研 究

理論X線強度によるNiおよびCuめっき厚さの測定

水谷 芳樹*, 阿部 利彦*

Measurment of The Thickness of Ni and Cu Platings with The Theoretical X-Ray Intensities

Yoshiki MIZUTANI*, Toshihiko ABE*

For the estimation of the thickness of electrodeposited layers on metal, the theoretical equations of fluorescent x-ray intensities, in which excitation efficiencies and mass absorption coefficients were treated as a function of wavelength, were derived by the following three methods. (1) The method using the intensities of fluorescent x-ray radiated from electrodeposited layers.....Method-1, (2) The method using the intensities of fluorescent x-ray radiated from substrate materials.....Method-2, (3) The method in which an excitation effect in the method-2 is considered. The samples prepared in this study were Ni electrodeposited on Cu substrate, Ni on Fe and Cu on Fe. The thickness of the electrodeposited layers ranged from 1 to 35 microns. The calculated values by the equations were compared with the measured fluorescent x-ray intensities and the following results were obtained. (a) Measured and calculated intensities were in good agreement when the layer was thinner than a certain value. Consequently the thickness of the electrodeposited layer can be determined in this range using the calculated x-ray intensities and the fluorescent x-ray intensities from materials much thicker than several tens micron. (b) The maximum thickness of electrodeposited Ni layer which can be measured by the method-1 was 30, 26 and 19 microns when the supplied voltages to tungsten x-ray tube were 30, 20 and 15 Kv respectively. The thickness of Ni on Cu by the method-2 was 39, 32 and 26 microns respectively. (c) When fluorescent x-ray from the electrodeposited layer caused the excitation effect to substrate materials, the effect showed a maximum at a certain thickness of the layer, 5 microns for Ni layer on Fe substrate.

1. 緒 言

めっき層の厚さの測定法には、重量法、顕微鏡法、化学的方法¹⁾と、連続的に測定できる電磁的方法¹⁾、蛍光X線法²⁾などがある。後者は測定をオンライン化できる利点があり、特に蛍光X線法はめっき層の磁性に関係なく、どのような材質にも応用できる点ですぐれている。

蛍光X線を用いるめっき層の厚さの測定方法として、検量線法^{3)~5)}が多く用いられており、このためには、めっき厚さの異なる多くの試料を用意することが必要である。また、めっき層の材質が異なるたびに検量線を作り直さねばならない欠点がある。蛍光X線強度は、X線に対する吸収係数、励起効率などのいくつかの定数とめっき層の厚さから理論的に求められるはずである。これが可能であるならば、多くの標準試料をめっきの種類ごと

に用意する必要がなくなり、実用上きわめて便利であると思われる。十分に厚い試料では一次X線に対する吸収を無視しても大きな影響がないために、合金の分析⁶⁾、浮選パルプのオンストリーム分析⁷⁾には理論蛍光X線強度を用いて満足な結果が得られている。また浅田ら⁸⁾は同じ考えに基づいてめっき厚さを測定しているが、さらに精度を高めるには一次X線の吸収、励起効果についても考慮する必要があるとしている。

めっき層からの理論X線強度を計算するには、一次X線のスペクトル分布を求める必要がある。Gilfrichら⁹⁾はスリットとナイフエッジを並用してこの測定を試みているが、稼動時にX線管球から発生している一次X線のスペクトル分布を直接に測定することは、X線強度が強すぎるために非常に難しいと思われる。しかし吸収効果が少ない軽元素から成る物質によって散乱されたX線のスペクトル分布は、入射X線のスペクトル分布と大きくは異ならないと思われる。本報では水によって散乱された一次X線のスペクトル分布を測定し、これを一次X線のスペクトル分布とし、これと十分な厚さ^{註1)}を有するめっき層物質からの蛍光X線強度を測定することによ

* 工業技術院東北工業技術試験所 (〒983 仙台市原町 苦竹字苦竹)

Government Industrial Research Institute, Tohoku. (Aza-Nigatake, Nigatake, Harano-machi, Sendai-shi 983)

