

## Определение толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока

**А.Л. Чичерская\*, А.А. Пупышев**

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19*

\*Адрес для переписки: Чичерская Анна Леонидовна, E-mail: a.chicherskaya@gmail.com

Поступила в редакцию 12 августа 2014 г., после исправлений – 4 декабря 2014 г.

**Введение.** Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом позволяет определять химический состав покрытий и их толщину, проводить послойный анализ. Используя значения скорости катодного распыления покрытий различного химического состава можно проводить атомно-эмиссионное определение толщины их покрытий по единому градуировочному графику. **Эксперимент.** Для реализации этого способа изготовлен комплект образцов сравнения с покрытием Ni-P. Образцы аттестованы по толщине покрытия с применением регламентированных химического, металлографического и рентгенофлуоресцентного методов анализа. С использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом постоянного тока в оптимальных операционных параметрах, обеспечивающих плоское дно кратера прожига, получена градуировочная зависимость толщины покрытия Ni-P от времени его катодного травления. Показано, что метрологические показатели данного метода контроля толщины покрытий Ni-P не хуже, чем для методов, регламентируемых ГОСТ. Изготовлены образцы покрытий Sn-Bi и Sn-Pb. Регламентируемыми методами анализа определена толщина этих покрытий, установлены оптимальные операционные параметры тлеющего разряда, обеспечивающие плоское дно кратера, измерены абсолютные и относительные скорости распыления покрытий в тлеющем разряде постоянного тока. С использованием атомно-эмиссионной градуировочной зависимости для покрытия Ni-P и установленных относительных скоростей распыления на ряде образцов определена толщина покрытий Sn-Bi и Sn-Pb. Показано, что метрологические показатели данного метода контроля не хуже, чем методами, регламентируемыми ГОСТ. **Результат.** Разработана и аттестована методика измерения толщины покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектроскопия, тлеющий разряд постоянного тока, гальванические покрытия Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb, скорость катодного распыления, операционные параметры разряда, толщина покрытия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 21-31.

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.007

## Thickness determination of electroplated Ni-P, Sn-Bi and Sn-Pb coatings by atomic emission spectrometry with a direct current glow discharge

**A.L. Chicherskaia\*, A.A. Pupyshev**

*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, ul. Mira 19, Yekaterinburg, 620002, Russian Federation*

\*Corresponding author: Anna L. Chicherskaia, E-mail: a.chicherskaya@gmail.com

Submitted 12 August 2014, received in revised form 4 December 2014

Glow discharge atomic emission spectrometry allows determining the chemical composition of the coatings and their thickness as well as to conduct the depth analysis. Atomic-emission determination of the coating thickness on a single calibration curve can be performed by using the sputtering rates of coatings with different chemical composition. To realize this method the set of comparative samples with Ni-P coating was made. Samples are certified for the coating thickness by a regulated chemical, metallographic and X-ray fluorescence analysis methods. Using the atomic emission spectrometer with a dc glow discharge under

optimal operating parameters, which provides a flat bottom of the crater, the calibration curve for dependence of the Ni-P coating thickness against its cathode etching was obtained. It is shown that the metrological characteristics of the current method for control of Ni-P coating thickness is not worse than the methods regulated by GOST. Samples of Sn-Bi and Sn-Pb coatings were made. The thickness of the coating was determined by the regulated methods of analysis, the optimal operating parameters of the glow discharge, which provides a flat bottom of the crater, were determined, and the absolute and relative sputtering rates of coatings in dc glow discharge were measured. Using the atomic emission calibration curve for Ni-P coating and established relative rates of sputtering, the thickness of Sn-Bi and Sn-Pb coatings was determined. It is shown that the metrological characteristics of this method are not worse than the methods regulated by GOST. Methodology for measuring the thickness of Ni-P, Sn-Bi and Sn-Pb coatings using atomic emission spectrometry with a dc glow discharge was developed and certified.

**Key words:** atomic emission spectrometry, DC glow discharge, electroplating Ni-P, Sn-Bi and Sn-Pb, sputtering rate, operating parameters of the discharge, thickness of the coating.

## Введение

Гальванические покрытия металлических деталей сплавами на основе олова (Sn-Bi, Sn-Pb) и Ni-P достаточно широко используются в промышленности. Получение и применение таких покрытий обязательно предполагает контроль их химического состава и толщины (табл. 1). Последнее выполняют разнообразными разрушающими и неразрушающими методами (табл. 2), различающимися между собой метрологическими характеристиками, диапазонами измерений, трудоемкостью и др.

С использованием неразрушающих методов контроля можно достаточно быстро измерять толщину покрытия (минуты), при этом сохраняя целостность детали. Но эти методы требуют градуировочных образцов для каждого вида покрытий и подложки, соответствующих по химическому составу измеряемому образцу. Кроме того, при измерениях существуют определенные ограничения для материалов подложки и покрытия (разность атомных номеров, сочетание ферромагнитного и неферромагнитного материалов и др.) (табл. 2).

Обычно используемые разрушающие методы контроля толщины покрытий являются весьма трудоемкими и длительными (табл. 2), т.к. для их применения необходимо проведение ряда дополнительных операций: растворение покрытия и проведение химического анализа полученного раствора; приготовление травильных растворов для методов капли (раствор наносится на поверхность покрытия каплями и выдерживается определенное время) и струи (покрытие растворяется струей раствора, вытекающего с определённой скоростью) и проведение химического травления; изготовление шлифа и его последующее травление. В то же вре-

мя эти методы доступны, дешевы и не требуют высокой квалификации исполнителя.

Сравнительно новый метод контроля толщины покрытий с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом обладает рядом преимуществ [6, 7]:

- экспрессностью (время анализа одного образца не превышает 5 мин);
- возможностью определения толщины нескольких видов покрытий с использованием одного градуировочного графика;
- широким диапазоном измеряемых значений толщины покрытий (от 10 нм до 100 мкм) [6, 8];
- возможностью проведения качественного и количественного элементного анализа покрытий при дополнительной градуировке по химическому составу;
- возможностью проведения послойного химического анализа покрытий;
- низкими трудозатратами.

