

金属覆盖层 厚度测量

X 射线光谱方法

1 范围

本标准规定了测量金属覆盖层厚度的 X 射线光谱方法。

本标准规定的方法是一种非接触式无损测厚方法,可同时测量一些三层体系。

本标准所用的测量方法基本属于测定单位面积质量的一种方法。如果已知覆盖层材料的密度,则测量结果也可用覆盖层的线性厚度表示。

覆盖层材料的实际测厚范围主要取决于容许的测量不确定度。而且因所用仪器设备及操作条件而不同。常用金属覆盖层材料的典型测量范围见附录 A(标准的附录)。

2 定义

本标准采用下列定义。

2.1 X 射线荧光(XRF)

高能入射 X 射线照射到材料上产生的二次辐射。此二次辐射具有该材料的波长和能量特征。

2.2 荧光辐射强度

由仪器测量的用每秒计数(辐射脉冲)表示的辐射强度。

2.3 归一化强度( $I_n$ )

经过归一化处理的荧光辐射强度。

归一化强度与测量仪器、测量时间、激发辐射强度无关。但测量系统的几何结构和激发辐射能量影响归一化计数率。

归一化强度  $I_n$  由式(1)给出:

$$I_n = \frac{I_r - I_o}{I_s - I_o} \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $I_c$ ——覆盖层试样测得的荧光辐射强度;

$I_o$ ——未涂覆基体材料测得的荧光辐射强度;

$I_s$ ——厚度大于或等于饱和厚度的涂覆材料测得的荧光辐射强度;

$I_c$ 、 $I_o$ 、 $I_s$  是在同一条件下测定的。

2.4 饱和厚度

在一定条件下,材料的荧光辐射强度不再随材料的厚度的增加而产生可检测变化的最小厚度。

注 1:饱和厚度取决于荧光辐射的能量或波长,材料的密度和原子序数,以及入射角、荧光辐射与材料表面的关系。

2.5 中间覆盖层

位于表面覆盖层和基体材料之间,厚度应小于其每层各自的饱和厚度的覆盖层。

注 2:在测量中,厚度超过饱和厚度的中间覆盖层都可视为真正的基体。

## 2.6 计数率

单位时间内仪器记录的荧光辐射脉冲数。

## 3 原理

### 3.1 基本原理

覆盖层单位面积质量(若密度已知,则为覆盖层线性厚度)和产生的二次辐射强度有一定的关系。通过任何实用检测仪器,先用已知单位面积质量(或厚度)的标准组合绘出其关系曲线,然后再在同样条件下测出待测样品的辐射强度,通过关系曲线,得到覆盖层的单位面积质量(或厚度)。覆盖层材料密度是覆盖态的密度,不一定是测量时的覆盖材料的理论密度。

荧光强度是元素原子序数的函数。原子序数不同的覆盖层(包括中间覆盖层)和基体会产生各自的特征辐射。选择一个或多个能带,调节适当的检测系统,就能同时测量表面覆盖层和中间覆盖层。

### 3.2 激发

#### 3.2.1 概述

X 射线光谱法测定金属覆盖层厚度是基于一束强而狭窄的多色或单色 X 射线照射到基体和覆盖层上产生不同波长或能量的二次辐射,这些二次辐射具有构成覆盖层和基体的元素特征。

通常,用高压 X 射线管发生器或适当的放射性同位素激发二次辐射。

#### 3.2.2 高压 X 射线管激发

稳定条件下外加高压的 X 射线管产生的 X 射线通过准直器照射到待测样品上产生的激发。它能提供较高的辐射强度。可进行很小面积的测量,控制和安全防护也比较容易。

#### 3.2.3 放射性同位素激发

选用合适的放射性同位素源通过准直器照射到待测样品上产生的激发。

理想的激发射线的能量应略高于要求的特征 X 射线能量。仅有几种放射性同位素发射的  $\gamma$  射线包括在适合覆盖层厚度测量的能带中。

放射性同位素激发的仪器结构紧凑,不需冷却装置,提供的辐射基本是单色的,本底强度低。但其辐射强度低,不能进行小面积测量,而且寿命短。在使用高强度同位素源时要注意人身防护。

