Al-Fe 合金の耐孔食性に及ぼす 巨大ひずみ加工 HPT 処理の影響^{*1}

中野 博 昭¹ 山口 拓 人^{2,*2} 山 田 遥 平² 大 上 悟¹
孫 仁 俊³ 堀 田 善 治¹ 古 賀 弘 毅⁴

¹九州大学大学院工学研究院材料工学部門

²九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

³慶北大学工科大学金属新素材工学科

⁴福岡県工業技術センター機械電子研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 11 (2013), pp. 489–496
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Effects of High-Pressure Torsion on the Pitting Corrosion Resistance of Aluminum-Iron Alloys

Hiroaki Nakano¹, Hiroto Yamaguchi^{2,*2}, Yohei Yamada², Satoshi Oue¹,
In-Joon Son³, Zenji Horita¹ and Hiroki Koga⁴

¹Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

²Department of Materials Process Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

³Department of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

⁴Mechanics and Electronics Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center, Kitakyushu 807-0831

The effects of reducing the grain size by high-pressure torsion (HPT) on the pitting corrosion resistance of Al-Fe alloys with Fe contents of 0.5, 2, and 5 mass% were investigated by means of polarization curves in solutions containing 0.1 mol·dm⁻³ Na₂SO₄ and 8.46 mmol·dm⁻³ NaCl (300 ppm Cl⁻) at 298 K and by surface analysis. The potentials for pitting corrosion of the Al-Fe alloys were clearly shifted to the noble direction by HPT, leading to an improvement in pitting corrosion resistance. This improvement was larger in the Al-0.5%Fe and Al-2%Fe alloys and smaller in the Al-5%Fe alloy. The Al-Fe alloys contained precipitates of Al-Fe intermetallic compounds, around which pitting corrosion occurred. The Al-5%Fe alloy, in particular, contained large precipitates tens of micrometers in size, and pitting corrosion was significant around these large precipitates. It is evident from the time-dependence of the corrosion potential and the polarization resistance of the corrosion reaction that the formation rate of Al oxide films increases as a result of HPT. It was therefore concluded that the improvement in pitting corrosion resistance of the Al-Fe alloys with HPT is caused by increasing the oxidation rate of Al. [doi:10.2320/jinstmet.J2013040]

(Received June 14, 2013; Accepted July 11, 2013; Published November 1, 2013)

Keywords: aluminum-iron alloy, high pressure torsion, corrosion resistance, pitting corrosion, polarization curve

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生成しやすい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やすい¹⁻⁷⁾。Al 合金の耐孔食性については、従来より多数報告されており、溶液の Cl⁻ 濃度、pH 等が大きな影響を及ぼすことが知られている¹⁻⁷⁾。一方、近年、強ひずみ加工である ECAP (equal-channel angular pressing), CREO (continuous rotation evolutionary control), HPT (High Pressure Torsion) 等により Al の結晶

粒を微細にして、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⁸⁻¹³⁾。これら強ひずみ加工法の中でも特に HPT はより大きな歪みの導入が可能であり、Al の結晶粒をより微細にすることができる。巨大ひずみ加工法により結晶粒を微細にすると Al の耐孔食性は向上するという報告もあるが¹⁴⁻¹⁸⁾、通常、金属の結晶粒が小さくなると、粒界が多くなるため、耐食性は悪くなるという報告¹⁹⁻²²⁾もあり不明な点が多い。

Al のリサイクルを考えた場合、その過程で不純物として Fe が混入する。リサイクルした Al に強ひずみ加工を適用する場合、Al-Fe 合金の耐孔食性に及ぼす強ひずみ加工の影響を明確にすることは重要である。そこで、本研究では種々の Fe 含有率の Al-Fe 合金に HPT 処理を行い、結晶粒を微細化した後、耐孔食性を電気化学的手法を用いて調査した。また、電極電位、電気化学インピーダンスを測定して、HPT 処理により Al-Fe 合金の耐孔食性が変化する要因について

^{*1} Mater. Trans. **54**(2013) 1642–1649 に掲載

^{*2} 九州大学大学院生、現在：三菱マテリアル㈱ (Graduate Student, Kyusyu University, Present address: Mitsubishi Materials Co., Ltd.)