Например, анализ покрытий Ni-P различной толщины часто выполняют с помощью высокочастотного тлеющего разряда [2, 9-13]. В этих публикациях приведен выбор оптимальных операционных параметров разряда (давление газа и мощность разряда, влияющие на форму кратеров), скорость распыления материала и способ ее определения. Имеются работы и по атомно-эмиссионному анализу Ni-P покрытий с помощью тлеющего разряда постоянного тока [14-19].

Примеров анализа химического состава покрытий на основе олова с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом очень мало [20-22]. Опубликованы скорости распыления олова относительно никеля в тлеющем разряде постоянного тока: 2.77 [8] и 4.0 [23].

**Таблица 1**

Химический состав и толщина промышленных гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb

Покрытие	Химический состав, % мас.	Толщина, мкм	Литература
Ni-P	P – (3-12)	от 0.5	[1, 2]
Sn-Bi	Bi – (0.2-4.0)	от 0.2	[1, 3]
Sn-Pb	Pb – 90, 63, 61, 40, 30, 10 (соответствует составу припоев марки ПОС)	от 0.1	[4, 5]

Таблица 2

Методы контроля толщины гальванических покрытий

Вид контроля	Метод	Диапазон измерения толщин	Погрешность измерения [1]	Литература	Дополнительные требования	Время анализа
Неразрушающий	Магнитный: магнитоотрывной; магнитостатический; магнитоиндукционный	до 25 мкм	±10 % отн.	[1, 24]	Требуются градуировочные образцы на каждый материал покрытия и подложки. Требуется определенное сочетание ферромагнитного и неферромагнитного материалов подложки и покрытия.	1-5 мин
		до 1000 мкм	±5 % отн.			
	Метод вихревых токов	-	±5 % отн.	[1, 24]	Требование к соотношению значений удельной электропроводности покрытия и подложки. Требуются градуировочные образцы на каждый материал покрытия и подложки.	
Разрушающий	Радиационные: обратное рассеяние бета-излучения; рентгенофлуоресцентный	-	±10 % отн.	[1, 24]	Требование к соотношению атомных номеров материала подложки и покрытия. Требуются градуировочные образцы на каждый материал покрытия и подложки.	от 8 часов
		до 25 мкм	±10 % отн.	[5, 20, 25]		
	Термоэлектрический	до 50 мкм	±15 % отн.	[1]	Разность значений термо-ЭДС подложки и покрытия. Требуются градуировочные образцы на каждый материал покрытия и подложки.	
Разрушающий	Гравиметрический метод	-	±10 % отн.	[1, 24, 26]	Высокая трудоемкость.	от 8 часов
	Профилометрический	-	±10 % отн.	[1]	Требование к шероховатости образцов.	

Таблица 2. Продолжение

Методы контроля толщины гальванических покрытий		±0.8 мкм		[1,24]	Не подходит для мягких покрытий, сложность изготовления шлифов.	от 8 часов
		5-25 мкм	±10 % отн.			
Разрушающий	Металлографический	25 мкм	±10 % отн.	[1, 24]	Не подходит для мягких покрытий, сложность изготовления шлифов.	от 8 часов
	Кулонометрический	0.2-50 мкм	±10 % отн.	[1, 5, 24, 27]	Ограниченное число покрытий и подложек.	30 мин
	Струи	-	±10 % отн.	[1]	Ограниченное число покрытий, требования к форме образца, трудоемкость процесса.	
	Капли	-	±30 % отн.	[1]	Ограниченное число покрытий, трудоемкость процесса.	
	Атомно-эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом	0.01-100 мкм	5-7 % отн.	[6-8]	Необходимость изготовления мер толщины. Возможность проведения послойного анализа.	1-5 мин

Целью данных исследований являлась разработка методики определения толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb по единому градуировочному графику с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом постоянного тока по Гримму. При этом необходимо было решить следующие задачи:

- изготовить образцы сравнения с различным значением толщины покрытий и аттестовать их для последующего получения единого градуировочного графика;
- для каждого вида покрытий подобрать оптимальные операционные параметры тлеющего разряда постоянного тока (значения силы тока и напряжения), обеспечивающие плоское дно кратера катодного распыления;
- получить градуировочные зависимости толщины покрытий аттестованных образцов от времени их катодного травления (распыления, прожига) до материала подложки;
- определить скорости распыления материалов всех рассматриваемых покрытий при оптимальных операционных параметрах тлеющего разряда постоянного тока;
- проверить и доказать возможность определения толщины покрытий Sn-Bi, Sn-Pb и Ni-P по единому градуировочному графику;
- разработать методику анализа толщины указанных покрытий по единому градуировочному графику.

## Экспериментальная часть

### Оборудование

В работе использован атомно-эмиссионный спектрометр с тлеющим разрядом LECO GDS 850 A, работающий в режиме постоянного тока (dc-GD-OES, **ТРПТ-АЭС**) с диаметром отверстия анода 4 мм. Анализ химического состава покрытий проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Perkin Elmer Analyst 400 и спектрофотометре LEKI SS1207. Скорости распыления материала покрытий устанавливали с помощью профилометра с алмазной иглой модели 130 (завод-изготовитель «Протон-МИЭТ»). Толщину покрытий контролировали на металлографическом микроскопе Olympus GX 51. Исследование однородности толщины всех покрытий, определение толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb проводили с помощью рентгенофлуоресцентного толщиномера Fischerscope X-Ray XDAL.