## 3.3 色散

### 3.3.1 概述

X 射线照射到覆盖层表面产生的二次辐射通常含多种波长或能量。利用波长色散和能量色散可分离出覆盖层厚度测量所需要的成分。

#### 3.3.2 波长色散

用晶体分光器分离出覆盖层或基体的特征波长。

#### 3.3.3 能量色散

用鉴频器或能量分析器分离出覆盖层或基体的辐射能量。

X 射线量子通常是以波长或等效能量表示。其相互关系为

$$\lambda \cdot E = 1.2396 \dots \dots \dots (2)$$

式中: $\lambda$ ——波长, nm;

$E$ ——能量, keV。

## 3.4 检测

波长色散系统常用气体式正比计数管和闪烁计数管进行检测。

能量色散系统常用正比计数管和多道分析器进行检测。

### 3.5 厚度测量

#### 3.5.1 测厚方法

有以下两种 X 射线测厚方法：

a) 发射方法 通过测量覆盖层的特征辐射强度的测厚方法。当覆盖层厚度小于饱和厚度时,此强度将随覆盖层厚度的增加而增加[见图 1a)]。

b) 吸收方法 通过测量基体的特征辐射强度的测厚方法。穿过覆盖层的射线,由于被覆盖层吸收而产生衰减,所以在覆盖层厚度小于饱和厚度时,其强度随覆盖层厚度的增加而减少[见图 1b)]。

用吸收方法进行实际测量时,要确保无中间覆盖层。

吸收特征曲线与发射特征曲线反向相似。

也可将发射方法与吸收方法结合起来,用覆盖层和基体特征辐射强度的比率来测量厚度。这种方法基本消除了测试样品和检测器之间距离的影响。

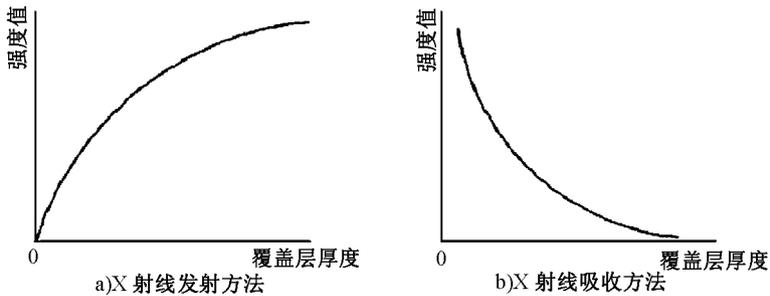


图 1 计数率强度和覆盖层厚度的关系

#### 3.5.2 关系曲线

在所有方法中,荧光辐射强度都是通过测量某一预置时间的累计脉冲值得到的。现在商售的适用仪器大都直接采用归一化计数率系统。

由式(1)可知,大于饱和厚度的无覆盖层基体的归一化计数率为 0,而大于饱和厚度的覆盖层的归一化计数率为 1。因此,所有可测厚度计数率都在 0 到 1 的归一化计数率范围内。