考察した

2. 実験方法

99.99 mass%以上の純 Al に Fe をそれぞれ 0.5, 2, 5% 含有させた 3 種の Al-Fe 合金を供試材とした. Al-Fe の 2 元系平衡状態図²³⁾によると Fe1.8 mass% の共晶点で Al と Al₃Fe の共晶組織となるので, Al-0.5%Fe 合金は初晶 Al と共晶, Al-2%Fe 合金はほぼすべて共晶, Al-5%Fe 合金は初晶 Al₃Fe と共晶からなると予想される. 各試料は直径 20 mm の押し出し材であり, その中心部より直径 10 mm, 厚さ 1 mm の試料を切り出した. Fig. 1 に HPT 法による歪み導入の模式図を示す. Fig. 1 に示すように上下方向から 60 GPa の圧力をかけ, 更に下の金型を 1 回転・min⁻¹ の速度で 10 回, 回転させ金型と試料の摩擦を利用して試料をねじり, 大きな剪断歪みを加えることで結晶粒を微細化させた.

腐食試験では, 供試材のエッジからの腐食を防止するため, 0.6 cmφ の評価面を残し, それ以外は防水テープにより被覆した. エメリー紙 (No. 320, 600, 1500) で研磨し, NaOH 0.75 mol・dm⁻³, 298 K の水溶液中で 30 秒間エッチング後, HNO₃ 0.48 mol・dm⁻³ の水溶液で 30 秒間中和処理を行った供試材について, Na₂SO₄ 0.1 mol・dm⁻³ および NaCl 8.46 mmol・dm⁻³ (300 ppm Cl⁻) の 298 K の水溶液に大気中で 30 分間浸漬後, 測定開始電位を腐食電位より卑な -0.8 V (vs. NHE) とし, 電位掃引法により 0.5 mV・s⁻¹ の速度で貴な方へ電位を掃引させ分極曲線を測定した. また, 同溶液中に供試材を 30 分間浸漬した後, -0.1 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. 電極電位は, 参照電極として飽和 KCl, Ag/AgCl 電極 (0.197 V vs. NHE, 298 K) を用いて測定したが, 電位は標準水素電極基準に換算して表示した.

0.1 mol・dm⁻³ の Na₂SO₄ および 8.46 mmol・dm⁻³ の NaCl を含む 298 K の溶液中における Al-Fe 合金の腐食電位の経時変化を調べた. Al の自然酸化膜はバリア型であるので, バリア型酸化膜を形成させるホウ酸塩を含む中性浴 (0.5 mol・dm⁻³ H₃BO₃ + 0.05 mol・dm⁻³ Na₂B₄O₇・10H₂O) において 1 A・m⁻² の定電流アノード電解を行い, アノード電位の経時変化を調べた. このアノード電位により Al 酸化膜の形

成速度に及ぼす HPT の影響を予想した. Al 酸化膜の厚さは, 高周波グロー放電発光分析法 (rf-GDOES) により, 分析径: φ2 mm, アルゴン圧力: 600 Pa, 出力: 40 W, パルス周波数: 2000 Hz, デューティサイクル: 0.125 の条件により評価した.

次に, Na₂SO₄ 0.1 mol・dm⁻³ および NaCl 8.46 mmol・dm⁻³ を含む溶液において, その腐食電位で ±200 mV の交流正弦波 (周波数 10⁻¹ ~ 10⁴ Hz, 10 点/decade) を重畳し, 作用極-参照電極間の電圧変化から周波数解析器を用いてインピーダンスおよび位相差の周波数依存性を測定した. 各周波数に対応するインピーダンスの実数部と虚数部から Nyquist 図を作成した.

また, HPT 前後における Al-Fe 合金の表面形態を電解研磨後, SEM により観察した. 電解研磨は, エメリー紙 (No.1500) で研磨した供試材を NaOH 0.75 mol・dm⁻³ を含む 298 K の水溶液中で 30 秒間エッチングし, 次に 0.48 mol・dm⁻³ HNO₃ 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 分間行った. 孔食を発生させた箇所は, 電解研磨した供試材を 0.6 mol・dm⁻³ の NaCl を含む 298 K の水溶液中に 40 時間浸漬した後, SEM により観察した.

3. 結果および考察

3.1 表面形態に及ぼす HPT 処理の影響

Fig. 2 に HPT 処理を行っていない Al-0.5%Fe 合金の表面 SEM 像および EDX スペクトルを示す. SEM 像 (a) より, 第 2 相である晶出物 (図中の白い箇所) が存在していることが分かる. 晶出物以外の箇所の EDX スペクトル (b) では Al のみが検出されたのに対して, 晶出物の箇所の EDX スペクトル (c) では, Al 以外に Fe が検出された. 不純物として Fe を含む Al では, Fe-Al 系の金属間化合物が晶出す

Fig. 1 Schematic diagram of HPT.

