

軽量化材料として期待されるマグネシウム合金のX線分析

根津 暁充*, 松田 渉**, 佐藤 純一***

1. はじめに

自動車や航空機、新幹線などの輸送機器、あるいは、スマートフォンを始めとする電子デバイスやAI搭載ロボットなど様々な産業分野において、“材料の軽量化”は、私達の生活に関わりの深い注目度の高いテーマである。特に、今後も世界規模で保有台数の増加が見込まれる自動車産業では、燃費向上による省エネルギー化、CO₂排出量低減による低環境負荷といった観点は技術開発に欠かせない重要な課題となっている。

この対策の1つとして、各種部材の一部を従来の鉄鋼材料から軽金属材料あるいは高強度樹脂材料に置き換えようとする動きが進んでいる。その中でも、マグネシウム合金は高性能な次世代材料として大きく期待されている。例えば、経済産業省非鉄金属課より、マグネシウムを含む非鉄金属の技術課題や成長戦略をまとめたマーケティングプラン⁽¹⁾が提示されている。

本稿では、代表的なマグネシウム合金の1つであるAZ31B合金の生材と表面処理材を対象として、非破壊分析ツールとして有益な実験室X線を用いた多角的な分析事例を紹介する。

2. マグネシウム合金

2.1. マグネシウムの特性

マグネシウム (Mg) は実用金属中で最も軽く、その比重は1.7であり、アルミニウム (Al) : 2.5、チタン (Ti) : 4.5、鉄 (Fe) : 7.9のいずれよりも小さい⁽²⁾。また、高強度樹脂材料と比べても、比強度 (= 引張強さ ÷ 比重) や比剛性 (= 弾性率 ÷ 密度) が高く、構造材料や工業材料として適している。さらに、実用金属中で最も振動吸収性が高いという特性に加えて、リサイクル性・ casting性・寸法安定性・耐くぼみ性・切削性・放熱性・電磁波遮蔽性・生体親和性に優れているなど、様々な特長を有している。

一方で、マグネシウムは実用金属中で標準電極電位が最も低く、化学的に活性であるため腐食しやすいという大きな弱点が挙げられる。代表的な実用金属の標準電極電位を表1に示す⁽³⁾。

表1. 実用金属の標準電極電位。

金属元素	電極反応	標準電極電位 [V]
Mg, 12	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}$	- 2.36
Al, 13	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}$	- 1.70
Ti, 22	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ti}$	- 1.63
Fe, 26	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}$	- 0.44
Au, 79	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}$	+1.50

特に、Fe, Co, Ni, Cuなどの遷移金属は、不純物として僅かでも含まれているとマグネシウムの腐食を著しく速めることが知られている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。例えば、AZ91D合金に対する不純物金属の臨界濃度は、Fe: 50 ppm, Co: 20 ppm, Ni: 20 ppm, Cu: 300 ppmという極微量なオーダーである⁽³⁾。

もう1つの弱点として、マグネシウムの結晶構造は稠密六方格子 (hcp) であり、すべり系の数が少ないため特に室温では塑性加工が難しいという性質を持っている (図1)。異なる結晶構造の主なすべり系を表2に示す。体心格子 (bcc) あるいは面心格子 (fcc) を有する鉄のすべり系は両格子とも12個であるのに対して、マグネシウムのすべり系は1面×3方向=3個と少ない。ただし、300℃程度の高温になると、延性が大幅に増して、熱間圧延や熱間押し出しの加工性はアルミニウムと同程度にまで高まる⁽⁶⁾。

軽量化材料として期待されるマグネシウムの実用化をさらに推進させるためには、腐食の防止・抑制、および、成形加工性や機械的性質の向上が必要不可欠である。このとき、耐食性の向上としては、化成処理・陽極酸化処理・溶射処理・めっき処理などの表面処

* 株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

** 株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

*** 株式会社リガク X線機器事業部 SBU X線イメージング

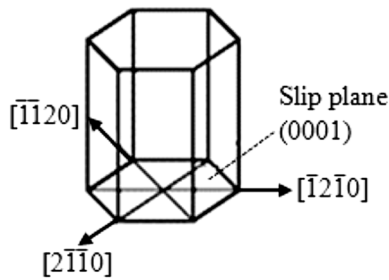


図1. マグネシウムのすべり系.

表2. 結晶構造とすべり系.

結晶構造	すべり面	すべり方向	すべり系： 面×方向
体心立方 (bcc)	{110}	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	$6 \times 2 = 12$
面心立方 (fcc)	{111}	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$4 \times 3 = 12$
稠密六方 (hcp)	{0001}	$\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$	$1 \times 3 = 3$

理,あるいは,Al,Zn,Mn,Si,Y,R.E.などの元素添加による合金化が挙げられる.また,成形加工性や機械的性質の向上としては,Al,Cu,Ca,Th,Zr,Sn,Yなどの元素添加による合金化^{(2),(7)}が挙げられる.これは,結晶粒の微細化,あるいは,結晶方位のランダム化に伴う効果であると考えられる⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾.

2.2. AZ31B合金

AZ31B合金は,代表的なマグネシウム合金の1つであり,主に展伸材として利用されている.その機械的性質として,強度は他のマグネシウム合金と比べて中程度であるが,むしろ成形加工性に優れている.

