

工業材料の同時定性・定量分析への X線回折法の利用に関する研究（Ⅱ）

宮内宏哉*¹

中村知彦*²

中西貞博*³

〔要 旨〕

非破壊での複合めっき皮膜中の分散相同定・定量方法の一つとして、X線回折法による簡易定量分析の利用を試み、蛍光X線分析による定量結果との比較を行った。

簡易定量ソフト上で、WPF法で用いられるMarch関数を用いてNi (200)面の配向性補正を施した後、X線回折法による簡易定量を行ったところ、選択配向の程度に影響されず、蛍光X線法による定量結果と近い値を得ることができた。

1 はじめに

複合めっきとは、繊維状や粒子状などの分散相を有する複合材料のめっきを言い、めっき皮膜の耐食性、耐摩耗性、潤滑性その他の特性付与を目的に施される。複合めっきでは、めっき皮膜自体の特性に加え、分散相の種類、量、分散状態等が皮膜特性に大きく影響する^{1) 2)}。分散相の共析量の測定は、皮膜を酸溶解し、その溶液をろ過した際のろ紙の重量変化から算出あるいはSEM画像等からの算出を行っているのが現状である^{3) 4)}。

一方、結晶相を持つ粉体試料のX線回折法による簡易定量分析については、既にその利用可能性を報告した⁵⁾。このX線回折法による簡易定量方法を複合めっき皮膜中の分散相の同時定性・定量分析に応用する場合、粉体試料では原則ランダムに配向しているのに対し、電解めっき皮膜は特定の方向に選択配向性を有しており、かつその選択配

向の程度はめっき条件、特に電流密度により大きく変化する⁶⁾ので、めっき皮膜の選択配向性による定量結果への影響及び定量における選択配向性の取り扱いが問題となる。

そこで今回、非破壊での複合めっき皮膜中の分散相の同時定性・定量分析方法として、X線回折法による簡易定量分析の利用を検討した。その際には、電解めっき皮膜の選択配向性が複合めっき皮膜中の分散相の定量に与える影響を調べた上で、電解めっき皮膜から生じる回折X線の数学的処理による電解めっき皮膜の選択配向性の補正を試み、蛍光X線分析による定量結果との比較を行った。

2 実験方法

複合めっき試料として、基材としてのCu板上に、anatase型酸化チタン粉体を複合した電解Niめっきを行った。分散相には、酸化チタン(IV)粉体試薬anatase型(和光純薬工業、純度99.9%、粒径<5 μm)を用いた。電解Niめっきは、表1の条件で行い、電流密度を1.4A/dm²から14.3A/dm²まで変えた5試料を作成した。

* 1 応用技術室 技師

* 2 応用技術室 専門員

* 3 応用技術室 主任研究員

蛍光X線分析法による複合めっき試料中のanatase共析量の測定は、ZSX Primus II（リガク）を用い、検量線法及び装置付属の解析ソフトによるFP法で定量を行った。

X線回折装置は、RINT UltimaIII（リガク）を用いた。X線管球はCu管（40kV、40mA）を用い、集中法による測定を行った。測定データの解析は、装置付属の解析ソフトMDI JADE 6.0を用い、PDFデータベースの参照強度比（RIR）を用いた簡易定量分析方法によるNiとanataseの存在比の分析を行った。PDFデータベースには、Niが#87-0712、anataseが#21-1272を用いた。また、解析ソフト上で、試料の選択配向の補正を試みた。

表1 Ni/anatase複合めっき条件

浴組成	NiSO ₄ ・6H ₂ O	250g/l
	NiCl ₂ ・6H ₂ O	50g/l
	H ₃ BO ₃	30g/l
	分散相（anatase粉末）	50g/l
浴温度	53℃	
浴pH	3.1	
電流密度	1.4、2.9、5.7、8.6、14.3 A/dm ²	
通電量	1000 C	
基材	Cu板(35mm×20mm×1mm,片面マスク)	

3 実験結果及び考察

3.1 蛍光X線法による複合めっき試料中anatase定量結果

表2は、各複合めっき試料の蛍光X線法による定量結果である。検量線は、Ni粉末試薬（和光純薬工業、純度99%+、100mesh（150μm））とanatase粉末試薬を混合して作成した、図1の検量線を用いた。各試料のanatase共析量は、めっき時の電流密度によらず、ほぼ一定の値であった。

