

# 蛍光X線分析法による合金上のめっきの膜厚測定へのアプローチ

—真鍮上に形成したNiめっき膜厚測定—

萩元祥史\* 内藤理恵\*

## Approach the Measurement of Thickness of Metal Plating on Alloy by X-ray Fluorescence Measurement

— Measurement of Thickness of Nickel Plating on Cu-Zn Alloy —

HAGIMOTO Yoshifumi\*, NAITO Rie\*

抄録

非破壊かつ正確な合金上のめっき膜厚測定法の確立のため、蛍光X線分析装置によりCu-Zn合金基材上に形成したNiめっきの膜厚を精度よく測定する方法を検討した。基材が標準試料と同じ組成の測定物の場合、膜厚20 μm程度までの領域において、薄膜検量線法を用いることで顕微鏡断面観察により得られた値と比較して誤差10%以内で測定できた。また基材の元素比率が異なる場合においても、測定物と同じ組成の基材を用いて分析条件を作成することで測定できることが確認された。

キーワード：Cu-Zn合金，Niめっき，膜厚測定，蛍光X線分析装置

### 1 はじめに

めっきは表面処理方法の一種で金属の薄膜を様々な材料の表面に被覆する技術であり、電子機器・自動車・機械・アクセサリなどの装飾品まで、あらゆる分野で適用されている。近年では高機能化のため単一金属基材上へのめっきのみならず合金基材上へのめっきも増えている<sup>1)2)</sup>。めっきの膜厚を非破壊で測定する方法として、蛍光X線分析装置を用いた方法がある<sup>3)</sup>。蛍光X線分析装置を用いた測定では、測定物の基材及びめっきと同じ元素の標準試料による校正が必要であるが、合金基材の場合、標準試料と元素比率が異なるケースが存在し、その場合の測定精度は保証されていないことから測定を困難にしている。

そこで本研究では、標準試料と異なる合金基材上のめっきにおいても蛍光X線分析装置による膜

厚の測定が可能かどうかを検討した。合金基材の中でもドアノブや家具など広く用途があるCu-Zn合金に焦点を当て、様々な元素比率のCu-Zn合金上にNiめっきを施した試料を対象として、蛍光X線分析装置による膜厚測定を試みた。具体的には、①標準試料と同じ組成のCu-Zn基材上のNiめっきの膜厚測定、②標準試料と異なる組成のCu-Zn基材上のNiめっきの膜厚測定を行った。また、Cu-Zn基材上のNiめっきの膜厚測定結果から他の合金基材上の単一めっき膜厚測定への展開の可能性を検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 Niめっき試料作製

Niめっき処理の基材には、板厚0.5 mmの市販のCu:Zn=60:40のCu-Zn合金板(C2801)、Cu:Zn=70:30のCu-Zn合金板(C2600)及びCu:Zn=90:10のCu-Zn合金板(C2200)を用いた。50

\* 材料技術担当

mm×100 mm の板の片面をビニールテープにより保護し、50 mm×20 mm の片面のみがめっき浴に浸漬するようにしてめっき処理した。

Ni めっき浴の浴組成を表 1 に示す。Ni めっき浴には、現在広く使用されている Watt 浴に光沢剤としてサッカリン (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>S) 及び 1,4-ブチンジオール (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) を添加したものをを用い、空気攪拌状態とした。また、浴温は 323 K とした。カソード電流密度は 3 A/m<sup>2</sup> とし、対極は Ni とした。めっき時間を変化させ、種々の膜厚の Ni めっき試料を得た。Ni めっき試料写真の一例を図 1 に示す。

表1 めっき浴組成

	濃度
硫酸ニッケル (II) 六水和物 (NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	240 g/L
塩化ニッケル (II) 六水和物 (NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	25 g/L
ホウ酸 (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	35 g/L
サッカリン (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S)	2 g/L
1,4-ブチンジオール (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	0.3 g/L

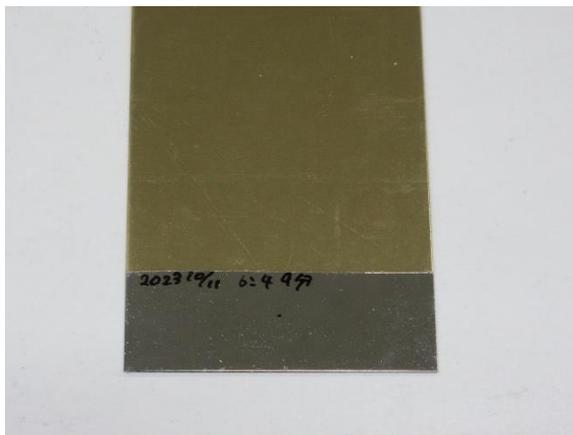


図1 めっき試料写真

## 2.2 蛍光 X 線分析による膜厚測定

作製した Ni めっき試料の膜厚を蛍光 X 線分析により測定した。装置は蛍光 X 線微小部分分析計 EA6000VX (日立ハイテク社製) を用い、測定手法として薄膜ファンダメンタルパラメータ法(以下、薄膜 FP 法という)及び薄膜検量線法を用いた。薄