Fig. 2 SEM image and EDX spectra of the Al-0.5%Fe alloy without HPT.

ることが知られている²⁴⁾。Al-Fe の 2 元系平衡状態図からこの晶出物は Al_3Fe と考えられるので、以下この晶出物を Al_3Fe として記述する。

Fig. 3 に HPT 処理を行っていない各種 Fe 含有率の Al-Fe 合金の表面 SEM 像を示す。Al-0.5%Fe(a)において、白い点状の Al_3Fe 晶出物が全面にわたり見られた。この Al_3Fe の晶出物は、Al-2%Fe(b)、Al-5%Fe(c)と Fe の含有量が高くなるに伴い増加した。特に Al-5%Fe(c)では、初晶 Al_3Fe の巨大な晶出物(図中矢印で示す)も観察された。

Fig. 4 に HPT 処理前後の Al-0.5%Fe 合金の表面 SEM 像を示す。HPT 処理前(a)の Al 合金の結晶粒径は数 $10\text{ }\mu\text{m}$ であるのに対して、HPT 処理後(b)は $1\text{ }\mu\text{m}$ 前後とかなり微細化しているのが分かる。一方、 Al_3Fe の晶出物は HPT 処理後も認められ、そのサイズは HPT 処理前とほとんど差がなかった。

Fig. 5 に HPT 処理前後の Al-5%Fe 合金の表面 SEM 像を示す。HPT 処理前[(a), (b)]の Al 合金には、初晶 Al_3Fe の巨大な晶出物が見られ、HPT 処理後[(c), (d)]も大きな

晶出物はサイズが小さくなることなくそのまま残存した。材料に大きなせん断変形を与えることができる ECAP, CREO 処理では晶出物等の第 2 相粒子を細かく分断することができると言われているが^{18-20,25)}、本研究の HPT 処理の条件では、 Al_3Fe の晶出物のサイズはほとんど変化しなかった。

電解研磨した HPT 処理有りの Al-Fe 合金を $\text{NaCl } 0.6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ を含む溶液中に 40 時間浸漬して、表面を SEM により観察した。浸漬後の表面 SEM 像を Fig. 6 に示す。Al-0.5%Fe(a)においては小さな晶出物が多数見られ、それぞれの晶出物の周辺で数 μm サイズのピットが認められ孔食が開始していることが分かった。一方、Al-5%Fe(b)においては数十 μm サイズの大きな晶出物があり、その周辺で激しく孔食が進行している様子が認められた。 NaCl 水溶液中での Al, Al_3Fe の浸漬電位は、それぞれ -0.76 , -0.56 V と報告されており²⁶⁾、 Al_3Fe の方が貴である。このため、 Al_3Fe の晶出物が Al の基地に対してカソードとなり、Al の孔食はこの晶出物をカソードとして局部電池を形成しながら生じている。晶出物が小さくなるほど、すなわちカソード面積が小

Fig. 3 SEM images of the morphology of the Al-Fe alloys without HPT.

Fig. 4 Effect of HPT on the morphology of the Al-0.5%Fe alloy.

Fig. 5 Effect of HPT on the morphology of the Al-5%Fe alloy.

Fig. 6 SEM images of the Al-Fe alloys with HPT after dipping in $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl solution for 40 h.

さくなるほど孔食の駆動力は小さくなる。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(不動態皮膜がいったん破壊されても速やかに補修され再び不動態化)されてしまい、初期に進行しやすい孔食だけが成長を続けてマクロな孔食となることが電子顕微鏡観察により報告されている²⁾。すなわち、晶出物が大きいと初期に大きな孔食が生じ、それが成長を続けてマクロな孔食になると考えられる。なお、本研究では、 Al_3Fe 晶出物/Al マトリックス界面の Al が集中的に腐食した。電気伝導度が高い溶液あるいはアノードとカソードの電位差が大きい場合は、必ずしもカソード近傍で腐食が生じるわけではない。本研究では、溶液の電気伝導度が比較的低く、また Al と Al_3Fe の浸漬電位の差が大きくないため、 Al_3Fe 晶出物/Al マトリックス界面の Al が優先的に腐食したと考えられる。