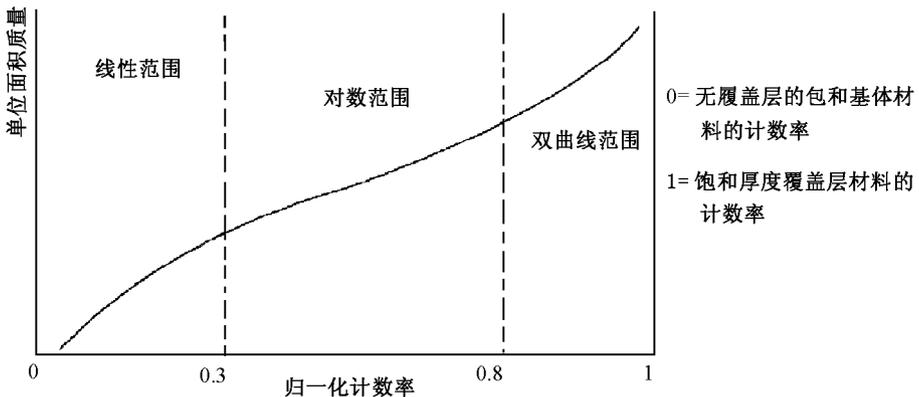


图 2 单位面积质量与归一化计数率的关系

覆盖层单位面积质量与荧光辐射归一化计数率关系曲线如图 2 所示。

由图 2 可知,测量时,归一化计数率在 0.3~0.8 区域内的样品,通过使用厚度标准块标定可达到整个厚度测量范围最好的灵敏度和测量精度。

在测量其他区域的厚度值时,由于厚度变化,同一厚度标准块相对不确定度有可能增加,这时应使用和增加一些测定不确定度较低的其他适用标准块来确立正确的数学关系以保证测量的精度。

当测量能量差异(能量色散系统)较大的覆盖层/基体材料组合系统时,在饱和覆盖层与无覆盖层基体的特征计数率比很高(典型的如 10:1)的情况下,不一定需要具有类似或相同基体的校正标准,(因为基体材料不在与覆盖层材料同样的能带内产生辐射)。而当测量能量相似的覆盖层/基体材料的组合系统时,在饱和覆盖层与无覆盖层基体的特征计数率比为 1:3 情况下,往往需要选择合适的“滤波器”,它选择性吸收某种材料(一般是基体)的辐射,使另一种材料的辐射大部分顺利通过,从而提高了测量精度。这种滤波器通常是手动或自动放置在被测试表面与检测器之间。

### 3.6 多层厚度测量

当覆盖层内层特征 X 射线辐射未被外层覆盖层全部吸收时,内层和外层覆盖层都可能测量,这需要安装一个多道分析器的能量色散装置,用来同时接收多层覆盖层的特征能带。

### 3.7 合金层厚度测量

某些合金或化合物覆盖层的厚度也可以用 X 射线光谱方法测量,但必须在测厚前知道或认定其成分或者能测量其成分。

注 3:认定的成分会引人厚度测量误差。一些覆盖层会通过与基体的相互扩散形成合金,这些合金层的存在会增大测量的不确定度。

## 4 仪器

符合标准的 X 射线测厚装置,一般由能量色散装置配上微处理机组成,微处理机将辐射强度转化为单位面积质量或厚度,且可以贮存标准数据及进行各种测量统计计算。

测厚装置主要部件包括一个初级 X<sub>g</sub> 源、准直器、样品台、检测器和一个评估系统(见图 3)

注 4:必要时需引入特殊软件、电子过滤或物理滤波器,用以分离、过滤或吸收所存在的一种或多种材料的特征荧光能量。这些设备的引入能使被测材料的荧光增强,从而降低测量不确定度。