なお,マグネシウム合金の呼称は日本工業規格(JIS)でも定められているが,一般的にはASTM規格が広く用いられている.各記号の意味として,“A”は添加量第1位の元素(Al),“Z”は添加量第2位の元素(Zn),“3”は第1位元素の添加量[wt.%],“1”は第2位元素の添加量[wt.%]をそれぞれ表している.また,最後尾の“B”は,他の同一名称の合金と区別するために付けられる規定年代順のシリーズ記号である⁽¹¹⁾.

2.3. 化成処理

化成処理は,金属材料を溶液中に浸漬して化学反応により金属表面に不溶性化合物の皮膜を形成し,耐食性あるいは塗料との密着性を向上させるための表面処理である.この手法は汎用性に優れ,さらに簡便かつ低コストであることから,工業的に幅広く利用されている.

マグネシウムに対する化成処理として,以前は無水クロム酸や重クロム酸塩などの六価クロムイオンを多く含む処理液が使用されてきた(クロメート処理).しかしながら,電子機器を対象とした6種の有害物質(Pb,Hg,Cd,Cr⁶⁺,PBB,PBDE)の使用を制限したEU

によるRoHS指令の策定,あるいは,環境負荷物質の使用削減という社会的要請の高まりにより,近年はクロムフリーの化成処理が主流になっている.現在,実用化されている化成処理としては,リン酸塩系,シュウ酸塩系,過マンガン酸系,スズ酸塩系などが挙げられるが,マグネシウム合金に対してはリン酸塩系が最も適用されている.中でもリン酸カルシウム-X系(X:Mn,V)の実績が多く,特にリン酸カルシウム-マンガン系皮膜は耐食性・電気抵抗性・塗装下地性に優れている^{(12),(13)}.

2.4. 分析試料と分析概要

分析試料にはマグネシウム合金の生材と化成処理材を用いた(図2).これら試料間のX線分析結果を比較することで,マグネシウム合金に及ぼす化成処理の影響を評価した.

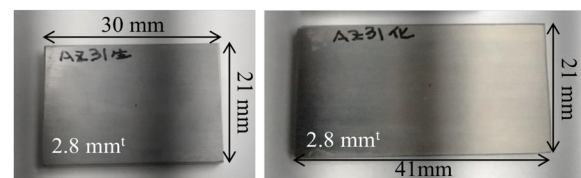


図2. 生材(左)と化成処理材(右).

分析概要としては,構成元素の同定,合金組成および皮膜付着量の定量,結晶性状態の観察,結晶相の同定,結晶子サイズおよび結晶粒子内に存在する格子歪の定量,結晶粒子間で作用する残留応力の面内分布評価,集合組織あるいは結晶方位の評価,合金内部状態の観察などである.

3. 多角的なX線分析

3.1. X線回折分析

X線回折分析(X-ray diffraction analysis)は,材料を構成する結晶相の状態を非破壊で分析できる手法であり,その測定原理はBragg回折条件($2d \sin \theta = n\lambda$)に基づいている.ここで, d は結晶の格子面間隔, θ はBragg角(回折角 2θ の1/2), λ は特性X線の波長である.バルクをはじめ,粉体・液体・繊維・ゲルなどの試料形態を問わず迅速かつ簡便に分析可能なことから,産業分野だけでなく科学研究分野でも幅広く利用されている.

ここでは,異なる特長を有する2種類のX線回折装置を使用した.1つは多目的汎用機で多様な光学系を組み合わせることができ,さらに試料水平型ゴニオメーターを備えたSmartLab,もう1つは応力専用機で微小部分分析も高精度に行えるAutoMATE IIである(図3).

SmartLab汎用測定では,Cu管球(2.2kW)および0D/1D/2Dモード可変のピクセルアレイ検出器HyPix-3000を用いて, $2\theta/\theta$ 広角測定(1D/2D), 2θ 薄



図3. SmartLab (左) と AutoMATE II (右).

膜測定 (0D), 結晶子サイズおよび格子歪測定 (1D), 極点測定 (2D) を行った. また, AutoMATE II 応力測定では, Cr 管球 (2.0 kW) および 1D 半導体検出器 D/teX Ultra 1000 を用いて, 試料中央付近面内9点 (5 mm 間隔) の残留応力分布測定を行った.

3.2. 蛍光X線分析

蛍光X線分析 (X-ray fluorescence analysis) は, 材料の構成元素を非破壊で同定および定量できる手法である. X線回折分析と同様, 試料形態を問わず迅速かつ簡便に分析可能なことから, 特に鉄鋼および非鉄金属の産業分野で多く利用されている⁽¹⁴⁾. 測定原理としては, 一定以上のエネルギーを持ったX線が被検物質に照射されると物質を構成する原子の内殻電子がはじき出され, その空孔へ外殻電子が遷移する際, 電子軌道間のエネルギー差に応じて蛍光X線が放出されることに基づいている. この蛍光X線のエネルギーは元素ごとに固有であり, 強度は元素濃度に比例する.

また, 蛍光X線分析装置は大きく2種類に分けられる. 1つは波長分散走査型 (WDXRF) で, 分光結晶を用いて各種元素から発生する蛍光X線を分離して各々を計測するタイプである. この波長分散型は軽元素に対する検出感度やエネルギー分解能が高いため, より高精度な検出が求められる場合に適している. もう1つはエネルギー分散型 (EDXRF) で, 一般的に用いられる半導体検出器自体にエネルギー弁別機能があるため, 多元素同時分析による測定時間の短縮, あるいは, 装置の小型化が可能といった特長がある.

