеющим разрядом постоянного тока GDS 850 A, представлены в материалах фирмы LECO для покрытий Ni-P и Sn [100, 101].

Примеры послойного анализа гальванических покрытий Ni-P, а также покрытий на основе олова, приведенные в литературе, указания о значениях скорости катодного распыления, оборудовании для анализа, оптимальных параметрах плазмы и способах изучения кратеров, если такие исследования проводились, приведены в таблице 1.4.

В работах, рассмотренных выше, метод АЭС ТРПТ используется для исследования гальванических покрытий Ni-P и покрытий на основе олова, но лишь несколько авторов указывают условия анализа, отсутствуют данные о градуировке спектрометра с тлеющим разрядом. Поэтому, определение толщины и состава этих видов гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ потребует самостоятельного изучения формы кратеров ионного травления, подбора оптимальных параметров разряда и установления значения скорости катодного распыления.
Таблица 1.4 – Примеры послойного анализа гальванических покрытий Ni-P и покрытий на основе олова, представленные в литературе с указанием оборудования, параметров разряда, толщины изучаемых покрытий, а также данные о способах изучения кратеров ионного травления и значениях скорости распыления, если такая информация приведена в источнике

Объект анализа (материал покрытия/материал подложки)	Оборудование	Изучение кратеров и подбор оптимальных условий анализа	Параметры плазмы	Данные о скоростях распыления	Толщина покрытия, мкм	Литература	Примечание
Ni-P/Si	LECO SPECTRUMAT 750	-	15-35 мА, 800-1200 В	-	50, 100, 1000	[44]	Изучение области перехода на послойном профиле в зависимости от условий разряда
Ni-P/сталь	LECO SPECTRUMAT 750	Электронно- зондовый микроанализ	-	101 нм/с	41	[50]	Подробное описание определения скорости распыления покрытия
Ni-P/сталь	-	-	800-1200 В 5-40 мА	SR от 1.3 до 50.4 мкг/с при различных условиях	1.6-10.4	[96]	-
Ni-P/сталь	-	-	800 В (1036 Па)	-	2-25	[80]	-
Ni-Р/сталь	LECO SPECTRUMAT 750	-	823 В, 30 мА	<i>SR</i> = 2.3 нм/с	5.6	[95]	-
Ni-P/сталь	LECO GDS 850 A	-	-	-	5-10	[94]	Изучение влияния кинетики процесса осаждения покрытия
Ni-Р/сталь	LECO GDS 400 A	-	-	-	8-25	[101]	-
Sn /Fe	LECO GDS 850 A	-	-	-	0.5-1.12	[100]	-
Sn/Cu	LECO GDS 750 A	Электронно- зондовый микроанализ	700 В, 20 мА	-	10-70	[100, 101]	Изучение состава патины на бронзовых монетах

Примечания: «-» – отсутствие информации в литературе

Выводы по главе 1, постановка целей и задач исследования

По результатам проведенного литературного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Атомно-эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом постоянного тока является оптимальным методом для анализа проводящих гальванических покрытий в промышленных условиях. Основная часть публикаций посвящена изучению цинковых покрытий, широко применяющихся в машиностроении, найдено ограниченное число исследований покрытия Ni-P, отсутствуют примеры анализа гальванических покрытий Sn-Bi и Sn-Pb.

2. Проведение послойного анализа гальванических покрытий требует подбора оптимальных операционных условий параметров плазмы (силы тока и напряжения разряда) для каждого анализируемого материала. Необходимо добиваться максимально плоской формы дна кратера ионного травления, образующегося на поверхности материала после воздействия тлеющего разряда. Использование профилометра позволяет получить профиль кратера и оценить его глубину и форму.

3. Описанные в литературе способы визуальной и численной оценки не позволяют однозначно интерпретировать форму дна кратера. Способ математического моделирования профиля кратера ионного травления применим лишь в узком диапазоне значений силы тока разряда. Наиболее предпочтительным способом для изучения формы дна кратера является разработка программного обеспечения, позволяющего обработать данные измерений профилометра и провести оценку формы дна и глубину кратера ионного травления.

4. При проведении послойного исследования гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ приходится анализировать одновременно два различных по составу материала (покрытие и подложка), что обуславливает необходимость построения единой мультиматричной градуировочной зависимости с применением известных значений скорости катодного распыления материала. Известные значения скоростей катодного распыления исследуемых покрытий позволяют использовать один градуировочный график, построенный с применением образцов одного вида покрытия, для определения толщины различных покрытий.

5. В опубликованных работах подчеркивается необходимость самостоятельного измерения значений скорости распыления изучаемого материала покрытия, так как опубликованные данные, полученные в различных лабораториях, могут значительно отличаться (до 100 %).

6. Проведение градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом для анализа покрытий требует использования градуировочных образцов с известными значениями толщины покрытия и скорости распыления материала. В настоящее время на рынке отсутствуют образцы покрытий необходимого химического состава, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым для проведения анализа методом АЭС ТРПТ. Выход видится в самостоятельном изготовлении и аттестации необходимых градуировочных образцов.

7. Исследования зависимости скорости распыления материала от его физикохимических характеристик, представленные в ряде работ, прослеживают взаимосвязь значения скорости катодного распыления материала от его атомного номера и энергии сублимации. Для установления однозначной связи требуется более глубокое изучение зависимости значения скорости катодного распыления материала от его физико-химических характеристик.

Исходя из этих выводов можно сформулировать цель диссертационного исследования:

Разработать, изготовить и аттестовать комплект градуировочных образцов толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом. Применить комплект образцов для создания методики определения толщины и состава гальванических покрытий методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока.

Экспериментально и теоретически исследовать для большой группы элементов зависимость скорости катодного распыления от их физико-химических характеристик. Предложить модель, описывающую данную зависимость и

пригодную для практических оценок и прогноза методических условий послойного анализа методом АЭС ТРПТ. Подтвердить достоверность предложенной модели экспериментальными данными.

Для осуществления поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Используя современные вычислительные и программные средства разработать способ обработки данных, полученных от механического профилометра при измерении кратеров ионного травления на поверхности материала, для оценки формы дна кратера и измерения его глубины. С помощью этого способа подобрать оптимальные операционные условия для определения толщины и состава методом АЭС ТРПТ гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb и измерить скорости их катодного распыления.

2. Для получения мультиматричных градуировочных зависимостей разработать, изготовить и аттестовать комплект образцов гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, с требуемым нормативной документацией диапазоном значений толщин и содержания P, Bi, Sn. Провести градуировку атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом по толщине покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb в зависимости от времени ионного травления материала.

3. С использованием полученных градуировочных зависимостей разработать и аттестовать методики определения толщины и состава покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb.

4. Экспериментально определить скорости катодного распыления для ряда чистых элементов, исследовать зависимость значений скорости катодного распыления элементов от их физико-химических характеристик. Использовать найденную модельную зависимость для прогнозирования значений скорости катодного распыления ряда мало доступных для измерения чистых металлов, определения границы применения метода АЭС ТРПТ для послойного анализа материалов.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ КРАТЕРОВ ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ И ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ОПЕРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb

В литературном обзоре обоснована необходимость подбора оптимальных операционных параметров тлеющего разряда, обеспечивающих плоское дно кратера ионного травления для каждого вида анализируемого покрытия при реализации послойного анализа методом АЭС ТРПТ. Показана необходимость количественной оценки формы дна кратера при наличии сложного рельефа поверхности, что требует специального способа обработки результатов измерений, выполненных на профилометре. Решение этих вопросов рассмотрено в данной главе. Основные результаты, полученные в ходе выполнения данной части работы, изложены в работах [1Д–2Д].

2.1. Исследование профилей кратеров ионного травления

Для получения кратеров ионного травления на поверхности материалов использован атомно-эмиссионный спектрометр с тлеющим разрядом GDS 850 A фирмы LECO, работающий в режиме постоянного тока (cd – current direct) с внутренним диаметром анода 4 мм. Программное обеспечение спектрометра позволяет варьировать величину силы тока в диапазоне 10-100 мА, напряжение 500-1500 В. Давление в лампе тлеющего разряда поддерживается постоянным в течение проведения измерения на уровне 11-12 мм. рт. ст. (1466-1600 Па) для создания одинаковых параметров тлеющего разряда и обеспечения стабильного сигнала атомной эмиссии. Разряженная атмосфера аргона внутри лампы тлеющего разряда необходима для успешного ионного распыления материала. Прибор предназначен для проведения валового И послойного анализа электропроводящих проб с площадью поверхности, достаточной для прожига одного кратера ионного травления: диаметр образца должен быть более 4 мм.

Для исследования кратеров ионного травления, образующихся на поверхности материала после воздействия тлеющего разряда, использовали механический профилометр модели 130 (завод-изготовитель «ПРОТОН-МИЭТ»), позволяющий изучить рельеф поверхности методом ощупывания алмазной иглой с частотой 1 мкм и скоростью 2-5 мм/с. Программное обеспечение прибора не позволяет наглядно представить изучаемый участок поверхности, а выводит на экран монитора только результаты рассчитанных параметров шероховатости в соответствии с [102, 103]: среднее арифметическое отклонение профиля, высоту неровностей профиля по десяти точкам, плотность выступов профиля и т.д. Паспортный диапазон измерения шероховатости R_a составляет от 0.012 до 50 мкм.

2.1.1 Обработка результатов измерений профиля кратера ионного травления

Результаты измерений на профилометре, зарегистрированные программным обеспечением прибора, представляют собой шифрованный файл с расширением .130, который можно преобразовать в текстовый файл с расширением .txt с помощью программы-конвертера, предоставленной изготовителем профилометра. Текстовый файл содержит набор координат горизонтального и вертикального положения алмазной иглы при движении по поверхности материала.

Получаемый с помощью тлеющего разряда кратер, в нашем случае имеет диаметр 4 мм, определенную глубину, шероховатое и часто неплоское дно кратера, характерный буртик в соответствии с рисунком. 1.2, что затрудняет определение истинных размеров и формы кратера. Поэтому для получения правильного результата необходимо измерять профилометром некоторый фрагмент поверхности до буртика, буртик и сам кратер. Необходимо заметить, что с использованием данного профилометра возможно достоверно измерить лишь половину кратера ионного травления диаметром 4 мм, так как, из-за особенности конструкции профилометра, после прохождения центра дна кратера происходит резкое падение датчика в кратер. Поэтому для обработки результатов измерений подходит лишь половина профиля кратера при его однократном прохождении.

При частоте ощупывания иглы профилометра 1 мкм получаемый обычно файл измерений содержит от 5000 до 10000 пар координат положения иглы. Такой массив данных слишком велик для удобной и быстрой обработки и визуализации в программе Microsoft Excel. Поэтому для детального изучения кратеров ионного травления было разработано специальное программное обеспечение. Программа, созданная нами с использованием платформы .NET Framework в среде разработки Microsoft Visual Studio позволяет открыть текстовый файл с результатами измерений на профилометре, визуализировать профиль кратера на поверхности материала и провести математическую обработку этого профиля.

Интерфейс программы с открытым в ней профилем половины кратера ионного травления, полученным после прожига в течение 100 с на поверхности припоя ПОС 61 и измеренным с помощью механического профилометра, представлен на рисунке 2.1.

Для учета сложного рельефа (шероховатости) материала и повышения достоверности количественных оценок в разработанной программе имеется возможность провести математическое сглаживание результатов измерения методом простого скользящего среднего в соответствии с формулой

$$SMA_{t} = \frac{1}{n'} \sum_{i=0}^{n'-1} p_{t-i} = \frac{p_{t} + p_{t-1} + \dots + p_{t-i} + \dots + p_{t-n'+2} + p_{t-n'+1}}{n'}$$
(2.1)

где *SMA_t* – среднее арифметическое значение исходной функции за установленный период времени *t*; *n*' – количество значений исходной функции для расчета скользящего среднего (сглаживающий интервал); *p_{t-i}* – значение исходной функции в точке *t-i*.

Программное обеспечение позволяет варьировать величину *n*' – количество значений для расчета среднего *SMA*_t при обработке профилей с различной степенью шероховатости поверхности.



Рисунок 2.1 – Интерфейс программы для обработки данных, полученных от механического профилометра. Открыт файл с результатами измерения половины профиля кратера ионного травления, полученного на поверхности припоя ПОС 61 при силе тока тлеющего разряда *I* = 30 мА и напряжении разряда *U* = 700 В

Подвергнуть математическому сглаживанию по методу скользящего среднего можно весь профиль кратера или фрагмент исследуемого профиля.

На рисунке 2.2, *а* представлен пример измерения профиля половины кратера ионного травления, полученного на поверхности железа, а результат сглаживания профиля кратера по формуле (2.1) приведен на рисунке 2.2, *б*

Как было показано в литературном обзоре, дно кратера ионного травления в зависимости от параметров плазмы разряда может получиться прямым, выпуклым или вогнутым [19, 22, 24, 34 - 36]. Для проведения оценки формы дна кратера в программе используется метод наименьших квадратов (**МНК**), с помощью которого проводится расчет и построение линии тренда для соответствующего участка дна кратера. Построение линии тренда вида $y = a \cdot x + b$ требует расчета линейных коэффициентов *a* и *b* в соответствии с формулами (2.2) и (2.3) [104].

44



Рисунок 2.2 – Пример сглаживания половины профиля кратера ионного травления по методу скользящего среднего, выполненного с использованием разработанного программного обеспечения: а – исходный профиль половины кратера; б – результат сглаживания на исходном профиле (выделен красным цветом)

$$a = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \sum_{i=1}^{n} y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2},$$
(2.2)

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - a \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i}{n},$$
(2.3)

где x_i , y_i – значения горизонтальной и вертикальной координаты положения алмазной иглы на поверхности материала; n – количество измерений положения иглы на поверхности материала, выполненных на механическом профилометре.

Коэффициент *а* численно равен тангенсу угла наклона линии тренда относительно плоскости поверхности ($a = tg \alpha$) и характеризует степень отклонения центра кратера ионного травления от плоскости поверхности. На рисунке 2.3 представлены изображения половины профилей кратеров ионного травления, измеренные профилометром, для трех случаев: с прямой (а), выпуклой (б) и вогнутой формой дна (в).

Количественная оценка формы дна кратера требует выражения отклонения центральной точки дна кратера от плоскости в единицах глубины (мкм).

В программном обеспечении имеется возможность определить границы участка профиля для обработки, значение *n* для сглаживания профиля методом скользящего среднего в соответствии с формулой (2.1). После задания этих параметров на экран выводится среднее, максимальное и минимальное значения глубины кратера на исследуемом участке профиля, а также уравнение линии тренда вида $y = a \cdot x + b$. Известные значения тангенса угла наклона (tg α) и длины исследуемого участка дна кратера (прилежащий катет) позволяют рассчитать отклонение С центральной точки дна кратера ионного травления (противолежащий катет) (tg $\alpha = c/k$) в единицах глубины (мкм) в соответствии с рисунком 2.4.

На рисунке 2.5 представлен интерфейс программы с результатами математической обработки половины профиля кратера ионного травления: сглажен фрагмент дна кратера, построена линия тренда для исследуемого фрагмента, рассчитано уравнение линии тренда вида $y = a \cdot x + b$ (на рис. – тренд), максимальное (на рис. – максимум), среднее и минимальное значения глубины кратера (на рис. – среднее и минимум, соответственно).

46



Рисунок 2.3 – Половины профилей кратеров ионного травления, измеренных на механическом профилометре, с построенными линиями тренда для плоского (а), выпуклого (б) и вогнутого (в) дна кратера



Рисунок 2.4 – Половина профиля кратера ионного травления с вогнутой формой дна: *m* – участок линии тренда; *c* – отклонение центра дна кратера от линии плоскости *k*; α – угол между линией тренда и плоскостью



Рисунок 2.5 – Половина профиля кратера ионного травления с результатами математической обработки участка дна кратера. Красным цветом выделена линия, полученная в результате сглаживания участка дна кратера ионного травления; зеленым цветом выделена линия тренда

2.2 Подбор оптимальных операционных параметров разряда для гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb

Подбор оптимальных операционных параметров тлеющего разряда заключается в прожиге кратеров ионного травления при различных сочетаниях значений силы тока и напряжения разряда на атомно-эмиссионном спектрометре с тлеющим разрядом, исследование формы дна полученных кратеров и выявление таких значений силы тока и напряжения, при которых дно кратера окажется максимально плоским. Основные рекомендации для подбора оптимальных параметров тлеющего разряда на примере алюминиевых и цинковых сплавов даны в нормативных документах [43, 77]: на образце с покрытием из анализируемого материала прожигают кратеры ионного травления при несколько отличающихся параметрах разряда и измеряют форму кратера профилометром. Наиболее плоская форма дна кратера свидетельствует об установлении оптимальных значений силы тока и напряжения тлеющего разряда.

Оптимальные значения силы тока и напряжения для гальванического Ni-P подбирали образцах, покрытия на специально изготовленных соответствующих по химическому составу и структуре реальным покрытиям (таблица 2.1). При выборе оптимальных операционных условий для покрытий Sn-Ві и Sn-Pb, с целью получения более глубоких кратеров ионного травления, использованы монолитные оловянный анод марки О2 и припой ПОС 61, близко соответствующие по химическому составу исследуемым гальваническим покрытиям. Химический состав гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb регламентируется ГОСТ [1], приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав промышленных гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb

Покрытие	Химический состав, % мас.
Ni-P	P – (3-12)
Sn-Bi	Bi – (0.2-4.0)
Sn-Pb	Pb – 90, 63, 61, 40, 30, 10 (соответствует составу припоев марки ПОС)

2.2.1 Изготовление образцов покрытия Ni-P

Для нанесения покрытия были предварительно изготовлены подложки из бронзы марки БрБ2 в форме цилиндра диаметром 40 мм, высотой 5 мм. Подложки отшлифовали и отполировали набором шлифовальных инструментов и алмазной пастой до значения шероховатости поверхности *R*a = 0.1 мкм (среднее арифметическое отклонение профиля), что соответствует требованиям ГОСТ [1]. Значение шероховатости поверхности измеряли с помощью механического профилометра модели 130 в соответствии с нормативной документацией [103].

На подготовленные таким образом подложки наносили покрытие в гальванической ванне химического никелирования следующего химического состава, $\Gamma/д M^3$: NiSO₄·7H₂O – 21.0, NaH₂PO₂·H₂O – 22.3, NaH₂PO₄·2H₂O – 6.7; значение pH = 5.0. Состав ванны полностью соответствует отраслевому стандарту [105], контроль состава ванны химического никелирования проводили в соответствии с отраслевым стандартом [106].

Содержание фосфора В нанесенном покрытии Ni-P определяли фотометрическим методом на растворенном фрагменте образца в соответствии со стандартом [107]. Однородность нанесенного покрытия Ni-P определяли методом электронно-зондового микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа TescanVega 3 LM: разброс содержания фосфора на поверхности полученных покрытий, в центре кратера и вблизи кратера, определенной по измерениям, сделанным в 10 точках, не превышает 11.7 % мас. фосфора. Такой результат свидетельствует о достаточно хорошей однородности осажденного покрытия, состав покрытия соответствует [108]. Размер образцов с нанесенным покрытием позволял прожечь на поверхности покрытия 8-10 кратеров ионного травления с диаметром используемого анода 4 мм, как показано на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Фотография образца с покрытием Ni-P и прожженными на поверхности покрытия кратерами ионного травления

2.2.2 Образцы для подбора оптимальных операционных параметров анализа покрытий Sn-Bi и Sn-Pb

В качестве покрытий Sn-Bi и Sn-Pb с целью получения более глубоких кратеров и возможности качественной обработки поверхности полировальными инструментами были выбраны следующие материалы: оловянный анод марки O2 (химический состав, % мас.: олово – не менее 96.43, висмут – не более 0.05, остальное - примеси As, Zn, Fe, Cu, Pb, S, Al [109]); припой марки ПОС 61 [108]. Марки используемых материалов были подтверждены в соответствии с нормативной документацией [110, 111]. Образцы олова и припоя марки ПОС были отполированы до значения шероховатости Ra = 0.12 мкм, что соответствует требованиям ГОСТ [1].

2.2.3 Прожиг кратеров ионного травления

Для подбора оптимальных операционных параметров тлеющего разряда постоянного тока, обеспечивающих плоское дно кратера, были получены кратеры ионного травления на атомно-эмиссионном спектрометре с тлеющим разрядом GDS 850 A при различных сочетаниях значений напряжения (варьирование *U* от 500 до 900 B с шагом 100 B) и тока разряда (варьирование *I* от 10 до 60 мA с шагом 10 мA) на образцах покрытия сплавом Ni-P, на образцах олова и припоя ПОС 61. При каждом сочетании значений силы тока и напряжения разряда были получены по четыре кратера ионного травления.

Полученные кратеры исследовали на механическом профилометре модели 130. Измерения профиля кратера производили по двум трассам в двух направлениях в соответствии со схемой, представленной на рисунке 2.7.

Из-за большой чувствительности данной модели профилометра к резкому изменению исследуемого профиля первые 50 мкм профиля дна кратера не воспроизводятся даже на одном кратере, как показано на рисунке 2.8. Это связано с относительно резким перепадом высоты и падением алмазной иглы профилометра в область кратера с поверхности образца.

Таким образом, для обработки результатов измерений был выбран участок кратера протяженностью 1950 мкм, не включающий первые 50 мкм от начала дна кратера.



Рисунок 2.7 – Схема измерения профиля кратера ионного травления на механическом профилометре: стрелочками указаны направления измерений профиля



Рисунок 2.8 – Профили одного кратера (*U* = 600 В, *I* = 50 мА), полученные при измерении кратера по двум трассам в двух направлениях (схема измерения представлена на рисунке 2.7)

С использованием описанного выше программного обеспечения были построены линии тренда наклона дна кратеров относительно плоскости поверхности материала, определены значения тангенса угла наклона и численные значения отклонения средней точки дна кратера от плоскости в единицах глубины (последние представлены в таблице 2.2). Отрицательные и положительные значения свидетельствует о вогнутой и выпуклой, соответственно, форме дна кратера ионного травления.

