Приборы и техника физического эксперимента

Научная статья
УДК 539.1.075
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.19207

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ЗАВИСИМОСТИ, ПОЛУЧЕННОЙ РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ

С. С. Козловский [1], П. С. Гуньков [1] ✉,
Я. А. Бердников [1], В. А. Донских-Тырса [2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия;

[2] Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Санкт-Петербурге и Ленинградской области (ФБУ «Тест-С.-Петербург»), Санкт-Петербург, Россия

✉ gunkov-pavel@yandex.ru

Аннотация. При измерении толщины покрытия методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) требуется провести предварительную калибровку системы регистрации на эталонных образцах с известной толщиной покрытия. Такая операция занимает довольно много времени и дает результат лишь для определенной системы регистрации и пары элементов (базового материала и его покрытия). В настоящей работе калибровочная кривая определена расчетным методом Монте-Карло с использованием программы MCC 3D. Так были получены зависимости отношения интенсивностей линий флуоресценции Fe K_α (подложка) и Zn K_α (покрытие), а также Cu K_α (подложка) и Au L_α (покрытие) от значений толщины покрытий. Кроме того, рассчитаны погрешности определения толщины покрытий и сделан вывод о возможности применения метода Монте-Карло для расчета толщины покрытия без предварительной градуировки. Помимо этого, были рассчитаны оптимальные углы установки детекторов относительно нормали для расчета толщины покрытия методом РФА.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, покрытие, подложка, тонкая пленка, симуляция Монте-Карло, градуировочная зависимость

Для цитирования: Козловский С. С., Гуньков П. С., Бердников Я. А., Донских-Тырса В. А. Определение толщины покрытий методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием градуировочной зависимости, полученной расчетным путем // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2026. Т. 19. № 2. С. 76–83. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.19207

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

© Козловский С. С., Гуньков П. С., Бердников Я. А., Донских-Тырса В. А., 2026. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.19207

THE THICKNESS DETERMINATION OF COATINGS BY X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS USING A CALIBRATION CURVE OBTAINED BY CALCULATIONS

S. S. Kozlovskii [1], P. S. Gunkov [1] ✉,
Ya. A. Berdnikov [1], V. A. Donskikh-Tyrsa [2]

[1] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;
[2] Regional Center for Standardization, Metrology and Testing in St. Petersburg and Leningrad Region (Test-St. Petersburg), St. Petersburg, Russia
✉ gunkov-pavel@yandex.ru

Abstract. When measuring a coating thickness by X-ray fluorescent analysis, the preliminary calibration of the detection system is required using reference samples with a known coating thickness. This operation is quite time-consuming and gives results only for a certain detection system and a pair of elements (the base material and coating). In our study, the calibration curve has been obtained by the Monte Carlo calculation method using the MCC 3D software. In so doing, we calculated the dependences of the ratios of peak intensities of fluorescence lines from Fe K_α (substrate) and Zn K_α (coating), as well as Cu K_α (substrate) and Au L_α (coating) on the values of coating thickness. Moreover, the coating thickness determination errors were obtained. A conclusion was made about the possibility of using the Monte Carlo method to determine the coating thickness without preliminary calibration.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, thickness, substrate, thin film, simulation, Monte Carlo method

For citation: Kozlovskiy S. S., Gunkov P. S., Berdnikov Ya. A., Donskikh-Tyrsa V. A., The thickness determination of coatings by X-ray fluorescent analysis using a calibration curve obtained by calculations, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 19 (2) (2026) 76–83. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.19207

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Нанесение покрытий на различные поверхности и контроль их толщины – это актуальная задача для многих отраслей промышленности. На сегодняшний день состав и толщину покрытий определяют с помощью ультразвука, вихретокового контроля, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и электронной микроскопии. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки [1]. Для анализа толщины покрытий методом РФА требуется информация о порядке следования слоев и наличие стандартных образцов для калибровки.

Цель настоящего исследования – разработать методику определения толщины покрытия расчетным методом Монте-Карло [2]. Использование данной методики позволило определять необходимое время экспозиции при рентгеновским облучении образца для нахождения этой толщины с необходимой точностью.

В качестве тестируемых пар были выбраны цинковое покрытие на железной основе и золотое на медной основе как наиболее распространенные. Цинкование стали, т.е. покрытие этого металла слоем цинка, который не пропускает влагу и кислород, защищает сталь от коррозии, весьма распространено для защиты стальных изделий от ржавчины. Позолота медных изделий чаще всего используется в ювелирной промышленности, а также в декоративном дизайне, создании и реставрации произведений искусства [3]. Хотя на практике используются сплавы вместо чистых металлов, мы прибегли к простейшим системам: Zn-Fe и Au-Cu.