り、計算によってめっき層の厚さを求め、実測値との比較を行った。

この考えを拡張して下地金属の発生する蛍光X線強度とめっき厚さの理論式を、さらにめっき層により励起効果をうける場合の理論式を導き実測値との比較を行った。励起効果の影響を調べるために、本報では鉄上のニッケルめっきまたは銅めっきと銅上のニッケルめっきを試料に選んだ。

2. 測定原理

Beattie ら⁶⁾によれば、図1の(A)に示すように厚さ x の均質な試料から発生する蛍光X線強度 I_x は(1)式で表わすことができる。

$$I_x = K_1 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) Q(\lambda) \exp[-(\mu(\lambda) \csc \theta_1 + \mu \csc \theta_2) \rho x] dx d\lambda \dots \dots \dots (1)$$

ただし K_1 : 定数

λ_1, λ_2 : 一次X線の短波長端およびめっき層物質の吸収端波長。

$I_0(\lambda)$: 一次X線スペクトル強度。

$Q(\lambda)$: 一次X線に対するめっき層の励起効率。

$\mu(\lambda)$: 一次X線に対するめっき層の質量吸収係数。

μ : 蛍光X線に対するめっき層の質量吸収係数。

θ_1, θ_2 : X線の入射角および取り出し角。

ρ : めっき層の密度。

以後、 $\theta_1 = 90^\circ, \theta_2 = 30^\circ$ とする。

(1)式を厚さ x について積分することにより(2)式を得る。

$$I_x = K_1 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) Q(\lambda) \frac{1 - \exp\{-(\mu(\lambda) + 2\mu)\rho x\}}{(\mu(\lambda) + 2\mu)\rho} d\lambda \dots \dots \dots (2)$$

$Q(\lambda)^{10)}$, $\mu(\lambda)^{11)}$ の値は求められている。 $I_0(\lambda)$ としては前述の如く水による一次X線の散乱強度を用いた。これらの値を用い、 ρ の値を与えることにより、厚さ x に対する理論X線強度 I_x/K_1 が(2)式から求められる。 K_1 の値は厚さ x を無限大にした場合の計算強度と実測強度の比から求めることができる。

3. 実験方法および装置

3-1 ニッケルめっき

注1) 蛍光X線強度が99%になる試料の厚さを限界厚さといい、これ以上の厚さのことを十分な厚さという。通常数十 μm をさすが、本研究では1cm厚の電解ニッケル板を使用した。

(A) Method(1) (B) Method(2) (C) Method(3)

Fig. 1 Schematic diagram of three types of x-ray methods for the film thickness measurement.

下地金属として35mm×35mm×1mmの鉄板および銅板を用いた。アルカリ脱脂、酸洗などの前処理を行い、30 μm までの厚さのめっき試料を数個作製した。

めっき液として硫酸ニッケル 240g/l, 塩化ニッケル 45g/l, ホウ酸 40g/l を水に溶かし、液温 40 $^\circ\text{C}$, 電流密度 2.5A/dm²でニッケル板を陽極に用いてめっきを行った。

3-2 銅めっき

下地金属として鉄板を用い、30 μm までの厚さのめっき試料を数個作製した。

めっき液には、下地用としてシアン化第一銅 20g/l, シアン化ナトリウム 30g/l, 炭酸ナトリウム 15g/l, を水に溶かし、液温 40 $^\circ\text{C}$, 電流密度 0.5A/dm²で1 μm の厚さにめっきした。それ以上の厚さは、肉盛用として硫酸銅めっき液を用いた。この液の組成は、硫酸銅 200g/l, 硫酸 30g/l で液温 40 $^\circ\text{C}$, 電流密度 5A/dm²で30 μm までのめっきを行った。いずれの液にも銅板を陽極に用いた。

3-3 蛍光X線分析

蛍光X線分析装置は理学電機製ガイガーフレックス 3043を用いた。測定条件を以下に示す。

ターゲット: タングステン

検出器: シンチレーションカウンタ

波高分析器: 積分方式

計数方式: 定時法 (30秒)

分光結晶: LiF (大気中で使用)