### Операционные условия спектрального анализа

При варьировании тока (от 10 до 60 мА) и напряжения (от 500 до 900 В) тлеющего разряда постоянного тока (давление аргона  $1.50 \pm 0.01$  кПа) для каждого вида покрытий были получены кратеры катодного распыления (кратеры прожига), которые затем исследованы на профилометре. Оценку плоскостности дна кратера и выбор оптимальных

операционных параметров распыления выполняли аналогично [28]. Установлено, что для покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb максимально плоское дно кратера наблюдается при силе тока 30 мА и напряжении 700 В. При превышении этих операционных параметров для покрытий Sn-Bi и Sn-Pb происходит плавление материала покрытия, и результаты измерения профилей кратеров не воспроизводятся.

### Изготовление образцов сравнения

Образцы сравнения толщины покрытий, нанесенные на токопроводящую подложку, должны удовлетворять следующим требованиям:

- иметь достаточный диаметр для получения двух и более кратеров прожига покрытий для измерения времени катодного травления, коррекции градуировочной зависимости или построения новой градуировки;
- обеспечивать возможность контроля толщины покрытий разными методами для аттестации образца или сопоставления результатов измерений;
- иметь однородное по толщине покрытие на всей его площади в широком диапазоне толщины.

Гальваническое покрытие Ni-P было выбрано для создания градуировочных образцов толщины покрытий, так как оно достаточно однородно ложится на подложку. Твердость никелевого покрытия позволяет изготавливать шлифы высокого качества для контроля толщины металлографическим методом. Достоверно измерить толщину оловянных покрытий подобным образом не представляется возможным, так как покрытие является слишком мягким для изготовления шлифа.

В качестве материала, используемого для подложки, была выбрана бронза марки БрБ2, так как этот материал является подходящим для осаждения разных типов покрытий (никель, олово, оловянно-свинцовые сплавы), а также доступен и легко поддается механической обработке [1]. Подложки сделаны в виде цилиндра диаметром 40 мм высотой 5 мм. С использованием набора шлифовальных инструментов степень шероховатости одной торцевой поверхности подложки (рабочей поверхности) доведена до значения  $R_a = 0.1$  мкм. Дальнейшие операции по подготовке рабочей поверхности подложки (обезжиривание, травление и осветление) выполняли в соответствии с [29].

Покрытие Ni-P наносили при pH = 4.67 на подготовленную поверхность подложки в ванне химического никелирования следующего состава [31], г/дм<sup>3</sup>: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 20.5, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O – 21.8 и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 6.9. Температуру раствора поддерживали на уровне 85-88 °С. Контроль химического состава электролита проводили в соответствии с [30]. Для получения покрытий разной толщины в соответствии с [29] варьировали время нахождения подложки в ванне никелирования.

Всего было изготовлено 5 градуировочных образцов с различной толщиной покрытия Ni-P. Со всех образцов с помощью токарного станка были

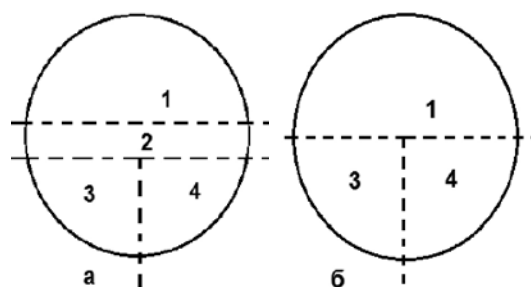


Рис. 1. Схема разреза цилиндрических образцов с нанесенным покрытием Ni-P (а), Sn-Bi и Sn-Pb (б) на части: 1 – для атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных измерений, 2 – для металлографических исследований, 3 и 4 – для химического анализа (два параллельных определения)

удалены покрытия с образующей цилиндрической подложки (возможная неоднородность покрытий на границе поверхностей) и с торцевой поверхности, не подвергавшейся шлифовке.

### Определение толщины покрытий Ni-P на градуировочных образцах

Подготовленные образцы сравнения для последующих измерений различными методами контроля разрезали на 4 части по схеме, изображенной на рис. 1, а.

Толщина покрытий Ni-P была измерена химическим (аналитическим) и металлографическим методами, согласно [1]. В случае химического метода содержание в покрытиях Ni находили на частях образцов 3 и 4 (рис. 1, а) атомно-абсорбционным, а P – спектрофотометрическим анализом [31]. Погрешность определения содержания никеля по контрольной пробе не превышала 5 % отн., фосфора – 0.5 % отн. [31]

Химический метод позволяет найти среднюю толщину покрытия на анализируемой части образца

$$I_{\text{ср. хим.}} = \rho (m_{\text{Ni}} + m_{\text{P}}) / S, \quad (1)$$

где  $m_{\text{Ni}}$  и  $m_{\text{P}}$  – масса никеля и фосфора в покрытии соответственно, г;  $S$  – площадь поверхности анализируемой части образца, см<sup>2</sup>;  $\rho$  – плотность сплава Ni-P, г/см<sup>3</sup> (8.04 г/см<sup>3</sup> по [32]). Результаты аналитических измерений покрытий образцов представлены в табл. 3. Показатель повторяемости параллельных измерений при определении толщин покрытий химическим аналитическим методом не превышал 5 % отн.

Расхождение между двумя параллельными определениями толщин никелевого покрытия на частях образцов 3 и 4 (рис. 1, а) оценивали по формуле

$$a = |(I_3 - I_4) / I_{\text{ср. хим.}}| \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $I_3$  и  $I_4$  – толщины покрытий, измеренные на частях образцов 3 и 4 соответственно, мкм;  $I_{\text{ср}}$  – среднее значение толщины покрытия, полученное от двух (нижний индекс) частей образца, мкм.