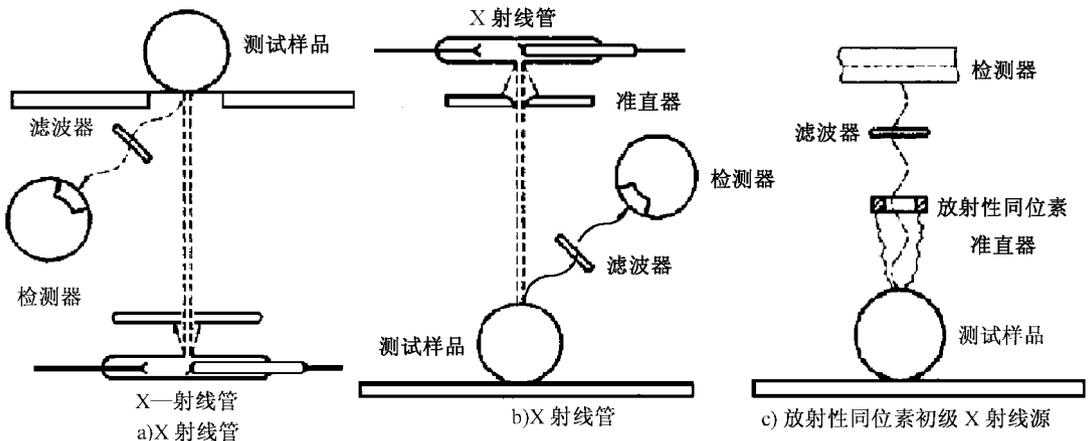


图 3 能量色散系统的主要部件图示

4.1 初级 X 射线源

常用 X 射线管或适当的放射性同位素来激发测量用的荧光辐射。

4.2 准直器

准直器是让 X 射线通过的有精确尺寸的单孔或多孔器。这些孔在理论上可为任何形状,但孔的大小和形状将决定待测覆盖层表面入射 X 射线束的尺寸,现有商业仪器一般多采用圆孔、方孔或矩形孔准直器。

4.3 检测器

用于接受被测样品的荧光辐射,并将其转化成可测量电讯号的装置。它能选择一个或多个表面覆盖层,中间覆盖层和基体材料的特征能谱。

4.4 评估系统

根据仪器设计配置的软件程序处理获取的数据,确定待测试样的覆盖层单位面积质量或厚度。

5 影响测量结果的因素

5.1 计数统计

5.1.1 概述

由于 X 射线光量子的产生完全是随机的,所以在一固定时间间隔内,发射的量子数量不尽相同,于是产生了统计误差。在所有辐射测量中,这种统计学误差总是存在的。一个时间间隔短的计数率可能与一个时间间隔长的计数率相差很多,在计数率低的时候更是如此。要将计数统计误差降低到可接受水平,必须采用一个适当长的计数周期,以积累足够计数。

统计学误差与其他误差无关。

5.1.2 计数的标准偏差

计数随机误差的标准偏差 S 非常近似于总计数 N 的平方根,即:

$$S \approx \sqrt{N} \dots\dots\dots (3)$$

式中: N——给定时间的计数。

在全部测量中,可得到在  $N(1 \pm \frac{2}{\sqrt{N}})$  范围内的正确计数的情况达 95%。

5.1.3 厚度的标准偏差

厚度测量的标准偏差与计数的标准偏差不同,但有一定函数关系,它取决于测量点校正曲线的斜率。大部分商售 X 射线荧光测厚仪的标准偏差都用厚度单位或平均厚度的百分率表示。

5.2 校准标准块

测量厚度时必须用厚度校准标准块进行校准。标准块的不确定度一般应小于 5%,但对于薄覆盖层或由于粗糙度、孔隙和扩散等原因,保证 5%的不确定度十分困难。

只有在覆盖层的归一化计数率在 0.05~0.9 的测厚范围内才能使用校准标准块。

5.3 覆盖层厚度

覆盖层厚度范围影响测量不确定度。图 2 曲线中,在 0.3~0.8 对数区域测量精度最高。而在其他区域测量精度将明显降低。一般来说,覆盖层材料不同,测厚极限范围也不同。

5.4 测量面积

测量面积由准直器孔径大小决定。

为了在一较短计数周期内得到满意的统计计数(见 5.1),应选择一个与试样形状和尺寸相称的准直器孔径以得到尽可能大的测量面积。准直器孔的面积一般不应大于覆盖层表面上可供测量的面积。然而在有些特殊情况下,被测面积可以比光束面积小(见 5.11)。但都必须注意,测量面积不要因产生饱和计数率而无法

得到正确测量结果。

校准必须在同样尺寸的面积上进行。

### 5.5 覆盖层组成

覆盖层中的外来的夹杂物质、共沉积物或基体与覆盖层界面扩散形成的合金层,都会对单位面积质量的测量有影响。厚度的测量还要受到空洞和孔隙的影响。可采用与覆盖层相同条件制备的并由代表性特征 X 射线产生的校准标准块来消除这些误差。由于夹杂、孔隙或空洞的存在导致密度不同,具有这些缺陷的覆盖层最好以单位面积质量进行测量,如果知道待测覆盖层密度,将其输入测量仪器就能进行校正(见 5.6)。