管球印加電圧電流: 30kV-2mA, 20kV-4mA,

15kV-10mA, 10kV-12mA。

測定した蛍光X線: Ni-K α , Cu-K α , Fe-K α 線。

試料の照射面積は直径30mmでスピンのせながらX線強度の測定を行った。X線強度はバックグラウンドを補正するとともに、不感時間を2 μs として計数管の数え落しを補正した。X線管球印加電圧を上記のように変化させたのは、一次X線のスペクトル分布の変化が(2)式による計算結果に影響を及ぼすか否かを調べるためである。理論X線強度の計算はFACOM270-20を用いて行った。めっき厚さの測定は重量法によった。

3-4 予備実験

めっき試料の表面形状、ひずみが蛍光X線強度に影響することが考えられるため予備実験を行った。

電解ニッケル板をバフ研磨したもの、#1000～#150のうちの数種のエメリーペーパーで種々の表面形状をつくり、30kV-2mAのX線管球電圧電流でNi-K α 線強度を測定した。各試料のX線強度の標準偏差は0.21%であった。ひずみについても圧延材(7%, 30%)および焼なまし材についてNi-K α 線強度を測定し、標準偏差を求めたところ0.11%であった。他方、Ni-K α 線強度は 4×10^4 CPSで、測定時の統計誤差が $\pm 0.5\%$ あるため試料の形状、ひずみについては無視してもさしつかえないと思われ、本研究では考慮しなかった。

Fig. 2 Distributions of x-ray spectrum scattered by water.

Fig. 3 Distributions of x-ray spectrum absorbed by Ni layers (Calculated values).

また、めっき層の密度は圧延材などに比べて異なった値をもつため、密度のちがいがX線強度に影響すると考えられるため種々の材質の密度の標準偏差を求めた。銅の密度として $8.91 \sim 8.94 \text{ g/cm}^3$ という数種の値が知られており計算したところ0.14%という値が得られた。それゆえ密度の影響は無視してもさしつかえないと思われた。ニッケルについても同様に考えた。

4. 実験結果および考察

4-1 めっき層の蛍光X線強度を用いる方法(1)

蛍光X線分析装置の水溶液分析試料容器に水を満して、各印加電圧電流において測定した散乱X線の強度を図2に示す。(2)式の計算においては、 $I_0(\lambda)$ としてこれらの値を用いた。図中、1.10, 1.24, 1.47 Åの各特性X線はそれぞれWターゲットの $L_{\gamma 1}$, $L_{\beta 2}$, L_{α} 線である。管球印加電圧が高くなるほど短波長側の連続X線強度は大きくなり、30kVではWの最強線であるW-L α 以上になっている。これは蛍光X線に及ぼす連続X線の役割が大きいことを示している。

一次X線が垂直にめっき層内部に侵入すると、表面から深さ x での強度 $I_{0x}(\lambda)$ は(3)式のように表わされる。

$$I_{0x}(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\mu(\lambda)\rho x) \dots\dots\dots (3)$$

$I_0(\lambda)$ として図2の30kV-2mAの測定結果を、 $\mu(\lambda)$ にはInternational Tables for X-ray Crystallography IIIの値をそれぞれ用いて5, 10, 50, 100 μm のニッケルめっき層を透過した $I_{0x}(\lambda)$ を(3)式により計算した結果を図3に示す。10 μm の場合にはWの特性X線がまだ認められるが、50 μm 以上ではスペクトル分布は著しく変化しており、長波長成分はニッケルめっき層の厚さとともに急激に減少している。また、励起効率は波長が短くなる

Fig. 4 Relation between I_X and thickness of Ni platings on Fe or Cu.