Таблица 3

Результаты измерений толщины покрытий (мкм) градуировочных образцов (ГО) сравнения Ni-P различными методами

Метод измерения	Параметр толщины покрытия	Номер градуировочного образца (ГО)				
		ГО 1	ГО 2	ГО 3	ГО 4	ГО 5
Химический	$I_{\text{ср.хим}}$ , мкм	4.0	5.6	7.0	17.0	30.0
	$a$ , %	4.9	3.6	1.4	0.0	1.4
Металлографический	$I_{\text{ср.мет}}$ , мкм	4.0	5.5	7.5	17.0	30.0
	$b$ , %	25,0	9,3	13,1	0	2,2
Рентгенофлуоресцентный	$c$ , %	9.9	11	12	6.0	0.99

Металлографический метод позволяет измерять толщины и однородность покрытий на срезе шлифа (часть 2 образцов сравнения на рис. 1, а). Степень неоднородности толщины никелевого покрытия для каждого образца сравнения оценивали по формуле

$$b = [(I_{\text{max}} - I_{\text{min}}) / I_{\text{ср.мет}}]_{10} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где  $I_{\text{max}}$ ,  $I_{\text{min}}$  и  $I_{\text{ср.мет}}$  – соответственно максимальное, минимальное и среднее значение толщины покрытия из 10 (нижний индекс) измерений шлифа на металлографическом микроскопе, мкм.

Рентгенофлуоресцентный метод в данном случае подходит только для измерения однородности покрытия, так как отсутствуют адекватные по химическому составу стандартные образцы. Для изучения однородности толщины покрытий данным методом проведено по 5 измерений (табл. 3) на поверхности частей 1 образцов (рис. 1, а). Степень однородности толщины покрытия Ni-P в этом случае оценивали по формуле.

$$c = [(I_{\text{max}} - I_{\text{min}}) / I_{\text{ср.рф}}]_5 \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где  $I_{\text{max}}$ ,  $I_{\text{min}}$  и  $I_{\text{ср.рф}}$  – соответственно максимальное, минимальное и среднее значение толщины покрытия из 5 (нижний индекс) измерений на рентгенофлуоресцентном толщиномере, относительных единиц.

По результатам измерений (табл. 3), в соответствии с [33], были рассчитаны средние квадратичные отклонения (СКО) результатов измерений толщины покрытий и показано, что расхождение ре-

зультатов, полученных двумя разными регламентированными методами, является незначимым. Это позволило аттестовать на предприятии градуировочные образцы (часть 1 на рис. 1, а) по толщине покрытий. Получено свидетельство об аттестации: комплект ОГ-1, № 01-2014 от 29.01.2014 г., выданное метрологическим отделом ФГУП «Уральский электромеханический завод».

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

### Градуировка спектрометра

Для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра нужно установить однозначную количественную связь между толщиной покрытий и временем их прожига до подложки при катодном распылении в тлеющем разряде постоянного тока. Для этого образцы с известными толщинами покрытий прожигали при оптимальных операционных параметрах тлеющего разряда постоянного тока (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 ос-

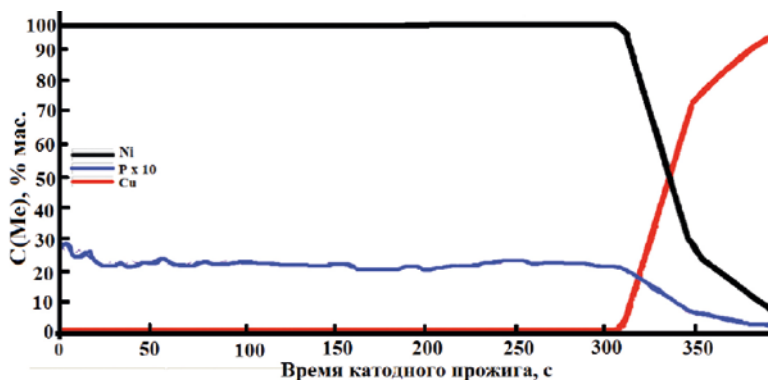


Рис. 2. Зависимость содержания С(Ме) основных компонентов покрытия и подложки от времени катодного прожига образца с покрытием толщиной 17 мкм

Таблица 4

Средние значения толщины покрытий Ni-P, измеренные химическим ( $n = 2$ ), металлографическим ( $n = 5$ ) и атомно-эмиссионным ( $n = 5$ ) методами

Номер образца	$I_{\text{Хим}}$	$I_{\text{Мет}}$	$I_{\text{ХимМет}}$	$I_{\text{АЭ}}$	$\delta, \%$
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

новым элементам покрытий и подложки (никель, фосфор, медь).

Поскольку разрешающая способность по глубине покрытия для послойного анализа методом ТРПТ-АЭС ограничена, то считается, что толщине покрытия соответствует точка пересечения кривых зависимости содержания основных компонентов покрытия и подложки от времени катодного травления (времени прожига кратера) [34]. В нашем случае для этого выбраны концентрационные кривые никеля (покрытие) и меди (подложка). Концентрационную кривую фосфора нельзя использовать для данных оценок, так как содержание фосфора может изменяться по толщине покрытий и он может содержаться в материале подложки. В рассмотренном примере рис. 2 время прожига покрытия до подложки составило 338 с.

Полученная градуировочная зависимость для толщин покрытий Ni-P приведена на рис. 3. Горизонтальными чертами на графике указана погрешность определения времени прожига покрытий до материала подложки

$$\varepsilon = [(t_{\text{max}} - t_{\text{min}}) / t_{\text{cp.аэ}}] \cdot 100 \%, \quad (5)$$

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

### Определение толщины покрытий Ni-P

Различные образцы покрытий Ni-P были вышеуказанными для градуировочных образцов способами изготовлены и разрезаны (рис. 1, а). Затем для них определена толщина покрытий регламентированными металлографическим и химическим методами, а также ТРПТ-АЭС при оптимальных операционных параметрах. Сопоставление полученной разными методами толщины покрытий приведено в табл. 4.