© Kozlovskiy S. S., Gunkov P. S., Berdnikov Ya. A., Donskikh-Tyrsa V. A., 2026. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Объекты и методы исследования

Расчеты ключевых зависимостей и времен экспозиции были выполнены методом Монте-Карло с помощью сертифицированной программы МСС 3D [4 – 6]. Это программное обеспечение прошло метрологическую аттестацию, поэтому результаты, полученные с его помощью, следует считать достоверными.

В качестве источника излучения, которым облучался образец, был выбран спектр рентгеновской трубки с прострельным родиевым анодом и бериллиевым окном толщиной 127 мкм при напряжении 30 кВ (аналог Moxtek Magnum). В отличие от авторов статей [7 – 10], которые использовали в качестве источника облучения экспериментальный спектр рентгеновской трубки, в нашей работе спектр рентгеновского излучения был промоделирован путем расчета методом Монте-Карло.

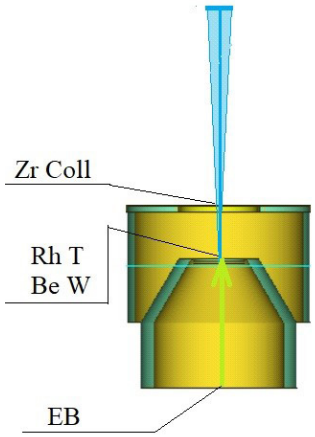


Рис. 1. Модель рентгеновской трубки с коллиматором, использованная в расчетах: Zr Coll –циркониевый коллиматор, Rh T – родиевая мишень, Be W – бериллиевое окно, EB – пучок электронов; пучок генерируемых фотонов показан голубым конусом

Использованная модель рентгеновской трубки приведена на рис. 1. Расчет был выполнен для трубки с коллиматором, при этом диаметр пучка генерируемых квантов (кв) на образце был равен 2 мм, а интенсивность излучения составила величину $I = 1{,}26 \cdot 10^7$ (кв/с)·мкА.

В данной работе в качестве детектора использовали расчетную модель детектора фирмы Амптек с толщиной кристалла 500 мкм и с бериллиевым окном толщиной 12,7 мкм.

Определение оптимального угла установки детектора относительно нормали для расчета толщины покрытия

Для решения задачи, указанной в подзаголовке, в расчетах рассматривалась система со следующим расположением элементов: рентгеновское излучение от источника попадало под прямым углом на исследуемый образец, а поток квантов флуоресценции регистрировался кольцевыми детекторами (для ускорения расчетов), расположенными под разными углами на расстоянии 3 см от поверхности образца. Для расчетов было выбрано 5 позиций детекторов. Детекторы были расположены под следующими углами к нормали образца (градусы): 15, 30, 45, 60 и 75. В качестве образца использовали железный диск диаметром 0,5 см и толщиной 1 см. На образец «наносился» слой цинка разной толщины s: от 0 до 50 мкм. Схема расчета представлена на рис. 2.

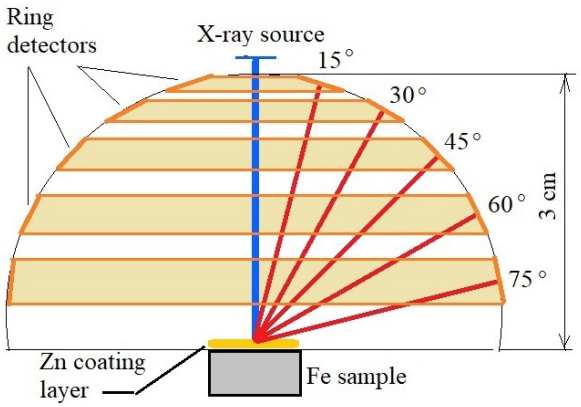


Рис. 2. Модель расчетной системы (для пары Zn-Fe):
Fe sample – образец железа, Zn coating layer – цинковое покрытие; Ring detectors – кольцевые детекторы, X-ray source – источник фотонов рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение на образец показано синей прямой; распространение флуоресценции от образца под разными углами показано красными лучами

В ходе расчетов были получены спектры флуоресценции от образцов с различными значениями толщины цинкового покрытия и под разными углами. Вначале были построены зависимости интенсивности линий флуоресценции Fe K_α и Zn K_α от толщины s слоя покрытия для разных углов установки детектора. Аналогичная зависимость была построена для золотого покрытия меди.