さらに, 一般的な定量手法である検量線法に加え, 元素ごとの感度ライブラリーを用いたFP法 (Fundamental parameter method)⁽¹⁵⁾によるスタンダードレス分析が可能であり, 検量線作成用の標準物質が入手しにくい場合に効果的である. 松田らは, MBH社製認証標準物質のマグネシウム合金に対して, 検量線無しでも, 主要成分 (Al, Mn, Si, Zn) から微量成分 (Fe, Ni, Cu, Sn, Pb) の構成元素まで認証値とよく一致する分析値が得られたことを報告している⁽¹⁶⁾.

その他, 典型的な定量分析手法の1つである湿式化学分析と比べると, 蛍光X線分析では, 試料 (表面) の溶液化, 分析成分の分離・濃縮などの前処理が不要であり, 簡便に分析を行うことができる. また, 非破壊かつスタンダードレスな分析が可能ことから, 試料情報の詳細が分からない場合でもスクリーニング分析としても活用可能である.

ここでは, WDXRF 分析装置 ZSX Primus IV を使用した (図4). 酸素 (O) からキュリウム (Cm) までの幅広い元素を対象に定性分析を行った後, スタンダードレスFP法により生材の元素組成を決定し, さらに, その組成を合金素地に対して固定値として用いることで化成皮膜の成分付着量を算出した.



図4. ZSX Primus IV.

3.3. X線断層撮影分析

X線断層撮影分析 (X-ray computed tomography analysis) は, 物体の内部構造を3次元的に非破壊で観察できる手法である. その測定原理は, 透過力を持った連続X線が物体を通過する際の「透過しやすさ」の違い, すなわち, 密度差に伴う吸収係数の違いに基づいている. 被検物体を回転走査して360°全方向から多数の撮影を行い, それら断層画像の再構成処理を行うことにより物体の内部構造 (介在物やボイドの有無など) を可視化する.

また, X線CT装置の用途は大きく医療用と産業用に分けられる. 医療用CTでは人体が主な撮影対象であるため, 要求される空間分解能は100 μm –1.0 mm 程度である. 一方, 産業用CTは, 大型部品の形状や寸法の計測, 小型部品の内部欠陥や微細構造の観察などに利用されるため, 要求される空間分解能は0.1 μm –1 mm 程度と幅広い⁽¹⁷⁾. X線CTによる3次元画像解析は, PCのCPUやGPUのスペック向上に伴ってデータ処理速度が大幅に向上したことで, 研究開発から品質管理, 現場検査といった各工程で幅広く利用されるようになった.

ここでは、デスクトップ型のX線CT装置CT Lab HXを使用した(図5)。主な測定条件は、W管球(130 kV×30 μ A=3.9 W)、投影像1枚当たりの積算枚数9枚、投影像枚数2,400枚としてCT撮影を行った。X線フィルターには厚さ1.0 mmのAl薄板を用いた。画像再構成後の3Dデータの処理にはVolume Graphics社製ソフトウェアVGSTUDIO MAX ver.3.4.5を用いた。



図5. CT Lab HX.

4. 分析結果と考察

4.1. X線回折分析結果

4.1.1. X線回折プロファイル測定(0D/1D/2D)

図6に $2\theta/\theta$ プロファイル($2\theta/\theta=18.0\text{--}145.0^\circ$, $5^\circ/\text{min}$, 1Dスキャン)を示す。粉末回折データベースICDD-PDF2を用いて定性分析した結果、生材と化成処理材の両試料で、主成分としてMg-(Al/Zn)合金相、さらに微量成分としてAl-Mn金属間化合物相(Al_3Mn_2)が同定された。ただし、Al-Mn系化合物については、観測された回折線の強度や本数が充分ではないことから、元素分析結果(4.2項-表3)も考慮した上で、ここでは有力な結晶相候補として挙げることにする。

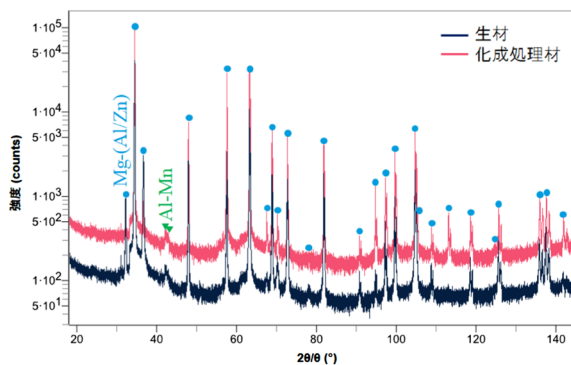


図6. $2\theta/\theta$ プロファイル($2\theta/\theta=18.0\text{--}145.0^\circ$).

着目すべき点として、生材と化成処理材で観測された結晶性ピークが同じであることから、化成皮膜は結晶質ではない、もしくは、膜厚が薄いために皮膜の結晶性状態を識別できるほどの回折強度を計数できていない、という可能性が考えられる。また、一部範囲($2\theta/\theta=68.0\text{--}73.7^\circ$)の拡大プロファイル(図7)を見ると、試料間で回折ピークの幅・形状に有意な差異が見られ、生材に比べて化成処理材ではピーク幅が狭く

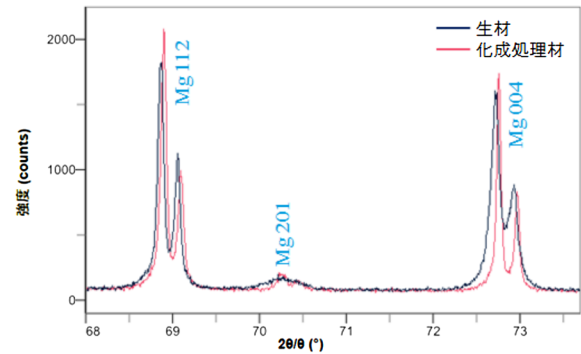


図7. $2\theta/\theta$ プロファイル($2\theta/\theta=68.0\text{--}73.7^\circ$).