Из результатов математической обработки кратеров ионного травления, представленных в таблице 2.2 можно сделать вывод о том, что для каждого вида материала существует определенный диапазон значений силы тока и напряжения тлеющего разряда, в котором дно кратера ионного травления оказывается максимально плоским. Однако для всех трех изучаемых материалов наблюдается минимальное отклонение центра дна кратера от плоскости при значении силы тока I = 30 мА, напряжении U = 700 В. Для дальнейшей работы эти значения силы тока и напряжения разряда были выбраны для всех исследуемых покрытий, чтобы избежать возможного расплавления материала при более жестких условиях анализа.

Материал	Ток	Напряжение U, В					
	разряда, мА	500	600	700	800	900	
Ni-P	60	2.3	2.9	3.1	3.9	4.1	
	50	1.7	1.3	2.9	3.8	4.2	
	40	-2.8	-1.6	-1.4	2.3	2.5	
	30	-3.1	-1.5	-1.2	-1.7	-1.7	
	20	-4.0	-3.3	-4.1	-2.2	-2.5	
	10	-	-	-	-2.5	-2.3	
Олово	60	1.8	-1.5	1.1	11.7	0.5	
марки О2	50	-7.9	-1.8	-0.5	5.0	21.6	
	40	-7.6	-3.1	-0.3	8.7	7.9	
	30	-	-3.2	-0.3	-8.1	8.3	
	20	-	-9.3	-3.1	-14.0	4.7	
	10	-	-	-	-7.9	1.8	
Припой	60	-	2.5	1.1	1.4	2.5	
ПОС 61	50	-	-2.8	-0.6	5.9	1.8	
	40	-	-4.1	-0.7	-7.2	6.7	
	30	-	-4.5	-0.4	-2.31	8.3	
	20	-	-9.3	-3.1	-7.98	1.7	
	10	-	-	-	-7.35	2.0	

Выводы по главе 2

1. Для исследования формы и глубины кратеров ионного травления, образовавшихся на поверхности материала покрытия после воздействия разработано программное обеспечение, тлеющего разряда, позволяющее визуализировать профиль кратера и математически обработать результаты измерения профиля, полученные с помощью механического профилометра с алмазной иглой.

2. Разработан способ оценки отклонения центральной части дна кратера от плоскости поверхности, позволяющий исследовать форму дна кратера ионного травления на материале с высокой степенью шероховатости и подобрать

оптимальные значения напряжения и силы тока тлеющего разряда для анализа покрытий.

3. С помощью разработанного программного обеспечения подобраны оптимальные параметры тлеющего разряда для проведения послойного анализа покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb на атомно-эмиссионном спектрометре GDS 850 A, позволяющие получить на поверхности исследуемых покрытий кратер ионного травления с максимально плоским дном, которое обеспечивает лучшее разрешение по глубине при исследовании толщины гальванических покрытий.

3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ И СОСТАВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-P, Sn-Bi И Sn-Pb

В литературном обзоре показана необходимость самостоятельного изготовления образцов с известными значениями толщины покрытий для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом при реализации послойного анализа. Градуировочные образцы (также как и стандартные образцы предприятия (СОП)), согласно приказу по государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» №1/10-НПА от 31.10.2013, относятся к аттестуемым объектам, т.е. после изготовления они обязательно должны пройти процедуру аттестации.

Потому было принято решение первоначально изготовить и аттестовать градуировочные образцы с различными значениями толщины гальванического покрытия Ni-P, а затем применить данные образцы для градуировки атомноэмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом постоянного тока при определении значений толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb. Для изучения химического состава гальванических покрытий требуется построить мультиматричные градуировочные зависимости. Поэтому необходимо также изготовить и аттестовать градуировочные образцы гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb с различным химическим составом. Основные результаты, полученные в ходе выполнения данной части работы, изложены в работах [3Д–4Д].

3.1 Изготовление и аттестация градуировочных образцов толщины и состава гальванических покрытий

3.1.1 Изготовление подложек и нанесение гальванических покрытий

Бронза марки БрБ2 была выбрана в качестве материала, используемого для подложки покрытий, так как этот материал является подходящим для осаждения

разных типов гальванических покрытий (никель, олово, оловянно-свинцовые сплавы) на детали [105, 112, 113], а также доступен и легко поддается механической обработке.

Подложки сделаны в виде цилиндров диаметром 40 мм и высотой 5 мм. Такие размеры подложки обеспечивают возможность разделить образец с покрытием на части и провести анализ толщины и состава нанесенного покрытия различными аналитическими методами. С использованием набора шлифовальных инструментов и алмазной пасты на шлифовально-полировальном станке SS-1000 фирмы LECO степень шероховатости одной торцевой поверхности подложки доведена до значения $R_a = 0.1$ мкм, что соответствует общим требованиям нанесения покрытий [1]. Значение шероховатости поверхности измеряли на механическом профилометре с алмазной иглой модели 130 (завод-изготовитель «ПРОТОН-МИЭТ»). Дальнейшие операции по подготовке поверхности подложки (обезжиривание, травление и осветление) выполняли в соответствии с требованиями технологических процессов при нанесении покрытий Ni-P [105], Sn-Bi – [112] и Sn-Pb – [113].

3.1.2 Изготовление образцов с различным значением толщины и состава гальванического покрытия

Покрытие Ni-P наносили при pH = 4.67 на подготовленную поверхность подложки в ванне химического никелирования следующего состава, г/дм³: NiSO₄·7H₂O – 20.5, NaH₂PO₂·H₂O – 21.8 и NaH₂PO₄·2H₂O – 6.9. Температуру раствора поддерживали на уровне 85-88 °C. Контроль химического состава электролита проводили согласно [106]: для определения содержания сернокислого никеля, натрия фосфорнокислого и фосфорноватистокислого применяли титриметрический метод анализа.

Покрытия Sn-Bi наносили в гальванической ванне следующего состава, г/дм³: SnSO₄ – 45.8; Bi(NO₃)₃·12H₂O – 1.1; H₂SO₄ – 110.5; NaCl – 0.6. Электролит содержит вспомогательные добавки: хлорид натрия, препарат OC-20 [114], клей мездровый [115]. При нанесении покрытия плотность тока поддерживали на уровне 1 А/дм² [112]. В соответствии с требованиями отраслевого стандарта [112, 116] в гальванической ванне контролировали содержание сернокислого олова и серной кислоты титриметрическим методом анализа и азотнокислого висмута – методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Для нанесения покрытия Sn-Pb использовали электролит следующего состава [113], г/дм³: Sn(BF₄)₂ – 52.6, Pb(BF₄)₂ – 25.4, HBF₄ – 30.8, вспомогательные вещества (клей мездровый) – 0.7; плотность тока 0.3-0.5 A/дм². В соответствии с требованиями отраслевого стандарта [113, 116] в гальванической ванне контролировали содержание тетрафторбората олова, тетрафторбората свинца и борфтористоводородной кислоты титриметрическим методом анализа.

Для получения покрытий разной толщины, согласно требованиям технологических процессов нанесения указанных покрытий на детали [105, 112, 113], варьировали время нахождения подложек в гальванической ванне.

Всего было изготовлено 5 градуировочных образцов с различной толщиной покрытия Ni-P, по 4 образца с различным значением толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb. Для отличающегося химического состава покрытий меняли состав ванн, добавляя в раствор соли, содержащие P (NaH₂PO₂·H₂O, NaH₂PO₄·2H₂O), Bi (Bi(NO₃)₃·12 H₂O) и Pb (Pb(BF₄)₂).

Со всех подготовленных таким образом образцов с помощью токарного станка были удалены покрытия с образующей цилиндрической подложки (возможная неоднородность покрытий на границе поверхностей) и с торцевой поверхности, не подвергавшейся шлифовке. Подготовленные образцы покрытий для последующих измерений различными методами контроля разрезали на части по схеме, изображенной на рисунке 3.1, a (для покрытия Ni-P), на рисунке 3.1, e (для покрытий Sn-Bi, Sn-Pb). На рисунке 3.1, δ представлена фотография образца покрытия Ni-P, разрезанного на 4 части в соответствии со схемой на рисунке 3.1, a.



Рисунок 3.1 – Схема разреза цилиндрических образцов с нанесенным покрытием Ni-P (a), Sn-Bi и Sn-Pb (в) на части: 1 – для атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных измерений, 2 – для металлографических исследований, 3 и 4 – для химического анализа (два параллельных определения); б фотография разрезанного образца покрытия Ni-P

3.1.3 Аттестация комплекта градуировочных образцов толщины покрытия Ni-P

Толщина покрытий Ni-P была измерена химическим (аналитическим) и металлографическим методами, согласно [9]. В случае химического метода содержание в покрытиях Ni находили атомно-абсорбционным, а P – спектрофотометрическим методом анализа [106] на частях образцов 3 и 4 в соответствии с рисунком 3.1, *a*.

Для определения толщины гальванического покрытия Ni-P химическим (аналитическим) методом части 3 и 4 (в соответствии с рисунком 3.1, *a*) образцов помещали в химические стаканы вместимостью 200 см³, содержащие 100 см³ концентрированной азотной кислоты, выдерживали при нагревании до полного растворения никелевого покрытия (до появления медной подложки). Полученные растворы переводили в мерные колбы вместимостью 200 см³, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Далее отбирали аликвоту раствора и разбавляли таким образом, чтобы значение содержания никеля в конечном разбавленном растворе находилось

59

внутри диапазона градуировочного графика зависимости абсорбции аналитической линии от концентрации никеля в растворе. Для проведения градуировки атомно-абсорбционного спектрометра Aanalyst 400 фирмы Perkin Elmer готовили градуировочные растворы с концентрацией никеля 0.1, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4 мг/дм³ путем разбавления раствора ионов никеля с концентрацией 1.00 г/дм³ (государственный стандартный образец (ГСО) утвержденного типа 7785-2000). Погрешность определения содержания никеля по контрольной пробе не превышала 5 % отн. [106].

Для определения фосфора [117] отбирали по 5 см³ растворов, полученных после растворения покрытия Ni-P, и помещали в мерные колбы вместимостью 100 см³, доводили до метки водой, перемешивали. В две конические колбы вместимостью 100 см³ отбирали по 25 см³ полученного раствора, приливали 2 см³ раствора железа с массовой концентрацией 5 г/дм³ и нейтрализовали раствором аммиака до начала выпадения гидроксида железа. Выпавший осадок растворяли в соляной кислоте (1 : 1), приливали 10 см³ раствора гидроксиламина с концентрацией 200 г/дм³ для восстановления трехвалентного железа и кипятили до обесцвечивания пробы. Затем растворы охлаждали, приливали 10 см³ соляной кислоты (1 : 1), добавляли 8 см³ раствора аммония молибдата с концентрацией 50 г/дм³. Растворы тщательно перемешивали в течение 1 мин, помещали в мерные колбы вместимостью 100 см³, доводили до метки водой, перемешивали.

Градуировочные растворы готовили из раствора фосфат-ионов ГСО утвержденного типа 7018-93 с концентрацией 1.0 г/дм³ следующим образом: отбирали 2 см³ раствора фосфат-ионов в мерную колбы вместимостью 100 см³, доводили до метки водой перемешивали. Затем отбирали 1, 5, 10, 20, 30 см³ полученного раствора в конические колбы вместимостью 100 см³, доводили водой объем раствора до 25 см³ и проводили полученные растворы через весь ход анализа. В качестве раствора сравнения применяли аликвотную часть раствора покрытия Ni-P, проведенную через весь ход анализа без добавления молибдата аммония. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре LEKI SS 2107, используя кювету с толщиной слоя 50 мм при значении длины волны $\lambda = 810$ нм.

Погрешность определения содержания фосфора по контрольной пробе не превышала 4.0 % отн. [106].

Химический метод анализа состава покрытия позволяет найти среднюю толщину покрытия $l_{cp.xum}$ на анализируемой части образца

$$l_{cp.xum} = \rho (m_{Ni} + m_P) / S,$$
 (3.1)

где $m_{\rm Ni}$ и $m_{\rm P}$ – масса никеля и фосфора в покрытии соответственно, г; *S* – площадь поверхности анализируемой части образца, см²; ρ – плотность сплава Ni-P, г/см³ (8.04 г/см³ по [118]).

Результаты аналитических измерений толщины покрытий образцов представлены в таблице 3.1. Показатель повторяемости параллельных измерений при определении толщины покрытий химическим аналитическим методом не превышал 5 % отн. Расхождение между двумя параллельными определениями толщины никелевого покрытия на частях образцов 3 и 4 в соответствии с рисунком 3.1 оценивали по формуле

$$a_l = (l_3 - l_4) / l_{\text{cp.xum.3-4}} \cdot 100 \%, \qquad (3.2)$$

где l_3 и l_4 – толщины покрытий, измеренное на частях образцов 3 и 4 соответственно, мкм; $l_{cp.хим.3-4}$ – среднее значение толщины покрытия, полученное от двух частей образца, мкм.

Металлографический метод позволяет определять толщину и однородность покрытий на срезе шлифа (часть 2 образцов сравнения в соответствии с рисунком 3.1, *а*). Пример изображения металлографического шлифа, выполненного с использованием металлографического микроскопа Olympus GX-51 на части 2 образца гальванического покрытия Ni-P со значением толщины 7.5 мкм, представлено на рисунке 3.2.

Степень неоднородности толщины никелевого покрытия для каждого образца сравнения оценивали по формуле

$$b_l = [(l_{max.mem} - l_{min.mem}) / l_{cp.met}]_{10} \cdot 100 \%,$$
(3.3)

где $l_{\max.mem}$, $l_{\min.mem}$ и $l_{cp.met}$ – соответственно максимальное, минимальное и среднее значение толщины покрытия из 10 (нижний индекс в формуле (3.3) измерений шлифа на металлографическом микроскопе, мкм.



Рисунок 3.2 – Фотография шлифа гальванического покрытия Ni-P (1) толщиной 7.5 мкм, полученная на металлографическом микроскопе Olympus GX-51. 2 – электролитически нанесенный перед заливкой образца смолой тонкий слой меди, необходимый для усиления контраста изображения и выделения границы между покрытием Ni-P и смолой

Рентгенофлуоресцентный метод, реализованный с применением толщиномера Fischerscope X-Ray XDAL, в данном случае подходил только для измерения однородности покрытия, так как отсутствовали адекватные по химическому составу стандартные образцы. Для изучения однородности толщины покрытий данным методом проведено по 5 измерений на поверхности частей 1 образцов (таблица 3.1). Степень однородности толщины покрытия Ni-P в этом случае оценивали по формуле

$$c_{l} = [(l_{max.p\phi} - l_{min.p\phi}) / l_{cp.p\phi}]_{5} \cdot 100 \%, \qquad (3.4)$$

где $l_{max,p\phi}$, $l_{min,p\phi}$ и $l_{cp,p\phi}$ – соответственно максимальное, минимальное и среднее значение толщины покрытия из 5 (нижний индекс в формуле (3.4)) измерений на рентгенофлуоресцентном толщиномере, мкм.

Таблица 3.1 – Результаты измерений толщины покрытий градуировочных образцов (ГО) сравнения Ni-P различными методами

	Параметр	Номер градуировочного образца (ГО)					
Метод измерения	толщины покрытия	ГО 1	ГО 2	ГО 3	ГО 4	ГО 5	
Уилинеский	$l_{\rm cp.xum}$, мкм	4.0	5.6	7.0	17.0	30.0	
Химический	a_l , %	4.9	3.6	1.4	0.0	1.4	
Мотоннографииооний	$l_{\rm cp. met}$, мкм	4.0	5.5	7.5	17.0	30.0	
металлографический	b_l , %	25,0	9,3	13,1	0	2,2	
Рентгенофлуоресцентный	$c_l, \%$	9.9	11	12	6.0	0.99	

По результатам измерений (таблица 3.1), в соответствии с [119], были рассчитаны средние квадратичные отклонения (СКО) результатов измерений толщины покрытий и показано, что расхождение результатов, полученных двумя разными методами, является незначимым. На основании измерений толщины гальванического покрытия Ni-P двумя методами анализа (химическим и металлографическим), с учетом требований ГОСТ 8.315 [120], данные градуировочные образцы (часть 1 в соответствии с рисунком 3.1, *а*) были аттестованы метрологическим отделом ФГУП Уральского электромеханического завода (свидетельство об аттестации: комплект ОГ-1, № 01-2014 от 29.01.2014 г., приложение В, результаты измерений, представленные в метрологический отдел ФГУП УЭМЗ для проведения аттестации, приведены в приложении Г) и могут быть использованы для градуировки спектрометра при проведении измерений толщины покрытий.

Так как при использовании химического (аналитического) метода определяется средняя толщина покрытия для большой площади образца, то для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра целесообразно использовать значения толщины, установленные данным методом.

3.1.4 Аттестация комплектов градуировочных образцов состава покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb

Полученные образцы гальванических покрытий с различным химическим составом разрезали согласно схеме, представленной на рисунке 3.1, *б*, и проводили исследование химического состава полученных образцов покрытия двумя различными методами: рентгенофлуоресцентным с использованием толщиномера Fischerscope X-Ray XDAL, позволяющего также определять химический состав покрытия, и химическим. В соответствии с требованиями [121] висмут и свинец определяли атомно-абсорбционным, а олово – титриметрическим методом анализа.

Для снятия покрытия Sn-Bi с подложки части 3 и 4 образцов помещали в химические стаканы вместимостью 200 см³, содержащие смесь из 100 см³ серной кислоты и 40 г калия азотнокислого, нагревали до полного растворения покрытия (до появления медной подложки). Покрытия Sn-Pb снимали с частей образцов 3 и 4 в соответствии с рисунком 3.1, *в*) в смеси следующего состава: 15 см³ борфтористоводородной кислоты смешивали с 2 см³ пероксида водорода и доводили водой до объема 100 см³.

Полученные растворы Sn-Bi и Sn-Pb охлаждали и переводили в мерные колбы вместимостью 200 см³, доводили до метки водой, перемешивали. Далее растворы разбавляли таким образом, чтобы концентрация определяемого компонента находилась в пределах диапазонов градуировочных графиков. Для градуировки атомно-абсорбционного спектрометра Aanalyst 400 фирмы Perkin Elmer использовали растворы свинца со значениями концентрации 0.001, 0.002, 0.005, 0.006, 0.010 г/дм³ и растворы, содержащие 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005 г/дм³ висмута. Градуировочные растворы приготовлены из ГСО раствора ионов олова с концентрацией 1 мг/см³ (ГСО утвержденного типа 7238-96) и ГСО раствора ионов висмута с концентрацией 1 мг/см³ (ГСО утвержденного типа 7477-98).

Результаты измерений состава покрытий рентгенофлуоресцентным ($C_{p\phi}$) и химическим (C_x) (таблица 3.2) методами были использованы для расчета значений средних квадратичных отклонений (**СКО**) результатов измерений содержания фосфора, висмута и свинца в покрытиях Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb, в соответствии с [119], и показано, что расхождение результатов, полученных двумя разными методами, является незначимым. Это позволило аттестовать градуировочные образцы (часть 1 в соответствии с рисунком 3.1, б) по химическому составу покрытий.

В таблице 3.2 приведены аттестованные значения содержания Р (покрытие Ni-P), Ві (покрытие Sn-Bi), Рb (покрытие Sn-Pb) с указанием образцов, входящих в аттестованные комплекты градуировочных образцов.

Таблица 3.2 – Аттестованные градуировочные образцы химического состава покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb

		Химич	неский		Погрешность
Покрытие	Номер	состав,	% мас.	Аттестованное	абс.
				значение, %	аттестованного
	ооразца	C_{x}	$C_{\mathrm{p}\phi}$	мас.	значения, %
					мас.
	ОГ-2	13.3	13.4	13.36	0.24
NI, D	ΟΓ-7	4.6	4.7	4.6	0.6
INI-P	ОГ-8	6.3	6.1	6.2	0.4
ОГ 2-25)	ОГ-9	8.5	8.0	8.0	0.2
	ОГ-17	8.3	8.3	8.3	0.4
	ОГ-25	5.4	5.6	5.6	0.6
Sn-Bi (комплект ОГ 1-22)	ОГ-1	1.95	1.91	1.93	0.13
	ОГ-2	2.00	1.94	1.95	0.03
	ОГ-11	0.71	0.70	0.71	0.05
	ОГ-15	0.05	0.07	0.056	0.009
	ОГ-16	0.04	0.05	0.05	0.01
	ОГ-22	2.05	2.02	2.05	0.06
Sn-Pb (комплект ОГ 34-37)	ОГ-34	39.8	42.2	42.1	0.9
	ОГ-35	40.7	42.2	42.2	0.3
	ОГ-36	42.2	43.3	43.3	1.2
	ОГ-37	42.0	42.6	42.6	0.8

Комплекты образцов аттестованы метрологическим отделом ФГУП УЭМЗ, получены свидетельства об аттестации: ОГ 2-25 (свидетельство № 03-2015

(приложение Д)); ОГ 1-22 (свидетельство № 04-2015 (приложение Е)); ОГ 34-37 (свидетельство № 02-2015 (приложение Ж), результаты измерений, представленные в метрологический отдел ФГУП УЭМЗ для проведения аттестации, приведены в приложении З).

3.2 Градуировка атомно-эмиссионного спектрометра

3.2.1 Построение мультиматричных градуировочных зависимостей для определения химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb

Принцип построения мультиматричной градуировочной зависимости основывается на уравнении (1.3), и позволяет построить градуировочный график, применяя образцы с разными матрицами. Использование такой градуировочной зависимости удобно при анализе гальванических покрытий сплавами, так как на рынке отсутствуют образцы состава покрытий с необходимым содержанием компонентов сплава (фосфора, висмута и свинца).

Применяемые в этой работе при построении градуировочных графиков образцы покрытий из аттестованных комплектов образов с различным содержанием фосфора, висмута и свинца, а также ряд материалов, имеющих отличный от покрытий химический состав: фосфористая бронза марки БРОФ 4-0,25, олово марки ОЗ, термоиндикаторный сплав МТИ-121 и припой оловянносвинцовый ПОС 61 представлены в таблице 3.3.