Расчеты показали, что расхождение результатов измерений толщины покрытий, полученные химическим ( $I_{\text{Хим}}$ ) и металлографическим ( $I_{\text{Мет}}$ ) методами, вновь является незначимым. Поэтому средние значения толщины покрытий  $I_{\text{ХимМет}}$ , полученные этими методами, использовали для расчета погрешности измерения толщины на атомно-эмиссионном спектрометре

$$\delta = [(I_{\text{АЭ}} - I_{\text{ХимМет}}) / I_{\text{ХимМет}}] \cdot 100 \%, \quad (6)$$

где  $I_{\text{АЭ}}$  – толщина покрытия, установленная методом ТРПТ-АЭС.

Полученные значения погрешности измерения толщины  $\delta$  на атомно-эмиссионном спектрометре (табл. 4) не хуже значений для большинства методов контроля, регламентированных [1] (табл. 2).

### Измерение толщины оловянных покрытий

Полученная градуировочная зависимость (рис. 3) позволяет измерять толщину не только Ni-P покрытий, но и проводящих покрытий другого химического состава с учетом соответствующего соотношения скоростей распыления материалов покрытий на градуировочных и исследуемых образцах при одинаковых операционных условиях анализа.

Алгоритм и результаты определения скорости распыления для покрытия Ni-P описаны в предыдущей работе [28]. Скорости распыления покрытий Sn-Bi и Sn-Pb находили аналогичным образом:

- при оптимальных значениях силы тока и напряжения (30 мА, 700 В) разряда прожигали на каждом образце по 10 кратеров в течение 150 с;
- измеряли глубину полученных кратеров на профилемере модели 130 с алмазной иглой;
- рассчитывали скорость распыления материала

$$SR = h \pi d^2 \rho / 2t, \quad (7)$$

где  $h$  – глубина кратера, см;  $d$  – диаметр кратера (0.4 см);  $t$  – время катодного распыления кратера, с;  $\rho$  – плотность материала, г/см<sup>3</sup>. Для оловянно-свинцового сплава ПОС 61  $\rho = 8.5$  г/см<sup>3</sup> [2]; сред-

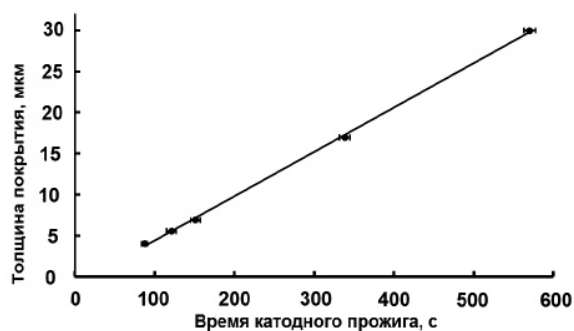


Рис. 3. Градуировочная зависимость толщины покрытий Ni-P от времени их катодного травления (прожига)

**Таблица 5**

Значения скоростей распыления (*SR*), относительных скоростей распыления материала по отношению к Ni-P (*RSR*) и плотности покрытий Ni-P, Sn-Bi, Sn-Pb

Материал покрытия	Химический состав покрытия, % мас.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>SR</i> , мкг/с	<i>RSR</i>
Ni-P	Ni – (97-85), P – (3-15)	8.04	4.30	1.0
Sn-Bi	Sn – 98.2, Bi – 1.8	7.3	19.2	4.5
Sn-Pb	Sn – 60.4, Pb – 39.6	8.5	31.2	7.3

нее значение плотности покрытий Ni-P, полученных в соответствии с [29], составляет 8.04 г/см<sup>3</sup> [32]; для покрытий Sn-Bi плотность рассчитывали в соответствии с [1]

$$\rho_{\text{Спл}} = \rho_1 \rho_2 / (\rho_1 m_2 + \rho_2 m_1), \quad (8)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  – плотности компонентов, входящих в состав сплава, г/см<sup>3</sup>;  $m_1, m_2$  – массовые доли компонентов, входящих в состав сплава. Полученные скорости распыления покрытий приведены в табл. 5.

Для измерения толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb методом атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом необходимо выполнить следующие операции:

- измерить время катодного прожига покрытия на образце до материала подложки;
- по градуировочному графику (рис. 3) для покрытий Ni-P определить «кажущуюся» толщину покрытия;
- умножить полученное по графику значение «кажущейся» толщины покрытия на относительную скорость распыления материала для получения «истинной» толщины покрытия.

### Результаты определения толщины покрытий Sn-Bi и Sn-Pb

Гальванические покрытия Sn-Bi и Sn-Pb наносили также на цилиндрическую подложку из брон-

зы, в соответствии с технологическим регламентом [35]. Как и для образцов Ni-P, с помощью токарного станка удаляли покрытие с образующей цилиндрической подложки и с торцевой поверхности, не подвергавшейся шлифовке (рабочей поверхности). Образцы были разрезаны согласно схеме, приведенной на рис. 1, б. Определение толщины покрытий проводили тремя методами (табл. 6): химическим, рентгенофлуоресцентным (имеются стандартные образцы) и ТРПТ-АЭС. 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, полученных регламентированными химическим ( $I_{\text{Хим}}$ ) и рентгенофлуоресцентным ( $I_{\text{РФ}}$ ) методами, вновь является незначительным. Поэтому средние значения толщины покрытий  $I_{\text{ХимРФ}}$ , полученные этими методами, использовали для расчета погрешности измерения толщины на атомно-эмиссионном спектрометре.

Погрешность измерения толщины методом ТРПТ-АЭС оценена в соответствии с формулой

$$\delta = [(I_{\text{АЭС}} - I_{\text{ХимРФ}}) / I_{\text{ХимРФ}}] 100 \%. \quad (9)$$

Таким образом, погрешность измерения толщины покрытий методом ТРПТ-АЭС не превышает показатели других методов измерения толщины покрытий, указанных в [1]. Можно сделать вывод о возможности и целесообразности использования для измерения толщины покрытий по метрологическим показателям и трудоемкости метод ТРПТ-АЭС. По полученным результатам, в соответствии с [33, 36], на предприятии аттестована методика измерений толщины гальванических покрытий никель-фосфор, олово-висмут, олово-свинец. Методика имеет показатели точности, указанные в табл. 7.