膜 FP 法は理論的な蛍光 X 線強度計算を利用する測定法で、めっきと基材両方の蛍光 X 線強度を計算に使用する。薄膜検量線法は膜厚既知のサンプルを標準試料として測定し、蛍光 X 線強度と濃度との関係を示す検量線を作成することで測定を行う測定法で、検量線の作成にはめっきの蛍光 X 線強度のみを使用する。薄膜 FP 法では、分析条件の作成に Cu:Zn=60:40 の真鍮 (以下、BS という) 標準試料 (日立ハイテク社製) 及び 5.13 μm、9.73 μm の Ni 標準箔 (日立ハイテク社製) を用いた。薄膜検量線法では、検量線の作成に Cu:Zn=60:40 の BS 標準試料、めっきしていない C2200、Ni 標準試料 (日立ハイテク社製) 及び 5.13 μm、9.73 μm の Ni 標準箔を用いた。めっき試料作製に用いた基材及び蛍光 X 線分析による膜厚測定に用いた標準試料の組成比を表 2 に示す。測定はめっき被覆部の中心付近約 3 mm 四方の内部で 5 回行い、平均値を膜厚の測定値とした。

表2 試験片及び標準試料の組成比

	組成比 (Cu:Zn)
C2801	60:40
C2600	70:30
C2200	90:10
BS 標準試料	60:40

## 2.3 顕微鏡断面観察による膜厚測定

作製した Ni めっき試料を膜厚測定点近傍で切断し、樹脂に埋め込んで研磨し、断面観察用の試験片を作製した。光学顕微鏡 (複合機能型) DMi8A (ライカマイクロシステムズ社製) を用いて、500 倍もしくは 1000 倍で断面を観察した。観察箇所は蛍光 X 線分析を行った箇所の近傍とした。測定は得られた断面画像内で 5 回行い、平均値を膜厚の測定値とした。なお、本研究では顕微鏡断面観察による膜厚の測定値を膜厚の真値として扱い、蛍光 X 線分析法による膜厚測定結果と比較することで蛍光 X 線分析法による測定可能範囲・測定精度について評価した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 BS 標準試料と同じ組成比を持つ基材上の Ni めっきの膜厚測定

図 2 に C2801 上の Ni めっきにおける膜厚の真値に対する蛍光 X 線分析による膜厚の測定値を示す。C2801 は分析条件を作成する際に使用している BS 標準試料と同じ Cu:Zn=60:40 の組成比である。薄膜 FP 法では約 10  $\mu\text{m}$  までの領域では真値とほぼ同じ値を示したが、約 25  $\mu\text{m}$  を超える領域では蛍光 X 線分析による膜厚の測定値が真値を大きく下回り外れ値となった。一方、薄膜検量線法では約 25  $\mu\text{m}$  の領域まで、真値と大きな差はないことから 10  $\mu\text{m}$  を超える領域における測定にも適用できることが判明した。薄膜 FP 法はめっきと基材の両者の蛍光 X 線を膜厚の計算に使用している。一方で薄膜検量線法はめっきからの蛍光 X 線のみを膜厚の計算に使用する。そのため、膜厚が厚く、基材から十分な蛍光 X 線が得られない領域では薄膜 FP 法は正しい膜厚値を得られなかったのではないと考えられる。