Для построения мультиматричных градуировочных характеристик определяли скорости распыления покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb и материалов следующим образом:

- при оптимальных значениях силы тока и напряжения разряда прожигали 10 кратеров в течение 150 с каждый;

- измеряли глубину полученных кратеров на профилометре модели 130 с алмазной иглой с применением программного обеспечения, описанного в главе 2; - рассчитывали скорость распыления материала

$$SR = h \pi d^2 \rho / 4t, \qquad (3.5)$$

где h – глубина кратера, см; d – диаметр кратера (0.4 см); t – время катодного распыления кратера, с; ρ – плотность материала, г/см³. Для оловянно-свинцового сплава ПОС 61 ρ = 8.5 г/см³ [110]; среднее значение плотности покрытий Ni-P, полученных в соответствии с [105], составляет 8.04 г/см³ [118]; для покрытий Sn-Bi плотность рассчитывали в соответствии с [9]

$$\rho_{\text{спл}} = \rho_1 \rho_2 / (\rho_1 m_2 + \rho_2 m_1), \qquad (3.6)$$

где ρ_1 , ρ_2 – плотности компонентов, входящих в состав сплава, г/см³; m_1 , m_2 – массовые доли компонентов, входящих в состав сплава. Полученные скорости распыления для покрытий и материалов приведены в таблице 3.3.

Используемые образцы оловянных бронз являются стандартными образцами предприятия (СОП), состав образцов соответствует [122]. Состав припоя оловянно-свинцового марки ПОС 61 соответствует требованиям [110].

Для получения мультиматричных градуировочных зависимостей прожигали на поверхности образцов (часть 1 в соответствии с рисунком 3.1, *a* и *б*) кратеры ионного травления при оптимальных условиях анализа (I = 30 мА, U = 700 В), получали зависимость интенсивности эмиссии атомов определяемого элемента от его концентрации в пробе. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрометра GDS 850 А фирмы LECO позволяет использовать значения скорости катодного распыления применяемых образцов и скорректировать полученный градуировочный график в соответствии с уравнением (1.3). Скорректированный график представляет собой зависимость произведения I'. RSR значения интенсивности спектральной линии эмиссии атомов элемента I'(безразмерная величина) и относительной скорости катодного распыления RSR материала градуировочного образца от концентрации определяемого элемента в пробе. Таблица 3.3 – Образцы гальванических покрытий, сплавов и припоя, используемые для построения мультиматричных градуировочных зависимостей при определении содержания P, Bi и Pb в покрытиях, и значения их относительных скоростей катодного распыления

Определяемый элемент	Наименование образца для градуировки и комплекта аттестованных градуировочных образцов	Содержание определяемого компонента в образце, % мас.	RSR _{Me/Fe}
	Бронза оловянная БрОФ 4- 0,25 (образец 143)	0.31	3.5
	Бронза оловянная БрОФ 4- 0,25 (образец 144)	0.19	3.7
Р	ОГ-7 (Ni-P: Комплект ОГ 2-25)	4.6	1.5
	ОГ-8 (Ni-P: Комплект ОГ 2-25)	6.2	1.5
	ОГ-9 (Ni-P: Комплект ОГ 2-25)	8.0	1.5
	Сплав термоиндикаторный МТИ-121	55.0	45.0
	Олово ОЗ	0.16	3.0
Bi	ОГ-2 (Sn-Bi: Комплект ОГ 1-22)	0.7	3.1
	ОГ-11 (Sn-Bi: Комплект ОГ 1-22)	1.95	3.2
	ОГ-16 (Sn-Bi: Комплект ОГ 1-22)	0.05	3.1
	Припой оловянно- свинцовый марки ПОС 61	39.6	9.3
Pb	ОГ-34 (Sn-Pb: Комплект ОГ 34- 37)	42.1	7.0
	ОГ-36 (Sn-Pb: Комплект ОГ 34- 37)	43.3	7.0
	ОГ-37 (Sn-Pb: Комплект ОГ 34- 37)	42.6	7.0

Градуировочные зависимости для определения фосфора, висмута и свинца, построенные из образцов с разным матричным составом с учетом значений скорости катодного распыления представлены на рисунках 3.3-3.5.



Рисунок 3.3 – Мультиматричная градуировочная зависимость для определения фосфора, построенная с использованием образцов, представленных в таблице 3.7



Рисунок 3.4 – Мультиматричная градуировочная зависимость для определения висмута, построенная с использованием образцов, представленных в таблице 3.7

69



Рисунок 3.5 – Мультиматричная градуировочная зависимость для определения висмута, построенная с использованием образцов, представленных в таблице 3.7

3.2.2 Градуировка спектрометра для определения толщины покрытий

Для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра нужно установить однозначную количественную связь между толщиной покрытий и временем их прожигания до подложки при катодном распылении в тлеющем разряде постоянного тока. Для этого образцы с известной толщиной покрытий прожигали при оптимальных операционных параметрах разряда (30 мА, 700 В) 4 раза (4 различных кратера) в течение 400 с, регистрируя одновременно интенсивность спектральных линий элементов покрытий и подложки. Предварительно была проведена количественная градуировка спектрометра по основным элементам покрытий и подложки (никель, олово, медь) с использованием набора материалов с различным содержанием никеля: никелевый анод (99 % мас. Ni), сплав 29 нк (29 % мас. Ni), образцы фосфористой бронзы (0.10 % и 0.014 % мас. Ni); для меди применяли образцы фосфористой бронзы (91.7 % мас. Cu), латуни марки ЛС 59-1 (59.0 % мас. Cu), оловянного анода (0.2 % мас. Cu); для олова использовали градуировочные образцы покрытий Sn-Bi (99.1-99.9 мас. % Sn), Sn-Pb (60 % мас. Sn) и фосфористой бронзы (6-7 % мас. Sn).

Поскольку разрешающая способность по глубине покрытия для послойного атомно-эмиссионного анализа с тлеющим разрядом ограничена, то считается, что толщине покрытия соответствует точка пересечения кривых зависимости содержания основных компонентов покрытия и подложки от времени катодного травления (времени прожига кратера) [13]. В нашем случае для этого выбраны концентрационные кривые никеля (покрытие) и меди (подложка) для покрытия Ni-P и кривые олова (покрытие) и меди (подложка) для покрытия Ni-P и кривые олова (покрытие) и меди (подложка) для покрытия Sn-Pb и Sn-Bi. Нужно отметить, что ограниченное число оптических каналов применяемого нами атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 A фирмы LECO не позволяют регистрировать сигнал одновременно от висмута, олова и меди.

Концентрационные кривые фосфора и свинца нельзя использовать для данных оценок, так как содержание этих элементов может изменяться по толщине покрытий и элементы могут содержаться в материале подложки. В рассмотренных примерах на рисунках 3.6, 3.7, 3.8 время прожига покрытия до подложки составило 338 с (Ni-P), 119 с (Sn-Pb), 64 с (Sn-Bi).



Рисунок 3.6 – Зависимость содержания *C*(Me) основных компонентов покрытия Ni-P и подложки от времени прожига образца с покрытием толщиной 17 мкм



Рисунок 3.7 – Зависимость содержания C(Me) основных компонентов покрытия Sp. Pb и нализии от рассони вражина образиа с наизи таким то покрытия 12 мис



Рисунок 3.8 – Зависимость содержания *С*(Ме) основных компонентов покрытия Sn-Bi и подложки от времени прожига образца с покрытием толщиной 6,2 мкм

Полученная градуировочная зависимость для толщины покрытий Ni-P приведена на рисунке 3.9. Горизонтальными чертами на графике указано отклонение при определении времени прожига покрытий до материала подложки

$$\theta = [(t_{\max} - t_{\min})/t_{cp}] \cdot 100 \%, \tag{3.7}$$

где $t_{\text{max}}, t_{\text{min}}$ и t_{cp} – максимальное, минимальное и среднее время прожига, с.


Рисунок 3.9 – Градуировочная зависимость толщины покрытий Ni-P от времени их катодного травления

3.2.3 Определение толщины покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом АЭС ТРПТ

3.2.3.1 Определение толщины покрытий Ni-P

Образцы покрытий Ni-P были вышеуказанными для градуировочных образцов способами изготовлены и разрезаны (в соответствии с рисунком 3.1, а). Затем для них определена толщина покрытий описанными выше металлографическим и химическим методами, а также атомно-эмиссионной тлеющим разрядом спектрометрией с при оптимальных операционных параметрах. Сопоставление полученных значений толщины покрытий приведено в таблице 3.4.

Расчеты показали, что расхождение результатов измерений толщины покрытий, полученные химическим (l_x) и металлографическим (l_M) методами, вновь является незначимым. Поэтому средние значения толщины покрытий l_{xM} , полученное этими методами, использовали для расчета отклонения значений толщины, измеренных на атомно-эмиссионном спектрометре

$$\delta_1 = [(l_{a3} - l_M) / l_{xM}] 100 \%, \qquad (3.8)$$

где l_{a_3} — толщина покрытия, установленная методом атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Таблица 3.4 – Средние значения толщины покрытий Ni-P, измеренные химическим l_x (n = 2), металлографическим l_M (n = 5) и атомно-эмиссионным l_{a_3} (n = 5) методами

Номер образца	l_{x} , мкм	$l_{\scriptscriptstyle \mathrm{M}},$ мкм	$l_{\rm XM}$, мкм	l _{аэ} , мкм	δ1, %
1	5.8	5.8	5.8	5.7	2.0
2	17.0	16.9	17.0	17.0	0.1
3	6.8	6.8	6.8	6.7	1.4
4	3.05	2.9	3.0	2.8	6.5
5	3.9	3.8	3.9	3.8	1.9
6	5.7	5.6	5.7	5.7	1.3

Полученные значения погрешности измерения толщины покрытий Ni-P на атомно-эмиссионном спектрометре (таблица 3.4) не хуже значений для большинства методов контроля, регламентированных [9].

3.2.3.2 Определение толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb

Полученная градуировочная зависимость, приведенная на рисунке 3.9 позволяет измерять толщину не только Ni-P покрытий, но и проводящих покрытий другого химического состава с учетом соотношения скоростей распыления материалов покрытий на градуировочных и исследуемых образцах.

Для измерения толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb методом атомноэмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом необходимо выполнить следующие операции:

- измерить время прожигания покрытия на образце до материала подложки;

- по градуировочному графику, приведенному на рисунке 3.9, для покрытий Ni-P определить «кажущуюся» толщину покрытия;

74

- умножить полученное по графику значение «кажущейся» толщины покрытия на относительную скорость распыления материала (алгоритм определения скорости распыления материала покрытия приведен выше).

Образцы покрытий Sn-Bi и Sn-Pb, изготовленные для градуировочных образцов способами были разрезаны согласно схеме, приведенной на рисунке 3.1, б. Определение толщины покрытий проводили тремя методами (Таблица 3.5): химическим (n = 2), рентгенофлуоресцентным (n = 10) и атомно-эмиссионной 5). спектрометрией с тлеющим разрядом постоянного тока *(n* = Металлографический метод не позволяет достоверно определить толщину данных сравнительно мягких покрытий, так как они деформируются при изготовлении шлифов.

Расчеты показали, что расхождение результатов измерений толщины покрытий, полученные химическим (l_x) и рентгенофлуоресцентным $(l_{p\phi})$ методами, вновь является незначимым. Поэтому средние значения толщины покрытий $l_{xp\phi}$, полученное этими методами, использовали для расчета погрешности измерения толщины на атомно-эмиссионном спектрометре.

Отклонение значений толщины покрытий Sn-Bi, Sn-Pb , измеренных методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом оценено в соответствии с формулой (3.9).

$$\delta_2 = \left[(l_{a3} - l_{pb}) / l_{xpb} \right] 100 \% , \qquad (3.9)$$

Таблица 3.5 — Средние значения толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb , измеренные химическим (n = 2), рентгенофлуоресцентным (n = 10) и атомно-эмиссионным (n = 5) методами

Материал	Образец	l_x , мкм	$l_{ m p \phi}$, мкм	<i>l_{хрф}, мкм</i>	l_{a} , мкм	δ ₂ , %
покрытия						
	Sn-Bi 1	6.3	6.7	6.5	6.6	1.5
Олово-	Sn-Bi 2	5.9	6.6	6.3	6.2	0.8
висмут	Sn-Bi 3	11.9	11.9	11.9	11.8	0.8
	Sn-Bi 4	3.9	3.9	3.9	3.9	0.5
	Sn-Pb 1	4.2	3.9	4.1	4.1	1.2
Олово-	Sn-Pb 2	6.3	6.1	6.2	6.1	1.6
свинец	Sn-Pb 3	8.5	8.0	8.3	8.6	4.2
	Sn-Pb 4	11.7	11.7	11.7	11.6	0.9

По полученным результатам с учетом требований нормативной документации [119, 123] аттестована методика измерений толщины гальванических покрытий никель-фосфор, олово-висмут, олово-свинец методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока. Методика имеет показатели точности, указанные в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Показатели точности методики определения толщины покрытий методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока

Материал	Диапазон	Относительная
покрытия	толщины, мкм	погрешность
		измерений, %
Никель-	От 3 до 7 вкл	6.5
фосфор	От 7 до 18 вкл	3.9
Олово-висмут	От 3 до 10 вкл	10.0
	От 10 до 12 вкл	4.2
Олово-свинец	От 3 до 7 вкл	5.7
	От 7 до 12 вкл	3.9

Погрешность измерения толщины покрытий не превышает показатели других методов измерения толщины покрытий, указанных в [9]. Методика измерения толщины гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ аттестована Метрологическим отделом ФГУП-УЭМЗ (свидетельство № 121-01.00187-2014) и внесена в Федеральный реестр аттестованных методик измерений (приложения Б, И, результаты измерений, представленные в метрологический отдел ФГУП УЭМЗ для проведения аттестации, приведены в приложении К).

3.3 Определение состава гальванических покрытий методом АЭС ТРПТ

Для аттестации методики определения состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb были выбраны образцы, входящие в аттестованные комплекты образцов состава покрытий, но не использованные при градуировке атомноэмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом, а также ряд образцов, изготовленных дополнительно (Таблица 3.7). Содержание фосфора (для покрытия Ni-P), висмута (для покрытия Sn-Bi) и свинца (для покрытия Sn-Pb) определяли двумя методами: химическим C_x , % в соответствии с [106, 121] и АЭС ТРПТ, C_{a3} , %.

Таблица 3.7 – Образцы гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, результаты измерения содержания фосфора, висмута и свинца химическим C_x , % мас. и атомно-эмиссионным методами C_{ap} , % мас.

Материал		Содержание определяемого ко	мпонента в образце, %
покрытия на образце	№ образца	<i>C</i> _x , % мас.	<i>С</i> _{аэ} , % мас.
	18	8.26	8.4
N; D	19	7.88	8.0
INI-F	28	8.53	8.4
	44	9.50	9.5
	12	0.68	0.65
Sn Di	14	0.74	0.70
SII-DI	30	0.55	0.52
	31	0.70	0.73
	20	41.4	41.5
Sn Dh	21	40.4	40.7
5n-P0	50	38.2	38.0
	55	43.2	43.2

По полученным результатам с учетом требований нормативной документации [119, 123] аттестована методика измерений состава гальванических покрытий никель-фосфор, олово-висмут, олово-свинец. Методика имеет показатели точности, указанные в таблице 3.8.

Методика определения химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb методом АЭС ТРПТ аттестована Метрологическим отделом ФГУП УЭМЗ (получено свидетельство № 122-01.00187-2015) и внесена в Федеральный реестр аттестованных методик измерений (приложения Б, К, результаты измерений, представленные в метрологический отдел ФГУП УЭМЗ для проведения аттестации, приведены в приложении М).

Можно сделать вывод о возможности и целесообразности использования метода атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом для измерения толщины и состава покрытий по метрологическим показателям и трудоемкости

Таблица 3.8 – Метрологические характеристики методики измерения состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb

Опреде диапазон и	ляемый элемент, ізмерений массовой доли, %	Предел повторяемости при <i>P</i> = 0.95, %	Показатель правильности (границы абсолютной систематической погрешности при $P = 0.95$), $\pm \Delta$, %	Показатель точности (границы абсолютной погрешности при $P = 0.95$), $\pm \Delta$, %
	св. 2.0 до 5.0	0.6	0.7	0.7
Фосфор в	св. 5.0 до 7.0	0.5	0.5	0.6
покрытии	св. 7.0 до 10.0	0.3	0.3	0.4
Ni-P	св. 10.0 до 15.0 вкл.	0.5	0.3	0.3
Висмут в	св. 0.01 до 0.1	0.02	0.011	0.015
покрытии	св. 0.1 до 1.0	0.17	0.06	0.11
Sn-Bi	св. 1.0 до 5.0 вкл.	0.2	0.07	0.1
Свинец в покрытии Sn-Pb	Св. 40.0 до 50,0 вкл.	0.6	0.9	1.1

Выводы по главе 3

1. Разработан, изготовлен и аттестован комплект из 5 градуировочных образцов с известной толщиной гальванического покрытия Ni-P. Применение значений относительной скорости распыления анализируемых материалов позволяет использовать данный комплект при определении толщины покрытий различного состава. Аттестованные значения толщины покрытий полностью покрывают диапазон требуемых значений толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb в соответствии с нормативной документацией.

2. Для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом при определении химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb разработаны, изготовлены и аттестованы три комплекта градуировочных образцов с известными значениями содержания фосфора, висмута и свинца.

3. С использованием аттестованных комплектов градуировочных образцов проведена градуировка атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом: построены зависимости толщины покрытия от скорости катодного травления и

содержания компонентов в покрытии (фосфора, висмута и свинца) от интенсивности сигналов с использованием значений относительной скорости катодного распыления образцов (мультиматричные градуировочные зависимости).

4 Разработаны и аттестованы методики определения толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом. Метрологические характеристики методик удовлетворяют требованиям ГОСТ, предъявляемым к точности определения толщины и состава покрытий. Методики определения толщины и состава гальванических покрытий аттестованы метрологическим отделом ФГУП УЭМЗ и внесены в Федеральный реестр методик измерения.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ОТ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В литературном обзоре обоснована необходимость самостоятельного значений скорости катодного распыления для исследуемых определения материалов. Рассмотрены работы, содержащие некоторые сведения о зависимости между значением скорости катодного распыления материала и его физико-Нахождение характеристиками. такой единой химическими детальной зависимости необходимо для обнаружения ошибочных экспериментальных прогнозирования скорости данных И значения катодного распыления исследуемого материала. Данная глава посвящена решению этих вопросов. Основные результаты, полученные в ходе выполнения данной части работы, изложены в работах [5Д-7Д].

4.1 Определение скорости катодного распыления материалов

Для определения значений скорости катодного распыления взяты образцы большой группы чистых материалов (Ag, Al, Be, C, Cd, Bi, Co, Cu, Dy, Fe, Ge, Mg, Nb, Nd, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Sm, Ta, Ti, W, Zn, Zr). Все образцы отполированы шлифовальных кругов И алмазной пастой шлифовальнонабором на полировальном станке SS-1000 фирмы LECO. Информация о марках материалов, для которых имеется сертификат, подтверждающий их химический состав, указана в таблице 4.1. Необходимо отметить, что, по-видимому, содержание примесей в материалах не оказывает большого влияния на значение скорости катодного распыления. Такой вывод можно сделать на основании близких значений относительной скорости катодного распыления для сплавов различных марок, представленных в [48].

С использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 A фирмы LECO на поверхности каждого отполированного образца прожжены кратеры ионного травления.

Таблица 4.1 – Марки материалов, используемых для определения значений скорости катодного распыления, с указанием соответствующих нормативных документов

Наименование материала	Марка материала	Нормативный документ
Алюминий	АД01	ГОСТ 4784-97
Висмут	Ви1	ГОСТ 10928-90
Графит мелкозернистый	МПГ-6	ТУ 48-4807-297-00
плотный		
Железо	P-20	ГОСТ 13610-79
Кадмий	Кд1	ГОСТ 1467-93
Кобальт	K1A	ГОСТ 123-98
Кремний	Кр0	ГОСТ 2169-69
Магний	Мг 95	ГОСТ 804-93
Медь	M1K	ГОСТ 859-2001
Никель	H-2	ГОСТ 849-2008
Ниобий	Нб 1	ГОСТ 16099-80
Олово	01	ГОСТ 860-75
Свинец	C1	ГОСТ 3778-98
Серебро	Ср 99,9	ГОСТ 6836-2002
Сурьма	Cy0	ГОСТ 1089-82
Титан	BT1-0	ГОСТ 19807-91
Цинк	Ц1	ГОСТ 3640-94

Скорости катодного распыления определяли при параметрах тлеющего разряда (сила тока I = 30 мА, напряжение U = 700 В), являющихся оптимальными для анализа гальванических покрытий, с целью дальнейшего применения полученных значений при построении мультиматричных градуировочных характеристик. В зависимости от размера имеющегося образца на его поверхности прожигали от 5 до 10 кратеров ионного травления. Время прожига кратера варьировали в зависимости от термической устойчивости материалов от 50 до 200 с, чтобы не допускать расплавления материала, получения кратеров на

поверхности висмута были выбраны менее жесткие условия анализа (*I* = 15 мА, *U* = 700 В), чтобы избежать расплавления металла в аноде и получить воспроизводимые экспериментальные результаты.

Полученные кратеры исследовали с помощью механического профилометра с алмазной иглой модели 130 (завод-изготовитель «ПРОТОН-МИЭТ»), профили кратеров обрабатывали с использованием описанного в главе 2 программного обеспечения, позволяющего определить глубину кратера.

Скорость распыления SR_{Me} находили по формуле (3-7). Для более удобного сравнения значений скоростей катодного распыления, полученных в данной работе и опубликованных другими авторами, значения скорости распыления SR (мкг/с) пересчитаны в относительные значения $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ по значениям скорости распыления SR (мкг/с) чистого железа, измеренной при тех же параметрах плазмы (I = 15 мА для Bi, I = 30 мА для остальных материалов, U = 700 B).