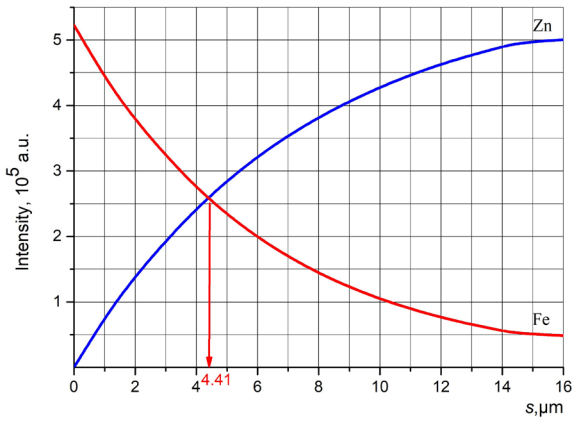


Рис. 3. Расчетные зависимости интенсивности линий флуоресценции в пиках Fe K_α и Zn K_α от толщины покрытия для угла установки детектора 45°.

Значение s = 4,41 мкм соответствует равенству высот максимумов флуоресценции, относящихся к подложке и покрытию

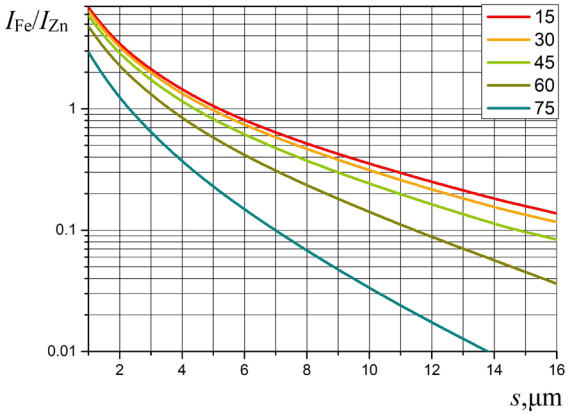


Рис. 4. Расчетные зависимости отношения интенсивностей линий флуоресценции в пиках Fe K_α и Zn K_α от толщины покрытия для разных углов (в градусах) установки детектора

В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость интенсивности линий Fe K_α и Zn K_α от толщины s слоя покрытия для угла установки детектора 45°. Аналогичный вид имеют и другие зависимости, однако при увеличении угла установки детектора точка пересечения кривых сдвигается в сторону меньших значений толщины. Это объясняется удлинением расстояния выхода флуоресценции с максимальной глубины при увеличении этого угла.

Пересечение кривых соответствует толщине покрытия при равенстве высот пиков, относящихся к Fe K_α (подложка) и Zn K_α (покрытие).

На рис. 4 представлены зависимости отношения интенсивностей линий флуоресценции в пиках Fe K_α и Zn K_α от толщины покрытия для разных углов установки детектора.

По результатам расчетов было построено семейство кривых, отражающих зависимости отношения интенсивностей двух пиков от толщины покрытия для различных углов. Анализ данных на рис. 4 показывает, что зависимости величины отношения интенсивностей в пиках Fe K_α и Zn K_α от толщины слоя покрытия близки для значений углов установки детектора вплоть до 45°. В случаях превышения указанного значения поведение зависимостей меняется: наблюдается более резкое снижение величины этого отношения. При этом значительно снижается диапазон измеряемых значений толщины. Этот результат указывает на требование строго учитывать геометрические характеристики используемого прибора.

Расчетная модель рентгенофлуоресцентного анализатора представлена на рис. 5. Показана модель, включающая источник излучения, образец и детекторы (рис. 5, *a*). На рис 5, *b* представлена визуализация распространения рентгеновских лучей, падающих на образец, и флуоресцентного излучения, полученная с помощью модельных расчетов.

В расчетной схеме, представленной на рис. 5, четыре одинаковых детектора Амптек были расположены симметрично по отношению к вертикальной оси под углом 45° относительно нормали для ускорения набора статистики.

В результате расчетов была получена градуировочная зависимость для отношения интенсивностей линий Fe K_α и Zn K_αот толщины покрытия для угла установки детектора 45° при напряжении на трубке 30 кВ, токе 1 мА. Такая же зависимость была получена для медной подложки, покрытой золотом. Результаты приведены на рис. 6. Аналогичная зависимость была представлена в работе [2].