なっている。この変化は、化成処理後の合金素地で結晶子サイズが大きくなっていることを示唆している。

X線を試料表面すれすれに入射させる微小角入射法(薄膜法)を適用することで、X線侵入深さを浅くし、薄膜あるいは極表面のみの情報を選択的に取得することができる。

図8にX線入射角度を $\omega=0.5^\circ$ に固定して 2θ スキャンにより観測されたプロファイル($2\theta=20.0\text{--}120.0^\circ$, $0.25^\circ/\text{min}$, 0Dスキャン)を示す。図8を見ると、化成皮膜に由来する結晶性ピークは観測されず、合金素地の回折ピークのみが観測されている。ただし、化成処理材では $2\theta=30^\circ$ 付近に生材には観測されないブロードなハローが観測されていることから、化成皮膜は低角入射X線が抜けるほどに薄く、かつ、非晶質であることが判る。化成皮膜の性質は、素地や処理液の種類、あるいは、処理温度などによって多様に変化することが知られているが⁽¹⁸⁾、非晶質の皮膜が形成されるという点は、綱川らによるリン酸塩系化成処理に関する研究結果でも報告されている⁽¹²⁾。

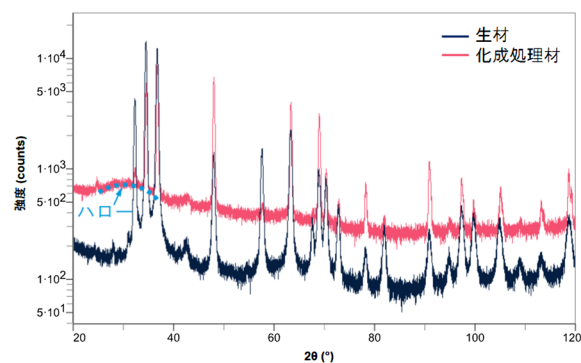


図8. 2θ プロファイル($2\theta=20.0\text{--}120.0^\circ$, $\omega=0.5^\circ$).

なお、マグネシウムは酸素(O)と反応しやすいことから、酸化皮膜の有無も検討したが、酸化マグネシウム(MgO)の回折ピークは確認されなかった。

0D/1D測定に対して2D測定では回折X線のデバイリングを観測できるため、結晶粒(結晶子)の粗さや集合組織の有無などを視覚的に把握することができる。

図9に $2\theta/\theta$ 2次元回折像($2\theta/\theta=18.0\text{--}145.0^\circ$, $10^\circ/\text{min}$,

2D スキャン) を示す。図9を見ると、生材に比べて化成処理材ではデバイリングの環沿いの強度一様性が低下している。この結果は、図7に示すピーク幅の変化と同様、化成処理後の合金素地で結晶子サイズが大きくなっていることを示唆している。また、生材と化成処理材の両試料とも、Mg 002回折が他指数よりも特に強く観測されていることから、化成処理によらず合金素地は〈001〉配向を有していると推測される。

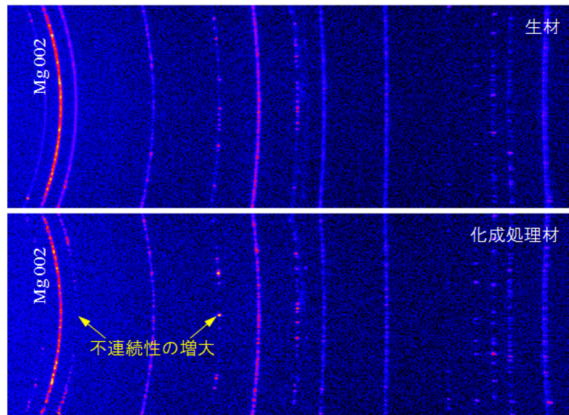


図9. $2\theta/\theta$ 2次元回折像 ($2\theta/\theta=18.0-145.0^\circ$).

4.1.2. 結晶子サイズおよび格子歪測定 (1D)

Williamson-Hall (W-H) 法⁽¹⁹⁾では、回折ピークプロファイルの幅 β は、結晶子サイズによる幅 β_D と格子歪による幅 β_s の和として表される。W-H法の基礎式を式 (1) に示す。ここで、 β は装置光学系による幅 β が補正後の回折プロファイルの積分幅、 D は結晶子サイズ、 ϵ は格子歪、 θ はBragg角 (回折角 2θ の $1/2$)、 λ は特性X線の波長である。

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_D + \beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 2\epsilon \tan \theta \\ \beta \frac{\cos \theta}{\lambda} &= 2\epsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{D} \\ \Delta K &= \epsilon K + \frac{1}{D}\end{aligned}\quad (1)$$

このとき、横軸に散乱ベクトル $K = (2 \sin \theta) / \lambda$ 、縦軸に回折プロファイルの幅 $\Delta K = (\beta \cos \theta) / \lambda$ を取り、図10に示すように K - ΔK プロットに対して線形回帰分析を行うと、その回帰直線の傾きから格子歪 ϵ 、縦軸切片から結晶子サイズ D がそれぞれ求まる。