На рисунке 4.1 графически сопоставлены опубликованные в [20, 39, 46, 47] и полученные нами экспериментальные значения относительных скоростей распыления материалов RSR_{Me/Fe} (Таблица 4.2). Во всех трех рассмотренных наблюдаются линейные случаях зависимости с достаточно высокими коэффициентами детерминации, что свидетельствует о согласованности данных, полученных из разных источников. В то же время зависимости имеют хорошо различающийся тангенс угла наклона, т.е. значения скоростей распыления, полученные разными авторами [20, 39, 46, 47] в различных условиях эксперимента, действительно значимо отличаются друг от друга, даже для относительных скоростей распыления материалов. Это подтверждает необходимость определения скоростей катодного распыления материалов на каждой конкретной аналитической установке.

Таблица 4.2 — Опубликованные в литературе и полученные нами экспериментально значения скоростей распыления SR_{Me} (мкг/с) и относительных скоростей распыления $RSR_{Me/Fe}$ различных чистых материалов в тлеющем разряде постоянного тока

		Опубликован	ные данные		Эксп	еримент
Материал	<i>SR</i> _{Me} , мкг/с [1, 4]	$RSR_{Me/Fe}$ [1, 4]	RSR _{Me/Fe} [2]	RSR _{Me/Fe} [3]	<i>SR</i> _{Me(эксп.),} мкг/с	RSR _{Me/Fe(эксп.)}
Ag	26	8.1	-	9.3	26.0	6.7
Al	1.0	0.3	0.39	0.37	1.3	0.3
Au	38	11.9	5	8.1	-	-
Be	-	-	-	-	1.24	0.34
С	-	-	-	-	1.70	0.46
Cd	-	-	-	-	36.9	10.0
Bi*	-	-	-	-	80.7	37.3
Со	-	-	1.16	1.8	6,5	1,8
Cr	4.3	1.3	1.1	1.0	-	-
Cu	9.2	2.9	3.57	3.5	13.5	3.7
Dy	-	-	-	-	17.5	4,7
Fe	3.2	1.0	-	1.0	3.7	1.0
Fe*	-	-	-	-	2.2	1.0
Ge	-	-	-	-	7,8	2,1
Hf	9,3	2,9	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	2.61	0.70
Мо	3.2	1.0	-	1.3	6.2	1.7
Nb	-	-	0.71	0.71	1.9	0.5
Nd	-	-	-	-	13.7	3.7
Ni	4.2	1.3	1.81	1.5	5.5	1.5
Pb	-	-	-	17	42.0	11.3
Sb	-	-	-	-	23.8	6.4
Si	-	-	0.25	0.21	0.7	0.2
Sn	17	5.3	-	6.5	21.1	5.7
Sm	-	-	-	-	15.9	4.3
Та	-	-	-	3.4	12.3	3.3
Ti	1.1	0.3	0.43	0.43	1.6	0.4
V	_	_	-	0.5	-	_
W	-	_	2.5	2.9	10,3	2,8
Zn	15	4.7	3.33	8.2	20.0	5.4
Zr	3.7	1.2	0.5	0.77	4,6	1,2

Примечания: "-" – отсутствие данных; в [1, 4] данные получены при напряжении питания разряда 700 В и силе тока 20 мА; * – значения *SR*_(эксп.) и *RSR*_(эксп.) и и измерены для сопоставления при менее жестких условиях разряда (напряжение 700 В и сила тока 15 мА).



Рисунок 4.1 – Сопоставление опубликованных значений относительных скоростей распыления чистых материалов *RSR*_{Me/Fe(лит.)} (1 – [39, 46], 2 – [47] и 3 – [20]) с нашими экспериментальными данными *RSR*_{Me/Fe(эксп.)}

4.2 Связь относительной скорости катодного распыления материалов с их физико-химическими характеристиками

4.2.1 Связь скорости катодного распыления материала с атомным номером элемента

Ряд экспериментальных и теоретических исследований посвящен установлению связи значения скорости катодного распыления материала с его физико-химическими характеристиками. В литературном обзоре рассмотрены работы, в которых изучается зависимость относительной скорости катодного распыления от атомного номера элемента в Периодической системе. Отмечено, что эта связь не линейна и соблюдается только в ограниченном диапазоне атомных номеров. [47, 53, 54].

Сопоставление наших экспериментальных данных *RSR*_{Me/Fe(эксп.)} с атомными номерами элементов в Периодической системе также показывает, что между ними зависимость есть, но она далеко не является однозначной и представляет собой кусочно-повторяющуюся функцию, выполняемую лишь в определённом

интервале атомных номеров, как показано на рисунке 4.2, а. Так, например, от 12 до 32 атомного номера относительные скорости распыления материалов монотонно возрастают, затем значения $RSR_{Me/Fe(3\kappa cn.)}$ резко падают и снова растут до атомного номера 51. Дальше снова происходит разрыв функции с падением значений RSR_{Me/Fe(эксп.)}. Такой же рост значений RSR_{Me/Fe(эксп.)} с последующим падением наблюдается от 60 атомного номера до 82 или, возможно, из-за недостаточности данных, здесь не до конца прослеживаются два участка: от 57 до 71 и от 72 до 83. Эти наблюдаемые участки роста и падения RSR_{Me/Fe(эксп.)}, по нашему мнению, достаточно близко соответствуют распределению элементов именно по периодам Периодической таблицы: 4-6 (Be-C), 12-14 (Mg-Si), 21-32 (Sc-Ge), 39-51 (Y-Sb), 57-71 (La-Lu) и 72-83 (Hf-Bi). Такие же зависимости относительной скорости распыления атомного номера элемента OT ориентировочно прослеживаются и по опубликованным сводкам данных [20, 39, 46, 47] в соответствии с рисунком 4.2, б-г. Только выявить их численно и графически гораздо труднее из-за меньшего числа экспериментально изученных материалов. Практически аналогично также выглядят наши экспериментальные и опубликованные зависимости относительной скорости катодного распыления материалов RSR_{Me/Fe} от их атомной массы в соответствии с рисунком 4.3, что вполне объяснимо, учитывая однозначную связь между атомными номерами и атомными массами элементов в Периодической таблице.



Рисунок 4.2 – Зависимость относительной скорости катодного распыления материалов $RSR_{Me/Fe}$ от их атомного номера (наши экспериментальные данные $RSR_{Me/Fe(эксп.)} - a$; опубликованные данные $RSR_{Me/Fe(лит.)}$: $\delta - [39, 46]$; e - [20]; e - [20]



Рисунок 4.3 – Зависимость относительной скорости катодного распыления материалов *RSR*_{Me/Fe} от их атомной массы (наши экспериментальные данные *RSR*_{Me/Fe(эксп.)} – *a*; опубликованные данные *RSR*_{Me/Fe(лит.)}: *б* – [39, 46]; *в* – [20]; *г* –

4.2.2 Зависимость скорости катодного распыления материалов от ряда физико-химических параметров

Исследования, посвященные изучению зависимости эмиссионного выхода материалов от их атомного номера в Периодической системе [47, 55-59] отмечают, что при постоянной энергии бомбардирующих тяжелых частиц и постоянном угле их падения на поверхность, эмиссионный выход частиц с поверхности определяется распределением элементов, составляющих поверхность распыляемого материала, по периоду Периодической таблицы: в начале периода эмиссионный выход мал, к концу периода увеличивается в несколько раз и резко падает в начале следующего периода. Эта закономерность периода. Таким образом, наблюдаемая повторяется для каждого экспериментально относительная скорость распыления материалов определяется в первую очередь их эмиссионным выходом, т.е. положением элементов в Периодической таблице.

Но относительная скорость распыления материалов и их эмиссионный выход должны быть связаны с конкретными физико-химическими характеристиками данных материалов. Для выяснения этого была изучена зависимость относительной скорости распыления материалов *RSR*_{Me/Fe} от большого числа их физико-химических характеристик (Таблица. 4.3).

Таблица 4.3 – Справочные физико-химические характеристики материалов [124-126]: A – атомная масса; N – атомный номер; r – металлический атомный радиус; $T_{плавл.}$ – температура плавления; $T_{кип.}$ – температура кипения; ρ – плотность материала; ε – электропроводность при 293 K; $E_{кр.репп.}$ – энергия кристаллической решетки; $E_{связи}$ – энергия связи атомов при 0 K; U_0 – теплота (энергия) сублимации при 298 K. Красным цветом выделены материалы, для которых нами экспериментально измерены относительные скорости катодного распыления $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ (табл. 1), а их физико-химические свойства были далее использованы для теоретических выводов; $RSR_{модель} = \rho \cdot r / T_{плавл}$ – модельная оценка относительной скорости катодного распыления материала (см. далее); $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ – теоретическая оценка относительной скорости катодного распыления материала (см. далее)

Материал	А, а.е.м.	Ν	<i>r</i> , нм	<i>Т</i> _{плавл.} , К	<i>Т</i> _{кип.} , К	р, г/см ³	ε, МСм/м	<i>Е</i> _{кр.реш.} ·10 ⁻⁶ , Дж/(кг·моль)	<i>Е</i> _{связи} , эВ/атом	U ₀ , Дж/моль	ρ ·r / $T_{плавл.}$ = $RSR_{молець}$	RSR _{Me/Fe}
Ag	107.870	47	144	1234	2436	10.49	62	290	2.96	285121	1.22	4.64
Al	26.9815	13	143	832	2621	2.71	38.2	314.1	3.34	314010	0.47	1.57
Au	196.967	79	144	1336	3120	19.30	43.5	345	3.78	787118	2.08	8.12
В	10.811	5	91	2300	4200	2.34	100	408	5.81	581965	0.09	0.05
Be	9.0122	4	113	1556	2744	1.816	15.2	321.6	3.33	325314	0.13	0.21
Bi	208.98	83	182	544	1700	9.84	0.92	208	2.15	184638	3.29	13.0
С	12.1115	6	77	-	4470	2.216	14.3.10-2	720	7.36	718873	-	-
Cd	112.40	48	152	594	1043	8.65	13.3	116	3.12	112206	2.21	8.66
Ce	140.12	58	183	1077	3743	6.77	1.33	356.1	1.33	314010	1.15	4.34
Со	58.9332	27	126	1768	3150	8.862	15.4	430	4.387	425379	0.63	2.24
Cr	51.996	24	128	2176	2840	7.16	7.7	337.5	4.1	396071	0.42	1.39
Cu	63.54	29	128	1356	3150	8.92	58.8	342	3.5	338712	0.84	3.09

Продолжение таблицы 4.3

Dy	162.50	66	177	1680	2603	8.45	1.11	364.7	3.1	298100	0.89	3.29
Fe	55.847	26	127	1812	3160	7.86	10	405.5	4.387	417843	0.55	1.91
Ga	69.72	31	139	303	2516	5.91	7.35	276.7	2.78	270886	2.71	10.7
Gd	157.25	64	179	1585	3073	7.96	0.7	364.7	4.14	216457	0.90	3.32
Ge	72.59	32	139	1210	3125	5.323	$1.54 \cdot 10^{-6}$	328.5	3.87	380161	0.61	2.16
Hf	178.49	72	159	2250	3473	13.09	2.5	146	6.35	607086	0.93	3.43
Но	164.93	67	176	1734	2763	8.76	1.11	-	3	314010	0.89	3.28
In	114.82	49	166	1773	2323	7.3	11.9	244	2.6	237391	0.68	2.45
Ir	192.2	77	135	2727	4450	22.36	20.4	641.5	6.93	633463	1.11	4.17
La	138.91	57	187	1193	3643	6.18	1.77	369	4.491	418680	0.97	3.61
Lu	174.94	71	174	1928	3273	9.81	1.47	364.7	4.4	319871	0.89	3.27
Mg	24.312	12	160	923	1376	1.74	25	150.2	1.53	147375	0.30	0.90
Мо	95.94	42	140	2890	5100	10.2	20	652	6.81	662770	0.49	1.68
Nb	92.906	41	147	2770	5115	8.57	6.25	773	7.47	722223	0.45	1.52
Nd	144.24	60	182	1297	3384	6.69	1.56	364.7	3.35	321128	0.94	3.49
Ni	58.71	28	124	1728	3110	8.963	13.3	426	4.435	424123	0.64	2.26
Os	190.2	76	134	3500	5573	22.48	11.2	730	-	730597	0.86	3.17
Pb	207.19	82	174	600.6	2024	11.34	5.27	194	2.04	196361	3.29	13.0
Pd	106.4	46	137	1823	3385	12.017	7.7	390	3.936	397327	0.90	3.34
Pm	144.9128	61	182	1300	3473	7.26	-	-	-	293076	1.02	3.80
Pr	140.907	59	182	1208	3290	6.475	1.47	364.7	3.9	356297	0.98	3.63
Pt	195.09	78	138	2043	3980	21.5	10.2	510	5852	564381	1.45	5.57

Продолжение таблицы 4.3

Re	186.2	75	137	3308	5915	20.9	5	793	8.1	776233	0.87	3.19
Rh	102.905	45	134	2239	3940	12.48	19.6	578.5	5.752	554332	0.75	2.71
Ru	101.07	44	134	2700	4500	11.9	13.3	670	6.615	667794	0.59	2.07
Sb	121.75	51	161	903	1898	6.69	2.56	254.4	2.7	262512	1.19	4.52
Sc	44.956	21	164	1811	2900	3.04	1.57	390	3.93	338293	0.28	0.79
Si	28.086	14	117	1683	2890	2.33	0.0001	370	4.64	439614	0.16	0.33
Sn	118.69	50	158	505	2995	5.75	8.85	302	3.12	302287	1.01	6.97
Sm	150,35	62	181	1345	1943	7.52	0.995	364.7	2.11	209340	1.80	3.77
Та	180.948	73	146	3270	5565	16.6	7.15	775	8.089	780838	0.74	2.68
Tb	158.924	65	177	1629	2743	8.27	0.86	364.7	4.1	301450	0.90	3.32
Ti	47.90	22	145	1938	3442	4.5	2.28	470	4.855	472271	0.34	1.04
Tl	204.37	81	171	576	1745	11.85	6.65	182.8	1.87	180032	3.52	14.0
Tm	168.934	69	174	1818	1993	9.27	1.11	-	2.6	242834	0.89	3.28
V	50.942	23	136	2190	3665	6.1	5.5	503	5.3	514558	-	1.21
W	183.85	74	141	3650	5645	19.23	20	905	8.66	845315	0.74	2.69
Y	88.905	39	181	1773	2903	4.55	1.54	432	4.387	376812	0.46	1.56
Yb	173.04	70	193	1097	1593	7.02	3.7	364.7	1.6	167472	1.24	4.69
Zn	65.37	30	137	692.7	4598	7.14	16.4	131.5	1.35	130879	1.41	5.41
Zr	91.22	40	160	2128	4598	6.49	2	584	6.316	610435	0.49	1.66

Примечания: "-" – отсутствие данных.

Например, прослеживаются некоторые очень похожие обратные корреляционные зависимости значений *RSR*_{Me/Fe} от температуры плавления металлов и энергии их кристаллической решетки, как показано на рисунке 4.4, что вполне объяснимо, учитывая связь этих термохимических и термодинамических параметров. Но эти зависимости не являются однозначными. Следовательно, для описания относительной скорости распыления материалов нужно одновременно учитывать вклад их нескольких физико-химических характеристик, как и для их эмиссионного выхода.

Отмеченное в литературном обзоре полуэмпирическое уравнение (1.2), описывающее процесс распыления материала металлической мишени при напылении металлического покрытия ионной бомбардировкой, связывает эмиссионный выход материала Y с физическими характеристиками металла [55, 61-66]. В уравнении (1.2) при прочих равных операционных параметрах (распыление ионами аргона, одинаковая геометрия распыления, постоянные значения давления аргона, силы тока и напряжения разряда – т.е. одинаковая энергия распыляющих ионов) коэффициент распыления материала мишени зависит только от его энергии сублимации, остальные множители являются характеристикой бомбардирующих ионов. В нашем случае (тлеющий разряд постоянного тока в аргоне) – это ионы аргона с постоянной энергией, поэтому можно свести данное уравнение к упрощенной зависимости

$$Y \sim 1/U_0$$
, (4.1)

где *U*₀- энергия сублимации материала мишени.



Рисунок 4.4 – Сопоставление измеренных нами экспериментально *RSR*_{Me/Fe(эксп.)} (*a*, *d*) и опубликованных относительных скоростей распыления материалов *RSR*_{Me/Fe(лит.)} (*б*, *e* – [39,46]; *в*, *ж* – [20]; *г*, *з* – [47]) с их температурами плавления *T*_{плавл.} и энергиями кристаллической решетки *E*_{кр.реш.} ([124], таблица 4.3)

93

Энергия сублимации (первое определение - количество теплоты, которое необходимо сообщить твердому телу при постоянных значениях температуры и давления, чтобы перевести его из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние; второе определение – энергия, необходимая атомам твердого тела для преодоления энергетического барьера и перехода с поверхности кристалла в газовую среду [127]) является справочной величиной, но, как утверждается в работе [127], ее определение требует уточнений, и данные из разных литературных источников сильно отличаются. Например, наше проверочное сопоставление теплот сублимации некоторых металлов из разных литературных источников действительно показывает в ряде случаев ИХ существенное расхождение (Таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Значения энергии сублимации некоторых металлов, приведенные в различных публикациях

Металл	Энергия сублим	иации металлов, к	Дж/моль
	[128]	[127]	[129]
Na	108.4	108.0	94
Zn	114.7	130.8	125
Pb	198.9	196.4	-
Al	230.2	314.0	309
Ag	284.7	285.1	268
Cu	340	338.7	322
Fe	393.6	417.8	370
Pt	531.7	564.4	539
Mo	669.9	662.8	625.5
W	879.2	845.3	845.5

В [127, 130] приведен способ расчета энергии сублимации:

 $U_0 = RT \left[\ln \left(k T \tau / h' \right) + 0.5 \ln \left(\frac{36 \cdot U_0}{R T \pi} \right) + \ln \left(1 + R T / (2U_0) \right) \right], \tag{4.2}$

где k – постоянная Больцмана, h' – постоянная Планка, τ – время оседлой жизни атомов, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, при которой проведено измерение энергии сублимации. То есть при постоянной температуре процесса энергия сублимации атомов зависит только от времени их оседлой жизни. В свою очередь, время оседлой жизни атомов зависит [127] от их диаметра *d_a* и скорости сублимации *v* (авторы [127] находили *v* экспериментально)

$$\mathbf{r} = A \, d_a^{\ 2} \,/ \, (6 \, v \, N_0), \tag{4.3}$$

где N_0 - число Авогадро.

Один из способов расчета энергии и скорости сублимации через физические характеристики металлов представлен в [130]. В этой работе часть поверхности металла нагревали путем облучения известным числом лазерных импульсов. Затем измеряли объем *D* кратера, полученного в результате облучения, а также параметр шероховатости *F*. По мнению авторов [130], скорость сублимации *v* зависит от плотности испаряемого материала ρ и шероховатости поверхности *F*

$$v = D \rho / (F \varepsilon_i n_i), \tag{4.4}$$

где ε_i – продолжительность одного лазерного импульса (время распыления), *n_i* – число импульсов.

Из экспериментальных формул (4.3) и (4.4) следует, что время оседлой жизни атомов (а значит, и энергия сублимации) зависят от плотности распыляемого материала, его атомного номера и диаметра атома. Таким образом, можно предположить, что абсолютная и относительная скорость распыления материала также в первую очередь связаны с этими параметрами.

Оценить степень зависимости относительной скорости катодного распыления материала от его физико-химических характеристик можно с использованием статистической обработки экспериментальных данных методом множественного регрессионного анализа. Например, в случае, если исследуемая величина зависит от нескольких факторов, может быть составлено уравнение линейной (4.5) или нелинейной (4.6) регрессии [131]:

$$Z = a_z + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n \qquad (4.5)$$

$$Z = a_z + b_1 x_1 + b_2 x_1^2 + b_3 x_1^3 + \dots b_4 x_1^n, \qquad (4.6)$$

где Z – исследуемая величина; $x_1, x_2, ..., x_n$ – переменные (факторы), оказывающие влияние на величину Z; $b_1, b_2, ..., b_n$ – коэффициенты уравнения регрессии; a_z – свободный член уравнения

С использованием программы Statistica 12 и Microsoft Excel с надстройкой «Анализ данных» мы провели расчеты коэффициентов регрессии и значений *t*-критерия для оценки значимости влияния физико-химических характеристик материалов (таблица 4.3) на их экспериментальную (таблица 4.2) относительную скорость распыления $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$. Кроме того, исследуемые факторы были проверены на мультиколлинеарность, то есть были проведены расчеты, устанавливающие зависимость факторов друг от друга.

Результаты расчетов показывают, что существует значимая корреляционная линейная связь между энергиями кристаллической решетки $E_{\text{кр.реш}}$, энергиями связи атомов $E_{\text{связи}}$ и относительными скоростями катодного распыления соответствующих материалов $RSR_{\text{Me/Fe}(3\text{ксп.})}$. В свою очередь $RSR_{\text{Me/Fe}(3\text{ксп.})}$ линейно зависит от температуры плавления $T_{\text{плавл.}}$, температуры кипения $T_{\text{плавл.}}$, атомного радиуса r и плотности материала ρ , а температура плавления $T_{\text{плавл.}}$ и атомный радиус r связаны с атомным номером элемента A. С целью исключения мультиколлинеарности системы, для дальнейшего рассмотрения были оставлены те факторы, которые наиболее удобны при расчетах: температура плавления, атомный радиус и плотность. Последующие расчеты также показали, что уравнение нелинейной регрессии для относительной скорости катодного распыления нецелесообразно использовать, так как параметры регрессии $b_2 \dots b_n$ не являются значимыми, то есть незначимы члены уравнения, включающие в себя переменную x в степени, превышающей единицу.