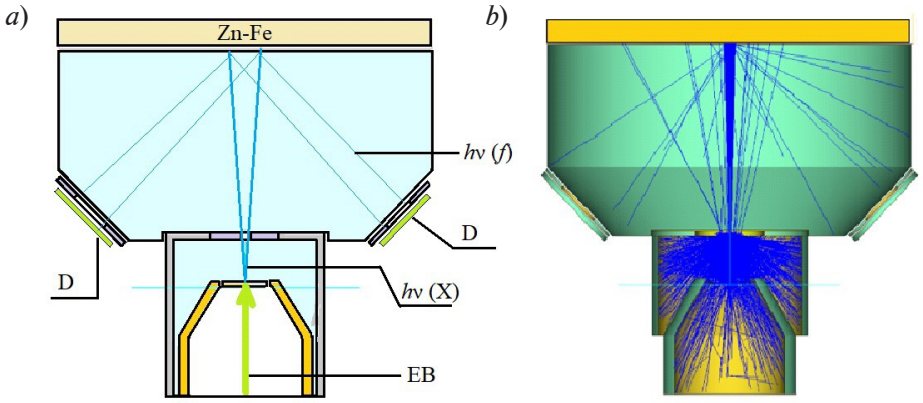


Рис. 5. Расчетная модель рентгенофлуоресцентного анализатора (*a*)
и картина распространения рентгеновских квантов, полученная при расчете (*b*);
EB – пучок электронов, *hν* (X) – генерируемые рентгеновские фотоны,
Zn-Fe – образец, *hν* (*f*) – фотоны флуоресценции, D – детекторы

Точность определения толщины покрытия с помощью градуировочной зависимости зависит от числа зафиксированных сигналов при расчете этой зависимости.

Относительная погрешность δ при измерении отношения числа отсчетов n_1/n_2 для пуассоновского распределения числа отсчетов n_1 и n_2 определяется формулой:

$$\delta = \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}.$$

На рис. 6 представлены зависимости отношения интенсивностей линий флуоресценции подложки и покрытия от значений толщины покрытия, а также соответствующие погрешности.

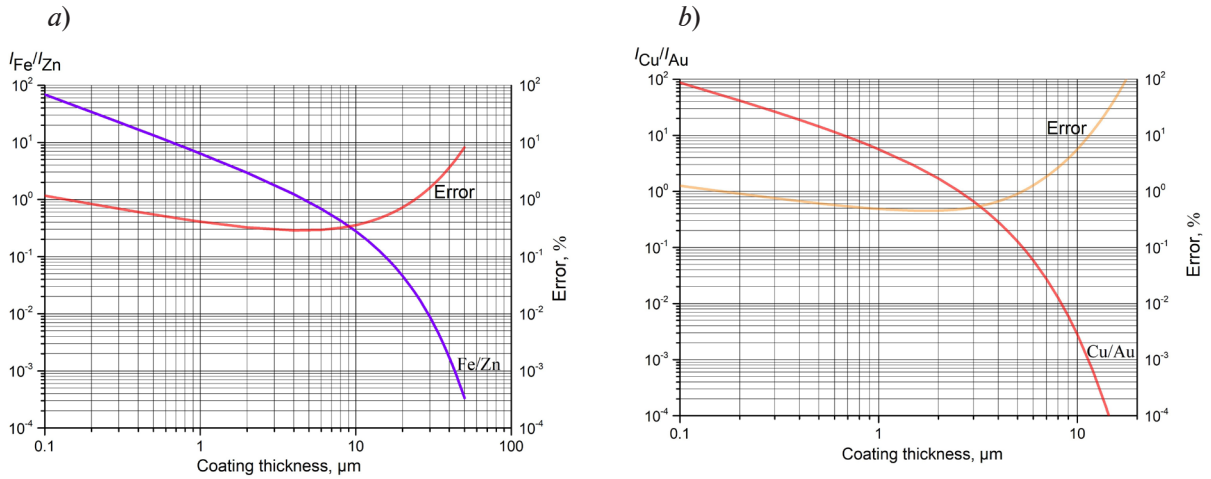


Рис. 6. Зависимости отношений интенсивностей *I* линий в пиках Fe K_α и Zn K_α (*a*),
Cu K_α и Au L_α (*b*) от толщины покрытий, а также погрешности ее определения
для выбранной интенсивности излучения трубки (U = 30 кВ, I = 1 мА);
угол установки детектора равен 45° в обоих случаях

Полученная нами погрешность определения толщины покрытий сопоставима с погрешностью, описанной в работах [2, 9].