図10に示すWilliamson-Hallプロットより、生材では $D = 276 \pm 78$ nm、 $\epsilon = 0.048 \pm 0.005\%$ 、化成処理材では $D = 358 \pm 245$ nm、 $\epsilon = 0.043 \pm 0.010\%$ と算出された。つまり、化成処理後の合金素地では、結晶子サイズが大きくなり、かつ、格子歪が減少していることが判った。なお、装置光学系による幅 β の補正には、LaB₆粉末 (NIST-SRM660c) を幅標準試料として用いた。

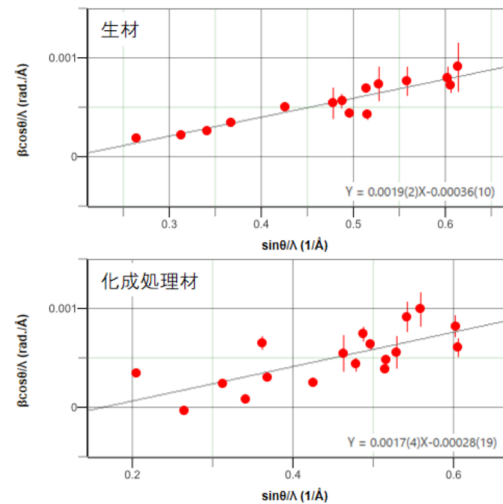


図10. Williamson-Hallプロット。

4.1.3. 残留応力測定 (1D)

X線応力測定法として広く知られる $\sin^2 \psi$ 法は、多結晶材料における特定の格子面 (hkl) に着目して、 ψ 角を逐次傾けて方位ごとの格子面間隔 d の変化を観測する手法である。ここで、 ψ は試料面法線 N と格子面法線 N' のなす角度である。 $\sin^2 \psi$ 法の利点は、無歪状態の格子面間隔 d_0 が厳密に分からなくても誤差伝播の影響が小さく応力解析できる点である。このとき、式 (2) に示すように、横軸に $\sin^2 \psi$ 、縦軸に 2θ を取った $\sin^2 \psi$ 線図と呼ばれるプロットを線形回帰し、その回帰直線の傾き M に材料固有の応力定数 K を乗じることで、 ψ 角を傾ける方向に沿った応力 σ が求まる。ここで、 E はヤング率、 ν はポアソン比、 θ_0 は無歪回折角 $2\theta_0$ の $1/2$ である。

$$\sigma_x = K \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (2)$$

$$K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \quad (3)$$

応力測定に用いる回折面をMg (104) とし、図11に残留応力分布、図12に半価幅分布 ($\psi=0^\circ$)、図13に残留応力に伴うピークシフトをそれぞれ示す。コリメーター径は $\phi 1$ mm、 ψ 角範囲は $\psi=0-45^\circ$ とした。なお、マグネシウム合金の応力定数については、四点曲げ荷重試験などによる実測値ではなく、簡便のために純マグネシウムの数値を代用して $K = -70.61$ MPa $^\circ$ とした。ここで、ヤング率・ポアソン比および無歪回折角はそれぞれ、 $E = 44,500$ MPa、 $\nu = 0.29$ 、 $2\theta_0 = 153.6^\circ$ とした。

図11を見ると、生材では圧縮応力 (負符号) が観測されているのに対して、化成処理材では全体的に引張応力 (正符号) に変化している。面内9点の平均残

留応力は、生材が -36.1 ± 3.9 MPa, 化成処理材が 2.9 ± 2.3 MPa である。

図12を見ると、図7に示す結果と同様、化成処理後の合金素地で半価幅が全体的に小さくなっている。面内9点の平均半価幅は、生材が 0.66° , 化成処理材が 0.38° である。

図13を見ると、半価幅の変化以外に、生材では ϕ 角が傾斜するにつれて Mg 104 の回折強度が減少しているのに対して、化成処理材では ϕ 角が傾斜しても Mg 104 の回折強度に大きな変化は見られない。この結果は、生材と化成処理材では配向状態が異なり、化成処理後の合金素地で結晶方位がランダム化していることを示唆している。