### Заключение

Разработаны и изготовлены образцы сравнения покрытий Ni-P, для которых регламентированными методами определена и аттестована их толщина. В операционных условиях атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом посто-

**Таблица 6**

Средние значения толщины покрытий Ni-P, измеренные химическим ( $n = 2$ ), рентгенофлуоресцентным ( $n = 10$ ) и атомно-эмиссионным ( $n = 5$ ) методами

Материал покрытия	Образец	$I_{\text{Хим}}$	$I_{\text{РФ}}$	$I_{\text{ХимРФ}}$	$I_{\text{АЭС}}$	$\delta$ , %
Олово-висмут	Sn-Bi 1	6.3	6.7	6.5	6.6	1.5
	Sn-Bi 2	5.9	6.6	6.3	6.2	0.8
	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
Олово-свинец	Sn-Pb 1	4.2	3.9	4.1	4.1	1.2
	Sn-Pb 2	6.3	6.1	6.2	6.1	1.6
	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



Таблица 7

Показатели точности методики определения толщины покрытий по единому градуировочному графику

Материал покрытия	Диапазон толщины, мкм	Относительная погрешность измерений, %
Никель-фосфор	От 3 до 7 вкл	6.5
	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

янного тока (**ТРПТ-АЭС**) для них получена зависимость времени прожига покрытия до подложки от толщины покрытий.

Изготовлены образцы покрытий Ni-Sn и Ni-Bi. Определена скорость распыления этих покрытий относительно покрытий Ni-P в тлеющем разряде постоянного тока. Измерена толщина покрытий Ni-Sn и Ni-Bi регламентированными методами и ТРПТ-АЭС по градуировочной кривой для покрытия Ni-P. Показано, что погрешность измерения толщины покрытий методом ТРПТ-АЭС не превышает показатели регламентированных методов измерения толщины покрытий.

Разработана и аттестована методика определения толщины покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом ТРПТ-АЭС по единому градуировочному графику. Относительная погрешность измерения толщины покрытий методом ТРПТ-АЭС не превышает 10 %, что соответствует методам, регламентируемым ГОСТ [1].

## ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М.: Издательство стандартов, 1990. 56 с.
- Glow discharge optical emission spectroscopy – a power tool for the study of compositional non-uniformity in electrodeposited films / K. Shimizu [et al.] // *Corrosion Science*. 2001. V. 43. P. 199-205.
- Arazna A. Electroless tin deposition on copper from thiourea type bath // XV International PhD Workshop OWD 19-22 October 2013, Silesian University of technology, Poland. 2013. P. 352-356.
- ГОСТ 21931-76. Припои оловянно-свинцовые в чушках. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1986. 13 с.
- Servin J. Method to measure intermetallic layer thickness and its application to develop a new equation to predict its growth // IPC APEX EXPO technical conference (19-21 February 2013, San Diego Convention Center). 2013. P. 8.
- Marcus R.C., Broekaert J.A.C. *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*. Wiley, 2003. 503 p.
- Nelis T., Payling R. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy A Practical Guide*. RSC, 2003. 227 p.

- Assessment of various coated surfaces (painted surfaces and galvanized) after chamber tests and other tests. [Электронный ресурс]: [http://www.semos.dk/Per/41653/download/ovelse\\_1.doc](http://www.semos.dk/Per/41653/download/ovelse_1.doc) (дата обращения 1.09.2014).
- Luesaiwong W., Marcus R.K. Depth-resolved analysis of Ni-P plated aluminium hard disks by radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy (rf-GD-OES) // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 345-353.
- GDOES depth profiling analysis of amorphous Ni-P-plated aluminium hard disks / K. Shimizu [et al.] // *Surf. Interface Anal.* 2000. V. 29. P. 151-154.
- GDOES depth profiling analysis and cross-sectional transmission electron microscopy of a hard disk / K. Shimizu [et al.] // *Surf. Interface Anal.* 2000. V. 29. P. 887-890.
- Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis / K. Shimizu [et al.] // *Spectrochimica Acta: Part B*. 2003. V. 58. P. 1573-1583.
- Wagatsuma K. Amplitude Modulation Method in Radiofrequency-powered Glow Discharge Optical Emission Spectrometry // *Surf. Interface Anal.* 1999. V.27. P. 63-69.
- Weiss Z. Quantitative Depth Profile Analysis by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry: an Alternative Approach // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1995. V.10. P. 891-895.
- Weiss Z. High-temperature Oxidation of Iron Covered by Electroless Ni-P Coating: a GDOS Depth Profiling Study // *Surface and interface analysis*. 1992. V.18. P. 691-694.
- Bohmer R.G., Nel J.T. Determination of the Sputtering Rate of Electroless Nickel Layers with a Glow Discharge Lamp // *Surface and interface analysis*. 1990. V. 15. P. 598-602.
- Weiss Z. Correcting the depth profiles broadened by the crater effect: a numerical procedure // *Surface and interface analysis*, 1990. V. 15. P. 791-793.
- Weiss Z. Depth analysis of nickel thin films on silicon by glow discharge spectroscopy: the interface region // *Surface and interface analysis*. 1990. V.15. P. 775-780.
- Wagatsuma K. Comparative investigation on the characteristics of glow discharge plasma using glow discharge mass spectrometry and glow discharge optical emission spectrometry // *Journal of Anal. Atom. Spectrometry*. 2002. V. 17. P. 1359-1362.
- Determination of thickness and composition of thin Sn-Pb layers using XRF technique and multivariate calibration procedure / P. Urbanski [et al.] // *Nukleonika*. 1995. V. 40, № 1. P. 61-66.
- Characterization and GD-OES investigation of tin electroplated copper substrates used in the electronics industry / G. Lassu [et al.] // *Materials Science and Engineering*. 2014. V. 39, № 1. P. 41-50.
- 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 / P. Schwaller [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. 2005. V. 200. P. 1566-1571.
- Understanding calibration for glow discharge optical emission spectrometry (GD-AES) / *Spectroscopy Performance Note*, LECO, 2011. 3 p.
- Bengston A., Danielsson L. Depth profiling of thin films using a Grimm-type glow discharge lamp // *Thin Solid Films*. 1985. V.124. P. 231-236.
- Kowalska E., Urbanski P. Determination of tin and lead in galvanic bath and lead in Sn-Pb platings with simultaneous coating thickness measurement // 3 working meeting on radioisotope application and radiation processing in industry (22-26 September 1985, Zentral Institut fuer Isotopen und strahlenforschung Leipzig). 1986. P. 1175-1191.