### 5.6 覆盖层密度

如果覆盖层试样材料的密度与校准标准块不同,在测厚时将会产生一个相应的误差。当覆盖层材料密度已知时,可以消除此误差,得到厚度值(见 3.1)。如果测量以单位面积质量为单位,则线性厚度  $d$  可用覆盖层密度  $\rho_2$  除该测量值  $\rho_A$

$$d = \frac{\rho_A}{\rho_2} \times 10 \quad \dots\dots\dots (4)$$

如果测量使用线性单位,密度修正的厚度式为:

$$d = d_m \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: $d$ ——线性厚度, $\mu\text{m}$ ;

$d_m$ ——线性厚度读数, $\mu\text{m}$ ;

$\rho_1$ ——厚度校准标准块覆盖层材料的密度, $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$\rho_2$ ——测试试样覆盖层材料的密度, $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$\rho_A$ ——测试试样覆盖层单位面积质量, $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

### 5.7 基体成分

采用 X 射线发射方法测量厚度时,在下列情况下基体成分对测量结果的影响可忽略不计:

a) 基体发射的荧光 X 射线波长不侵入测量选定的覆盖层荧光辐射的特征能带,若侵入则需采取措施消除其影响。

b) 基体材料的荧光 X 射线不能激发覆盖层材料。

c) 采用强度比率方法(见 3.5)

当用 X 射线吸收方法测量厚度时,校准标准块和参考标准块的基体成分应和试样的基体成分相同。

### 5.8 基体厚度

用 X 射线发射方法测厚时,双面覆盖层试样的基体应要足够厚,以防止反面覆盖层产生激发的干扰。

用 X 射线吸收方法测厚时,基体厚度应等于或大于其他和厚度,否则就必须用相同基体厚度的参考标准块校正仪器(见 6.3)。

### 5.9 表面清洁度

被测覆盖层表面的附着物质,如灰尘、油脂或腐蚀产物及保护层、表面处理层都会导致测量误差。

### 5.10 中间覆盖层

在中间覆盖层吸收特性不清楚的情况下,吸收方法不能使用,建议采用发射方法。

### 5.11 试样曲率

在测量曲面覆盖层厚度时,应选择合适形状和尺寸的准直器孔,使表面曲率影响最小。例如在实践中,选用矩形孔准直器测量圆柱体表面结果较佳。一般,只要测量允许,应选用较小孔径的准直器,以降低平面曲率的影响。

如果用与试样同样尺寸或形状的标准块进行校准,则试样的曲率影响将被消除,但这种测量一定要在样品的相同位置、相同表面和相同测量面积上进行。这时,有可能使用面积大于测试试样的准直器孔。

### 5.12 激发能和激发强度

由于荧光辐射强度取决于激发能和激发强度,所以使用的仪器必须能稳定地提供在校准和测量时有相同激发能和激发强度的 X 射线。

### 5.13 检测器

检测器系统不稳定或非正常运行也会引入测量误差。所以在使用前,仪器必须用自动或手动方法进行稳定性试验。

试验时,将单个参比件或试样放置于被 X 射线照射的样品台上,整个试验过程不再移动,根据试验要求,选定一较短时间内作一系列单个计数率测量,该系列的标准偏差不应明显大于该系列平均值的平方根。为了证实较长时期的稳定性,可将以上结果与以前在同一时间得到的结果相比较。以用于单个测量系列的时间或两个独立测量系列之间所需的间隔时间,来确定那一时期的稳定性。

### 5.14 辐射程

由于辐射在路径中的损失会增加测量误差,所以辐射程应尽可能短。在测量原子序数小于 20 的元素时,由于在空气条件下不能激发足够强度的辐射以满足图 3 所示类型仪器的要求,故需在真空或氦气条件下进行分光。