Оценка влияния физико-химических характеристик материалов на скорость их распыления с использованием линейного уравнения регрессии показала, что значение относительной скорости катодного распыления по нашим экспериментальным данным прямо пропорционально зависит от плотности и атомного радиуса элемента и обратно пропорционально его температуре плавления:

 $RSR_{Me/Fe(3KCII.)} \sim \rho r / T_{\Pi ЛАВЛ.} = RSR_{MOДЕЛЬ}.$ (4.7)

Коэффициент регрессии для такой зависимости, учитывающей три физикохимических характеристики материалов, составляет 0.89, что свидетельствует о значимости корреляции и достоверности полученной модели. Влияние остальных физико-химических характеристик материалов найдено незначительным.

На рисунке 4.5 сопоставлены опубликованные [20, 39, 46, 47] и наши экспериментальные значения *RSR*_{Me/Fe} с их теоретическими оценками

$$RSR_{\text{модель}} = \rho r/T_{\text{плавл.}},$$

для расчетов которых использованы справочные данные (Таблица 4.3 [124 - 126]). Хорошо видно, что плотность материала, его атомный радиус и температура плавления действительно в первую очередь определяют скорость его катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока.

Полезность найденного соотношения (4.7) можно подтвердить, рассмотрев возможность прогнозирования значений относительной скорости распыления материалов. Для полученных нами экспериментальных данных выполняется зависимость, представленная на рисунке 4.5, *a*,

$$RSR_{\text{Me/Fe(эксп.)}} = 4.0561 \cdot \rho \cdot r / T_{\text{плавл.}} - 0.3222, \qquad (4.8)$$

что позволяет рассчитать прогнозируемые численные значения *RSR*_{Me/Fe(прогноз.)} для всех материалов, в том числе и экспериментально не изученных нами.

В соответствии с формулой (4.8) мы расчитали значения *RSR*_{Me/Fe(прогноз.)} для 29 материалов, не изученных нами экспериментально (Таблица 4.3) и для материалов (Таблица 4.3), относительные скорости распыления которых измерены экспериментально (Таблица 4.2). На рисунке 4.6 значения *RSR*_{Me/Fe(эксп.)} и *RSR*_{Me/Fe(прогноз.)} сопоставлены с атомными номерами элементов и сгруппированы по периодам Периодической таблицы.

Полученные нами экспериментальные $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и спрогнозированные в соответствии с зависимостью (4.8) значения $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$, как показано на рисунке 4.6, хорошо согласуются с отмеченными в ряде литературных источников наблюдениями об изменении скорости распыления [20, 46, 47, 53, 54] и эмиссионного выхода [55-59] в зависимости от атомного номера элемента.



Рисунок 4.5 – Сопоставление относительных скоростей распыления материалов с их теоретическими модельными оценками на основе физико-химических характеристик материалов *RSR*_{модель} = ρ·*r* / *T*_{плавл.} ([124 - 126], таблица 4.3) по формуле (4.8): наши экспериментальные данные *RSR*_{Me/Fe(эксп.)}- *a*; опубликованные данные *RSR*_{Me/Fe(лит.)}: [39, 46] - *б*; [20] - *в*; [47] – *г*



Рисунок 4.6 – Сопоставление относительных скоростей распыления материалов *RSR_{Me/Fe(прогноз.)}*, рассчитанных по формуле (4.8) (выделены красным цветом), и *RSR_{Me/Fe(эксп.)}* полученных нами (выделены черным цветом), с атомным номером элементов (таблица 4.3). Звездочкой красного цвета на рисунке отмечены материалы, для которых представлены значения *RSR_{Me/Fe(прогноз.)}* и *RSR_{Me/Fe(эксп.)}*

Наблюдаемые участки роста и падения *RSR*_{Me/Fe(эксп.)} и *RSR*_{Me/Fe(прогноз.)} близко соответствуют распределению элементов по периодам Периодической таблицы: 4-6 (Be-C), 12-14 (Mg-Si), 21-32 (Sc-Ge), 39-51 (Y-Sb), 57-83 (La-Lu-Hf-Bi). Заметное изменение значений относительной скорости катодного распыления с ростом атомного номера элемента практически отсутствует для ряда редкоземельных элементов La-Lu (атомные номера 57-71). Это можно объяснить близким сходством их физико-химических свойств, обусловленным подобным строением их электронной оболочки.



Рисунок 4.7 – Сопоставление относительных скоростей распыления материалов *RSR_{Me/Fe(прогноз.)}*, рассчитанных по формуле (4.8), и *RSR_{Me/Fe(эксп.)}* полученных нами (Таблица 4.3)

Сравнение полученных нами экспериментальных $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и прогнозируемых значений $RSR_{Me/Fe}$ (прогноз.) для большой группы материалов показывает (Таблица 4.3, в соответствии с рисунком 4.7) общую согласованность результатов измерений и расчетов, что подтверждается значением коэффициента детерминации близким к единице R^2 =0.896, а также уравнением линии тренда у = x + 0.00002, где тангенс угла наклона линии равен единице.

Расхождение в численных данных в первую очередь связано, по нашему шероховатостью поверхности распыляемых мнению. с материалов И погрешностью измерений глубины кратеров катодного травления. Так, например, Sn, Dy и Sm достаточно плохо поддаются механической обработке поверхности перед измерениями из-за мягкости материалов, а для металлов с низким (Cd, Pb) значением температуры плавления не удается получить воспроизводимую форму кратеров ионного травления.

Оценить расхождение δ_{RSR} между значениями относительной скорости катодного распыления, рассчитанными по формуле (4.8) $RSR_{Me/Fe}$ (прогноз.) и полученными нами экспериментально $RSR_{Me/Fe}$ (эксп.) можно по формуле

100

$$\delta_{RSR} = (RSR_{Me/Fe (\Pi \text{por} \text{hos}.)} - RSR_{Me/Fe (\Im \text{kc} \Pi.)}) / RSR_{Me/Fe (\Im \text{kc} \Pi.)}.$$
(4.9)

Для большинства материалов расхождение δ_{RSR} не превышает 30%, однако, при значениях относительной скорости катодного распыления $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ меньше 0.5 (Al, Be, Nb, Si, Ti) расхождение δ_{RSR} составляет 50 % и более, что, повидимому, связано с большей погрешностью, допускаемой при измерении малых значений скорости катодного распыления.

Сопоставление наших экспериментальных $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и литературных $RSR_{Me/Fe(лит.)}$ относительных скоростей катодного распыления материалов (Таблица 4.2) с их теоретическими модельными оценками $RSR_{Modenb} = \rho \cdot r / T_{плавл.}$ (Таблица 4.3) позволяет сделать прогнозы о границах применимости метода атомноэмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока для послойного анализа материалов. Так, например, экспериментально для ряда металлов не удалось получить воспроизводимую форму кратера ионного травления: для Bi ($RSR_{модenb} = 3.29$, $T_{плавл.} = 544.5$ K); либо измерения объема кратера были произведены с очень большой погрешностью: для Pb ($RSR_{модenb} = 3.29$, $T_{плавл.} = 600.6$ K) и Cd ($RSR_{модenb} = 2.21$, $T_{плавл.} = 594$ K). Кроме того, литературные данные $RSR_{Me/Fe(пит.)}$ из различных источников [20, 39, 46 47] значительно (более чем в 2 раза) отличаются: для золота ($RSR_{модenb} = 2.08$, $T_{плавл.} = 1336$ K).

Следовательно, для материалов, имеющих значение $RSR_{\text{модель}} = \rho \cdot r / T_{\text{плавл.}} > 2.0 [(г/см³) нм/K] затруднительно добиться воспроизводимоой формы кратеров катодного травления, измерить точно их объем и получить однозначные результаты послойного анализа. Верятно это обусловлено полным или частичным расплавлением материалов в кратере тлеющего разряда постоянного тока. Повидимому, подобные затруднения возникнут также при измерениях скорости катодного травления для следующих материалов: T1 ($ *RSR*_{модель} = 3.52,*T*_{плавл.} = 576 K) и Ga (*RSR*_{модель} = 2.71,*T*_{плавл.} = 303 K).

Выводы по главе 4

1 Экспериментально определены для 26 чистых материалов относительные скорости катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока, используемом в атомно-эмиссионном спектральном анализе. Сопоставление с опубликованными данными показало общую согласованность измерений и подтвердило необходимость самостоятельного установления значений скоростей катодного распыления материалов при конкретных аналитических определениях.

2 Статистическими расчетами методом множественного регрессионного анализа установлено, что скорость распыления материалов в первую очередь определяется их атомным радиусом, плотностью и температурой плавления.

3 Полученное эмпирическое уравнение зависимости скорости катодного распыления материала от его физико-химических характеристик позволяет прогнозировать скорости распыления материалов для конкретных условий анализа, выявлять ошибочные измерения и оценивать границы применимости метода атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом для послойного изучения материалов.

4. Сопоставление рассчитанных и полученных нами экспериментально значений относительных скоростей катодного распыления показывает общую согласованность данных, что подтверждает возможность применения полученного эмпирического уравнения для прогнозирования значений скорости катодного распыления материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие результаты: 1. Экспериментально определены для 26 чистых материалов относительные скорости катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока, используемом в атомно-эмиссионном спектральном анализе. Статистическими расчетами методом множественного регрессионного анализа установлено, что скорость распыления материалов в первую очередь определяется их атомным радиусом, плотностью и температурой плавления. Полученное эмпирическое модельное уравнение зависимости скорости катодного распыления материала от его физико-химических характеристик позволяет прогнозировать скорости распыления материалов для конкретных условий анализа, выявлять ошибочные измерения и оценивать границы применимости метода атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом для послойного изучения материалов. 2. Для установления формы кратеров катодного травления разработано с использованием платформы .NET Framework в среде Microsoft Visual Studio обеспечение, позволяющее программное визуализировать по данным механического профилометра профиль кратера катодного травления материалов в тлеющем разряде, количественно описать форму его дна и глубину, определить скорость катодного распыления. Это дало возможность подобрать оптимальные операционные параметры тлеющего разряда постоянного тока (силу тока и напряжение), обеспечивающие максимально плоское дно кратера для проведения послойного химического анализа и определения толщины покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb с помощью атомно-эмиссионного спектрометра GDS 850 А.

3. Впервые в аналитической практике разработаны и аттестованы на предприятии три комплекта градуировочных образцов химического состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb. Данные образцы применены для построения мультиматричных градуировочных зависимостей при определении химического состава покрытий. Впервые разработан и аттестован на предприятии комплект из 5 градуировочных образцов с известной толщиной гальванического покрытия

103

Ni-P. Использование значений относительной скорости распыления анализируемых материалов позволило применить данный комплект при определении толщины покрытий различного состава. Аттестованные значения толщины покрытий и содержания аналитов (P, Bi, Pb) полностью соответствуют диапазону их требуемых значений в соответствии с нормативной документацией.

4. С использованием изготовленных И аттестованных комплектов градуировочных образцов впервые разработаны и аттестованы методики экспрессного определения толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом постоянного Метрологические характеристики тока. методики удовлетворяют требованиям ГОСТ, предъявляемым к точности определения толщины и состава покрытий. Методики внесены в Федеральный реестр методик измерения.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в получении экспериментальных значений скоростей катодного распыления для материалов, данные для которых не были получены в этой работе (драгоценные металлы), и применение этих значений для разработки методик определения толщины и состава гальванических покрытий сплавами драгоценных металлов методом АЭС ТРПТ. Разработанный способ оценки формы дна и глубины кратеров ионного травления может использоваться для подбора оптимальных параметров разряда при анализе различных материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющими разрядами различного типа. Основные принципы изготовления и аттестации градуировочных образцов гальванических покрытий можно применять для разработки методик определения толщины и состава покрытий, не рассмотренных в этой работе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

105

Стр.

АЭС ТР – атомно-эмиссионная спектрометрия с тлеющим разрядом	. 15
АЭС ТРПТ – атомно-эмиссионная спектрометрия с тлеющим	
разрядом постоянного тока	6
ВИМС – вторично-ионная масс-спектрометрия	. 15
ГО – градуировочный образец	. 63
ГСО – государственный стандартный образец	. 60
МНК – метод наименьших квадратов	. 44
МС-ТР – масс-спектрометрия с тлеющим разрядом	. 15
СКО – среднее квадратичное отклонение	. 63
СОП – стандартный образец предприятия	. 56

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

	Стр.
А – атомная масса	89
<i>а</i> – линейный коэффициент в уравнении линии тренда	44
a_l – расхождение между двумя параллельными определениями	
толщин никелевого покрытия, определенных химическим методом	61
a_z – свободный член уравнения регрессии	95
<i>b</i> – линейный коэффициент в уравнении линии тренда	44
b _A -фон, не зависящий от матрицы	28
b_l - степень неоднородности толщины никелевого покрытия,	
определенной металлографическим методом	61
<i>b</i> ₁ , <i>b</i> ₂ , <i>b</i> _n – коэффициенты уравнения регрессии	95
<i>C</i> (Me) – содержание основных компонентов в покрытии	71
C_q - константа, зависящая от природы распыляемого материала	26
C_{a9} – содержание компонента в покрытии, определенное а	
томно-эмиссионным методом	77
$C_{\mathrm{p} \mathrm{\varphi}}$ – содержание компонента в покрытии,	
определенное рентгенофлуоресцентным методом	65
$C_{\rm x}$ – содержание компонента в покрытии, определенное химическим методом	м 65
c _l - степень однородности толщины покрытия Ni-P,	
определенной рентгенофлуоресцентным методом	62
<i>D</i> – объем кратера ионного травления	95
<i>d</i> – диаметр кратера ионного травления	66
d_a – диаметр атома	95
<i>Е</i> – энергия бомбардирующего иона	27
<i>Е</i> _{кр.реш.} – энергия кристаллической решетки	89
<i>Е</i> _{связи} – энергия связи атомов при 0 К	89
F – параметр шероховатости	95
G – константа, зависящая от природы распыляемого материала	26
<i>h</i> – глубина кратера ионного травления	66

<i>h</i> ['] – постоянная Планка
<i>I</i> – сила тока в разряде
I' - интенсивность спектральной линии эмиссии атомов элемента
I _{Ai} – интенсивность линии излучения элемента А 28
<i>I</i> _{Fi} – интенсивность линии излучения элемента F
<i>k</i> – постоянная Больцмана
$l_{\max.мет}$ – максимальное значение толщины покрытия,
измеренной металлографическим методом 61
$l_{\min.Met}$ – минимальное значение толщины покрытия,
измеренной металлографическим методом 61
$l_{max.p\phi}$ – максимальное значение толщины покрытия,
измеренной рентгенофлуоресцентным методом 61
$l_{min.p\phi}$ – минимальное значение толщины покрытия,
измеренной рентгенофлуоресцентным методом 62
$l_{cn,nd}$ –среднее значение толщины покрытия, измеренной
рентгенофлуоресцентным методом
рентгенофлуоресцентным методом 62 $l_{cp.мet}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 $l_{cp.xum.3-4}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 $l_{cp.xum.3-4}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 61 $l_{cp.xum}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 61 $l_{cp.xum}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 60 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 60 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61
рентгенофлуоресцентным методом 62 $l_{cp.мet}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 $l_{cp.xum.3-4}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 $l_{cp.xum.3-4}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 61 $l_{cp.xum}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 61 $l_{cp.xum}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 60 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61
рентгенофлуоресцентным методом 62 $l_{cp.мет}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 $l_{cp.хим.3-4}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 x имическим методом на двух частях образца 3 и 4 61 $l_{cp.хим}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 61 $l_{cp.хим}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 60 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 60 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61
рентгенофлуоресцентным методом 62 $l_{cp.мет}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 $l_{cp.хим.3-4}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 $xumu$ ческим методом на двух частях образца 3 и 4 61 $l_{cp.хим}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 61 $l_{cp.хим}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 60 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61 l_{4} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61 l_{a_3} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61 l_{a_3} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61
рентгенофлуоресцентным методом
рентгенофлуоресцентным методом 62 $l_{cp,Met}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 $l_{cp,XHM}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 62 $u_{cp,XHM}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной 61 $u_{cp,XHM}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 61 $l_{cp,XHM}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим 60 $l_{ap,XHM}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 60 l_{a} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61 l_{4} – значение толщины покрытия, измеренной химическим методом 61 l_{a_3} – значение толщины покрытия, измеренной атомно-эмиссионным методом

$l_{\scriptscriptstyle \rm M}$ – значение толщины покрытия, измеренной металлографическим методом	. 73
$l_{\rm xm}$ – среднее значение толщины покрытия, измеренной	
химическим и металлографическим методами	. 73
m ₁ – массовая доля компонента, входящего в состав сплава	. 65
<i>m</i> ₂ – массовая доля компонента, входящего в состав сплава	65
<i>m</i> _{Ni} – масса никеля в покрытии	61
<i>m</i> _P – масса фосфора в покрытии	. 61
N – атомный номер	. 89
N0 - число Авогадро	. 95
n – количество измерений положения иглы на поверхности	
материала, выполненных на механическом профилометре	. 44
n' – количество значений исходной функции для расчета скользящего	
среднего (сглаживающий интервал)	. 44
n _i – число импульсов	. 95
p_{t-i} – значение исходной функции в точке <i>t-i</i>	44
<i>R</i> – универсальная газовая постоянная	. 95
<i>r</i> – металлический атомный радиус	. 89
R_a - шероховатость	. 42
<i>R</i> _A – выход излучения элемента А	. 28
<i>RSR</i> _{Me/Fe} – относительная скорость катодного распыления материала	. 23
<i>RSR</i> _{Me/Fe(эксп.)} – значение относительной скорости катодного	
распыления материала, полученное экспериментально	. 83
<i>RSR</i> _{Me/Fe (прогноз.)} – теоретическая оценка относительной скорости	
катодного распыления материала	. 89
<i>RSR</i> _{Me/Fe(лит.)} – значение относительной скорости катодного распыления	
материала из литературного источника	. 84
<i>RSR</i> _{модель} – модельная оценка значения относительной скорости	
катодного распыления материала	. 89
S – площадь поверхности анализируемой части образца	. 61
<i>SMA</i> _t – среднее арифметическое значение исходной функции за	
установленный период времени <i>t</i>	44
--	----
SR _{Me} – скорость катодного распыления материала	21
SR _{Me(эксп.)} – значение скорости катодного распыления материала,	
полученное экспериментально	83
<i>T</i> – температура, при которой проведено измерение энергии сублимации	94
<i>Т</i> _{плавл.} – температура плавления	89
<i>Т</i> _{кип.} – температура кипения	89
<i>t</i> – время катодного распыления кратера	67
t _{max} – максимальное время прожига	72
t _{min} – минимальное время прожига	72
<i>t</i> _{cp} – среднее время прожига	72
<i>U</i> – напряжение разряда	24
U_0- энергия сублимации	27
x _i – значения горизонтальной координаты положения алмазной	
иглы на поверхности материала	44
<i>x</i> ₁ , <i>x</i> ₂ , <i>x</i> _n – переменные (факторы), оказывающие влияние на величину <i>Z</i>	95
<i>Y</i> – эмиссионный выход материала	27
у – экспериментальная постоянная, зависящая от массы бомбардирующего	
иона и угла падения ионов на мишень	27
y _i – значения вертикальной координаты положения алмазной	
иглы на поверхности материала	44
Z – исследуемая величина в методе множественного регрессионного анализа	95
α - угол наклона линии тренда над плоскостью поверхности	44
α _{АF} – фактор корреляции, учитывающий воздействие элемента F на	
интенсивность элемента А	28
β - экспериментальная постоянная, зависящая от массы бомбардирующего	
иона и угла падения ионов на мишень	27
δ_1 – погрешность измерения толщины покрытия Ni-P методом	

атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом 73

δ_2 – погрешность измерения толщины покрытий Sn-Bi, Sn-Pb методом а
томно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом 75
$\delta_{\it RSR}$ – расхождение между значениями относительной скорости
катодного распыления 101
е – электропроводность
ϵ_i – продолжительность одного лазерного импульса (время распыления)95
$\theta-$ погрешность определения времени прожига кратера и онного травления72
λ – длина волны
<i>v</i> – скорость сублимации
р – плотность материала
ρ ₁ – плотность компонента, входящего в состав сплава
ρ ₂ – плотность компонента, входящего в состав сплава
т – время оседлой жизни атомов

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1Д. Чичерская А. Л. Определение характеристик распыления электролитического покрытия Ni-P с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 A / A.Л. Чичерская, A.A. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 1. – С. 54–62.

2Д. Чичерская А. Л. Определение характеристик распыления электролитического покрытия Ni-P с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 A / А.Л. Чичерская, А.А. Пупышев // XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2013. – С. 179–180.

3Д. Чичерская А. Л. Определение толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока / А.Л. Чичерская, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 1. – С. 21–31.

4Д. Чичерская А. Л. Изготовление мер толщины покрытия Ni-P для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 A / А.Л. Чичерская, А.А. Пупышев // XXIV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. – С. 127 –128.

5Д. Чичерская А. Л. Скорость распыления металлов в тлеющем разряде постоянного тока, используемом в атомно-эмиссионной спектрометрии тока / А.Л. Чичерская, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 3. С. 230–241.

6Д. Чичерская А. Л. Измерение скорости катодного распыления металлов и сплавов для проведения послойного анализа покрытий методом атомноэмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом / А.Л. Чичерская, А.А. Пупышев // XXV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. – С. 179.

7Д. Чичерская А. Л. Определение скорости распыления металлов и сплавов на атомно-эмиссионном спектрометре с тлеющим разрядом постоянного тока / А.Л. Чичерская, А.А. Пупышев // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы научной школы. – Краснодар, 2015. – С. 85.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.ГОСТ 9.301-86. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования [текст]. – Введ. 1987-07-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1987. – 24 с.

2. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник [текст]. В 2 ч. Ч. 1 / М. А. Шлугер [и др.]; под ред. М. А. Шлугера Тока. – Москва: Машиностроение, 1985. – 405 с.

3. Ямпольский А. М. Краткий справочник гальванотехника [текст] / А. М. Ямпольский, В. А. Ильин. – Ленинград: Машиностроение, 1981. – 269 с.

4. Молодык Н. В. Восстановление деталей машин. Справочник [текст] / Н. В. Молодык, А. С. Зенкин. – Москва: Машиностроение, 1989. – 489 с.