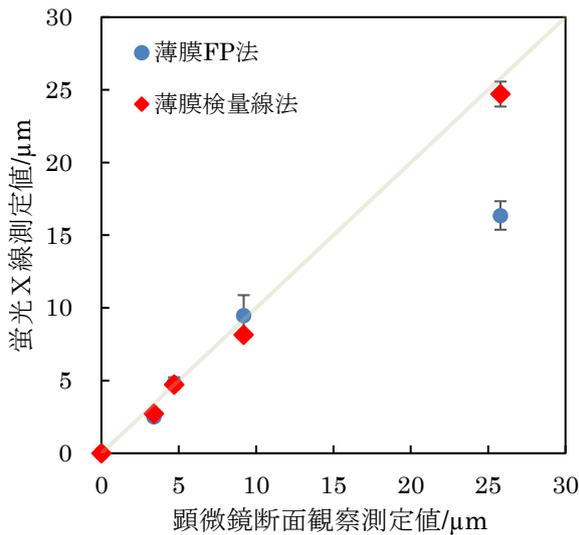


図 2 C2801 上の Ni めっきの膜厚測定結果

#### 3.2 BS 標準試料と異なる組成比の基材上の Ni めっきの膜厚測定

##### 3.2.1 C2600 上の Ni めっきの膜厚測定

図 3 に C2600 上の Ni めっきにおける膜厚の真値に対する蛍光 X 線分析による膜厚の測定値を示す。C2801 の場合と同様に薄膜 FP 法では約 10  $\mu\text{m}$

までの領域では真値とほぼ同じ値を示したが、約 20  $\mu\text{m}$  を超える領域では蛍光 X 線分析による膜厚の測定値が真値を大きく下回り外れ値となった。一方、薄膜検量線法では約 20  $\mu\text{m}$  の領域まで、真値と大きな差はないことから 10  $\mu\text{m}$  を超える領域における測定にも適していることが判明した。C2600 は検量線作成の際に使用した BS 標準試料とは組成が異なるが、BS 標準試料が Cu:Zn=60:40 であるのに対し、C2600 は Cu:Zn=70:30 であり、その組成比が大きく変わらないために、BS 標準試料を使用して作成した検量線が適用できたと考えられる。

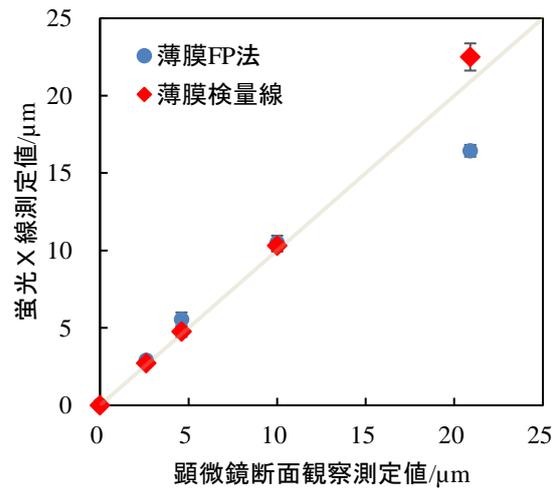


図 3 C2600 上の Ni めっきの膜厚測定結果

##### 3.2.2 C2200 上の Ni めっきの膜厚測定

図 4 に C2200 上の Ni めっきにおける膜厚の真値に対する蛍光 X 線分析による膜厚の測定値を示す。薄膜 FP 法では、約 10  $\mu\text{m}$  までの領域でも蛍光 X 線分析による膜厚の測定値と真値との間に一定程度の誤差があり、約 15  $\mu\text{m}$  を超える領域ではより大きな誤差がみられた。一方、薄膜検量線法では、約 10  $\mu\text{m}$  以下の領域では約 20% 程度の誤差がみられたが、約 12  $\mu\text{m}$  を超える領域では真値との誤差は 10% 以内であった。

C2200 上の Ni めっきにおいては、BS 標準試料を用いた薄膜検量線法では膜厚が薄い領域で測定誤差が大きくなった。そこで、検量線作成の際に使用する標準試料を BS 標準試料からめっきしていない C2200 に変更して検量線を改めて作成し、

測定を行った。結果を図5に示す。薄膜検量線法①は従来のBS標準試料を使用して検量線を作成した結果を、薄膜検量線法②はC2200を使用して検量線を作成した結果を示している。薄膜検量線法②では、約1~30 $\mu\text{m}$ の範囲で真値と大きな誤差なく測定できた。これは次のような理由が考えられる。先に述べたように、薄膜検量線法は膜厚の計算に基材の蛍光X線は使用せず、めっきの蛍光X線のみを使用するが、実際には基材からも蛍光X線は発生しており、その蛍光X線の影響を少なからず受けていると考えられる。そのため、めっきの膜厚が薄い領域では基材からの蛍光X線の割合が相対的に大きく、検量線作成に使用したBS標準試料と実際の基材のC2200との組成の違いによる蛍光X線強度の違いがめっきの蛍光X線強度に影響を与えるため誤差が大きくなったと考えられる。測定物の基材と同じ組成比の試料を用いて