26. Price J.W. Determination of thickness and composition of tin-lead alloy coatings on steel (Terne Plate) // *Analyst*. 1945. V. 70. P. 10-14.
27. Arazna A., Kurpisz E., Bieliński J. Electroless tin deposition for printed circuit // *J. of Corrosion Measurements*. 2008. V. 6. P. 1-8.
28. Чичерская А.Л., Пупышев А.А. Определение характеристик распыления электролитического покрытия Ni-P с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 A // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18, № 1. С. 54-62.
29. ОСТ 95 1754-78 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Химическое никелирование деталей. Типовой технологический процесс. Саров, 2008. 34 с.
30. ОСТ 95 2161-88 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Электролиты и растворы никелирования. Методы анализа. НКБС, 2013. 70 с.
31. ОСТ 95 2567-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Покрытия сплавами никеля. Методики (методы) определения состава покрытия сплавами никель-железо и никель-фосфор. НКБС, 2013. 57 с.
32. ОСТ 95 1135-79. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Требования к выбору. НКБС, 2008. 47 с.
33. РМГ 61-2010. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Издательство стандартов, 2010. 78 с.
34. Спрыгин Г.С. Развитие метода атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом для послойного анализа покрытий на металлах и сплавах: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.02. М., 2010. 114 с.
35. ОСТ 95 1756-78. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Покрытия сплавами олово-висмут и олово-свинец. Типовой технологический процесс. НКБС, 2008. 38 с.
36. ГОСТ 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. М.: Издательство стандартов, 2010. 16 с.

## REFERENCES

1. GOST 9.302-88 *Edinaia sistema zashchity ot korrozii i starenia. Pokrytiia metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Metody kontrolya* [State standard 9.302-88. Unified System of corrosion and aging. Metallic and non-metallic mineral. Methods of control]. Moscow, Standards Publ., 1990. 56 p. (in Russian).
2. Shimizu K., Brown G. M., Habazaki H., Kobayashi K., Skeldon P., Thomson G. E., Wood G. C. Glow discharge optical emission spectroscopy – a power tool for the study of compositional non-uniformity in electrodeposited films. *Corrosion Science*, 2001, no. 43. pp. 199-205. doi: 10.1016/S0010-938X(00)00062-7.
3. Arazna A. Electroless tin deposition on copper from thio-urea type bath. *XV International PhD Workshop OWD 19-22 October 2013*, Silesian University of technology. Poland, 2013. Pp. 352-356.
4. GOST 21931-76. *Pripoi olovianno-svintsovyie v chushkakh. Tekhnicheskie usloviia*. [State standard 21931-76. Tin-lead solder ingots. Specifications]. Moscow, Standards Publ., 1986. 13 p. (in Russian).

5. Servin J. Method to measure intermetallic layer thickness and its application to develop a new equation to predict its growth. IPC APEX EXPO technical conference 19-21 February 2013, San Diego Convention Center. USA, 2013. Pp. 8.
6. *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy* / Eds. R.C. Marcus and J.A.C. Broekaert. Wiley, 2003. 503 p.
7. Nelis T., Payling R. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. A Practical Guide*. Cambridge.: RSC, 2003. 227 p. doi:10.1039/9781847550989-FP001.
8. Assessment of various coated surfaces (painted surfaces and galvanized) after chamber tests and other tests. Available at: [http://www.semos.dk/Per/41653/download/ovelse\\_1.doc](http://www.semos.dk/Per/41653/download/ovelse_1.doc) (accessed 1 September 2014).
9. Luesaiwong W., Marcus R.K. Depth-resolved analysis of Ni-P plated aluminium hard disks by radiofrequency glow discharge optical emission spectroscopy (rf-GD-OES). *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2004, vol. 19, pp. 345-353. doi: 10.1039/B309396D.
10. Shimizu K., Habazaki K., Skeldon P., Thomson G. E., Wood G. C. GDOES depth profiling analysis of amorphous Ni-P-plated aluminium hard disks. *Surf. Interface Anal.*, 2000, no. 29, pp. 151-154. doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(200002)29:2<151::AID-SIA728>3.0.CO;2-V.
11. Shimizu K., Habazaki K., Skeldon P., Thomson G. E. GDOES depth profiling analysis and cross-sectional transmission electron microscopy of a hard disk. *Surf. Interface Anal.*, 2000, no. 29, pp. 887-890. doi: 10.1002/1096-9918(200012)29:12<887::AID-SIA942>3.0.CO;2-X.
12. Shimizu K., Habazaki K., Skeldon P., Thomson G.E. Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis. *Spectrochimica Acta: Part B*, 2003, no. 58, pp. 1573-1583. doi: 10.1016/S0584-8547(03)00133-2.
13. Wagatsuma K. Amplitude Modulation Method in Radiofrequency-powered Glow Discharge Optical Emission Spectrometry. *Surf. Interface Anal.*, 1999, no. 27, pp. 63-69. doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199901)27:1<63::AID-SIA465>3.0.CO;2-R.
14. Weiss Z. Quantitative Depth Profile Analysis by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry: an Alternative Approach. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1995, no.10, pp. 891-895. doi: 10.1039/JA9951000891.
15. Weiss Z. High-temperature Oxidation of Iron Covered by Electroless Ni-P Coating: a GDOS Depth Profiling Study. *Surface and interface analysis*, 1992, no.18, pp. 691-694. doi: 10.1002/sia.740180910.
16. Bohmer R.G., Nel J.T. Determination of the Sputtering Rate of Electroless Nickel Layers with a Glow Discharge Lamp. *Surface and interface analysis*, 1990, no. 15, pp. 598-602. doi: 10.1002/sia.740151005.
17. Weiss Z. Correcting the depth profiles broadened by the crater effect: a numerical procedure. *Surface and interface analysis*, 1990, no. 15, pp. 791-793. doi: 10.1002/sia.740151213.
18. Weiss Z. Depth analysis of nickel thin films on silicon by glow discharge spectroscopy: the interface region. *Surface and interface analysis*, 1990, no.15, pp. 775-780. doi: 10.1002/sia.740151210.
19. Wagatsuma K. Comparative investigation on the characteristics of glow discharge plasma using glow discharge mass spectrometry and glow discharge optical emission spectrometry. *Journal of Anal. Atom. Spectrometry*, 2002, no. 17, pp. 1359-1362. doi: 10.1039/B204747K.
20. Urbanski P., Kowalska E., Antoniuk W. Determination of thickness and composition of thin Sn-Pb layers using XRF technique and multivariate calibration procedure. *Nukleonika*, 1995, vol. 40, no. 1, pp. 61-66.
21. Lassu G., Radanyi A., Gacsi Z., Torok T. Characterization and GD-OES investigation of tin electroplated copper sub-