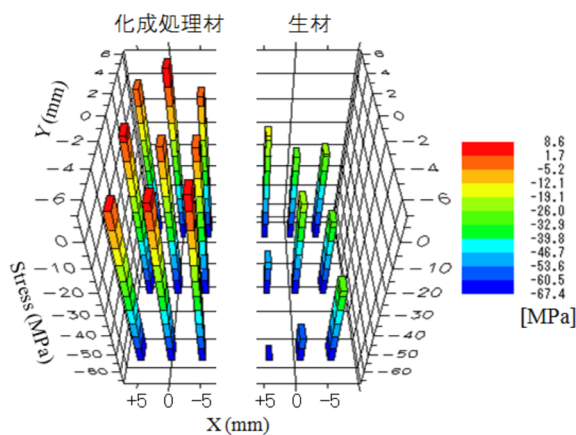


図11. Mg 104の残留応力分布。

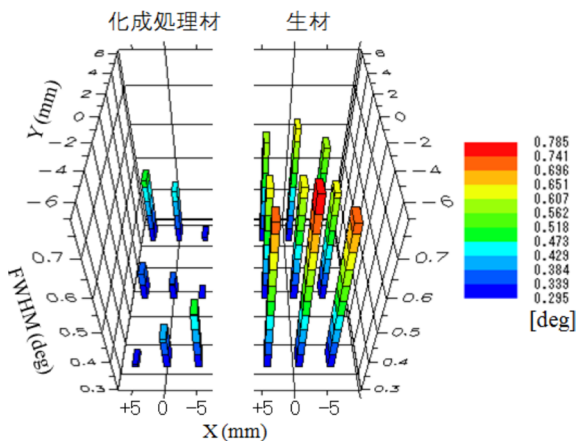


図12. Mg 104の半価幅分布 ($\phi=0^\circ$)。

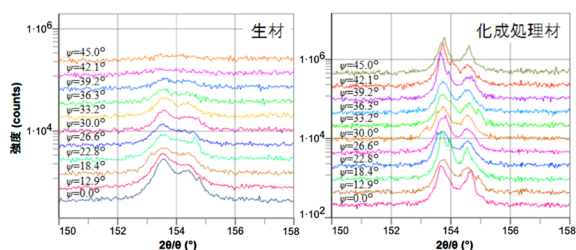


図13. Mg 104のピークシフト ($\phi=0-45^\circ$)。

4.1.4. 極点測定 (2D)

図14に Mg (002), (102), (110) の3つの正極点図, 図15に試料面法線方向 [ND] の逆極点図を、生材と化成処理材についてそれぞれ示す。図14を見ると、生材と化成処理材の両試料で、(002) 極点図の中心部に極が見られ、 $\langle 001 \rangle$ 繊維配向を有していることが判る。ただし、生材に比べて化成処理材では極の規格化配向強度が小さくなっている。この結果は、図15に示す逆極点図とも対応しており、化成処理後の合金素地で結晶方位がランダム化していることを示唆している。その他、生材と化成処理材の両試料とも、(002) 極が極点図中心 (試料面法線) から $\Delta\alpha=20-25^\circ$ ほど傾斜していることが判った。

ODF 解析 (Orientation distribution function analysis) ⁽²⁰⁾ とは、複数回折面の実測極点図をもとに、結晶方位分

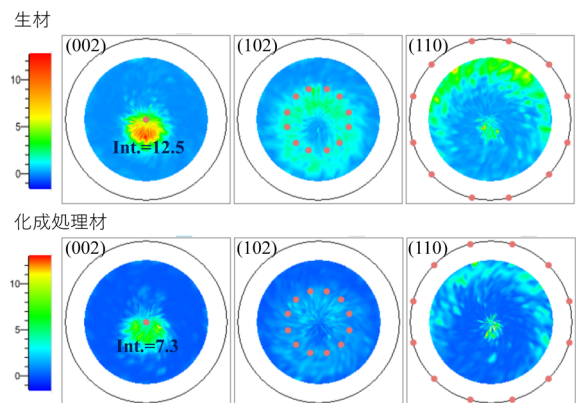


図14. (002), (102), (110) 正極点図。

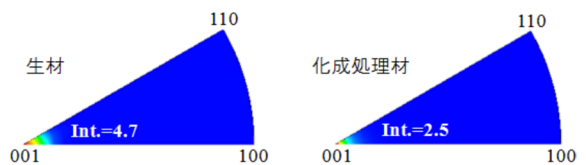


図15. 試料面法線方向 [ND] の逆極点図。

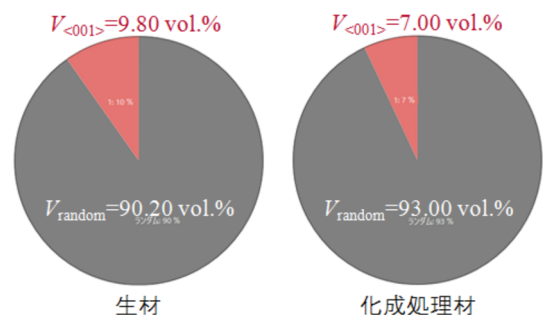
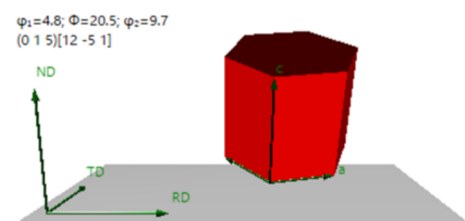


図16. $\langle 001 \rangle$ 配向成分の体積分率。

布関数を用いて3次元的な結晶方位分布状態を定量的に評価する手法である。

図16にODF解析による〈001〉配向成分の定量分析結果を示す。図16を見ると、化成処理後の合金素地では〈001〉配向成分が減少していることが判った。なお、ここで示すランダム成分内には、その他マイナーな配向成分も含まれているものとする。

4.2. 蛍光X線分析結果

図17にWDXRF分析による生材と化成処理材の元素スペクトルを示す。図17を見ると、生材には観られないP, Ca, Mnに由来するピークが、化成処理材では明確に検出されている。この結果から、化成処理材にはリン酸カルシウム-マンガン系の皮膜が形成されていることが判る。また、フッ素 (F) のピークも検出されており、マグネシウム合金表面の溶解を防ぐフッ素化合物が皮膜中に生成していることを示唆している⁽³⁾。