ほど減少するので、めっき層が厚くなるに従い蛍光X線強度の増加率は減少する。この例として、鉄板上のニッケルめっき（以後、Fe-Niめっきと記す）および銅板上のニッケルめっき（以後、Cu-Niめっきと記す）に対して、15kV-10mAでNi-K α 線強度を測定した結果を図4に示す。

蛍光X線強度からめっき厚さを求めるには、図4のような曲線関係よりも直線的に関係づけることが便利であり、従来から(4)式の関係が用いられている。

$$\ln\left(1 - \frac{I_x}{I_\infty}\right) = -(\mu_p + 2\mu)\rho x \dots\dots\dots (4)$$

ただし μ_p ：一次連続X線を単色X線で代表させた場合の平均質量吸収係数

この式は一次連続X線を単色X線に近似した場合に一般的に用いられており、(2)式の $I_0(\lambda)$, $Q(\lambda)$, $\mu(\lambda)$ を定数とみなし $\mu(\lambda)$ を μ_p で置き換えることによって導くことができる。ただし、 I_∞ はめっき厚さがX線的に無限大とみなせる場合の蛍光X線強度である。図4に表わした I_x と x の関係を(4)式により $\ln\left(1 - \frac{I_x}{I_\infty}\right)$ と x の関係で表わし、図5に白丸と黒丸で示した。 I_∞ は電解ニッケルブロックからのNi-K α の線強度を用いた。同図においてめっき厚さが約10 μ mまではほぼ直線関係が認められるが、それ以上の厚さではグラフの傾きが減少しており μ_p が厚さとともに減少することを示している。この結果は、一次X線がめっき層中へ侵入するに従って短波長成分が多くなり、かつ $\mu(\lambda)$ が波長の減少にともなって減少することに対応している。図5で直線的な関係が成り立っている厚さの範囲では μ_p は(5)式によって近似できる。

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu(\lambda) d\lambda = \mu_p(\lambda_2 - \lambda_1) \dots\dots\dots (5)$$

(5)式によれば、ニッケルでは15kVで $\mu_p = 179.5 \text{ cm}^2/\text{g}$ であった。 $\mu = 56.5 \text{ cm}^2/\text{g}$, $\rho = 8.85 \text{ g/cm}^3$ として(4)式により、① $\mu_p = 0$, ② $\mu_p = 179.5 \text{ cm}^2/\text{g}$ の場合についてNi-K α 線強度の計算を行い、この結果を図5に一点差線と実線で示した。

μ_p の正確な値を求めるのは難しいことから、 $\mu_p = 0$ として近似計算がなされる場合があるが、めっき層のように薄い物質に対してはこの方法は誤差が大きいことを図5は示している。(5)式から求めた μ_p は一次X線の吸収効果を見逃しているが、めっき厚さが薄い範囲では実測値とよい一致を示しており、薄いめっき層に対しては計算の容易な(4)および(5)式の使用が可能であると思われる。

次に、(2)式によってNi-K α 線の I_x と I_∞ を計算し、 I_x/I_∞ と x の関係を図6に示した。15kVに対する計算結

果は $\ln\left(1 - \frac{I_x}{I_\infty}\right)$ と x の関係として点線で図5中に示した。この場合は先の $\mu_p = 0$ および $\mu_p = 179.5 \text{ cm}^2/\text{g}$ の場合よりも実測値に近い値となっており、(2)式はほぼ正確にめっき厚さとX線強度の関係を示している。なお、20 μ m厚さまでの変動係数は8.4%であった。本方法によるX線強度の計算にはめっき厚さによる限界は存在しないが、X線強度を実測する際には、計数値の統計的誤差ならびに数え落しに起因する測定精度上の限界がある。すなわち、X線強度の測定値がN(CPS)であるとすると、その標準偏差は $\sqrt{N}$ (CPS)であり、測定値の統計的誤差はNが 1×10^4 CPSの時は $\pm 1\%$, 4×10^4 CPSでは $\pm 0.5\%$ になる。また図4に示されるようにめっき厚が増すと I_x は I_∞ に近づくので、 $(1 - I_x/I_\infty)$ の値が上

Fig. 5 Calibration curves of Ni-K α for Ni platings on Fe or Cu (Method-1).

Fig. 6 Relation between I_x/I_∞ and thickness.