### 5.15 计数率转换为单位面积质量或厚度

除用人工直接计算外,商售仪器一般使用微处理机将计数率转换为单位面积质量或厚度。微处理机常具有一个用数学方法导出的主程序,该程序在输入适宜的校准或参考标准块数据后,可满足测试的实际要求。转换的可靠性取决于标准曲线、方程式、计算方法和其他转换方法的正确性,也取决于校准标准块的质量、数量和测厚时相应点的厚度校准值。

当某一覆盖层导致其他层产生附加荧光时,此转换方法应对此作必要考虑。

在校准标准块确定的厚度范围外推,可能导致很大的误差。

### 5.16 试样表面的倾斜度

测量时,如果待测表面相对入射 X 射线光束的倾斜度与使用校准标准块时不同,则计数率会产生明显变化,造成测量误差。如倾斜度相差  $10^\circ$  可导致计数率 4% 的变化。

## 6 仪器的校准

### 6.1 概述

#### 6.1.1 一般要求

仪器校准应按仪器说明书规定进行,并适当考虑第 5 章中所述的因素和第 8 章中的要求。

用与待测覆盖层/基体同一体系的厚度标准块校准仪器,至少每天应校准一次。如果测得厚度值明显不符合第 8 章中要求,仪器应重新校准。

### 6.2 校准方法

#### 6.2.1 线性范围校准

测量厚度薄的覆盖层,由于它一般处于归一化计数率低于 0.3 的线性范围内,建议使用未覆盖的基体和在线性范围内已知厚度的单个覆盖层厚度标准块进行校准。

#### 6.2.2 对数范围校准

在对此范围的厚度测量进行校准时,通常至少必须采用四个一套的标准块:一个未覆盖的基体材料标准块,一个至少达到饱和厚度的覆盖层材料标准块,一个厚度接近或达到对数范围下限的覆盖层标准块,一个

厚度接近对数范围上限的覆盖层标准块。

### 6.2.3 全部测量范围校准

从 0 到双曲线范围厚度的全程测量的校准,则还需补充接近限定范围端值厚度的覆盖层标准块进行校准。

经过全程校准的仪器测量薄覆盖层时,可以在零值和标准块最小厚度值之间内插。但测量厚覆盖层时,如超过标准块最大厚度值,一般不要外推,否则可能会导致不可靠结果(见 5.2)。

## 6.3 标准块

### 6.3.1 一般要求

校正仪器的标准块必须可靠。厚度测量的不确定度直接取决于标准块的不确定度和测量精度。

标准块应具有已知单位面积质量或厚度的均匀的覆盖层,其有效表面的覆盖层厚度不能超过规定值的士 5%。它只有用于成分相同或密度已知的覆盖层时,结果才是可靠的。当测量合金成分的覆盖层时,标准块的成分不需要相同,但应当已知。

### 6.3.2 箔标准片

如果使用金属箔贴在合适基体上作标准片,就必须注意接触面要清洁,无皱折和扭结。如有密度差异,除非测量允许,否则必须进行补偿后再测。

## 6.4 标准块的选择

可以标准块的单位面积质量或厚度值校正仪器,但必须考虑密度的影响。虽然仪器设计允许与理想情况有一些偏离(见 3.1),但标准块必须与测试试样有相同或非常相近的覆盖层和基体材料。

## 6.5 标准块的 X 射线发射(或吸收)特性

厚度标准块的覆盖层应与待测试样覆盖层有相同的发射(或吸收)特性。如果用 X 射线吸收方法和强度比率方法测量厚度时,厚度标准块的基体也应与待测试样基体有相同的发射(或吸收)特性。