5. Composition depth profile analysis of electrodeposited alloys and metal multilayers: the reverse approach [текст] / K. Neurohr [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – V 15. – P. 2523–2544.

6. ГОСТ 9.303-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору [текст]. – Введ. 1985-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1986. – 27 с.

7. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами [текст] / Н. Т. Кудрявцев. – Москва: Химия, 1979. – 352 с.

8. Ковенский И. М. Современные физические методы анализа и контроля электролитических покрытий [текст] / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин. – Тюмень: Тюменская правда, 1989. – 42 с.

9. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические [текст]. – Введ. 1990-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1990. – 56 с.

10. Измерение толщины металлических покрытий [текст]. Режим доступа:<u>http://metallicheckiy-</u>

portal.ru/articles/nayka/izmerenie_tolshini_metallicheskix_pokritii.

11. Агасян П.К. Кулонометрический метод анализа [текст] / Агасян П.К., Хамракулов Т. К. Москва: Химия, 1984. – 168 с.

Анчевский И. Металлографический анализ многослойных печатных плат [текст] / И. Анчевский, А. Медведев // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 2. – С. 35–37.

13. Спрыгин Г.С. Развитие метода атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом для послойного анализа покрытий на металлах и сплавах: дис. ... канд. техн. наук [текст]. / Г.С. Спрыгин; РАН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова – Москва, 2010. – 114 с.

14. Фелдман Л. Основы анализа поверхности тонких пленок [текст] / Л. Фелдман, Д. Майер. – Москва: Мир, 1989. – 332 с.

15. Pisonero J. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultrathin solid films [TEKCT] / J. Pisonero [et al.] // Trends in analytical chemistry. -2006. - V. 25, No 1. - P. 11–18.

16. Pisonero J. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis [текст] / J. Pisonero, B. Fernandez, D. Gunther // Journal of Analytical Atomic Spectrometry – 2009. – V. 24. – P. 1145 – 1160.

17. Oswald S., Baunack S. Comparison of depth profiling techniques using ion sputtering from the practical point of view [текст] / S. Oswald, S. Baunack // Thin Solid Films. – 2003. – V. 425. – P. 9–19.

18. Weiss Z. Quantitative evaluation of depth profiles analyzed by glow discharge optical emission spectroscopy: analysis of diffusion processes [текст] / Z. Weiss // Spectrochimica Acta. Part B. – 1992. – V. 478, № 7. – P. 859–876.

19. Marcus R.C.Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy [текст] / R.C. Marcus, J.A.C Broekaert. New York: Wiley, 2003. – 503 p.

20. Nelis T. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy A Practical Guide [текст] / T. Nelis, R. Payling. Cambrige: RSC, 2003. – 227 р. 21. Пупышев А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму [текст] / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова. Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2002. – 201 с.

22. Nelis T. Glow discharge as a tool for surface and interface analysis [текст] / T. Nelis // Applied spectroscopy reviews. – 2006. – V. 41. – P. 227–258.

23. Пупышев А. А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа. Курс лекций [текст] / А. А. Пупышев. Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2003. – 442 с.

24. Bengtson A. Quantitative depth profile analysis by glow discharge [текст] / A. Bengtson // Spectrochimica Acta. Part B. – 1994. – V. 49 B, N 4. – P. 411–429.

25. Coburn J. W. Techniques for elemental composition profiling in thin films [текст] / J. W. Coburn, E. Kay // Reviews in solid State Sciences. – 1973. – V. 4. – P. 561–590.

26. Марукович Е. И. Эмиссионный спектральный анализ [текст] / Е. И. Марукович, А. Г. Непокойчицкий. Минск: Беларусская наука, 2013. – 307 с.

27. Arthur J. R. Surface science in the electronics industry [текст] / J. R. Arthur // CRC Critical Reviews in Solid State Sciences. – 1976. – V. 6, № 4. – P. 413–431.

28. Urbanski P. Determination of thickness and composition of thin Sn-Pb layers using XRF technique and multivariate calibration procedure [текст] / P. Urbanski [et al.] // Nukleonika. – 1995. – V. 40., N 1. – P. 61–66.

29. Martin-Rojo A. B., Gonzalez M., Tabares F. L. Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): Introduccion Teorica, Aspectos Generales y Aplicabilidad en el Marco Informes Tecnicos [текст]. Режим доступа: <u>http://www-fusion.ciemat.es/InternalReport/IR1273.pdf</u>

30. Спектральный прибор LECO GDS 850 A [текст]. Режим дотупа: <u>http://www.alpha-pribor.com.ua/pdf/GDS-850_1.pdf</u>.

31. Berneron R. Surface Analysis by Glow Discharge [текст] / R. Berneron, J. C. Charbonnier // Surface and interface analysis. – 1981. – V. 3, № 3. – P. 134–141.

32. Mason R. S. Sputtering in a glow discharge ion source – pressure dependence: theory and experiment [текст] / R. S. Mason, M. Pichilingi // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1994. – V. 27. – P. 2363–2371.

33. Marshall K.A. A comparison of lamp control parameters in both bulk and depth profile analysis by glow discharge optical emission spectroscopy [текст] / K.A. Marshall // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1999. – V. 14. – P. 923–928.

34. Ingo G.M. Quantitative analysis of copper-tin bronzes by means of glow discharge optical emission spectrometry [TEKCT] / G.M. Ingo [et al.] // Archaeometry. – 1997. – V. 39, N_{2} 1. – P. 59–70.

35. Chen L. Crystal orientation effects on sputtering and depth resolution in GDOES [текст] / L. Chen [et al.] // Surface and Interface Analysis. – 2001. – V. 31. – P. 206–211.

36. Angeli J. Surface analysis of steel sheets with GDOS and EPMA [текст] / J. Angeli [et al.] // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1993. – V. 346. – P. 138–143.

37. Parker M. Influence of Discharge Parameters on the Resultant Sputtered Crater Shapes for a Radio Frequency Glow Discharge Atomic Emission Source [текст] / M. Parker [et al.] // Analytical Chemistry. – 1996. –V. 68. – P. 4213–4220.

38. Martin A. An approach to calculate sputtering rates in glow discharges by using a new crater volume evaluation method [текст] / A. Martin [et al.] // Spectrochimica Acta. Part B. –2007. – V. 62. – P. 1263–1268.

39. S. Kuypers. Glow discharge optical emission spectrometry for the analysis ofmetallic coatings on steel GAMeS [текст] / Kuypers S. [at al.] [электронный ресурс].Режимдоступа:

http://www.belspo.be/belspo/organisation/publ/pub_ostc/NM/NMA06_en.pdf.

40. Wilken L. Erosion rate measurement for GD-OES [текст] / L. Wilken, V. Hoffmann, K. Wetzig // Journal of analytical atomic spectrometry. – 2003. – V. 18. – P. 1141–1145.

41. Nickel H. Contribution to the quantification of glow discharge emission depth profiles for oxide scales on Ni-base alloys [TEKCT] / H. Nickel [et al.] // Spectrochimica Acta. Part B. – 1991. – V. 49, № 2. – P 125–135.

42. Efimova V. Study in analytical glow discharge spectrometry and its application in materials science: doktorarbeit [текст]. Institut für Werkstoffwissenschaft. Dresden, 2011. – 151 p.

43. ISO 16962:2005. Surface chemical analysis - Analysis of zinc- and/or aluminium-based metallic coatings by glow-discharge optical-emission spectrometry [текст], 2008. – 17 р.

44. Weiss Z. Depth analysis of nickel thin films on silicon by glow discharge spectroscopy: the interface region [текст] / Z. Weiss. // Surface and interface analysis. – 1990. – V.15. – P. 775–780.

45. Bogaerts A. Computer simulation of crater profiles in glow discharge optical emission spectrometry: comparison with experiments and investigation of the underlying mechanisms [текст] / A. Bogaerts, W. Vercharen, E. Steers // Spectrochimica Acta. Part B. – 2004. – V. 59. – P. 1403–1411.

46. Understanding calibration for glow discharge optical emission spectrometry (GD-AES) [текст]. Spectroscopy Performance Note. LECO Corporation, 2011. – 3 p.

47. Maul Ch.L. Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry: The Methodology, Calibration and Analytical Performance for Bulk and Quantitative Depth Profile Analysis [TEKCT] // ILAP Conference. USA, 2008. – 71 p.

48.SputteringRates[текст].Режимдоступа:http://www.tazgmbh.com/pdf/sputterraten.pdf.

49. Xhoffer C. Application of glow discharge optical emission spectrometry in the steel industry [текст] / C. Xhoffer, H. Dillen // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2003. – V. 18. – P. 576–583.

50. Matijevic B. Characterisation and determination of Ni-P coating sputtering rate [TEKCT] / B. Matijevic [at al.] // International Journal of Microstructure and Materials Properties. -2011. - V. 6, No 6. - P. 479-485.

51. Tsuji K. Conversion of sputtering time into depth in depth profiles of oxidized Cu-Ni alloys obtained by Glow Discharge Spectroscopy [текст] / K. Tsuji, K. Hirokawa // Surface and interface analysis. – 1991. – V. 17. – P. 819–822.

52. Payling R. Theory of relative sputtering rates in GDOES [текст] / R. Payling [et al.] // Surface and interface analysis. – 2003. – V. 35. – P. 334–339.

53. Bengtson A. Depth profiling of thin films using a Grimm-type glow discharge lamp [текст] / A. Bengtson, L. Danielsson // Thin Solid Films. – 1985. –V.124. – P. 231–236.

54. Benninghoven A. Investigation of surface reactions by the static method of secondary ion mass spectrometry. IV. The oxidation of magnesium, strontium and barium in the monolayer range [TERCT] / A. Benninghoven, L. Wiedmann // Surface science. -1974. - V 41. - P. 483-492.

55. Chanbasha A. R. A study of the effects of ultralow-energy secondary ion mass spectrometry (SIMS) on surface transient and depth resolution: thesis Ph. D. [Текст] / A. R. Chanbasha; Singapore, National University of Singapore, 2007. – 90 p.

56. Sputter Yields Values [текст]. Режим доступа: <u>http://www.npl.co.uk/science-</u> technology/surface-and-nanoanalysis/services/sputter-yield-values.

57. Kaminsky M. Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces [текст] / M. Kaminsky. Springer-Verlag, 1965. – 413 p.

58. Heide P. Secondary ion mass-spectrometry. An introduction to principles and practices [текст] / P. Heide. New York: J. Wiley and Sons, 2014. – 386 p.

59. Useful Information and Facts about the Practice of Sputtering [текст]. Режим доступа: <u>http://www.specs.de/cms/upload/PDFs/IQE11-35/sputter-info.pdf</u>.

60. Van Wyk G. N. A formula for the calculation of the sputtering yield of polycrystalline materials [текст] / G.N.Van Wyk, A.H. Lategan // Radiation Effects Letters. – 1982. – V. 68. – P. 107–112.

61. Бериш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой [текст]. В 2 ч. Ч. 1 / Р. Бериш; под ред. Р. Бериша. – Москва: Мир, 1984. – 345 с. 62. Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets [текст] / P. Sigmund // Physical review. – 1969. – V. 184, № 2. – P. 383–416.

63. Seah M.P. Sputtering yields of compounds using argon ions [текст] / М.Р. Seah, T.S. Nunney // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – V. 43. – P. 1–12.

64. Seah M.P. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions [текст] / M.P. Seah [et al.] // Surface and interface analysis. – 2005. – V. 37. – P. 444–458.

65. Seah M. P. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields II: for neon and xenon ions [текст] / M. P. Seah // Nuclear Instrument and methods in physics research B. – 2005. – V. 229. – P. 348–358.

66. Берт Н.А. Основные закономерности распыления GaAs (001) ионами Ar с энергией Ar 1-9 кэВ [текст] / Н.А. Берт [и др.] // Журнал технической физики. – 1992. – Т. 62, № 4. – С. 162–170.

67. Weiss Z. Quantitative Depth Profile Analysis by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry: an Alternative Approach [текст] / Z. Weiss // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1995. –V.10. – Р. 891–895.

68. Weiss Z. Propagation of uncertainty in multi-matrix analysis by GD-OES [текст] / Z. Weiss // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2001. – V. 16. – P. 1275–1282.

69. Weiss Z. Emission yields and the standard model in glow discharge optical emission spectroscopy: Links to the underlying physics and analytical interpretation of the experimental data [TERCT] / Z. Weiss // Spectrochimica Acta. Part B. – 2006. – V. 61. – P. 121–133.

70. Weiss Z. New method of Calibration for Glow Discharge Optical Emission Spectrometry [текст] / Z. Weiss // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1994. – V. 9. – P. 351–354.

71. Weiss Z. Emission yields in glow discharge optical emission spectroscopy [текст] / Z. Weiss // Spectrochimica Acta. Part B. – 1993. – V. 48, N. 10. – P. 1247– 1257. 72. Вейс З. Оптическая спектрометрия с тлеющим разрядом (GD-OES) в анализе покрытий [текст] / З. Вейс // Аналитика и контроль. – 2000. – Т. 4, № 3. – С. 232–243.

73. Bengtson A. Further Improvements in Calibration Techniques for Depth Profiling With Glow Discharge Optical Emission Spectrometry [текст] / A. Bengtson [et al.] // Journal of analytical atomic spectrometry. – 1990. – V. 5. – P. 563–567.

74. Winchester M. Availability of layered certified reference materials for industrial application of glow discharge spectrometric depth profiling [текст] / M. Winchester, U. Beck // Surface and Interface Analysis. – 1999. – V.27. – P. 930–935.

75. Weiss Z. Elemental depth profiling of coated and surface-modified materials by GD-OES: hard coatings on cutting tools [τεκcτ] / Z. Weiss, K. Marshall // Thin Solid Films. – 1997. – V. 308–309. – P. 382–388.

76. Weiss Z. Zinc-based reference materials for glow discharge optical emission spectrometry: sputter factors and emission yields [τεκcτ] / Z. Weiss // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2000. – V. 15. – P. 1485–1492.

77. ГОСТ Р ИСО 16962-2012 Покрытия на основе цинка и/или алюминия на стали. Определение толщины, химического состава и массы покрытия на единицу площади поверхности методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом [текст]. – Введ. 2013-09-01. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 24 с.

78. ГОСТ Р ИСО 17925-2012 Покрытия на основе цинка и/или алюминия на стали. Определение химического состава и массы покрытия на единицу площади поверхности. Методы гравиметрический, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии [текст]. – Введ. 2013-09-01. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 32 с.

79. Sprygin G.S. Regularities of Application of Glow Discharge Spectrometry for Quantitative Layer_by_Layer Analysis of Thin Coatings [текст] / G.S. Sprygin [et al.] // Inorganic materials. – 2011. – V. 47, № 14. – Р. 1584–1591.

80. Jinglin You. Coating thickness determination by cathodic sputtering glow discharge atomic absorption spectrometry (GDAAS) [текст] / You Jinglin [et al.] // Analytical letters. – 1993. – V. 26, N 13. – P. 541–556.

81. Shimizu K. Influence of surface roughness on the depth resolution of GDOES depth profiling analysis [текст] / K. Shimizu [et al.] // Surface and interface analysis. – 1999. – V. 27. – P. 153–156.

82. Shimizu K. Non-uniform sputtering and degradation of depth resolution during GDOES depth profiling analysis of thin anodic alumina films grown over rough substrates [TEKCT] / K. Shimizu [et al.] // Surface and interface analysis. – 1999. – V. 27. – P. 950–954.

83. Shimizu K. Glow discharge optical emission spectrometry (GDOES) depth profiling analysis of anodic alumina films – a depth resolution study [текст] / K. Shimizu [et al.] // Surface and interface analysis. – 1999. – V. 27. – P. 24–28.

84. Garcıa J.A. Depth profiling of industrial surface treatments by rf and dc glow discharge spectrometry [текст] / J.A. Garcıa [et al.] // Applied Surface Science. – 2004. – V. 235. – P. 97–102.

85. Шапон П. Определение общего содержания элементов и анализ слоев с помощью оптической спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда [текст]
/ П. Шапон // Аналитика и контроль. – 2007. – Т.11, № 1. – С. 46–51.

86. Lassu G. Characterization and GD-OES investigation of thin tin electroplated copper substrates used in the electronics industry [TEKCT] / G. Lassu [et al.] // Material science and engineering. - 2014. - V. 39, No 1. - P. 41-50.

87. Lehmberg C.E. Composition and structure of thin electrodeposited zincnickel coatings [TEKCT] / C.E. Lehmberg, D.B. Lewis, G.W. Marshall // Surface & Coatings Technology. – 2005. – V. 192. – P. 269–277.

88. Bengtson A. Development of a Standard Method for Quantitative Depth Profile Analysis of Zinc-based Metallic Coatings by Direct Current Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy [TEKCT] / A. Bengtson [et al.] // Surface and interface analysis. – 1999. – V. 27. – P 743–752.

89. Spiess L. Die Materialcharakterisierungsverfahren Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) im Alltag eines Werkstoffprüflabors [TEKCT] / L. Spiess, G. Teichert, M. Wilke // DGZfP-Jahrestagung. – 2010. – V. 1, N_{2} 1. – P. 1–8.

90. Klemm D. Analysis of interface impurities in electroplated Cu layers by using GD-OES and TOF-SIMS [текст] / D. Klemm [et al.] // Surface and Interface Analysis. – 2008. – V. 40. – P. 418–422.

91. Wagatsuma K. Analysis of Binary Alloy Surfaces by Low Wattage Glow Discharge Emission Spectrometry [текст] / K. Wagatsuma, K. Hirokawa // Analytical Chemistry. – 1984. – V. 56. – P. 412–536.

92. Ives M. Depth Profile Analysis of Multilayer Ni–Fe Alloy Coatings by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES) and Energy Dispersive X-ray (EDX) Linescan - a Comparative Study [TeκcT] / M. Ives, D.B. Lewis, C. Lehmberg // Surface and interface analysis. – 1997. – V. 25. – P. 191–201.

93. Weiss Z. Depth Profile Analysis of an Electrodeposited Multilayer Structure with Non-uniform Thickness Distribution by Glow Discharge Optical Spectroscopy [текст] / Z. Weiss // Surface and interface analysis. – 1991. – V. 17. – Р. 641–645.

94. Manna M. Effect of high temperature oxide scale on steel surface for electroless plating process and characterization of coatings [TEKCT] / M. Manna // Surface and coatings technology. -2010. - V.204. - P. 1842-1846.

95. Weiss Z. High-temperature Oxidation of Iron Covered by Electroless Ni-P Coating: a GDOS Depth Profiling Study [текст] / Z. Weiss // Surface and interface analysis. – 1992. – V.18. – P. 691–694.

96. Bohmer R.G. Determination of the Sputtering Rate of Electroless Nickel Layers with a Glow Discharge Lamp [τεκcτ] / R.G. Bohmer, J.T. Nel // Surface and interface analysis. – 1990. – V. 15. – P. 598–602.

97. Schwaller P. Single-target DC-pulsed deposition of lead zirconate titanate thin films: Investigation of the chemical and mechanical properties by glow-discharge optical emission spectroscopy and nanoindentation [текст] / P. Schwaller [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2005. – V. 200. – P. 1566–1571.

98. Ingo G.M. Study of long-term corrosion layers grown on high-tin leaded bronzes by means of the combined use of GDOES and SEM + EDS [TEKCT] / G.M. Ingo [et al.] // Surface and Interface Analysis. -2002. - V. 34. - P. 337-342.

99. Ingo G.M. Microchemical study of the corrosion products on ancient bronzes by means of glow discharge optical emission spectrometry [TeKCT] / G.M. Ingo [et al.] // Surface and Interface Analysis. – 2000. – V. 30. – P. 264–268.

100. Quantitative depth profile (QDP) analysis of plated samples [TeKcT] / Spectroscopy performance note. – 2006. – 5 p.

101. Adjustment, Improvement, and Control of a Physical Vapor Deposition (PVD) Process Using Quantitative Depth Profile (QDP) Analysis [текст]. LECO. – 2003. – 10 р.

102. ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения [текст]. – Введ. 1983-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1987. – 20 с.

103. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики [текст]. – Введ. 1975-01-01. – Москва: Издательство стандартов, 2010. – 6 с.

104. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы математикостатистической теории обработки наблюдений [текст] / Линник Ю.В. – Москва: Физматлит, 1958. – 336 с.

105. ОСТ 95 1754-78 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Химическое никелирование деталей. Типовой технологический процесс [текст]. – Введ. 1976-11-01. – Саров: НКБС, 2010. – 43 с.

106. ОСТ 95 2161-88. Электролиты и растворы никелирования. Методы анализа [текст]. – Введ. 1988-01-01. – Саров: НКБС, 2014. – 70 с.

107. ОСТ 95 2567-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Покрытия сплавами никеля. Методики (методы) определения состава покрытия сплавами никель-железо и никель-фосфор [текст]. – Введ. 1988-01-01. – Саров: НКБС, 2014. – 17 с.

108. ГОСТ 21390-76. Припои оловянно-свинцовые в чушках. Технические условия [текст]. – Введ. 1978-01-01. – Москва: Издательство стандартов, 1992. – 11 с.

109. ГОСТ 860-75. Олово. Технические условия [текст]. – Введ. 1977-01-01. – Москва: Издательство стандартов, 1989. – 11 с.

110. ГОСТ 1429.5-77. Припои оловянно-свинцовые. Методы определения свинца [текст]. – Введ. 1988-01-01. – Москва: Издательство стандартов, 1989. – 27 с.

111. ГОСТ 15483.2-78 Олово. Методы определения висмута [текст]. – Введ. 1980-01-01. – Москва: Издательство стандартов, 1989. – 5 с.

112. ОСТ 95 1943-78. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Покрытия сплавом олово-висмут. Типовой технологический процесс [текст]. – Введ. 1979-03-01. – Саров: НКБС, 2014. – 56 с.

113. ОСТ 95 1942-78. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Покрытия деталей сплавом олово-свинец. Типовой технологический процесс [текст]. – Введ. 1979-03-01. – Саров: НКБС, 2008. – 38 с.