記の統計的誤差の範囲に入ると、本方法による測定は不可能になる。図5の15kVの場合には、図6に示されるようにめっき厚さが19 μm のときに I_x/I_0 は99%になり、 I_0 を $4 \times 10^4 \text{CPS}$ としても、この厚さが本方法の適用限界になる。図5において計算値とめっき厚さ20.7 μm の実測値の違いが大きいのは、このような理由によるものと思われる。管球印加電圧が異なる場合、 I_x/I_0 が99%になるのは図6によれば30kVではめっき厚さ30 μm 、20kVでは26 μm 、10kVでは13 μm であり、これらの値が本方法によって測定できるめっき厚さの限界である。従って印加電圧を高くするほど厚いめっきの測定が可能になるが、電圧が高くなると発生するX線の強度も大きくなり数え落しも増すので、本法の実用的な適用の

Fig. 7 Calibration curve of Cu-K α for Ni platings on Cu (Method-2).

Fig. 8 Calibration curves of Fe-K α for Ni platings on Fe (Method-3).

限界は30 μm 厚さ程度と思われる。

4-2 下地金属の蛍光X線強度を用いる方法(2)

蛍光X線によるめっき厚さの測定法として、図1の(B)に示すように下地金属からの蛍光X線を用いる方法があり、これに対して(2)式を拡張し、適用することを試みた。この方法では、一次X線と下地金属からの蛍光X線がめっき層と下地金属の両方による吸収を受けるために、(1)式に次の項が加わってくる。

$$\exp\{-(\mu'(\lambda)+2\mu')\rho'x'\}$$

ただし $\mu'(\lambda)$: 一次X線に対する下地金属の質量吸収係数。

μ' : 下地金属の蛍光X線に対する下地金属の質量吸収係数。

ρ' : 下地金属の密度。

x' : 下地金属の厚さ。

従って、下地金属からの蛍光X線強度は(6)式で表わされる。

$$I_x = K_2 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_0^{\infty} I_0(\lambda) Q'(\lambda) \exp\{-(\mu(\lambda)+2\mu_1)\rho x + (\mu'(x)+2\mu')\rho'x'\} dx' d\lambda \dots \dots \dots (6)$$

ただし、 $Q'(\lambda)$: 一次X線に対する下地金属の励起効率。

μ_1 : 下地金属の蛍光X線に対するめっき層の質量吸収係数。

K_2 : 定数。

下地金属の厚さはX線的に無限大と見なせるので、(6)式を x' について0 $\sim\infty$ の範囲で積分すると(7)式が得られる。

$$I_x = K_2 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) Q'(\lambda) \frac{\exp\{-(\mu(\lambda)+2\mu_1)\rho x\}}{(\mu'(\lambda)+2\mu')\rho'} d\lambda \dots \dots \dots (7)$$

めっき層の厚さが0の場合に下地金属から発生する蛍光X線強度を I_0 とすると、(4)式を導いた場合と同じ前提のもとでは(8)式の関係が得られる。

$$\ln\left(\frac{I_x}{I_0}\right) = -(\mu_p + 2\mu_1)\rho x \dots \dots \dots (8)$$

めっき層物質からの蛍光X線が下地金属を励起しない場合、および、する場合として、Cu-NiめっきとFe-Niめっきを取り上げた。また、一樣な厚いめっき層を作することは困難と思われたので、16 $\sim$ 84 μm の範囲の数種類の厚さの圧延ニッケル箔を作り、これを銅板上に置いて厚いめっきの代用とした。これらの試料からのCu-K α 線およびFe-K α 線強度を管球印加電圧をそれぞれ、30kV-2mAおよび20kV-4mAで測定して、その結果をめっき厚さと $\ln(I_x/I_0)$ の関係として図7および図8に白丸と黒丸で示した。次にCu-K α 線に対するニッケルの質量吸収係数として45.7 cm^2/g 、Fe-K α 線に対するニ

ッケルの質量吸収係数として $88.6\text{cm}^2/\text{g}$ を、銅および鉄の密度としてそれぞれ $8.93, 7.86\text{g}/\text{cm}^3$ を採用し、(7)式により下地金属の銅、鉄からの計算X線強度(Cu-K α , Fe-K α)を求めそれぞれ図7, 8図に実線で示した。

図7では、めっき厚さが $40\mu\text{m}$ まで実測値と計算値はほぼ一致している。めっき層の蛍光X線を用いる方法の適用限界を求めた時と同様にして、本方法では I_x/I_0 が1%になるめっき厚さを適用限界とみなし、これらの厚さを(7)式で計算した結果、30kVでは $39\mu\text{m}$ 、20kVでは $32\mu\text{m}$ 、15kVでは $26\mu\text{m}$ となった。従って、管球印加電圧が同じ場合には下地金属からの蛍光X線を用いる方法により、より厚いめっきの厚さが測定できる。図7において、 $74\mu\text{m}$ 、 $82\mu\text{m}$ の実測値と計算値のずれが大きいのは本方法の適用限界を越えているためである。ちなみに $40\mu\text{m}$ 厚さまでの変動係数を求めたところ9.0%であった。

4-3 方法(3) (方法(2)で励起効果のある場合)

図8に示すようにFe-NiめっきのFe-K α 線の計算X線強度は実測値よりも著しく小さい。これは、めっき層で発生するNi-K α 線が下地の鉄を励起する効果によるためと考えられる。この場合は一次X線とNi-K α 線の相乗効果を考えて(7)式を変形する必要がある。

図1の(C)に示すように、めっき層の厚さを X とし、めっき層の表面から x のところにある微小厚さのめっき層 dx で発生し下地表面に達する蛍光X線強度を dI' とすると、めっき層中で発生し下地表面に達する全蛍光X線強度 I' は(9)式で表わされる。

$$I' = K_3 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) Q(\lambda) \exp[-\{(\mu(\lambda)x + \mu(X-x)\rho)\}] dx d\lambda \dots\dots\dots (9)$$

(8)式を x について0～ X まで積分すると(10)式を得る。

$$I' = K_3 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) Q(\lambda) \frac{\exp(-\mu\rho X) - \exp(-\mu(\lambda)\rho X)}{(\mu(\lambda) - \mu)\rho} d\lambda \dots\dots\dots (10)$$

次に、 I' によって下地金属から発生する蛍光X線強度 I_R は(11)式で表わされる。

$$I_R = K_4 I' Q_1 \int_0^\infty \exp[-\{(\mu_2 + 2\mu')\rho'x' + 2\mu_1\rho X\}] dx' \dots\dots\dots (11)$$

ただし μ_2 : めっき層からの蛍光X線に対する下地金属の質量吸収係数。

Q_1 : めっき層からの蛍光X線に対する下地金属の励起効率。

下地金属の厚さはX線的に無限大とみなせるので(11)式を x' について0～ ∞ の範囲で積分すると(12)式を得る。

$$I_R = \frac{K_4 I' Q_1 \exp(-2\mu_1\rho X)}{(\mu_2 + 2\mu')\rho'} \dots\dots\dots (12)$$

$\mu_1 = 88.6, \mu_2 = 370.0, \mu' = 66.4\text{cm}^2/\text{g}, \rho = 7.86\text{g}/\text{cm}^3, Q_1 = 0.21$ として、(10)式および(12)式を用いてニッケルめっき層で生ずるNi-K α 線が下地の鉄を励起して生ずるFe-K α 線強度 I_R を計算した。 I_x/I_0 で表わしている図8との関係から、 I_R/I_0 で表わすため $X=x=0$ として(7)式によりFe-K α 線強度を計算して、これを I_0 とし、 $\ln(I_R/I_0)$ と X の関係を管球印加電圧30, 20, 15kVの場合について図9に示した。どの電圧の場合にも、 I_R はめっき厚さが $5\mu\text{m}$ 付近で最大になっている。これは、めっき層が薄い場合には図4に示されるようにNi-K α 線の発生量が少なく、また厚くなるとめっき層自体によるNi-K α 線の吸収が大きくなる結果として定性的にも説明できる。

Fig. 9 Intensity ratio of Fe-K α which was increased by the excitation effect caused to Ni-K α .

Fig.10 Calibration curve of Fe-K α for Cu platings on Fe (Method-3).

図9の30kVのFe-K α 線強度を図8に示される励起効果を考慮しない(7)式による計算値(実線)に加え、この結果を同図中に点線で示した。(7)式による計算強度は実測値よりはるかに小さかったが、この部分は励起効果を考慮した(10)式および(12)式によってほぼ完全に補われている。この場合の変動係数は7.5%であった。

同じく励起効果のある場合として鉄板上の銅めっき(以後、Fe-Cuめっきと記す)の下地からのFe-K α 線強度を管球印加電圧15kV-10mAの場合について測定し、計算強度とともに図10に示した。この場合には、 $\mu_1=103$, $\mu_2=308\text{cm}^2/\text{g}$, $\rho=8.93\text{g}/\text{cm}^3$ を採用した。この図においても両者の値(白丸と点線)はほぼ一致しており、変動係数は4.3%で、励起効果のある場合にも本方法が有効であることを示している。

5. ま と め

一次X線、励起効率および一次X線に対する質量吸収係数を波長に関する連続関数として扱う理論X線強度式を次の3つの場合について求めた。

- ①めっき層の蛍光X線強度……………(2)式
- ②下地金属の蛍光X線強度……………(7)式
- ③②において励起効果のある場合……………(10), (12)式

これらの式による計算値と、実測値との対応を調べるために、鉄板および銅板にニッケルめっきあるいは銅めっきを施した試料を作製し、めっき層および下地金属からの蛍光X線強度を測定した。一次X線のスペクトル分布として、水による散乱X線強度を用いて計算した理論X線強度と実測X線強度を比較することによって、以下の知見を得た。

(1)上に示した①, ②, ③の各場合とも計算値と実測値はよく一致した。変動係数は9%以下であった。従って、X線的に十分に厚いめっき層物質又は下地金属からの蛍光X線強度が既知ならば、めっき層又は下地金属からの蛍光X線強度と計算X線強度からめっき厚さを求めることができる。

(2) I_0 又は I_∞ を 4×10^4 cpsとすると、めっき層の蛍光X線強度を用いる方法(1)の適用限界は、ニッケルめっきに対して、管球印加電圧30, 20, 15kVではそれぞれ30 μm , 26 μm , 19 μm である。また、下地の蛍光X線強度を用いる方法(2)では、Cu-Niめっきに対して、それぞれ39 μm , 32 μm , 26 μm である。

(3)励起効果を生ずるめっき層からの蛍光X線強度は、或るめっき厚さで最大になる。Fe-Niめっき、Fe-Cuめっきではこの厚さは約5 μm である。

(1980—3—31 受理)

本論文中的非S I 単位 of S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位による値
長さ	Å	1Å=10 ⁻¹⁰ m

文 献

- 1) 金属表面技術協会編；金属表面検査・試験法ハンドブック, p. 60 (1973, 共立出版)
- 2) 桃木弘三, 内川浩；X線工業分析法, p. 325 (1965, オーム社)
- 3) H.A. Liebhafsky, P.D. Zemaný ; *Anal. Chem.*, **28**, 455 (1956)
- 4) P.D. Zemaný, H.A. Liebhafsky ; *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 157 (1956)
- 5) L.S. Birks, E.J. Brooks, H. Friedman ; *Anal. Chem.*, **25**, 692 (1953)
- 6) H.J. Beattie, R.M. Brissey ; *Ibid.*, **26**, 980 (1954)
- 7) 阿部利彦, 真田徳雄, 鷺見新一, 桜井輝雄, 浅野修, 堀田正己；日本鉱業会誌, **1059**, 345 (1976)
- 8) 浅田栄一, 安達孝明；分析化学, **14**, 1100 (1965)
- 9) J.V. Giefrich, L.S. Birks ; *Anal. Chem.*, **40**, 1077 (1968)
- 10) L.S. Birks ; *Spectrochem. Acta*, **17**, 148 (1961)
- 11) International Tables for X-ray Crystallography III ; p. 164 (1962, The Kynoch Press)