3.2 Al-Fe 合金の耐孔食性に及ぼす HPT 処理の影響

Fig. 7 に各種 Fe 含有率の Al-Fe 合金の分極曲線に及ぼす

HPT 処理の影響を示す。いずれの供試材においても腐食電位からアノード方向に分極させるとある電位で電流密度が急激に増加した。この電流密度の増加は、孔食の発生によるものである。孔食が発生する電位(孔食電位)はいずれの Fe 含有率の Al-Fe 合金においても明らかに HPT 処理を施した方が貴に移行しており、HPT 処理により耐孔食性が改善された。Fe 含有率の違いに着目すると、HPT 処理による孔食電位の貴な方への移行の程度は、0.5% の場合が最も大きく、5% では小さかった。また、HPT 処理の有無にかかわらず、Al-Fe 合金の孔食電位は、Fe 含有率が高くなるほど、卑な方に移行した。孔食が始まる電流密度に及ぼす HPT 処理の影響は特に見られず、Fe0.5% の場合が最も高く、Fe2% と 5% ではほとんど差がなかった。

Fig. 8 に各種 Fe 含有率の Al-Fe 合金を -0.1 V に保持した場合の電流密度の経時変化を示す。いずれの供試材においてもそのアノード電流密度はある時間で孔食の発生により急激に増加した。孔食が発生するまでの時間は、いずれの供試材とも HPT 処理した方が長かった。HPT 処理による孔食

Fig. 7 Effect of HPT on the polarization curves of the Al-Fe alloys in a solution containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ and $8.46 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

Fig. 8 Time-dependence of the anodic current density of the Al-Fe alloys at constant potential of -0.1 V in a solution containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ and $8.46 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

Fig. 9 Time-dependence of the corrosion potential of the Al-Fe alloys in a solution containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ and $8.46 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ at 298 K .

が発生するまでの時間の増加は、Fe 含有率が 0.5%と 2%の場合は大きかったが、5%では小さかった。これは、HPT 処理による孔食電位の貴な方への移行の程度が Fe5%では小さいことと対応している。すなわち、HPT 処理による Al-Fe 合金の耐孔食性改善の効果は Fe 含有率が 0.5%と 2%では大きい、Fe5%では小さいと言える。

3.3 HPT 処理による耐孔食性改善の要因

Fig. 9 に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の Na_2SO_4 および $8.46 \text{ mmol} \cdot$

dm^{-3} の NaCl を含む 298 K の溶液中における各種 Fe 含有率の Al-Fe 合金の腐食電位の経時変化を示す。腐食電位は、初期から時間の経過とともに貴な方向に移行した。これは溶液に浸漬中に Al の自然酸化膜が形成されたためと考えられる。腐食電位は HPT 処理した方がより早く貴側に移行しており、HPT により酸化膜の形成速度が速くなることを示唆している。また、腐食電位の貴な方への移行の程度は、HPT 処理の有り無しにかかわらず Fe 含有率 0.5%の場合が最も小さく、Fe2%と 5%の場合はほぼ同等であった。

ところで、上記の Al 酸化膜の形成速度は、腐食電位より推定しているため、Al 全面の平均的なものについてである。本研究における Al-Fe 合金の孔食は、晶出物の周辺で生じていることから、厳密には、晶出物周辺の Al 酸化膜の形成速度について検討する必要がある。しかし、ここでは、晶出物周辺の酸化膜の形成速度は、晶出部から離れた部分の平均的な酸化膜の形成速度とほぼ同一であると仮定して考察した。

Al の自然酸化膜はバリア型であるので、バリア型酸化膜を形成させるほう酸塩を含む中性溶液で $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ のアノード電解を行いその際の陽極電位を測定した。Fig. 10 に Al-2%Fe 合金の陽極電位の経時変化を示す。アノード電位は、電解時間の増加に伴い貴に移行しており、HPT 処理をした方がより早く貴に移行した。HPT 処理をした方がより早く貴な方に移行したのは酸化膜の生成速度がより速いためと考えられるが、それを確認するために、2600 秒電解後の酸化膜の厚さを rf-GDOES にて評価した。Fig. 11 に $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で 2600 秒間アノード電解した Al-2%Fe 合金の rf-GDOES 深さプロファイルを示す。酸素のプロファイルを見ると、HPT 処理をした方が、Al 酸化膜の膜厚が厚くなっていることが分かる。すなわち、Fig. 10 において、アノード電位が、HPT 処理をした方がより早く貴に移行したのは、酸化膜の