114. ГОСТ 10730-82. Вещества текстильно-вспомогательные. Препарат ОС-20. Технические условия [текст]. – Введ. 1983-01-01. – Москва: Издательство стандартов, 2010. – 15 с.

115. ГОСТ 3252-80. Клей мездровый. Технические условия [текст]. – Введ. 1981-01-01. – Москва: Издательство стандартов, 2005. – 17 с.

116. ОСТ 95 2165-88. Электролиты для покрытия оловом и сплавами олововисмут, олово-свинец. Методы анализа [текст]. – Введ. 1987-01-01. – Саров: НКБС, 2010. – 46 с.

117. ГОСТ 6674.1-96 Сплавы медно-фосфористые. Методы определения фосфора [текст]. – Введ. 2001-07-01. – Москва: Издательство стандартов, 2005. – 7 с.

118. ОСТ 95 1135-79. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Требования к выбору [текст]. – Введ. 1980-01-01. – Саров: НКБС, 2008. – 47 с.

119. РМГ 61-2010. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки [текст]. – Введ. 2012-09-01. – Москва: Издательство стандартов, 2015. – 78 с.

120. ГОСТ 8.315-97. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения [текст]. – Введ. 1998-07-01. – Москва: Издательство стандартов, 2010. – 25 с.

121. ОСТ 95 2568-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Покрытия сплавами олова. Методики (методы) определения состава покрытий сплавами олово-висмут, олово-свинец, олово-никель, олово-висмут-свинец (сплав Розе) [текст]. – Введ. 1988-01-01. – Саров: НКБС, 2014. – 36 с.

122. ГОСТ 5017-2006. Бронзы оловянные, обрабатываемые давлением. Марки [текст]. – Введ . 2008-01-01. – Москва: Издательство стандартов, 2010. – 5 с.

123. ГОСТ 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений [текст]. – Введ. 2010-04-15. – Москва: Издательство стандартов, 2010. – 16 с.

124. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства элементов. Справочник
[текст] / Самсонов Г. В.; под ред. Г. В. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1965.
– 807 с.

125. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела [текст] / Ч. Киттель. – Москва: Наука, 1978. – 798 с.

126. Зефиров Н. С. Химическая энциклопедия [текст]. В 5 ч. Ч. 4 / Н. С. Зефиров; под ред. Зефирова Н. С. – Москва: Большая российская энциклопедия, 1995. – 641 с.

127. Драпкин Б. М. Об определении энергии сублимации металлов [текст] /
Б. М. Драпкин В. А. Руденко // Журнал технической физики. – 1992. – Т. 62, № 9. – С. 125–130.

128. Путилов К. А. Курс физики. В 3 ч. Ч.1. Механика. Акустика. Молекулярная физика. Термодинамика [текст] / К. А. Путилов. – Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. – 560 с.

129. Лучинский Г. П. Курс химии. Учебник для инженерно-технических специальностей (нехимических ВУЗов) [текст] / Г. П. Лучинский. – Москва: Высшая школа. 1985. – 416 с.

130. А.с. 1827603 А1 СССР, G 01 N 25/14. Способ определения сублимации металлов [текст] / Драпкин Б. М., Руденко В. А., Зюзина О. В. – №4907530/25; заявл. 04.02.91; опубл. 15.07.93, Бюл. № 26. – 2 с.

131. Ферстер Э. Методы корреляционного и регрессионного анализа: пер. с нем. [текст] / Э. Ферстер, Б. Ренц. – Москва: Финансы и статистика, 1983. – 302 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акты о внедрении результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор ФГУП УЭМЗ РАЛЬСКИЙ ТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ К. А. Ковязин 3 A B O D «29» 06 2015 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы А. Л. Чичерской «Определение химического состава и толщины гальванических покрытий методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока»

Результаты диссертационной работы А.Л. Чичерской «Определение химического состава и толщины гальванических покрытий методом атомноэмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока» внедрены в производственную деятельность ФГУП Уральский электромеханический завод:

1. Предложенные в работе А.Л. Чичерской методики определения химического состава и толщины гальванических покрытий используются для контроля технологического процесса нанесения покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb при производстве изделий. Методики анализа аттестованы метрологической службой предприятия и внесены в Федеральный реестр аттестованных методик измерений под номерами рсФР. 27.2015.01099 и рсФР. 31.2015.01100 (на основании письма ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»№195-30/14866 от 08.05.2105);

2. Разработанные и изготовленные А.Л. Чичерской комплекты градуировочных образцов толщины и состава гальваничесих покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb используются для анализа в центральной заводской лаборатории;

3. Полученные данные о характеристиках распыления металлов в тлеющем разряде постоянного тока применяются для исследования химического состава различных материалов.

Главный инженер спецпроизводства Начальник ЦЗЛ

Н. Г. Белоусов Пурин 15.06.2015 И. Г. Сурин

127

УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор ФГУП УЭМЗ К. А. Ковязин иральский (ТИ)» ноября 2015 г. ЕКТРОМЕХАНИЧЕСК ЗАВОД"

о внедрении результатов диссертационной работы А. Л. Чичерской «Определение химического состава и толщины гальванических покрытий методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока»

АКТ

В Центральной заводской лаборатории ФГУП «Уральский электромеханический завод» внедрено и успешно используется в производственной деятельности программное обеспечение для обработки результатов измерения профилей кратеров ионного травления, получаемых при анализе гальванических покрытий на атомно-эмиссионном спектрометре GDS 850 А фирмы LECO и измеряемых на механическом профилометре с алмазной иглой модели 130 (завод-изготовитель «ПРОТОН-МИЭТ»).

Данное программное обеспечение разработано с использованием платформы .NET Framework в среде разработки Microsoft Visual Studio и является результатом диссертационной работы А.Л. Чичерской «Определение химического состава и толщины гальванических покрытий методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока».

Главный инженер спецпроизводства Начальник ЦЗЛ

В. Г. Белоусов Пурин И. Г. Сурин И. Г. Сурин

128

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Письмо о внесении методик измерения толщины и состава гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb в Федеральный реестр аттестованных методик

измерений

٦

Госу	арственн	ая корпора	ция по а	томной энергии	
Федера РО	льное госу ССИЙ	дарственн СКИЙ Ф	ом ре унита рЕДЕР	рное предприяти АЛЬНЫЙ	e
	ЯД	ЕРНЫЙ	Í LEH	TP	
	r	Bcepocci	ійский		1
	научн	ю-исслед	овател	ьский	
ИН	ститут э ФГУП	кспериме "РФЯШ	енталы – ВН	ной физики ИИЭФ''	
6071 T	88, Нижего елетайп 15	родская обл 1535 "Мимс	1. г.Саро за" Факс	з, пр. Мира, д.37 83130 29494	

О введении методик в специальный раздел Федерального реестра

И.о. директора спецпроизводства ФГУП «Уральский электромеханический завод» С.Ю. Федяеву

а/я 74, г.Екатеринбург, 620000, Россия, Тел. (343) 3741281, Факс: (343) 3413370

В соответствии с «Положением о ведении специального раздела Федерального реестра аттестованных методик измерений», методики 3235/X-2014 и 3251/X-2015 введены в специальный раздел Федерального реестра аттестованных методик измерений, и им присвоены регистрационные коды, которые необходимо ввести на титульные листы Ваших экземпляров методик:

3235/X-2014 3251/X-2015 рсФР.27.2015.01099; рсФР.31.2015.01100.

Главный метролог РФЯЦ-ВНИИЭФ, начальник НИО-30

pyur

В.Н. Щеглов

Савоськина Ольга Павловна 21994 СО2 06.05.15.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Свидетельство об аттестации градуировочных образцов толщины

гальванического покрытия Ni-P

СВИДЕТЕЛЬСТВО

УТВЕРЖДАЮ

СОГЛАСОВАНО

Начальник центральной заводской лаборатории (отдед 6)

Главный метролог, начальник отдела 20

И.Г. Сурин

«29» января 2014 г.

«28» января 2014 г.

атар И.В. Замараева

ОБРАЗЕЦ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ СПЕКТРОМЕТРА ОПТИЧЕСКОГО С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ТИПА GDS -850A (комплект ОГ 1-5)

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ НОМЕР 01-2014

НАЗНАЧЕНИЕ и ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ:

Комплект ОГ 1-5 предназначен для градуировки спектрометра оптического с тлеющим разрядом типа GDS -850A. Комплект предназначен для контроля стабильности градуировочного графика.

ОПИСАНИЕ:

Комплект ОГ 1-5 относится к аттестованным объектам. Комплект состоит из пяти образцов. Образцы комплекта изготовлены в виде цилиндров диаметром 40 мм и высотой 5 мм из бронзы марки БрБ2 по ГОСТ 18175-78 с покрытием из сплава никеля с фосфором.

НОРМИРОВАННЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ образцов комплекта ОГ 1-5 представлены в таблице 1:

Индекс в составе комплекта	Аттестованное значение – толщина покрытия, мкм	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, мкм
0Г1	3,5-4,5	± 0,3
0Г2	5,0-6,0	± 0,3
ОГЗ	6,5-7,5	± 0,3
ОГ4 .	16,5-17,5	± 0,3
ОГ5	29,5-30,5	± 0,3

Таблица 1

Разработчик и изготовитель комплекта ОГ 1-5 – ФГУП УЭМЗ.

130

ПРИЛОЖЕНИЕ А Обязательное

РЕЗУЛЬТАТЫ АТТЕСТАЦИИ КОМПЛЕКТА ОГ 1-5

Индекс в составе комплекта	Аттестованное значение - толщина покрытия, мкм	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, мкм
0Г1	4,08	± 0,19
0Г2	5,47	± 0,28
ОГ3	6,9	± 0,2
0Г4	17,03	± 0,14
ОГ5	30,07	± 0,14

Исполнитель – ведущий инженер по метрологии отдела 20 200

И.П. Печкурова

Дата аттестации – 28.01.2014 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Результаты измерений толщины покрытия гальванического покрытия Ni-P, представленные для проведения аттестации градуировочных образцов.

Таблица Г.1 – Результаты измерений толщины гальванического покрытия Ni-P, представленные для проведения аттестации градуировочных образцов толщины покрытия: результаты измерений и средние значения измерений, выполненные химическим – l_x , $l_{cp\cdot x}$, металлографическим – l_M , $l_{cp\cdot M}$, рентгенофлуоресцентным методом - $l_{p\phi}$, $l_{cp\cdot p\phi}$, мкм.

Номер образца		ΟΓ-1	ОГ-2	0Г-3	ОГ-4	ΟΓ-5
		4.0	6.0	8.0	17.0	30.0
		4.0	6.0	7.5	17.0	30.0
		4.0	5.0	7.5	17.0	30.0
		4.5	5.5	7.5	17.0	30.0
Managanahuwaaww		4.0	5.5	7.0	17.0	29.5
металлографический	l_M , MKM	4.5	5.5	7.0	17.0	29.5
метод		3.5	5.0	7.5	17.0	30.0
		3.5	6.0	7.0	17.0	30.0
		4.0	6.0	8.0	17.0	30.0
		4.0	5.5	7.5	17.0	30.0
	$l_{cp.m,}$ мкм	4.0	5.5	7.5	17.0	30.0
	1	3.95	5.50	7.00	17.0	30.0
Химический метод	l_{χ} , MKM	4.15	5.70	6.90	17.0	30.0
	$l_{cp\cdot x_{i}}$ мкм	4.05	5.60	7.0	17.0	30.0
		4.1	5.5	7.0	17.0	30.2
		4.2	5.7	6.6	17.2	30.3
Рентгенофлуорес-	$l_{p\phi}$, мкм	4.0	5.5	6.7	17.0	30.0
центный метод		3.8	5.3	7.0	17.5	30.2
		4.2	5.1	7.3	17.0	30.0
	<i>l_{cp•pф}</i> , мкм	4.1	5.4	6.9	17.1	30.1

приложение д

Свидетельство об аттестации градуировочных образцов состава

гальванического покрытия Ni-P

СВИДЕТЕЛЬСТВО

УТВЕРЖДАЮ

СОГЛАСОВАНО

Начальник центральной заводской лаборатории

(отдел 6) И.Г. Сурин

«/Д» марта 2015 г.

Главный метролог, начальник отдела 20

Галияр И.В. Замараева /2» марта 2015 г.

ОБРАЗЕЦ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ СПЕКТРОМЕТРА ОПТИЧЕСКОГО С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ТИПА GDS-850A (комплект ОГ 2-25)

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ НОМЕР 03-2015

НАЗНАЧЕНИЕ и ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ:

Комплект ОГ 2-25 предназначен для градуировки спектрометра оптического с тлеющим разрядом типа GDS -850 и для контроля стабильности градуировочного графика. Комплект не должен применяться при работах, на которые распространяется сфера государственного регулирования обеспечения единства измерений (статья 1 пункт 3 Закона Российской Федерации «Об обеспечении единства измерений», № 102-ФЗ от 26.06.2008).

ОПИСАНИЕ:

Комплект ОГ 2-25 относится к аттестованным объектам. Комплект состоит из четырёх образцов. Образцы комплекта изготовлены в виде цилиндров диаметром 40 мм и высотой 5 мм из бронзы марки БрБ2 по ГОСТ 18175-78 с покрытием из сплава никеля с фосфором.

НОРМИРОВАННЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ образцов комплекта ОГ 2-25 представлены в таблице 1:

Индекс в составе комплекта	Аттестованное значение – массовая доля фосфора, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, %
ОГ-2	12,5-14,5	± 1,0
ΟΓ-7	3,5-5,5	± 1,0
ОГ-8	5,5-7,5	± 1,0
ОГ-9	7,0-9,0	± 1,0
ОГ-17	7,5-9,5	± 1,0
ОГ-25	4,5-6,5	± 1,0

Разработчик и изготовитель комплекта ОГ 2-25 - ФГУП УЭМЗ.

133

ПРИЛОЖЕНИЕ А Обязательное

РЕЗУЛЬТАТЫ АТТЕСТАЦИИ ОБРАЗЦОВ КОМПЛЕКТА ОГ 2-25

Таблица А.1

Индекс в составе комплекта	Аттестованное значение - массовая доля фосфора, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, %
ОГ-2	13,36	± 0,24
ОГ-7	4,6	± 0,6
ОГ-8	6,2	± 0,4
ОГ-9	8,0	± 0,2
ОГ-17	8,3	± 0,4
ОГ-25	5,6	± 0,6

Исполнитель - ведущий инженер по метрологии отдела 20

_И.П. Печкурова

ally

Дата аттестации – 18.02.2015 г.

Periodocome at autocompany, consumerts OF 2.25 . (DEVID VOM

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Свидетельство об аттестации градуировочных образцов состава гальванического покрытия Sn-Bi

СВИДЕТЕЛЬСТВО

УТВЕРЖДАЮ СОГЛАСОВАНО

Начальник центральной заводской лаборатории (отдел 6)

hund И.Г. Сурин

« ДЗ» марта 2015 г.

ОБРАЗЕЦ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ СПЕКТРОМЕТРА ОПТИЧЕСКОГО С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ТИПА GDS-850A Главный метролог, начальник отдела 20

и.В. Замараева «12» марта 2015 г.

(комплект ОГ 1-22)

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ НОМЕР 04-2015

НАЗНАЧЕНИЕ и ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ:

Комплект ОГ 1-22 предназначен для градуировки спектрометра оптического с тлеющим разрядом типа GDS -850 и для контроля стабильности градуировочного графика. Комплект не должен применяться при работах, на которые распространяется сфера государственного регулирования обеспечения единства измерений (статья 1 пункт 3 Закона Российской Федерации «Об обеспечении единства измерений», № 102-ФЗ от 26.06.2008).

ОПИСАНИЕ:

Комплект ОГ 1-22 относится к аттестованным объектам. Комплект состоит из шести образцов. Образцы комплекта изготовлены в виде цилиндров диаметром 40 мм и высотой 5 мм из бронзы марки БрБ2 по ГОСТ 18175-78 с покрытием из сплава олова с висмутом.

Нормируемые метрологические характеристики образцов комплекта ОГ 1-22 представлены в таблице 1:

Таблиц Индекс в составе комплекта	а 1 Аттестованное значение – массовая доля висмута, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, %
ОГ-1	1,8-2,1	±0,2
ОГ-2	1,8-2,1	±0,2
ОГ-11	0,55-0,85	±0,1
ОГ-15	0,04-0,07	±0,1
ОГ-16	0,035-0,065	±0,1
ОГ-22	1,9-2,2	±0,1

Разработчик и изготовитель комплекта ОГ 1-22 – ФГУП УЭМЗ.

РЕЗУЛЬТАТЫ АТТЕСТАЦИИ ОБРАЗЦОВ КОМПЛЕКТА ОГ 1-22

Таблица А.1

Индекс в составе комплекта	Аттестованное значение - массовая доля висмута, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, %
ОГ-1	1,93	0,13
ОГ-2	1,95	0,03
ОГ-11	0,71	0,05
ОГ-15	0,056	0,009
ОГ-16	0,05	0,01
ОГ-22	2,05	0,06

Исполнитель – ведущий инженер по метрологии отдела 20 И/- И.П. Печкурова

Дата аттестации – 11.03.2015 г.

españoryak referonerieze romhaekta UL 1-22 - 64 yil y Jul

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Свидетельство об аттестации градуировочных образцов состава

гальванического покрытия Sn-Pb

СВИДЕТЕЛЬСТВО

УТВЕРЖДАЮ

«<u>17</u>» марта 2015 г.

СОГЛАСОВАНО

Начальник центральной заводской лаборатории (отдел 6). /

И.Г. Сурин

Главный метролог, начальник отдела 20

И.В. Замараева «12» марта 2015 г.

ОБРАЗЕЦ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ СПЕКТРОМЕТРА ОПТИЧЕСКОГО С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ТИПА GDS-850A (комплект ОГ 34-37)

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ НОМЕР 02-2015

НАЗНАЧЕНИЕ и ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ:

Комплект ОГ 34-37 предназначен для градуировки спектрометра оптического с тлеющим разрядом типа GDS -850 и для контроля стабильности градуировочного графика. Комплект не должен применяться при работах, на которые распространяется сфера государственного регулирования обеспечения единства измерений (статья 1 пункт 3 Закона Российской Федерации «Об обеспечении единства измерений», № 102-ФЗ от 26.06.2008).

ОПИСАНИЕ:

Комплект ОГ 34-37 относится к аттестованным объектам. Комплект состоит из четырёх образцов. Образцы комплекта изготовлены в виде цилиндров диаметром 40 мм и высотой 5 мм из бронзы марки БрБ2 по ГОСТ 18175-78 с покрытием из сплава олова со свинцом.

НОРМИРОВАННЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ образцов комплекта ОГ 34-37 представлены в таблице 1:

Индекс в составе комплекта	Аттестованное значение – массовая доля свинца, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, %
ОГ-34	41,5-43,0	± 1,5
ОГ-35	41,5-43,0	± 1,5
ОГ-36	43,0-44,0	± 1,5
ОГ-37	41,5-43,0	± 1,5

Таблица 1

Разработчик и изготовитель комплекта ОГ 34-37 – ФГУП УЭМЗ.

ПРИЛОЖЕНИЕ А Обязательное

РЕЗУЛЬТАТЫ АТТЕСТАЦИИ ОБРАЗЦОВ КОМПЛЕКТА ОГ 34-37

Таблица А.1

Индекс в составе комплекта	Аттестованное значение - массовая доля свинца, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, %
ΟΓ-34	42,1	± 0,9
ΟΓ-35	42,19	± 0,27
ΟΓ-36	43,3	± 1,2
ОГ-37	42,6	± 0,8

Исполнитель – ведущий инженер по метрологии отдела 20 _____И.П. Печкурова

Дата аттестации – 11.03.2015 г.

оне ОГ 34-53 ранистот к аттостовление объектор. Сомитовет состият на четорёх оббри нау зумбадента инсотовление в бите захотогорой дивсетроне 40 ни и возотой 5 км из арм. Б362 на 1100 Т 18175-78 с покрытиень на област област отеля со симном.

EXEMPTOR ATHESE METPONOL WEEKSE XAPASTEPHC 114KH of parties commercial IC 14-57 inscienting a nationage 1

Резембетчик в вноголетень комплекта ОГ 34-37 - ФГУП УЭМЗ

139 **ПРИЛОЖЕНИЕ 3**

Результаты измерений химического состава на градуировочных образцах гальванических покрытий Ni-P Sn-Bi, Sn-Pb, представленные для проведения аттестации.

Таблица 3.1 – Результаты определения содержания P, Bi, Pb в гальванических покрытиях Ni-P Sn-Bi, Sn-Pb, соответственно, представленные для проведения аттестации градуировочных образцов состава покрытий: результаты измерений и средние значения измерений, выполненные химическим – C_x , $C_{cp\cdot x}$ рентгенофлуоресцентным методом - $C_{p\phi}$, $C_{cp\cdot p\phi}$, %.