- strates used in the electronics industry. *Materials Science and Engineering*, 2014, vol. 39, no. 1, pp. 41-50.
22. Schwaller P., Fischer A., Thapliyal R., Aeberhard M., Michler J., Hug H.J. 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. *Surface & Coatings Technology*, 2005, no. 200, pp. 1566 – 1571. doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.036.
23. *Understanding calibration for glow discharge optical emission spectrometry (GD-AES) / Spectroscopy Performance Note*, LECO, 2011. 3 p.
24. Bengtson A., Danielsson L. Depth profiling of thin films using a Grimm-type glow discharge lamp. *Thin Solid Films*, 1985, no.124, pp. 231-236. doi: 10.1016/0040-6090(85)90270-6.
25. Kowalska E., Urbanski P. Determination of tin and lead in galvanic bath and lead in Sn-Pb platings with simultaneous coating thickness measurement. *3 working meeting on radioisotope application and radiation processing in industry 22-26 September 1985 Zentral Institut fuer Isotopen und strahlenforschung Leipzig*. Leipzig, 1986. pp. 1175-1191.
26. Price J. W. Determination of thickness and composition of tin-lead alloy coatings on steel (Terne Plate). *Analyst*, 1945, no. 70, pp. 10-14. doi: 10.1039/AN9457000010.
27. Arazna A., Kurpiszb E., Bielińskib J. Electroless tin deposition for printed circuit. *Journal of Corrosion Measurements*, 2008, no. 6, pp. 1-8.
28. Chicherskaia A. L., Pupyshev A. A. [Characterisation of sputtering electroplating Ni-P using atomic emission spectrometer with glow discharge GDS 850 A]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2014, vol. 18, no. 1, pp. 54-62 (in Russian).
29. OST 95 1754-78. *Pokrytiia metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Khimicheskoe nikelirovanie detalei. Tipovoi tekhnologicheskii protsess* [Industry standard 95 1754-78. Metallic and non-metallic mineral. Chemical nickel plating parts. Typical process]. Sarov, Standards Publ., 2008. 34 p. (in Russian).
30. OST 95 2161-88. *Pokrytiia metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Electrolity I rastvory nikelirovaniia. Metody analiza* [Industry standard OST 95 2161-88. Metallic and non-metallic mineral. Electrolytes and nickel plating solutions. Methods of analysis]. Sarov, Standards Publ., 2008. 70 p. (in Russian).
31. OST 95 2567-88. *Pokrytiia metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Pokrytiia splavami nikelia. Metodiki (metody) opredeleniia sostava pokrytiia splavami nikel'-zhelezo i nikel'-fosfor* [Industry standard OST 95 2567-88. Metallic and non-metallic mineral. Nickel alloy coating. Techniques (methods) determine the composition of the coating alloy of nickel-iron and nickel-phosphorus]. Sarov, Standards Publ., 2013. 57 p. (in Russian).
32. OST 95 1135-79. *Pokrytiia metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Trebovaniia k vyboru* [Industry standard OST 95 1135-79. Metallic and non-metallic mineral. Requirements for selection]. Sarov, Standards Publ., 2008. 47 p. (in Russian).
33. RMG 61-2010. *Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretzionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Methody otsenki* [Recommendations on interstate standardization 61-2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of precision, accuracy, precision methods of quantitative chemical analysis]. Moscow, Standards Publ., 2010. 78 p. (in Russian).
34. Sprygin G.S. *Razvitie metoda atomno-emissionnoi spektrometrii s tleiushchim razriadom dlia posloinogo analiza pokrytii na metallakh i splavakh*. Diss. kand. khim. nauk [Development of the atomic emission spectrometry with a glow discharge for the analysis of layered coatings on metals and alloys. Cand. tech. sci. diss.] Moscow, 2010. 114 p. (in Russian).
35. OST 95 1756-78. *Pokrytiia metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Pokrytiia splavami olovo-vismut i olovo-svinets. Tipovoi tekhnologicheskii protsess* [Industry standard OST 95 1756-78. Metallic and non-metallic mineral. Coating alloy of tin-bismuth and tin-lead. Typical process]. Sarov, Standards Publ., 2008. 38 p. (in Russian).
36. GOST 8.563-2009. *Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Metodiki (metody) izmerenii* [State standard 8.563-2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. Techniques (methods) measurements]. Moscow, Standards Publ., 2010. 16 p. (in Russian).