生成速度が HPT 処理により増加したためであることが確認された。

Fig. 12 に各種 Fe 含有率の Al-Fe 合金を $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ でアノード電解した際の陽極電位の経時変化を示す。なお、酸化

Fig. 10 Time-dependence of anodic potential of the Al-2%Fe alloys at $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in a solution containing $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Fig. 11 Rf-GDOES depth profiles of the Al-2%Fe alloy after electrolysis at $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ for 2600 seconds in a solution containing $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Fig. 12 Time-dependence of anodic potentials of the Al-Fe alloys at $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ in a solution containing $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

膜の厚さを評価する場合は Fig. 10 に示すように長時間のアノード電解を行ったが、ここでは初期の酸化膜の形成挙動を評価するため短時間の電解を行った。いずれの供試材においてもアノード電位は、電解時間の増加に伴い直線的に貴に移行しており、HPT 処理をした方がより早く貴に移行した。アノード電位の移行は、酸化膜の生成速度に対応しており、中性液でのバリア型酸化膜は、HPT 処理をした方がより早く形成され则认为られる。これらの結果は、 Cl^- を含む Na_2SO_4 水溶液中での腐食電位の経時変化の結果ともよく一致している。また、アノード電位の貴な方への移行の程度は、HPT 処理の有無しにかかわらず Fe 含有率が 0.5% の場合が最も小さく、Fe2% と 5% の場合はほぼ同等であった。Fe 含有率が 0.5% の場合は、Al の酸化膜の形成速度が Fe2%、5% の場合に比べ遅いことが予想される。Al 酸化膜の形成速度と結晶組織の関係を考察すると、初晶 Al_3Fe の影響は小さく、Al と Al_3Fe の共晶が多くなるほど酸化膜の形成速度は速くなると考えられる。結晶粒界、転位のような格子欠陥部は正常部よりもポテンシャルエネルギーが高くまた、不純物が偏析するので、一般に金属の酸化反応はそのような格子欠陥部で速くなることが知られている^{1,2)}。HPT 処理を施すと結晶粒界、転位が急増する。Al の酸化速度は、HPT により結晶粒界、転位が増加するため速くなると予想される。酸化膜の形成速度が速い供試材では、たとえ初期に孔食が発生しても、すぐに再不働態化されてしまい孔食は成長しないと考えられる。以上のことから HPT 処理により Al-Fe 合金の耐孔食性が改善される原因としては、Al の酸化速度が増加することが考えられる。

Al-Fe 合金の腐食反応の分極抵抗を評価するために、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の Na_2SO_4 および $8.46 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の NaCl を含む溶液中で腐食電位において交流インピーダンスを測定した。Fig. 13 に試験液に浸漬した直後に測定した Al-Fe 合金の Nyquist 図を示す。いずれの Fe 含有率の Al-Fe 合金においても HPT 処理した方が Nyquist 図の半円の径が大きくなっており、腐食反応の分極抵抗は HPT 処理により増加していることが分かる。Fe 含有率の違いに着目すると、HPT 処理による分極抵抗の増加の程度は、Fe0.5% の場合が最も大き

く、5%では小さかった。この傾向は、Fig. 7 に示す HPT 処理による孔食電位の貴な方への移行の程度と対応している。HPT 処理によるこの分極抵抗の増加は Al の酸化速度が増加するためと考えられる。

以上述べたように、Al-Fe 合金の耐孔食性改善に対する HPT 処理の効果は、Fe 含有率により異なった。Fe 含有率が 0.5% と 2% の場合は、HPT 処理による耐孔食性の改善効果が大きかったが、Fe が 5% と高くなると HPT 処理による改善効果が小さくなった。Fe 含有率が 5% になると、巨大な初晶 Al_3Fe が存在するため、この晶出物をカソードとする局部電池反応の駆動力が大きいと予想され、HPT 処理により Al の酸化速度が増加しても耐孔食性の改善効果が小さい。Al-Fe の 2 元系平衡状態図によると、共晶点は Fe 1.8 mass% であるので、Fe 含有率が 1.8 mass% を超えて巨大な初晶 Al_3Fe が共存するようになると、HPT 処理による耐孔食性の改善効果は小さいと言える。一方、Fe 含有率が 0.5% と 2% の場合は、2% の方が Al_3Fe の晶出物が多いにもかかわらず Al-Fe 合金の耐孔食性はほぼ同等であった。Fe 含有率が 2% の場合は、 Al_3Fe の晶出物が小さいため、初期に孔食が発生しても、すぐに再不働態化されることが予想される。また、Fe 含有率が 0.5% と 2% の場合では、2% の方が Al の酸化速度が速いため Al_3Fe の晶出物が多いにもかかわらず耐孔食性は Fe0.5% の場合と同等になったと考えられる。