## 6.6 基体厚度

当基体厚度小于其他和厚度时,一般采用 X 射线吸收方法,此时试样与校准标准块的基体厚度应该相同。

# 7 测量规程

## 7.1 一般要求

按仪器说明书操作仪器进行测量,同时适当考虑第 5 章中所列因素及 6.3 和第 8 章的精度要求。

## 7.2 注意事项

### 7.2.1 准直器或孔径的选择

根据试样的形状和有效测试面积选择准直器或孔径。准直器孔口与试样间距离在测试过程中应保持不变。

### 7.2.2 曲面测量

测量曲面时,如能选择足够小的准直器孔使得被测试的曲面特性近似符合平表面,可用平面厚度标准块校正后进行测量。否则,应考虑 5.4 和 5.11 的要求。

### 7.2.3 校准

为确保仪器和测量条件不变,应按仪器说明书的要求,在规定时间内间隔校准仪器。

### 7.2.4 测量时间

由于测量不确定度取决于测量时间,应选取测量不确定度低得可以接受的足够的测量时间。

### 7.2.5 测量次数

测量不确定度与测量次数有关,测量次数增加将降低测量不确定度,假如测量次数增加  $n$  倍,则测量不确定度将降低  $\frac{1}{\sqrt{n}}$

标准偏差应由同一测量面至少 10 次的测量计算。

#### 7.2.6 防护措施

操作人员防护 X 射线的有关问题,应按现行有关国家标准和法规进行。

#### 7.2.7 结果表示

强度值(计数率)向单位面积质量或厚度的转换,商售仪器可自动进行。其他仪器,可绘制类似图 1 的标准曲线。一般,单位面积质量的结果用  $\text{mg}/\text{cm}^2$  表示。厚度测量结果用  $\mu\text{m}$  表示。

### 8 测量不确定度

仪器的校准和操作都应使测量不确定度小于 10%。

为降低测量不确定度,可以增长测量时间,增加测量次数,改变准直器孔径尺寸(直至探测器达到饱和)。

### 9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 本标准编号或参照标准编号;
- b) 测试日期;
- c) 使用的测量仪器;
- d) 试样的标志或编号;
- e) 试样上测量位置;
- f) 测量的平均测量次数;
- g) 测量用的准直器孔径尺寸或测量面积尺寸(如两者不同时,需分别标明);
- h) 测量值;
- i) 用于厚度计算的密度值及使用理由;
- j) 测量值的标准偏差;
- k) 与本标准方法的差别;
- i) 可能影响报告结果解释的因素;
- m) 实验室名称和操作人姓名。

附录 A  
(标准的附录)  
常见覆盖层材料的典型测量范围

表 A1

覆盖层	基体	近似厚度范围, $\mu\text{m}$
铝	铜	0~100.0
镉	铁	0~60.0
铜	铝	0~30.0
铜	铁	0~30.0
铜	塑料	0~30.0
金	陶瓷	0~8.0
金	铜或镍	0~8.0
铅	铜或镍	0~15.0
镍	铝	0~20.0
镍	陶瓷	0~20.0
镍	铜	0~20.0
镍	铁	0~20.0
钯	镍	0~40.0
耙—镍合金	镍	0~20.0
铂	钛	0~8.0
铯	铜或镍	0~50.0
银	铜或镍	0~50.0
锡	铝	0~60.0
锡	铜或镍	0~60.0
锡—铅	铜或镍	0~25.0
锌	铁	0~40.0

## 注

- 1 在整个范围内测量不确定度不是恒定的,而且靠近每个范围两端会增大
- 2 所给定的范围是近似的,而且主要取决于可接受的测量不确定度。
- 3 如果同时测量表层和中间层,由于荧光 X 射线光束的各种相互作用,即表层会吸收中间层的荧光,那么各覆盖层材料可测厚度范围会发生变化,例如测量在铜上的金和镍时,若金覆盖层厚度超过  $2.0\mu\text{m}$ ,则无足够的荧光保证镍层高精度测量。
- 4 当进行厚度大于  $0\mu\text{m}$ (如铜或镍上的金:  $\pm 0.005\mu\text{m}$ ) 的覆盖层厚度测量过程中,测量仪应显示仪器规定的测量不确定度。这就必须了解测量范围的下限。