強ひずみ加工を施した Al-Mg 合金の陽極酸化後の耐孔食性に及ぼす熱処理の影響

孫 仁俊^{1,*} 中野 博昭² 大上 悟²
小林 繁夫³ 福島 久哲² 堀田 善治²

¹九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

²九州大学大学院工学研究院材料工学部門

³九州産業大学工学部物質生命化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 1 (2008), pp. 27-34

© 2008 The Japan Institute of Metals

Effect of Annealing on the Pitting Corrosion Resistance of Anodized Aluminum-Magnesium Alloy Processed by Severe Plastic Deformation

In-Joon Son^{1,*}, Hiroaki Nakano², Satoshi Oue²,
Shigeo Kobayashi³, Hisaaki Fukushima² and Zenji Horita²

¹Department of Materials Process Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

³Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kyushu Sangyo University, Fukuoka 813-8503

The effect of annealing on the pitting corrosion resistance of anodized Al-Mg alloy processed by equal-channel angular pressing (ECAP) was investigated by electrochemical techniques in a solution containing 0.2 mol/L of AlCl_3 and also by surface analysis. The degree of internal stress generated in anodic oxide films during anodization was evaluated with a strain gauge. The ECAP decreased the pitting corrosion resistance of anodized Al-Mg alloy. However, the pitting corrosion resistance was improved by annealing after the ECAP. The internal stress present in the anodic oxide films was compressive, and the stress was higher in the alloys with ECAP than without. The compressive internal stress gradually decreased with increasing annealing temperature. Cracks occurred in the anodic oxide film on Al-Mg alloy during initial corrosion. The ECAP produces high internal stresses in the Al-Mg alloy; the stresses remain in the anodic oxide films, increasing the likelihood of cracks. It is assumed that the pitting corrosion is promoted by these cracks as a result of the higher internal stress resulting from the ECAP. The improvement in the pitting corrosion resistance of anodized Al-Mg alloy by annealing appears to be attributable to a decrease in the internal stresses in anodic oxide films.

(Received August 22, 2007; Accepted October 18, 2007)

Keywords: equal-channel angular pressing, anodization, pitting corrosion, internal stress, annealing

1. 緒 言

Al は本来活性な金属であるが、中性の環境下では安定な酸化膜が表面に形成されるため良好な耐食性を有している。しかし環境中に Cl^- が含まれるとその酸化膜が破壊され、局部腐食である孔食が生じ易い^{1,2)}。そのため、Al は、通常、陽極酸化(アルマイト処理)を施して使用されることが多い。

一方、近年、強ひずみ加工である ECAP(equal-channel angular pressing)処理により Al の結晶粒をサブミクロンあるいはナノレベルまで微細化して、強度および延性等の機械的特性を改善することが注目されている³⁻⁷⁾。著者らは前報において、ECAP 処理により Al および Al-Mg 合金の耐孔

食性は改善されるが、陽極酸化後の Al-Mg 合金の耐孔食性は劣化することを報告した⁸⁻¹¹⁾。陽極酸化後の Al-Mg 合金の腐食においては陽極酸化膜にクラックが発生しており、ECAP を行うとクラックが大きくなっていることから、強ひずみ加工により生じる内部応力が耐食性劣化に何らかの影響を及ぼしていると考えられるが詳細は不明である。

そこで本研究では、陽極酸化した Al-Mg 合金の耐孔食性が ECAP 処理により劣化する要因を明らかにするため、歪みゲージを用いて陽極酸化の際に酸化膜に生じる内部応力の程度を評価した。また、ECAP 処理した Al-Mg 合金を焼鈍し、陽極酸化 Al-Mg 合金の耐孔食性の改善を試みた。

2. 実 験 方 法

Table 1 に示す AA1100, AA5052 および不純物を含まない Al-3%Mg の 3 種を供試材として用い、以下それぞれを

* 九州大学大学院生(Graduate Student, Kyusyu University)

Table 1 Chemical compositions of Al and Al-Mg alloys used.

Substrate	(mass%)							
	Al	Cu	Si	Fe	Mn	Zn	Mg	Cr
Al: AA1100	rest	0.15	0.09	0.60	0.005	0.006	0.002	0.001 <
Al-Mg: AA5052	rest	0.05	0.11	0.24	0.01	0.01	2.5	0.17
Al-Mg (Impurity-free)	rest	0.001 <	0.002	0.004	0.001 <	0.001 <	3.0	0.001 <

Fig. 1 Schematic diagram of ECAP.

Al, Al-Mg 合金および Al-Mg (Impurity-free) 合金と称する。Fig. 1 に ECAP 法による歪み導入の模式図を示す。同じ断面積を持ち、90 度で屈曲して上部から側部へ貫通する穴、すなわちチャンネルを有する金型(ダイ)を用い、上部から供試材を装入して強制的に押し出すことにより屈曲部で試料内に剪断歪みを導入した。試料を 1 回 ECAP 処理した時に導入される相当歪みは約 1 である。ECAP は室温で行い、潤滑剤として二硫化モリブデンを使用した。2 回目以降の ECAP は試料を長軸の回りに 90°ずつ回転する、いわゆる Route Bc という方法で行った⁶⁾。ECAP は、Al に対しては 8 回、Al-Mg 合金に対しては 4 回行った。結晶粒径は、ECAP 処理前が何れの供試材においても 30–50 μm 、ECAP 処理後は Al は 0.5–1.0 μm 、Al-Mg 合金は 0.2–0.5 μm となることが TEM 観察により確認されている^{12,13)}。

陽極酸化の前処理として、エメリー紙(No.1500)で研磨した供試材を NaOH 0.75 mol/L、298 K の水溶液中で 30 秒間エッチングし、次に HNO₃ 0.48 mol/L の水溶液で 30 秒間中和した後、メタノールと過塩素酸の混合溶液(MeOH : HClO₄ = 4 : 1, 293 K)において、10 V の電圧で 5 分間電解研磨を行った。陽極酸化は H₂SO₄ 1.53 mol/L および Al₂(SO₄)₃·16H₂O 0.0185 mol/L を含む 293 K の水溶液中で 100rpm のスターラー攪拌を行いながら、100, 200, 400 A/m² での定電流電解により行った。陽極酸化は Al, Al-Mg 合金に対しては 40 分間、Al-Mg (Impurity-free) 合金に対しては 20 分間行った。予備実験の結果、Al-Mg (Impuri-

Table 2 Thickness of anodic oxide films of Al and Al-Mg alloys anodized at various current densities.

Substrate		Film thickness (μm)		
		100 A/m ²	200 A/m ²	400 A/m ²
(a) Al: AA1100	Without ECAP	23.6	37.6	66.5
	With ECAP	23.8	38.0	66.7
(b) Al-Mg: AA5052	Without ECAP	25.4	39.0	68.7
	With ECAP	25.0	38.5	67.5
(c) Al-Mg (Impurity free)	Without ECAP	14.3	23.6	38.0
	With ECAP	14.1	24.0	37.5

ty-free) 合金に 40 分間陽極酸化すると、孔食発生までの時間が長くなり過ぎたため、Al-Mg (Impurity-free) 合金に対しては、陽極酸化は 20 分間とした。Table 2 に渦電流式膜厚計を用いて陽極酸化膜の膜厚を測定した結果を示す。何れの合金においても ECAP 処理の有り無しによる膜厚の有意差は見られなかった。腐食試験においては、供試材のエッジからの腐食を防止するため、6mm ϕ の評価面を残し、防水テープにより被覆した。供試材を AlCl₃ 0.2 mol/L の pH 2.8, 298 K の水溶液に大気中で 30 分間浸漬後、1.2 V vs. NHE の定電位に保持し、アノード電流密度の経時変化を調べた。

また、放電加工により切り出した直径 10 mm ϕ 、厚さ 0.325 mm の Al, Al-Mg 円板の裏面に防水型歪みゲージ(共和電工製)を貼付し、陽極酸化の際、円板の歪みの変化を調べ、酸化膜に生じる内部応力の程度を評価した。基板に引張り歪みが生じると酸化膜に引張りの内部応力が、圧縮歪みが生じると圧縮の内部応力が残留することを示す。

ECAP 処理した Al-Mg 合金の焼鈍は大気開放下において 473–573 K で 2 時間行った。また、陽極酸化膜および孔食部の表面形態を FE-SEM, SEM により観察した。

3. 結果および考察

3.1 陽極酸化膜の表面形態

400 A/m² で 40 分間陽極酸化した Al-Mg 合金の表面形態を FE-SEM により観察した。ECAP 無しの場合を Fig. 2(a), (b), (c) に ECAP 有りの場合を Fig. 2(d), (e), (f) に 3 種の倍率毎に示す。ECAP 処理の有無に関わらず、Al-Mg 合金の陽極酸化膜[(b), (e)]には正常部(N)と析出物が存在する箇所(P)が混在していた。正常部では、約 10 nm 径の孔を持つポーラス型の陽極酸化膜が形成されていたが[(a), (d)], 析出物上では、陽極酸化膜は形成されていなかった[(c), (f)]。また、析出物と正常な陽極酸化膜の境界部には、空隙が認められた。この析出物は、Si あるいは Fe–Al 系の金属間化合物であることが前報^{8,9)}にて確認されている。

Fig. 2 FE-SEM images of Al-Mg alloy without ECAP (a, b, c) and with (d, e, f) anodized at $400\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ for 40 min.

Fig. 3 SEM images of anodized Al and Al-Mg alloys without ECAP and with.

Fig. 3 に Al, Al-Mg 合金の陽極酸化膜の平均的な箇所の SEM 観察像を示す. Al[(a), (b)], Al-Mg 合金[(c), (d)] の陽極酸化膜には不純物元素からなる第 2 相析出物が酸化されずにそのまま残存していることが分かる. この析出物は,

ECAP の有無に関わらず存在するが, ECAP を行った方が微細な析出物[図(b), (d)中の矢印の箇所]が増加しており, その分大きな析出物が減少した. ECAP 処理では第 2 相粒子を細かく分断することができるとされており^{5,14)},

Fig. 4 Time-dependence of the anodic current densities of anodized Al and Al-Mg alloys at constant potential of 1.2 V in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 . $\bigcirc$ ●: anodized at 100 A/m^2 , $\square$ ■: 200 A/m^2 , $\triangle$ ▲: 400 A/m^2 , $\bigcirc$ □ $\triangle$: without ECAP, $\bullet$ ■ $\blacktriangle$: with ECAP, Anodizing duration: 40 min (a), (b) and 20 min (c).

Fig. 5 Effect of annealing on the time-dependence of the anodic current densities of anodized Al-Mg alloys at constant potential of 1.2 V in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 solution. $\blacktriangle$: annealing-free, $\bullet$: 473 K, $\blacksquare$: 523 K, $\blacklozenge$: 573 K, $\triangle$: without ECAP, $\blacktriangle$ ● $\blacksquare$ $\blacklozenge$: with ECAP, Anodized at $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for 40 min (a) and 20 min (b).

本研究においても、ECAPにより析出物が小さくなった。一方、不純物を含まない Al-Mg 合金の陽極酸化膜[(e), (f)]には、析出物はほとんど認められなかった。

3.2 耐食性に及ぼす ECAP 処理および熱処理の影響

3 種類の電流密度において陽極酸化を行った Al, Al-Mg 合金を 0.2 mol/L の AlCl_3 溶液中で 1.2 V (vs. NHE) に保持した際のアノード電流密度の経時変化を Fig. 4 に示す。何れの供試材においても、アノード電流密度はある時間で急激に増加した。これは孔食が発生したためである。Al (a) では陽極酸化の電流密度に関わらず、ECAP を行った方が孔食が発生するまで長時間を要した。すなわち、陽極酸化した Al の耐孔食性は、ECAP により改善された。それに対して、Al-Mg 合金[(b), (c)]では、不純物の有無にかかわらず、何れの陽極酸化の電流密度においても、ECAP 処理を行った方が孔食が発生するまでの時間が短くなっており、耐孔食性は ECAP 処理をした方が劣化した。

ECAP 処理した Al-Mg 合金を焼鈍し、その後、 400 A/

m^2 で陽極酸化して耐孔食性を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。陽極酸化した Al-Mg 合金に孔食が発生するまでの時間は、焼鈍温度が高くなる程長くなった。特に不純物が含まれない場合 (b) は、焼鈍温度 573 K において ECAP 無しの場合と同程度まで回復した。ところで、電流密度の経時変化のほとんどの曲線において、アノード電流密度の小刻みな変動が観察された。電子顕微鏡観察により、孔食の発生する環境条件下において、はじめ多数の孔食が発生するが、それらの多くは不安定で多くのものは再不動態化されてしまい、初期に進行し易い孔食だけが成長を続けてマクロな孔食となることが報告されている²⁾。Fig. 4, 5 における電流密度の小刻みな変動は、孔食部において孔食と再不動態化が繰り返し生じていることを示唆している。

3.3 陽極酸化した Al-Mg 合金の腐食時の表面形態

陽極酸化した Al-Mg 合金に 0.2 mol/L の AlCl_3 溶液中で 1.2 V (vs. NHE) の定電位に保持し、孔食を発生させた。その表面形態を Fig. 6 に示す。アノード電流密度が増加し始

(a), (b) : initial stage of pitting corrosion
 (c), (d) : after stable pitting corrosion

Fig. 6 SEM images of anodized Al-Mg alloy without ECAP after kept 1.2 V in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 solution.

(a), (b) : initial stage of pitting corrosion
 (c), (d) : after stable pitting corrosion

Fig. 7 SEM images of anodized Al-Mg alloy (Impurity-free) without ECAP after kept 1.2 V in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 solution.

Fig. 8 Time-dependence of strain in Al and Al-Mg alloys during anodization at $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in a solution containing $1.53 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of H_2SO_4 and $0.0185 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at 293 K.

Fig. 9 Effect of annealing on the strain in Al-Mg alloys during anodization at $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in a solution containing $1.53 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of H_2SO_4 and $0.0185 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at 293 K.

めた直後の SEM 像[(a), (b)]から、腐食の初期に陽極酸化膜中にクラックが進展していることが分かる。このクラックは、腐食試験前の陽極酸化膜には存在していない(Fig. 2, 3)ことから、腐食により生じたことは明らかである。陽極酸化した Al-Mg 合金では、不純物からなる析出物が酸化されずに酸化膜中にそのまま残存しており(Fig. 2)、その場合、Al の孔食はその析出物の周辺から生じることが報告されている^{10,11)}。Fig. 6 に示すクラックは析出物を經由しており、析出物の周辺で腐食が始まり、陽極酸化膜にクラックが入ったと考えられる。クラックの箇所では素地の Al-Mg 合金が露出することになるため、Al の孔食が促進されることが予想される。孔食進行後[(c), (d)]は初期に発生したクラックが拡がり、円形状につながった。また、一部の酸化膜は剥離し(d)、Al-Mg 合金の素地が露出した。

Fig. 7 に不純物を含まない Al-Mg 合金の陽極酸化後の腐食時の表面形態を示す。不純物を含む場合と同様に、腐食の初期[(a), (b)]にクラックが形成され、孔食進行後[(c), (d)]は、クラックが繋がり、酸化膜が剥離した。不純物を含まない Al-Mg 合金では、析出物がほとんど生じていないことから(Fig. 3)、クラックの起点は不明である。しかし、

99.99% 以上の高純度 Al においても微量の不純物元素 Fe からなる Fe-Al 系金属間化合物(FeAl_3)が陽極酸化膜中に残存し、欠陥部を形成することが報告されており¹⁵⁾、不純物をほとんど含まない Al-Mg 合金においてもミクロな欠陥が酸化膜中に存在している可能性がある。

3.4 陽極酸化膜の内部応力に及ぼす ECAP 処理および熱処理の影響

Fig. 8 に Al, Al-Mg 合金を 400 A/m^2 で陽極酸化した際に基板に生じた歪みを示す。歪みが正の値であれば、陽極酸化膜に引張りの内部応力が、負の値であれば圧縮の内部応力が存在することを表している。Al, Al-Mg 合金とも ECAP 処理の有無に関わらず、陽極酸化初期、酸化膜に引張りの内部応力が生じたが、約 30 秒後、その内部応力は圧縮応力に反転した。電解を停止すると、更に大きな圧縮応力が生じた。Al(a)では、陽極酸化膜の内部応力は ECAP 処理有りとなしの場合ではほぼ同一であり、酸化膜の内部応力に及ぼす ECAP の影響は特に認められなかった。それに対して、Al-Mg 合金[(b), (c)]では、ECAP 処理を行った方が圧縮の内部応力が明らかに大きくなった。特に不純物を含む場合

(b), ECAP の影響が顕著であった。

ECAP 処理した Al-Mg 合金を各温度で焼鈍した後、陽極酸化した際の基板の歪みを調べた。その結果を Fig. 9 に示す。Al-Mg 合金[(a), (b)]の陽極酸化膜の内部応力は、焼鈍温度が高くなる程小さくなった。また、不純物を含まない方(b)が、より低い焼鈍温度で内部応力が緩和された。ECAP 処理した陽極酸化 Al-Mg 合金に孔食が発生するまでの時間は、焼鈍温度が高くなる程長くなっており(Fig. 5)、陽極酸化膜の内部応力が焼鈍温度が高くなる程低下することと対応している。すなわち、陽極酸化膜の内部応力が耐孔食性に影響を及ぼしていることが示唆される。

Fig. 10 に 400 A/m^2 で陽極酸化した Al-Mg 合金を 0.2 mol/L の AlCl_3 溶液中で 1.2 V (vs. NHE) の定電位に保持した際のアノード電流密度および基板の歪みの経時変化を示す。2000 秒を過ぎたところでアノード電流密度は急激に増加した。これは陽極酸化した Al-Mg 合金に孔食が発生したためである。しかし、2000 秒付近の孔食発生時に、陽極酸化膜の内部応力はほとんど変化しなかった。酸化膜の内部応力は孔食反応がかなり進行した約 12000 秒後に著しく減少しており、腐食により圧縮応力が解放されることが分かった。本研究においては、歪みゲージを用いて測定した基板の歪みは

Fig. 10 Time-dependence of strain in Al-Mg alloy anodized at $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ and anodic current density while kept at constant potential of 1.2 V in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 .

供試材全体の平均的なものであるため、局部腐食である孔食の開始時には、基板の歪みの変化を検出できなかった。しかし、孔食がある程度進行すると、陽極酸化膜の圧縮応力が明らかに解放された。

陽極酸化膜に圧縮応力が残留するという事は、酸化膜自身は膨張する傾向があるにも関わらずそれが基板により抑えられて圧縮させられている状態を意味している。すなわち基板からの拘束がなくなれば、酸化膜には引張り方向の応力が発生する。基板の Al-Mg 合金が腐食し始めると、その箇所では、基板からの拘束がなくなるので、酸化膜には引張りの応力が発生し、クラックが生じることにより酸化膜に残留する圧縮応力が減少すると推察される。

3.5 Al, Al-Mg 合金の内部応力に及ぼす ECAP の影響

ECAP 処理後、焼鈍した Al, Al-Mg 合金の X 線回折パターンを Fig. 11 に示す。回折ピークは、何れも Al(311)面に由来するものである。(311)面の回折角は、Al(a)の場合、ECAP 処理の有り無しに関わらずほぼ同じであったが、Al-Mg 合金[(b), (c)]では、ECAP 処理を施すことにより、高角度側に移行した。Al-Mg 合金を焼鈍するとその温度の増加に伴い、(311)面の回折角は低角度側に移行し、ECAP 処理無しの場合に近づいた。

Table 3 に X 線回折の結果から求めた Al, Al-Mg 合金の格子定数を示す。Al(a)では格子定数に及ぼす ECAP の影響はほとんど見られなかったが、Al-Mg 合金[(b), (c)]では、格子定数は ECAP 処理を行うと小さくなり、焼鈍を行うことで ECAP 処理無しの場合に近づいた。これらの結果から、Al-Mg 合金に ECAP 処理を行うと圧縮の内部応力が生じ、また、その圧縮の内部応力は焼鈍により緩和されることが分かった。

通常、金属表面に陽極酸化膜が形成されると、下地金属と酸化膜のモル容積の違いにより、酸化膜に内部応力が生じる。Pilling-Bedworth 比(酸化膜と素地金属のモル容積比)が 1.28 と 1 より大きな $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 系では酸化膜に圧縮応力が残留することが報告されている¹⁶⁾。すなわち、容積の膨張により酸化膜は膨張しようとするが、バルク素地からの拘束のため膨張できないので、結局酸化膜に圧縮応力が残留するこ

Fig. 11 X-ray diffraction patterns of Al and Al-Mg alloys annealed at various temperatures after ECAP.

Table 3 Lattice constants of Al and Al-Mg alloys calculated by X-ray diffraction patterns.

Substrate		2θ (°)	Intensity (cps)	d_{311} (nm)	half width (°)	Lattice constant by $d_{(311)}$ (nm)
Al (a)	Without ECAP	94.22	2222	0.12209	0.143	0.40492
	With ECAP	94.23	1250	0.12208	0.211	0.40488
Al-Mg alloy (b)	Without ECAP	93.85	2022	0.12246	0.129	0.40613
	With ECAP	93.94	795	0.12237	0.360	0.40584
	ECAP+473 K annealing	93.91	852	0.12240	0.231	0.40594
	ECAP+523 K annealing	93.91	1519	0.12240	0.198	0.40594
	ECAP+573 K annealing	93.89	3254	0.12242	0.128	0.40601
Al-Mg alloy (c) (Impurity-free)	Without ECAP	93.75	1664	0.12255	0.137	0.40647
	With ECAP	93.83	924	0.12247	0.396	0.40620
	ECAP+473 K annealing	93.81	1340	0.12250	0.184	0.40627
	ECAP+498 K annealing	93.79	3527	0.12252	0.163	0.40634
	ECAP+523 K annealing	93.79	2541	0.12252	0.131	0.40634

とになる。本研究の陽極酸化膜においても圧縮応力が生じていることが分かった。

一方、陽極酸化した Al-Mg 合金については、ECAP を行った方が孔食時に陽極酸化膜にクラックが発生し易く、耐孔食性が劣化することが報告されている¹⁰⁻¹¹⁾。Al-Mg 合金の陽極酸化膜の圧縮応力は、ECAP を行った方が大きくなっており (Fig. 8)、この内部応力の増加が腐食時に陽極酸化膜にクラックが生じ易くなることと関係していると推察される。

Al-Mg 合金の陽極酸化膜の内部応力が、ECAP を行った方が大きくなるのは、Al-Mg 合金自体の内部応力が ECAP を行った方が大きいと思われる。ECAP を行った陽極酸化 Al-Mg 合金の耐孔食性が焼鈍により改善されたのは、陽極酸化膜の内部応力が焼鈍により減少したためと考えられる。

孔食の誘導期間(孔食が開始するまでの時間)では、析出物の周辺で Al の腐食が開始し、そこを起点にクラックが発生すると考えられる。このクラックがある程度大きくなると、マクロな孔食が開始すると推察される。

4. 結 論

ECAP 処理を行った陽極酸化 Al-Mg 合金の耐孔食性に及ぼす熱処理の影響を電気化学的手法を用いて調べた。陽極酸化した Al-Mg 合金に孔食が発生するまでの時間は ECAP 処理を行った方が短くなっており、ECAP により耐孔食性が劣化した。しかし、陽極酸化 Al-Mg 合金の耐孔食性は、ECAP 処理後、焼鈍を行うと温度の上昇に伴い ECAP 無しの場合と同レベルまで改善された。陽極酸化膜には圧縮の内部応力が残存し、ECAP 処理を行うとその内部応力が大きくなることが分かった。陽極酸化膜の圧縮応力は、焼鈍温度が高くなる程減少した。ECAP 処理により Al-Mg 合金の内部応力が増加するため、陽極酸化膜の内部応力も増加し、酸化膜にクラックが生じ易くなると考えられる。ECAP を行

った陽極酸化 Al-Mg 合金の耐孔食性が焼鈍により改善されたのは、陽極酸化膜の内部応力が焼鈍により減少したためと考えられる。

本研究は、(株)日本アルミニウム協会のアルミニウム研究助成(平成 18 年度)により行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) H. H. Uhlig: *Corrosion and Corrosion Control* (in Japanese, Sangyo Tosho, Tokyo, 1968) pp. 320-332.
- 2) G. Ito: *Corrosion Science and Engineering* (in Japanese, Corona Publishing Co., Tokyo, 1973) pp. 306-315.
- 3) R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov and N. K. Tsenev: *Mater. Sci. Eng.* **A137**(1991) 35-41.
- 4) R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov: *Prog. Mater. Sci.* **45**(2000) 103-109.
- 5) Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. S. Mishra, S. L. Semiatin, M. J. Saran and T. C. Lowe: *Ultrafine Grained Materials II*, The Minerals, (Metals & Materials Society, Warrendale, PA 2002).
- 6) Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto and T.G. Langdon: *Mater. Sci. Tech.* **16**(2000) 1239-1245.
- 7) Z. Horita, T. Fujinami, T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng.* **A318** (2001) 34-41.
- 8) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: *J. Japan Inst. Metal.* **69**(2005) 892-898.
- 9) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: *Mater. Trans.* **47**(2006) 1163-1169.
- 10) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: *J. Japan Inst. Metal.* **70**(2006) 534-540.
- 11) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: *Mater. Trans.* **48**(2007) 21-28.
- 12) Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Metallurgical and Mater. Trans. A* **31A**(2000) 691-701.
- 13) Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Metallurgical and Mater. Trans. A* **29A**(1998) 2503-2510.
- 14) V. V. Stolyarov, R. Lapovok, I. G. Brodova and P. F. Thomson: *Mater. Sci. Eng.* **A357**(2003) 159-167.
- 15) K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson and G. C. Wood: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* **35**(1984) 374-382.
- 16) M. Seo and K. Ueno: *J. Finish. Soc. Jpn.* **51**(2000) 365-370.