4. 結 論

各種 Fe 含有率の Al-Fe 合金の耐孔食性に及ぼす HPT 処理による結晶粒微細化の影響を電気化学的手法を用いて調べた。Al-Fe 合金の孔食電位はいずれの Fe 含有率においても HPT 処理を施した方が明らかに貴に移行しており、HPT 処理により耐孔食性が改善されることが分かった。HPT 処理による Al-Fe 合金の耐孔食性改善の効果は Fe 含有率が 0.5% と 2% では大きかったが、Fe5% では小さくなった。Al-Fe 合金には Fe-Al 系の金属間化合物が晶出しており、孔食はその析出物の周辺で発生した。特に Fe 含有率が 5% の Al-

Fig. 13 Nyquist plots for the Al-Fe alloys containing various amounts of Fe measured in a solution containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 and $8.46 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl .

Fe 合金においては数十 μm サイズの大きな晶出物があり、その周辺で激しく孔食が進行した。腐食電位の経時変化、腐食反応の分極抵抗の結果より、HPT 処理を行うと Al 酸化膜の形成速度が速くなることが予想された。これらの結果から HPT により Al-Fe 合金の耐孔食性が改善されるのは、Al 酸化膜の形成速度が増加し、初期に孔食が発生しても、すぐに再不働態化が生じるためと考えられる。

本研究は、(独)日本学術振興会科学研究費補助金新学術領域研究(課題番号 23102505)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) Z. S. Smialowska: *Corros. Sci.* **41**(1999) 1743-1767.
- 4) L. Fedrizzi, F. Deflorian, R. Rossi and P. L. Bonora: *Mater. Sci. Forum* **289**(1998) 485-497.
- 5) S. Y. Yu, W. E. O'Grady, D. E. Ramaker and P. M. Natishan: *J. Electrochem. Soc.* **147**(2000) 2952-2958.
- 6) M. Shao, Y. Fu, R. Hu and C. Lin: *Mater. Sci. Eng. A* **344**(2003) 323-327.
- 7) G. Bereket and A. Yurt: *Corros. Sci.* **43**(2001) 1179-1195.
- 8) R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov and N. K. Tsenev: *Mater. Sci. Eng. A* **137**(1991) 35-40.
- 9) R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov: *Prog. Mater. Sci.* **45**(2000) 103-189.
- 10) J. J. Park and D. H. Shin: *Ultrafine Grained Materials II*, (The Minerals, Metals & Materials Society, 2002) pp. 253-258.
- 11) Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Technol.* **16**(2000) 1239-1245.
- 12) Z. Horita: *Journal of JWS* **74**(2005) 88-91.
- 13) Z. Horita: *Materia Japan* **41**(2002) 422-426.
- 14) W. R. Osório, J. E. Spinelli, I. L. Ferreira and A. Garcia: *Electrochim. Acta* **52**(2007) 3265-3273.
- 15) D. Song, A. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang and J. Fan: *Corros. Sci.* **52**(2010) 481-490.
- 16) N. Birbilis, K. D. Ralston, S. Virtanen, H. L. Fraser and C. H. J. Davies: *Corrosion Engineering Science and Technology* **45**(2010) 224-230.
- 17) W. R. Osório, J. E. Spinelli, C. R. M. Afonso, L. C. Peixoto and A. Garcia: *Electrochim. Acta* **56**(2011) 8891-8899.
- 18) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: *Mater. Trans.* **48**(2007) 21-28.
- 19) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: *Mater. Trans.* **49**(2008) 2648-2655.
- 20) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita: *Mater. Trans.* **49**(2008) 2656-2663.
- 21) W. R. Osorio, C. M. Freire and A. Garcia: *Mater. Sci. Eng. A* **402**(2005) 22-32.
- 22) K. D. Ralston, D. Fabijanic and N. Birbilis: *Electrochim. Acta* **56**(2011) 1729-1736.
- 23) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, (McGRAW-HILL BOOK Co., New York, 1958) pp. 90-94.
- 24) *Saisin Hyomen Syori Gijyutsu Soran*, (in Japanese), (Sangyo Gijyutsu Service Center, Tokyo, 1987) pp. 524-528.
- 25) H. