

EPMA および XRF を用いた黒色クロムめっきの元素分析

材料科 長田貴将 田光伸也

Elemental analysis of black chrome plating by means of an electron probe micro analyzer (EPMA) and X-ray fluorescence analysis (XRF)

OSADA Takamasa and TAKO Shinya

Keywords : Elemental analysis, Depth of emission in X-ray fluorescence

めっきの品質管理や開発には、構成元素の情報を知ることが重要であるため、元素分析による評価解析が多く用いられる。本報告では、代表的な元素分析装置（電子線マイクロアナライザ（EPMA）および波長分散型蛍光X線分析装置（XRF））を用いて黒色クロムめっき試料の元素分析を行い、その結果から評価する際の留意点を得た。めっき試料の元素分析では蛍光X線の発生深さを把握すること、層構造のめっき試料の場合、定性分析から得られる含有率の補正計算結果（特に原子番号の小さい元素）については妥当性に留意する必要があることを確認した。

キーワード：元素分析、蛍光X線の発生深さ

1 はじめに

めっきの品質管理や開発には構成元素の情報を知ることが重要であるため、評価解析の一環として元素分析が多く用いられる。本報告では、元素分析によるめっきの評価解析をする際の留意点を得るため、当センターで所有する代表的な2種類の元素分析装置を用いて元素分析を行った。

2 方法

2.1 試料

光沢性のある黒色クロムめっき試料を用いた。試料断面の模式図を図1に示す。

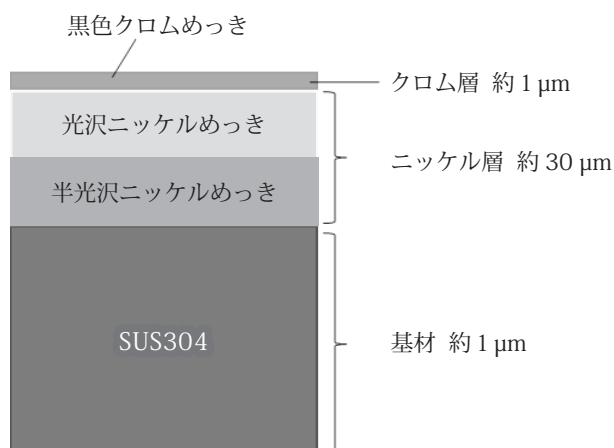


図1 試料断面模式図

2.2 元素分析

電子線マイクロアナライザ（EPMA、(株)島津製作所製 EPMA-1720）および波長分散型蛍光X線分析装置（XRF、(株)リガク製 ZSX primus IV）を使用した。各装置の特徴を表1に示す。試料を切断し、エタノールで洗浄後、表2の条件で定性分析をした。

表1 各装置の特徴

分析装置	原理	蛍光X線発生深さ	分析領域	補正方法
EPMA	電子線を照射	数μm程度	φ約1~200 μm	ZAF法
	蛍光X線を検出	(元素によって異なる)		
XRF-WDX	X線を照射	数十μm程度	φ約0.5~35 mm	FP法
	蛍光X線を検出	(元素によって異なる)		

表2 分析条件

分析装置	分光結晶	[分析元素]	加速電圧	ビーム電流	照射径
EPMA	LSA(120,70)	[B~O]	15 kV	100 nA	200 μm (試料サイズ 25mm×25mm)
	RAP	[O~Al, Cr~Kr]			
	PET	[Si~Ti, Kr~Ba, Lu~U]			
	LiF	[Ca~Ge, Sn~Hg]			
XRF-WDX			管電圧	管電流	20 mm (試料サイズ 25mm×25mm)
	RX(26,35,40,61,85)	[B~Mg]	30 kV	100 mA	
	PETH	[Si,Al]			
	GeH	[P~Cl]			
	LiF(200)	[K,Ca]	40 kV	75 mA	
LiF(200)	[Ti~Cm]	50 kV	60 mA		

3 結果および考察

定性分析で得られたピーク強度を基に、補正計算された各元素の含有率を表3に示す。

表3より、めっき各層の主な構成元素であるCrとNiの含有率は、EPMAではそれぞれ39%、8.9%、XRFでは2.6%、60%と差が生じた。これはEPMAでは、蛍

光X線の発生深さが数 μm のためクロム層の情報が多く得られ、XRFでは蛍光X線の発生深さが数十 μm のためニッケル層の情報が多く得られたためと考えられる。よって、元素分析では装置により蛍光X線の発生深さが異なることに留意し、層構造と対比して含有率を考える必要がある。

クロム層の元素含有率は、蛍光X線の発生深さの違いにより、XRFではEPMAより1桁程低い値になるはずである。しかし、表3のS、Kでは僅かに低い値であり、

表3 補正計算した各元素の含有率

検出元素	含有率[mass%] (推定値)	
	EPMA	XRF-WDX
C	3.59	3.79
N	6.93	8.85
O	14.35	16.5
Na	0.71	1.53
Al		0.0062
Si		0.0106
S	6.87	5.28
Cl		0.0018
K	0.98	0.39
Cr	38.73	2.57
Mn	2.69	0.213
Fe	0.7	0.209
Co	15.55	0.722
Ni	8.85	60
Mo		0.0159

C～NaではEPMAより高い値となった。一般的に、蛍光X線を検出する分析装置では、軽元素(Be～F)の検出感度が低い¹⁾ため、含有率の補正計算結果に誤差が生じる場合が多い。さらに、含有率の補正計算では均質な試料を想定しているため¹⁾、本試料のように層構造の場合、蛍光X線の再励起や吸収の影響が十分に考慮されない。これらの理由により、XRFでは層構造に原子番号の小さい元素(特にK以下)が含まれる場合、含有率の補正計算結果の妥当性に留意する必要がある。

また、XRFではEPMAで検出されなかったAl、Si、Cl、Moが検出された。これは、XRFは蛍光X線の発生深さが深く、分析領域が広いことから、EPMAと比較して強いX線強度が得られ²⁾、微量に存在する元素のピークを検出しやすくなったためと考えられる。微量元素を検出したい場合、直径3mm以上の分析領域を確保し、XRFを用いると良い。

4 まとめ

めっき試料の元素分析では蛍光X線の発生深さ及び、含有率補正計算結果の妥当性に留意する必要がある。また、微量元素を検出したい場合は分析領域を広くしXRFを用いると良い。

参考文献

- 1) 木ノ内嗣郎：EPMA 電子プローブ・マイクロアナライザー第1版，pp. 131-140, 195-246 (2001)。
- 2) 理学電機工業株式会社編：けい光X線分析の手引 初版，p. 18 (1982)。