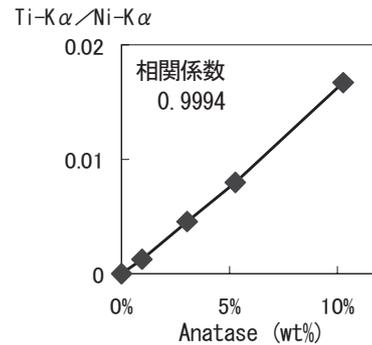


図1 蛍光X線分析 検量線

3.2 複合めっき試料のX線回折結果

図2は、電流密度を変えて作成した複合めっき試料のX線回折測定結果であり、表3は、Ni（111）面に対するNi（200）面の積分強度比である。いず

表2 蛍光X線法による定量結果

試料	試料No.	1	2	3	4	5
		電流密度 (A/dm ²)	1.4	2.9	5.7	8.6
蛍光X線 分析結果	検量線法 (anatase %)	2.90	2.86	2.76	2.81	2.92
	FP法 (anatase %)	3.34	3.28	3.16	3.23	3.36

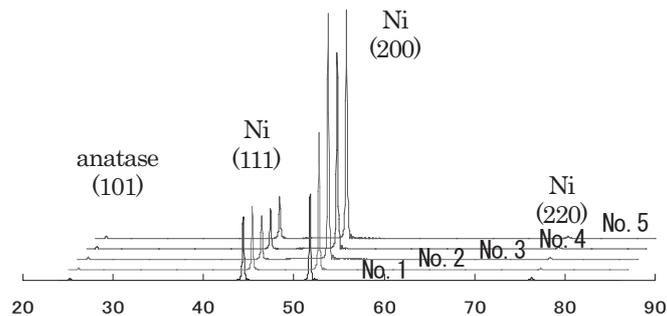


図2 X線回折測定結果

表3 Ni (111) に対するNi (200) 回折線の積分強度の比

試料	試料No.	1	2	3	4	5	(参考)
	積分強度比	電流密度 (A/dm ²)	1.4	2.9	5.7	8.6	14.3
	Ni(200)/Ni(111)	1.35	2.11	4.36	5.44	4.97	0.42

表4 X線回折法による複合めっき中の分散相 (anatase) の簡易定量結果

試料	試料No.	1	2	3	4	5
	積分強度比 Ni(200)/Ni(111)	1.35	2.11	4.36	5.44	4.97
X線回折法	選択配向補正 無	1.6%	1.0%	0.8%	0.6%	0.7%
簡易定量結果	選択配向補正 有	2.8%	2.4%	2.5%	3.1%	2.9%
(参照)	蛍光X線簡易定量結果 (検量線法)	2.90%	2.86%	2.76%	2.81%	2.92%

れの試料もNi (200) 面に選択配向しており、めっき時の電流密度が高いほど、さらにNi (200) 面に高選択配向していた。

3. 3 X線回折法による複合めっき試料中 anatase簡易定量結果

X線回折法により、各複合めっき試料中のanatase共析量の簡易定量分析を行った。この際、解析ソフト上での選択配向補正の効果を検証した。

選択配向補正は、解析ソフト上で、実測したNi (200) 面の積分強度比とPDFデータベースの積分強度比の差が最小となる配向係数をMarch関数により算出して行った。このときの簡易定量分析結果は表4のとおりであり、選択配向補正がない場合には、蛍光X線法による定量結果よりも低い値となり、かつNi (200) 面への選択配向が大きくなるに従ってanataseの簡易定量結果が小さくなった。一方、選択配向補正を行った場合、いずれの試料においても、蛍光X線分析法による定量結果と近い簡易定量値が得られた。

4 まとめ

今回、分散材にanatase粉末を用いた、Ni/anatase

複合めっきを対象にX線回折法による簡易定量を試みたが、本方法は、他の分散材を用いた複合めっきにも適用可能と考えられる。特に、PTFEはX線回折法により鋭い回折線が得られることが知られており、広く実用されているNi/PTFE複合めっき中のPTFEの定量にも応用可能と考えられる。

(参考文献)

- 1) 松田喜樹・吉野順子・野口裕臣：愛知県工業技術センター研究報告、第36号、45-47頁 (2000)
- 2) 山口文雄・小浦延幸：表面技術、Vol.49-No. 7、118-119頁 (1998)
- 3) 榎本英彦・古川直治・松村宗順：複合めっき、日刊工業新聞社 (1989)
- 4) 山口文雄・小浦延幸：表面技術、Vol.47-No. 5、59-61頁 (1998)
- 5) 宮内宏哉・中村知彦・日置正：X線分析の進歩、第37集、245-256頁 (2006)
- 6) 宮内宏哉：京都府鍍金工業組合鍍秀会例会資料 (2006/7/21)