Заключение

Результаты, представленные в работе, показывают, что при рентгенофлуоресцентном анализе толщины покрытий с использованием моделирования методом Монте-Карло можно определять толщину покрытий без предварительной калибровки и оптимизировать

процесс измерения с точки зрения получения требуемой точности. Однако, разумеется, это требует экспериментальной проверки. В работе рассмотрен простейший случай расчета толщины покрытия простого вещества на подложке из простого вещества. Вместе с тем метод Монте-Карло позволяет выполнять расчеты значений толщины покрытия, состоящего из произвольного набора элементов.

Если использовать зависимость отношения пиковых интенсивностей линий флуоресценции подложки и покрытия от толщины этого покрытия, то легко находить время экспозиции для определения толщины покрытия с необходимой точностью. Следует отметить, что измерение толщины золотого покрытия, превышающей 10 мкм, наносимого на медную подложку, а также измерение цинкового покрытия толщиной свыше 40 мкм на железной подложке потребуют длительного времени для достижения приемлемой точности. При проектировании же действующего прибора для измерения толщины покрытий рассмотренным способом оптимальный угол установки детектора не должен превышать 45° к нормали. При бóльших значениях этого угла диапазон измеряемых значений толщины существенно сужается и при этом возрастает погрешность измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Li Z., Wang C., Ju H., Li X., Qu Y., Yu J.** Prediction model of aluminized coating thicknesses based on Monte Carlo simulation by X-ray fluorescence // Coatings. 2022. Vol. 12. No. 6. P. 764.

2. **Giurlani W., Berretti E., Innocenti M., Lavacchi A.** Coating thickness determination using X-ray fluorescence spectroscopy: Monte Carlo simulations as an alternative to the use of standards // Coatings. 2019. Vol. 9. No. 2. P. 79.

3. **Brunetti A., Golosio B., Schoonjans T., Oliva P.** Use of Monte Carlo simulations for cultural heritage X-ray fluorescence analysis // Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2015. Vol. 108. 1 June. Pp. 15–20.

4. **Багаев К. А., Козловский С. С.** Применение компьютерного моделирования для калибровки детекторов в водной среде // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2011. № 2 (122). С. 106–111.

5. **Гуньков П. С., Козловский С. С., Бердников Я. А.** Оптимизация параметров измерения на рентгенофлуоресцентном анализаторе с помощью программы для расчета прохождения излучения через вещество // X Всероссийская научно-практическая конференция производителей рентгеновской техники. Программа и материалы конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. С. 52–54.

6. **Репникова Е. А., Деч А. В., Козловский С. С.** Моделирование прохождения гамма-излучения через трехмерные многослойные структуры // XXX Юбилейная Неделя науки СПбГТУ. 26 ноября – 1 декабря 2001. Материалы межвузовской научной конференции. Часть V (ФизМех). СПб.: Издательство СПбГТУ, 2002. С. 58–59.

7. **Giurlani W., Berretti E., Lavacchi A., Innocenti M.** Thickness determination of metal multilayers by ED-XRF multivariate analysis using Monte Carlo simulated standards // Analytica Chimica Acta. 2020. Vol. 1130. 15 September. Pp. 72–79.

8. **Pessanha S., Manso M., Antunes V., Carvalho M. L., Sampaio J. M.** Monte Carlo simulation of portable XRF setup: Non-invasive determination of gold leaf thickness in indo-Portuguese panel paintings // Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2019. Vol. 156. June. Pp. 1–6.

9. **Pessanha S., Queralt I., Carvalho M. L., Sampaio J. M.** Determination of gold leaf thickness using X-ray fluorescence spectrometry: Accuracy comparison using analytical methodology and Monte Carlo simulations // Applied Radiation and Isotopes. 2019. Vol. 152. 1 June. Pp. 6–10.

10. **Lins S. A. B., Gigante G. E., Cesareo R., Ridolfi S., Brunetti A.** Testing the accuracy of the calculation of gold leaf thickness by MC simulations and MA-XRF scanning // Applied Sciences 2020. Vol. 10. No. 10. P. 3582.

REFERENCES

1. **Li Z., Wang C., Ju H., et al.,** Prediction model of aluminized coating thicknesses based on Monte Carlo simulation by X-ray fluorescence, Coatings. 12 (6) (2022) 764.

2. **Giurlani W., Berretti E., Innocenti M., Lavacchi A.,** Coating thickness determination using X-ray fluorescence spectroscopy: Monte Carlo simulations as an alternative to the use of standards, Coatings. 9 (2) (2019) 79.