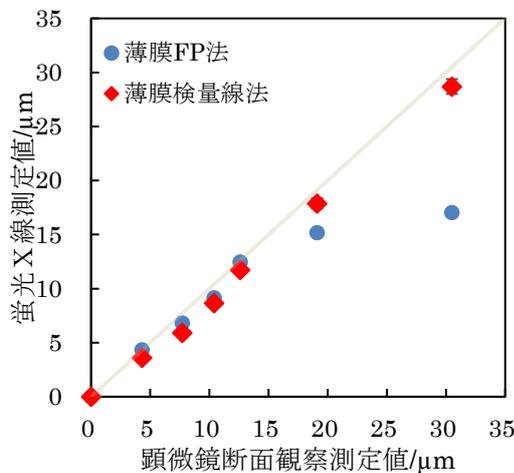


図4 C2200上のNiめっきの膜厚測定結果①

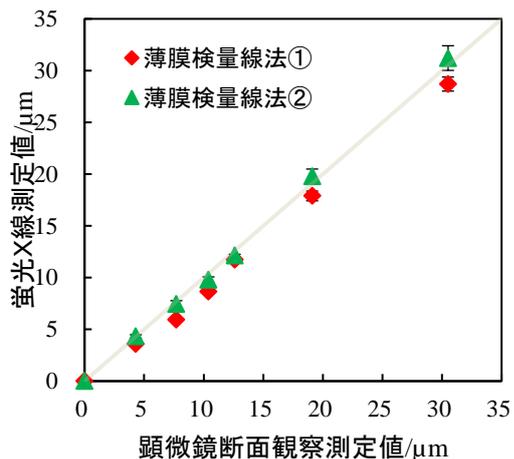


図5 C2200上のNiめっきの膜厚測定②

検量線を作成することで標準試料と実際の測定物の基材の蛍光X線強度の違いがめっきの蛍光X線強度に与える影響が小さくなり、顕微鏡断面観察の値に近い膜厚が得られたと考えられる。

### 3.3 他の合金基材上の単一めっきの膜厚測定への展開

蛍光X線分析法による三種類のCu-Zn合金上のNiめっきの膜厚測定の結果より、他の合金基材上の単一めっきの膜厚測定へ応用・展開できないか考察を行った。Cu-Zn合金上のNiめっきの膜厚測定の場合と同様であると仮定すると、以下の場合には薄膜検量線法により1~20 $\mu\text{m}$ 程度の領域で真値との誤差10%以内で測定が可能なのではないかと予想される。

- (1) 測定物の合金基材と同じ組成の標準試料が存在する
- (2) 測定物の合金基材と同じ組成の標準試料は存在しないが、近い元素比率の標準試料が存在する
- (3) 測定物の合金基材の組成が標準試料と大きく異なるが、めっきしていない測定物の合金基材と同じ組成の試料がある

## 4 まとめ

蛍光X線分析装置によりCu-Zn合金上に形成したNiめっきの膜厚の測定を行ったところ、以下の結論が得られた。

- (1) 標準試料と同じ組成の基材を持つ測定物の場合、膜厚20 $\mu\text{m}$ 程度の領域では薄膜検量線法により顕微鏡断面観察と誤差4.4%で測定できた。
- (2) 標準試料と異なる組成の基材を持つ測定物の場合、組成比が近ければ標準試料を用いた薄膜検量線法により1~20 $\mu\text{m}$ の領域において最大誤差7.4%で測定できた。
- (3) 組成比が大きく異なると、標準試料を用いた薄膜検量線法では膜厚10 $\mu\text{m}$ 以下の領域で15%以上の誤差が生じた。そこで、測定物と同じ組成の基材を標準試料の代わりに用いて検量線を作成することで1~20 $\mu\text{m}$ の領域で最大誤差5.8%での測定を可能とした。

今後は、他の組成・材質の合金基材上のめっきについても測定物の基材と同じ組成比の基材を標準試料の代わりに用いて分析条件を作成することでより正確な測定が可能であるかの検討を行い、その成果を依頼試験・機器利用に活用していく。

#### 参考文献

- 1) 大西忠一, 野口泰彦, 西山正敏, 中山強, “SUS316 ステンレス鋼への溶融アルミニウムめっき時に形成される合金層の構造”, 日本金属学会誌, 第56巻, 第2号, pp198-203
- 2) 坂本浩, “車載端子用銅合金およびめっきの開発動向”, 神戸製鋼技報, vol. 69, No. 1, pp19-24(2019)
- 3) 佐藤正雄, “蛍光X線膜厚測定”, 表面技術, vol. 40, No. 2, pp32-37(1989)