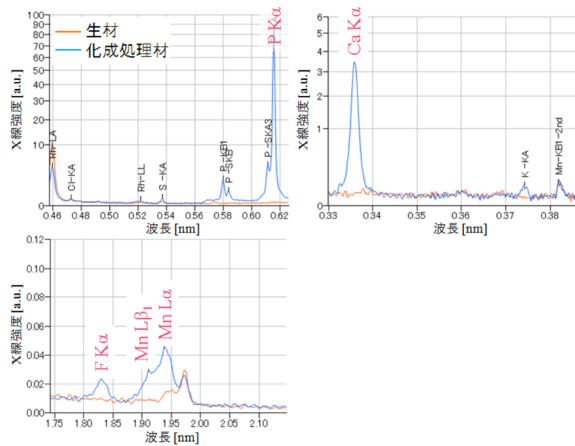


図17. WDXRF分析による元素スペクトル。

生材の成分元素分析結果を表3に示す。この結果から、生材には合金化元素としてAl, Zn, Mnなどが多く含まれることが判る。ZSX Guidanceソフトウェアでは、得られた分析結果を材質規格データベースと照合することで材質の判別を行うことができる。この機能を適用することにより、分析対象のマグネシウム合金はAZ31系であると判定された。また、Fe, Co, Ni, Cuなどの不純物元素は厳しく制御・管理する必要がある。高感度な分析が要求されている。表3を見ると、生材では0.0056 mass% (56 ppm) のFeが検出されており、ppmオーダーの定量分析も十分に可能であることが判る。

化成皮膜の成分元素分析結果を表4に示す。生材の成分組成を化成処理材（合金素地）に対して固定値として用いることで、化成皮膜の成分元素および付着量の分析が可能である。表4を見ると、化成皮膜にはP, Ca, Mn, Alなどの元素が多く付着していることが判る。また、軽元素に分類される酸素 (O) やフッ素 (F)

表3. 生材の成分元素および含有率。

成分元素	含有率 [mass%]	分析X線
Mg	95.48	Mg K α
Al	3.01	Al K α
Zn	0.972	Zn K α
Mn	0.491	Mn K α
Si	0.0351	Si K α
Fe	0.0056	Fe K α

表4. 化成皮膜の成分元素および付着量。

成分元素	付着量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	分析X線
P	10.4	P K α
Mn	10.0	Mn L α
Ca	5.4	Ca L α
Al	2.8	Al K α
F	0.37	F K α
Si	0.10	Si K α
K	0.07	K K α
Cl	0.05	Cl K α
S	0.01	S K α
O	32.0	O K α

他、皮膜特性に影響を及ぼす塩素 (Cl) の分析も行うことができる。

4.3. X線断層撮影分析結果

図18 (a) に断層画像再構成後の3D描画データを示す。図18 (a) を見ると、生材と化成処理材の両試料ともに、一定体積内において周辺部よりも高密度な斑点状介在物（白色部）が観察された。合金素地と介在物との間の密度差、合金成分種類、及びAZ91E中にAl-Mn金属間化合物粒子の存在が報告されている⁽²¹⁾ことを考慮すると、この高密度成分はAl, Zn, Mnから構成される金属間化合物であると推測される。図6に示すX線回折データの定性分析結果より、Al-Mn系化合物 (Al_8Mn_5) が有力な候補として考えられる。このとき、生材と化成処理材の両試料について高密度成分の体積および体積率を算出すると、生材は 0.0689 mm^3 , 0.43%, 化成処理材は 0.0452 mm^3 , 0.28%となり、化成処理材の方が小さい値を示した (図18 (b))。なお、最大面積の面を“試料面”と定義し、解析範囲は試料内中心部の約 16.5 mm^3 ($=2.2 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$) とした。また、試料表面でのビームハードニングの影響を考慮し、解析範囲の外側30画素分を解析対象から除外した。

図19に断層画像のX-Z面内におけるY方向（内部方向）に沿った高密度成分の割合変動を示す。側面の表層0.0 mmから内部2.7 mmまでの範囲において、生材と化成処理材で類似した変動傾向を示した。ただし、生

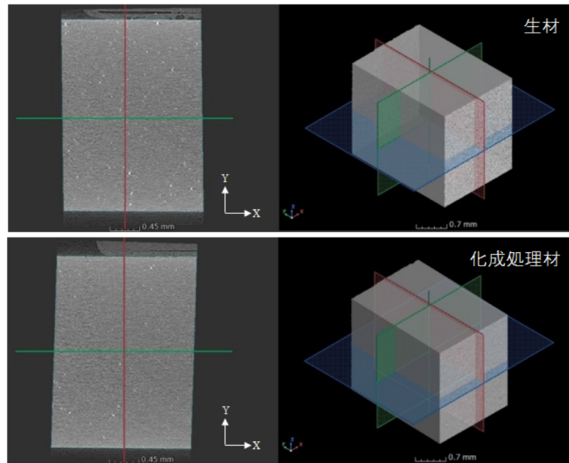


図18(a). 断層画像再構成後の3D描画データ.

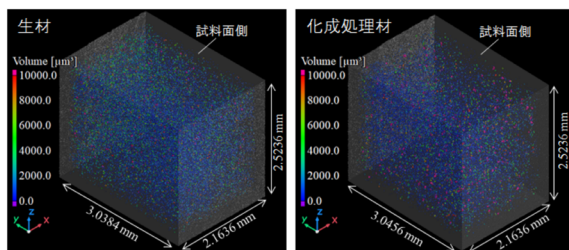


図18(b). 高密度成分の体積および体積率.