3. **Brunetti A., Golosio B., Schoonjans T., Oliva P.,** Use of Monte Carlo simulations for cultural heritage X-ray fluorescence analysis, Spectrochim. Acta B. At. Spectrosc. 108 (1 June) (2015) 15–20.

4. **Bagayev K. A., Kozlovskiy S. S.,** An application of computer simulation to detector calibration in the aqueous medium, St. Petersburg Polytechnic University Journal: Physics and Mathematics. (2(122)) (2011) 106–111 (in Russian).

5. **Gunkov P. S., Kozlovskiy S. S., Berdnikov Ya. A.,** Optimizatsiya parametrov izmereniya na rentgenofluorestsentnom analizatore s pomoshchyu programmy dlya rascheta prokhozhdeniya izlucheniya cherez veshchestvo [Optimization of measurement parameters on an X-ray fluorescence analyzer using a program for calculating the passage of radiation through matter], Proc. X Russian Scientific and Practical Conf. of X-ray equipment manufacturers, Nov. 24, 2023, St. Petersburg, Publishing House of the St. Petersburg State Electrotechnical University ("LETI"), (2023) 52–54 (in Russian).

6. **Repnikova E. A., Dech A. V., Kozlovskiy S. S.,** Modelirovaniye prokhozhdeniya gamma-izlucheniya cherez trekhmernyye mnogosloynyye struktury [Simulation of the gamma-radiation passage through 3D multilayer structures], Proc. the 30-th anniversary of Science Week at SPbGTU, Part 5 (Interuniversity Sci. conf., Nov. 26 – Dec. 1, 2001), Publ. House of SPbGTU (2002) 58–59 (in Russian).

7. **Giurlani W., Berretti E., Lavacchi A., Innocenti M.,** Thickness determination of metal multilayers by ED-XRF multivariate analysis using Monte Carlo simulated standards, Anal. Chim. Acta. 1130 (15 Sept) (2020) 72–79.

8. **Pessanha S., Manso M., Antunes V., et al.,** Monte Carlo simulation of portable XRF setup: Non-invasive determination of gold leaf thickness in indo-Portuguese panel paintings, Spectrochim. Acta B. At. Spectrosc. 156 (June) (2019) 1–6.

9. **Pessanha S., Queralt I., Carvalho M. L., Sampaio J. M.,** Determination of gold leaf thickness using X-ray fluorescence spectrometry: Accuracy comparison using analytical methodology and Monte Carlo simulations, Appl. Radiat. Isot. 152 (1 June) (2019) 6–10.

10. **Lins S. A. B., Gigante G. E., Cesareo R., et al.,** Testing the accuracy of the calculation of gold leaf thickness by MC simulations and MA-XRF scanning, Appl. Sci. 10 (10) (2020) 3582.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КОЗЛОВСКИЙ Станислав Станиславович – *кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
skozlovski@phmf.spbstu.ru
ORCID: 0009-0006-9088-3581

ГУНЬКОВ Павел Сергеевич – *аспирант Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
gunkov-pavel@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-0309-5917

БЕРДНИКОВ Ярослав Александрович – *доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
berdnikov@spbstu.ru
ORCID: 0000-0003-0309-5917

ДОНСКИХ-ТЫРСА Виктор Александрович – *инженер испытательной лаборатории товаров бытового и промышленного назначения Федерального бюджетного учреждения «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Санкт-Петербурге и Ленинградской области» (ФБУ «Тест-С.-Петербург»), Санкт-Петербург, Россия.*
190103, Россия, г. Санкт-Петербург, Курляндская ул., 1
vdt.test.spb@gmail.com

THE AUTHORS

KOZLOVSKIY Stanislav S.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
skozlovski@phmf.spbstu.ru
ORCID: 0009-0006-9088-3581

GUNKOV Pavel S.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
gunkov-pavel@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-0309-5917

BERDNIKOV Yaroslav A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
berdnikov@spbstu.ru
ORCID: 0000-0003-0309-5917

DONSKIKH-TYRSA Victor A.
The Federal Budgetary Institution "State Regional Center for Standardization, Metrology and Testing in St. Petersburg and Leningrad Region" ("Test-St. Petersburg")
1 Kurlyandskaya St., St. Petersburg, 190103, Russia
vdt.test.spb@gmail.com

Статья поступила в редакцию 19.01.2026. Одобрена после рецензирования 09.02.2026. Принята 09.02.2026.
Received 19.01.2026. Approved after reviewing 09.02.2026. Accepted 09.02.2026.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2026