				Покры	гие Ni-I)				Покрыт	тие Sn-E	Покрытие Sn-Pb					
Метод	Į	ОГ-2	ОГ-7	ОГ-8	0Г-9	ОГ-17	ОГ-25	0Г-1	ОГ-2	ΟΓ-11	ОГ-15	ОГ-16	ОГ-22	0Г-34	ОГ-35	ОГ-36	ОГ-37
		Содержание Р								Содерж	кание В	Содержание Рb					
Vungungaruŭ	C %	13.15	4.8	6.3	7.9	8.4	5.3	2.0	1.95	0.68	0.05	0.035	2.05	39.7	40.5	40.9	42.3
лимический	$C_{\rm X}, 70$	13.5	4.9	6.2	7.8	8.2	5.5	1.9	2.05	0.74	0.06	0.050	2.05	39.8	40.9	41.5	41.7
метод	$C_{cp.x,}$ %	13.3	4.8	6.3	7.9	8.3	5.4	2.0	1.95	0.71	0.06	0.043	2.05	39.8	40.7	41.2	42.0
		13.5	4.3	5.8	8.1	8.4	5.4	2.0	1.8	0.7	0.05	0.05	2.0	43.7	42.8	43.8	42.2
		13.5	4.2	5.9	8.0	7.9	5.4	2.0	1.9	0.8	0.05	0.05	2.0	42.3	42.4	43	42.5
		13.5	4.5	6.0	8.1	8.0	5.5	2.0	1.9	0.7	0.10	0.10	2.0	42.0	42.2	44.8	42.3
		13.4	4.2	6.1	7.8	8.1	5.5	2.0	1.9	0.8	0.05	0.10	2.3	41.4	43.6	43.5	43.2
Рентгено-		13.3	4.2	6.2	8.1	8.2	5.5	2.0	2.0	0.9	0.10	0.10	2.1	43.2	42.5	43.5	42.8
флуорес-	C 0/	13.0	4.1	6.3	7.9	8.1	5.4	2.0	2.2	0.7	0.10	0.05	2.1	41.5	42.2	43.2	42.3
центный	C _{pφ} , 70	13.5	4.0	6.2	8.0	7.9	5.9	2.0	2.0	0.8	0.07	0.05	2.1	41.7	42.0	42.1	42.4
метод		13.4	4.5	6.5	8.0	8.0	5.8	2.0	1.9	0.7	0.05	0.05	2.2	42.1	42.8	43.5	42.7
		13.2	4.6	5.9	8.1	8.2	5.7	2.0	2.0	0.8	0.05	0.10	1.9	42.5	42.0	43.2	43.5
		13.1	4.7	5.9	8.1	8.0	5.5	2.0	1.9	0.7	0.07	0.10	1.9	42.0	42.7	43.8	41.6
		13.4	4.6	6.2	8.0	8.2	5.8	2.0	2.0	0.7	0.05	0.10	2.0	42.2	42.5	43.2	42.4
		13.5	4.5	6.3	8.1	8.3	5.5	2.0	1.9	0.8	0.05	0.05	1.9	43.1	42.0	44.1	42.0

Продолжение таблицы 3.1

		13.5	4.5	6.2	7.8	8.4	5.0	2.0	2.0	0.7	0.05	0.05	2.0	42.5	42.2	44.2	43.1
		13.4	4.9	6.3	7.8	8.5	5.9	2.0	1.9	0.8	0.05	0.02	1.9	42.1	42.4	43.5	41.8
		13.3	4.2	6.4	8.0	8.5	5.4	2.0	2.0	0.9	0.07	0.02	2.0	42.0	42.3	43.2	42.0
		13.3	4.9	6.3	7.7	8.4	5.5	2.0	2.3	0.7	0.05	0.02	2.1	42.3	41.9	43.4	42.6
		13.2	4.5	6.2	7.8	8.3	5.7	2.0	2.0	0.7	0.07	0.02	2.0	42.0	42.5	43.2	43.2
		13.5	4.9	6.1	8.0	8.2	5.8	1.9	1.9	0.7	0.05	0.10	2.1	42.1	42.1	43.8	43.1
		13.1	4.8	6.2	7.8	8.3	5.4	1.9	1.9	0.6	0.10	0.06	2.0	41.8	42	43.5	42.2
		13.6	4.4	6.1	8.0	7.9	5.2	1.9	1.9	0.5	0.10	0.02	1.9	41.9	41.8	43.2	42
Рентгено-	C 04	13.6	4.9	6.2	8.1	8.7	5.4	1.9	1.9	0.9	0.10	0.02	2.0	41.7	41.9	43.2	42.8
флуорес-	C _{pφ} , %	13.2	4.7	6.1	7.9	8.3	5.5	1.9	1.9	0.6	0.05	0.02	2.2	42.0	41.8	44.0	42.5
центный		13.6	4.9	6.2	7.8	8.5	5.7	1.9	1.9	0.7	0.05	0.06	2.0	41.5	42.0	42.5	42.1
метод		13.2	4.8	6.3	7.9	8.5	5.6	1.9	2.0	0.7	0.05	0.02	2.0	42.6	42.0	42.8	43.1
		13.6	4.7	6.2	8.3	8.4	5.7	1.9	2.1	0.6	0.06	0.06	2.2	43.1	41.9	43.2	43.2
		13.2	4.9	6.0	7.8	8.5	5.6	1.9	2.0	0.6	0.05	0.02	2.0	42.8	42.3	43.5	43.2
		13.0	4.8	6.0	7.9	8.5	5.8	1.9	2.0	0.5	0.06	0.06	2.0	42.1	42.0	42.8	42.9
		13.6	4.8	6.0	8.2	8.2	5.6	1.9	2.2	0.7	0.05	0.02	1.9	41.8	41.2	42.7	42.8
		13.2	4.9	6.2	8.0	8.5	5.7	1.9	2.0	0.7	0.10	0.06	2.0	42.3	42.3	42.5	42.2
		13.4	5.0	6.0	8.1	8.3	5.6	1.9	2.0	0.7	0.10	0.02	2.0	41.7	42.8	41.9	42.5
	С _{ср•рф} , %	13.4	4.6	6.1	8.0	8.3	5.6	2.0	2.0	0.7	0.1	0.1	2.0	42.1	42.1	43.2	42.6

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Свидетельство об аттестации методики измерения толщины гальванических

покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "УРАЛЬСКИЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД" (ФГУП УЭМЗ) а/я 74, г.Екатеринбург, 620000

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений № 121- 01.00187- 2014

Методика изме	рений	толщины гальванических покрыти	й никель-фосфор, олово-висмут, олово-
		наименован	ие
свинец методом	атомно-эм	иссионной спектрометрии тлеющего	о разряда,
разработанная	в химико	о-технологической лаборатории ЦЗЛ.	America Contractor
	наименован	ие лаборатории, разработавшей методику измерен	ий, или организации (предприятия)
приведенная в	инструк	ции №3235/Х-2014 «Методика измере	ений толщины гальванических
• • • • • • • • •		обозначение и наименование документа, содер	жащего методику (метод)
покрытий никели рии тлеющего ра	-фосфор, зряда на с	олово- висмут, олово-свинец методо спектрометре LECO GDS 850A», 2014	м атомно-абсорбционной спектромет- 4, 8 л,
		год утверждения, число страниц	
аттестована по «ГСИ, Методик Методика изме	ОСТ В9: си (метод рений _)	5 2182-99 «ОСИ. Методики (мето, ы) измерений»). № 3235/X-2014 предназначена для	ды) измерений» (ГОСТ Р 8.563-2009 измерения толщины покрытий методом спектро- метрии тлеющего разряда.
		обозначение	назначение, реализуемый способ измерений
Область примен	нения ме	- в технологич годики измерений <u>покрытий.</u>	еском процессе при контроле толщины
Аттестация осу	ществлен	на по результатам эксперимент	альных и теоретических исследований,
		спосоо подтверждения с	оответствия методики измерений установленным
отчет об аттеста	ции (инстр	укция № 3235/Х-2014), 04.08.2014.	
требованиям (теор	етические ил	и экспериментальные исследования), наименовани	е, номер и дата утверждения отчетного документа

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует предъявляемым к ней требованиям.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе

	айская Фелер	
1.0	Главный метрелог	
	Начальникальский	
	организации метрелогивеского	1
	обеспечения и мине Колиси	h

И.В.Замараева

Л.И.Колясникова

Дата выдачи: 04.08.2014

Рекомендуемый срок проверки методики (метода) измерений

не реже 1 раза в 5 лет

Приложение к свидетельству <u>№ 121 -01.00187- 20</u>14 об аттестации регистрационный номер

методики измерений, приведенной в инструкции № 3235/Х-2014, на 1 листе

Материал покрытий, диапазон измерений, значения показателей точности измерений

Материал по- крытия	Диапазон тол- щин покрытия,	Относитель- ное стан-	Относительная погрешность	Относительное стандартное	Относительная погрешность		
	МКМ	дартное от- клонения S, %, m=1	измерений, ±δ _л , %, m=1	отклонения S, %, m=3	измерений, ±δ _Л , %, m=3		
Никель-	От 3 до 7 вкл.	5,1	10	2,9	6,5		
фосфор	Св.7 до 18 вкл.	2,4	5,5	1,4	3,9		
	От 3 до 10 вкл.	7,6	16	4,4	10		
Олово-висмут	Св.10 до 12 вкл.	2,7	6,0	1,6	4,2		
Олово-свинен	Св.3 до 7 вкл.	3,0	7,3	1,8	5,7		
олово-свинец	Св.7 до 12 вкл.	2,0	1,2	4,8	3,9		

Технический состав методики измерений:

1. атомно-абсорбционный спектрометр тлеющего разряда LECO GDS 850 А, № 3170,

2. образцы для градуировки спектрометра.

Метролог-эксперт в области аттестации методик (методов) измерений (аттестована в соответствии с ПР 50.2.029-2001)

Ваниена Н.Г.Ванюшина

143 **ПРИЛОЖЕНИЕ К**

Результаты измерений толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb, представленные для проведения аттестации методики определения толщины покрытий методом АЭС ТРПТ.

Таблица К.1 – Результаты измерений толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb, представленные для проведения аттестации методики определения толщины покрытий методом АЭС ТРПТ: результаты измерений и средние значения измерений, выполненные химическим – l_x , $l_{cp\cdot x}$, металлографическим – l_m , $l_{cp\cdot m}$, рентгенофлуоресцентным - $l_{p\phi}$, $l_{cp\cdot p\phi}$. методом АЭС – ТРПТ - l_{a3} , $l_{cp\cdot a3}$ мкм.

Вид покр	ытия/]	Покрыт	ие Ni-P	i-P Покрытие Sn-Bi Покрытие		ие Sn-P	b						
номер обр	номер образца		2	3	4	5	6	1	2	3	4	1	2	3	4
v		5.7	17.0	6.7	3.1	3.8	5.6	5.8	6.1	12.1	3.8	4.2	6.2	8.7	11.5
ЛИМИЧЕСКИИ	ι_x , MKM	5.8	17.0	6.9	3.0	3.9	5.8	6.9	5.7	11.6	4.0	4.1	6.4	8.2	11.9
метод	<i>l_{ср•х},</i> мкм	5.8	17.0	6.8	3.1	3.9	5.7	6.3	5.9	11.9	3.9	4.2	6.3	8.5	11.7
		5.8	17.0	6.8	3.0	3.8	5.5	6.5	6.1	11.8	3.5	3.8	6.5	8.8	11.8
Металлогра-		5.9	17.0	7.0	3.0	3.6	5.5	7.3	6.8	11.7	4.2	3.7	6.2	8.2	11.8
фический	<i>l_м,/ l_{pф},</i> МКМ	5.8	17.0	7.0	3.0	3.8	5.7	6.9	6.7	12.3	4.3	3.8	6.7	8.8	11.5
метод		5.8	17.1	7.0	2.9	3.9	5.2	6.2	6.2	12.1	4.5	3.9	6.5	4.0	11.9
(покрытие		6	17.2	6.7	3.0	4.0	6	7.0	7.1	11.5	3.7	3.7	6.0	8.5	11.6
INI-P)/		5.70	16.8	6.6	2.7	3.6	5.7	6.5	6.8	11.6	3.8	4.0	5.8	8.2	11.7
филора		5.70	16.8	6.8	2.7	3.6	6	6.8	6.7	11.4	3.7	4.0	6.0	8.4	11.8
флуоре-		5.60	16.8	6.8	2.7	4.0	5.5	6.9	6.2	12.8	3.9	3.9	5.8	8.2	11.5
метол		5.70	16.8	6.6	3.1	3.8	5.5	6.4	6.1	11.5	4.0	3.9	6.0	8.3	11.2
мегод (покрытия Sn-Bi, Sn-Pb)		6.00	16.8	6.6	3.1	4.0	5.5	6.5	7.0	12	3.8	4.2	5.9	8.7	11.8
	<i>l_{cp•м}/l_{cp•pф},</i> МКМ	5.8	16.9	6.79	2.9	3.8	5.6	6.7	6.6	11.9	3.9	3.9	6.14	8.0	11.7
Метод АЭС	1	5.4	17.0	6.9	2.7	3.8	5.3	6.2	5.8	11.5	3.8	4.2	6.2	8.5	11.5
ТРПТ	l_{a} , мкм	5.5	16.8	6.7	2.9	3.9	5.7	6.3	5.8	11.5	3.8	4.0	5.9	8.5	11.7

Продолжение таблицы К.1

Метод АЭС		6.0	17.1	6.7	2.8	3.9	6.0	6.5	6.2	11.8	3.5	4.2	6.0	8.6	11.5
		5.4	17.0	6.6	2.7	3.6	5.7	6.8	6.5	11.6	3.8	4.1	5.9	8.4	11.6
		5.9	17.1	6.5	2.8	3.7	5.8	6.5	5.9	11.9	3.9	4.1	5.9	8.5	11.5
	<i>l_{аэ},</i> мкм	5.3	16.9	6.8	2.7	3.8	5.5	6.1	6.0	11.8	4.1	4.2	6.1	8.8	11.4
		6.0	17.0	6.6	2.9	3.8	5.8	7.2	6.7	12.1	4.0	4.0	6.1	8.6	11.7
ТРПТ		5.7	17.0	6.8	2.8	3.7	5.9	6.8	6.3	12.0	4.0	4.2	6.2	8.6	11.9
		5.6	16.8	6.8	2.8	3.7	5.8	7.0	6.2	11.5	4.1	4.0	6.1	8.5	11.7
		5.9	17.0	6.7	2.9	3.8	5.9	6.8	6.8	12.0	4.0	4.1	6.2	8.6	11.9
	<i>l_{cp·a}</i> , мкм	5.7	17.0	6.7	2.8	3.8	5.7	6.6	6.2	11.8	3.9	4.1	6.1	8.6	11.6
приложение л

145

Свидетельство об аттестации методики измерения состава гальванических

покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "УРАЛЬСКИЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД" (ФГУП УЭМЗ) а/я 74, г.Екатеринбург, 620000

СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений № 122 - 01.00187- 2015

Методика измерений состава гальванических покрытий никель-фосфор, олово-висмут, олово-свинец методом послойного спектрального атомно - эмиссионного анализа с тлеющим разрядом на спектрометре типа GDS - 850

разработанная в химико-технологической лаборатории ЦЗЛ (отдел 6) ФГУП УЭМЗ

наименование лаборатории, разработавшей методику измерений, или организации (предприятия)

приведенная в приложении к свидетельству обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод) утверждённая в 2015 году, на 6 листах, номер методики - 3251/Х, год утверждения, число страниц

аттестована по ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений», ОСТ В95 2182-99 «ОСИ. Методики (методы) измерений». Методика измерений № 3251/Х предназначена для измерения состава гальванических покрытий

обозначение

методом спектрометрии тлеющего разряда назначение, реализуемый способ измерений

Область применения методики измерений - в технологических процессах при контроле состава покрытий.

Аттестация осуществлена в соответствии с алгоритмом согласно РМГ 61-2003 (раздел 6), по результатам экспериментальных и теоретических исследований способ подтверждения соответствия методики измерений установленным

Результаты аттестации приведены в отчёте о проведении экспериментального исследования и оценке характеристик погрешностей методики № 3251/Х, утверждённой в марте 2015 г.

требованиям (теоретические или экспериментальные исследования), наименование, номер и дата утверждения отчетного документа

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует предъявляемым к ней требованиям согласно соответствующему техническому заданию.

1.5.74

Канцелярия

Р.В. Замараева

икова

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе

01

Главный метролог

Начальник лаборатории организации метрологического обеспечения 14.03. 2015

Дата выдачи: 25.03.2015

Рекомендуемый срок проверки методики (метода) измерений

не реже 1 раза в 5 лет

<u>приложение к свидетельству № 122-01.00187 - 2015</u> регистрационный номер

об аттестации методики измерений массовых долей свинца, фосфора и висмута в составе гальванических покрытий методом послойного атомно - эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом на спектрометре типа GDS - 850, на 1 листе

Таблица 1	1 - Диапазон измерений	, значения показателей	точности измерений
-----------	------------------------	------------------------	--------------------

		Показатели пр					
Наименова- ние опреде- ляемого элемента, диапазон измерений массовой доли, %	Абсолют- ное стан- дартное отклонение повторяе- мости, S _r , %	Абсолют- ное стан- дартное отклонение промежу- точной прецизион- ности, S _{R(TO)} , %	Предел по- вторяемо- сти (при n=2 и веро- ятности P=0,95), г ₂ , % абс	Предел промежу- точной (внутрила- боратор- ной) преци- зионности (m=2 и ве- роятности P=0,95), R _{1(TO)} % вбс	Показатель правильности (границы аб- солютной сис- тематической погрешности при вероятно- сти $P=0,95$), $\pm \Delta_s$, % _{абс}	Показатель точности (границы аб- солютной по- грешности ¹ при вероятно- сти Р=0,95), ±Δ, % абс	
Свинец св. 40,0 до 50,0 вкл.	0,22	0,33	0,6	0,9	0,9	1,1	
Фосфор св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,2	0,1	0,6	0,3	0,7	0,7	
Фосфор св. 5,0 до 7,0 вкл.	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,6	
Фосфор св. 7,0 до 10,0 вкл.	0,11	0,16	0,3	0,4	0,3	0,4	
Фосфор св. 10,0 до 15.0 вкл.	0,18	0,07	0,5	0,1	0,3	0,3	
Висмут св. 0,01 до 0,1 вкл.	0,009	0,006	0,02	0,02	0,011	0,015	
Висмут св. 0,1 до 1,0 вкл.	0,06	0,04	0,17	0,12	0,06	0,11	
Висмут св. 1,0 до 5,0 вкл.	0,08	0,03	0,2	0,1	0,07	0,1	

Метролог-эксперт в области аттестации методик (методов) измерений (аттестован(а) в соответствии с ПР 50.2.029-2001)

24.03.20152

Печкурова И.П.

147 **ПРИЛОЖЕНИЕ М**

Результаты измерений состава гальванических покрытий Ni-P Sn-Bi, Sn-Pb, представленные для проведения аттестации методики определения состава покрытий методом АЭС ТРПТ.

Таблица М.1 – Результаты определения содержания Р, Ві, Рb в гальванических покрытиях Ni-P Sn-Bi, Sn-Pb, соответственно, представленные для проведения аттестации методики определения состава покрытий методом АЭС ТРПТ: результаты измерений и средние значения измерений, выполненные химическим – C_x , $C_{cp\cdot x}$ рентгенофлуоресцентным - $C_{p\phi}$, $C_{cp\cdot p\phi}$. методом АЭС – ТРПТ - C_{a3} , $C_{cp\cdot a3}$, %.

Вид покрытия		Покрытие Ni-Р				Покрытие Sn-Bi				Покрытие Sn-Pb			
		Содержание Р, %				Содержание Ві, %				Содержание Рb, %			
Номер об	разца	18	19	28	44	12	14	30	31	20	21	50	55
Химический метод	$C_x, \%$	8.2	7.8	8.5	9.6	0.7	0.8	0.6	0.7	41.5	40.2	38.5	43.3
		8.3	8.0	8.6	9.4	0.7	0.7	0.5	0.7	41.3	40.5	37.8	43.1
	$C_{cp\cdot x}, \%$	8.3	7.9	8.53	9.5	0.7	0.8	0.55	0.7	41.4	40.35	38.15	43.2
	С _{рф} , %	8.2	7.1	9.0	9.0	0.5	0.8	0.7	0.7	40.9	40.0	36.8	43.0
		8.2	7.2	8.2	9.5	0.6	0.6	0.8	0.6	41.2	40.0	37.5	43.0
		8.2	7.2	8.2	8.2	0.6	0.6	0.7	0.4	42.0	41.0	38.2	42.3
D		8.1	8.0	8.1	10.0	0.7	0.6	0.6	0.7	41.9	41.0	38.6	42.5
Рентгено- флуорес- центный метод		8.0	8.2	8.9	9.9	0.6	0.6	0.5	0.7	41.5	41.5	38.0	43.2
		8.0	7.8	8.7	9.3	0.8	0.5	0.6	0.8	41.0	41.2	39.1	43.8
		7.0	7.8	8.2	9.2	0.8	0.6	0.5	0.9	42.0	40.0	38.0	44.2
		8.6	7.6	8.5	9.9	0.8	0.8	0.6	0.6	42.1	40.1	38.5	43.2
		8.9	7.2	8.0	8.9	0.7	0.8	0.6	0.6	40.8	40.1	37.2	43.5
		7.9	7.3	7.9	9.3	0.8	0.9	0.5	0.9	41.2	41.2	37.5	43.7
	$C_{cp \cdot p\phi}, \%$	8.1	7.5	8.4	9.3	0.7	0.7	0.6	0.7	41.5	40.6	37.9	43.2

148

Продолжение таблицы М.1

Метод АЭС ТРПТ	<i>C_{a3}</i> , %	8.2	7.9	8.2	9.2	0.7	0.8	0.6	0.7	41.2	40.2	37.7	43.0
		8.2	7.9	8.2	9.3	0.7	0.6	0.6	0.8	41.5	40.5	37.5	42.8
		8.3	7.9	8.5	9.5	0.7	0.7	0.5	0.7	41.9	40.1	38.0	42.3
		8.3	8.0	8.2	9.5	0.7	0.7	0.5	0.7	41.5	40.7	38.0	44.0
		8.5	8.0	8.5	9.5	0.6	0.7	0.6	0.7	41.4	40.8	38.4	43.5
		8.4	8.0	8.4	9.6	0.7	0.7	0.5	0.7	41.5	41.0	38.2	43.0
		8.5	8.2	8.4	9.7	0.6	0.7	0.5	0.8	41.2	41.2	37.8	43.1
		8.4	8.1	8.4	9.6	0.6	0.7	0.5	0.7	41.3	41.0	38.6	43.4
		8.4	7.9	8.4	9.5	0.6	0.7	0.5	0.8	41.6	41.0	37.6	43.0
		8.5	8.0	8.5	9.5	0.7	0.7	0.5	0.8	41.5	40.8	38.5	43.8
	$C_{cp\cdot a3}, \%$	8.4	8.0	8.4	9.5	0.65	0.7	0.5	0.7	41.5	40.7	38.0	43.2