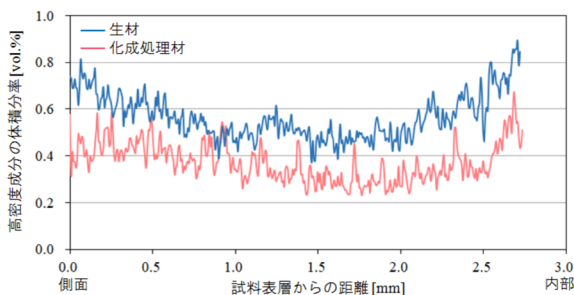


図19. 側面垂線方向に沿った高密度成分の割合変動.

材に比べて化成処理材では、全範囲にわたって高密度成分の割合が低い。また、ヒストグラムから高密度成分の個数を見積もると、生材は83,442個、化成処理材は71,494個となった。この結果から、化成処理後の合金素地では高密度成分が減少していることが判った。

4.4. 分析結果のまとめ

生材と化成処理材に対する各種X線分析結果の比較から、以下に示す知見が得られた。

- 1) マグネシウム合金はAZ31系である。
- 2) 化成皮膜はリン酸カルシウム-マンガン系であり、フッ素化合物を含み、かつ、非晶質である。
- 3) 化成処理の前後(有無)で、結晶子サイズの成長(肥大化)、格子歪の減少、圧縮残留応力の低下、〈001〉配向成分の減少(ランダム化)などの変化が生じている。
- 4) 微量成分として、Al-Mn金属間化合物 (Al_8Mn_5)

が合金素地中に晶出している。また、化成処理後には割合が減少している。

ここで、第3項に示す各種状態の変化について考察する。化成処理の主な効果・目的は、マグネシウムに対する耐食性の向上である。ただし、観測されたような結晶子サイズの成長や圧縮残留応力の低下は、場合によっては硬さや疲労強度の面で不利に作用し得る。一方、結晶方位のランダム化は成形加工性の面で有利に作用すると考えられる。このように、化成処理はマグネシウム合金に対して良し悪し両面で作用することが解った。これらのメカニズムをX線分析から明らかにすることで、工業材料としてのマグネシウム合金の実用性をより高めることができると考えられる。

なお、化成処理の前後(有無)で見られる差異の要因としては、化成処理の化学的な影響だけでなく、必要な前処理として行われるアルカリ脱脂や酸エッチング、強アルカリ溶液を用いたスマット除去などが間接的・付属的に影響している可能性も考えられる。この影響を詳細に調べるためには、前処理前後でも状態を評価する必要がある。

5. おわりに

マグネシウム合金は高性能な次世代軽量化材料として大きく期待されている。今後、特性向上を図りながらさらに実用化を進めるためには、高精度な定量的評価は不可欠であり、ここで示したような多角的なX線分析はマグネシウム合金の評価に有効であると考えられる。

謝辞

本分析に用いたマグネシウム合金は、不二ライトメタル株式会社様よりご提供頂いた試料であり、また、同社の佐々木美波様には分析結果の考察に関して大変貴重なご助言・ご指摘を頂きました。ここに、深く感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 経済産業省非鉄金属課：非鉄金属産業戦略—2030年を見据えた非鉄金属産業戦略の概要—, (2016), https://www.meti.go.jp/policy/nonferrous_metal/strategy2016/summary.pdf.
- (2) 山田晃司：表面技術, **71** (2020) 3, 224–232.
- (3) 日野 実：表面技術, **71** (2020) 3, 205–211.
- (4) J. E. Hillis and K. N. Reichek : *SAE Tech. Paper Series*, 860288, (1986), 1–8.
- (5) 井上 誠, 岩井正雄, 松澤和夫, 鎌土重晴, 小島 陽：軽金属, **48** (1998) 6, 257–262.
- (6) 小島 陽：表面技術, **44** (1993) 11, 866–873.
- (7) 久保田耕平：表面技術, **53** (2002) 3, 172–175.
- (8) 坂岡優也, 倉本 繁, 川畑博之, 車田 亮：軽金属, **69** (2019) 7, 332–338.
- (9) 中田大貴, 鎌土重晴：表面技術, **71** (2020) 3, 200–204.

- (10) 千野靖正, 黄 新胜, 鈴木一孝: 日本金属学会誌, **81** (2017) 2, 49–54.
- (11) ASTM Standards, B951-11 (2018).
- (12) 綱川美佳, 嶋田雄太, 中村嘉恵, 菊地風斗, 松村健樹, 石崎貴裕: 軽金属, **67** (2017) 10, 497–502.
- (13) 芹澤 愛: 表面技術, **71** (2020) 3, 233–238.
- (14) 高原晃里: X線分光法, [編] 辻幸一, 村松康司, 講談社, (2018), 93–94.
- (15) 大柿真毅: リファレンスフリー蛍光X線分析入門, [編] 桜井健次, 講談社, (2019), 115–125.
- (16) W. Matsuda, A. Morikawa, A. Ohbuchi, T. Moriyama and T. Nakamura: *Anal. Sci.*, **36** (2020) 9, 1065–1070.
- (17) 戸田裕之: X線CT—産業・理工学でのトモグラフィ—実勢活用—, 共立出版, (2019), 1–13.
- (18) 石井 均: 表面技術, **61** (2010) 3, 216–222.
- (19) G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1** (1953), 22–31.
- (20) H.-J. Bunge: *Texture Analysis in Materials Science—Mathematical Methods—*, Transl. by P. R. Morris, Butterworths, (1982).
- (21) 藤井 要, 鷹合滋樹: 石川県工業試験場平成16年度研究報告, **54** (2004), <https://www.irii.jp/randd/theme/h16/study03.htm>.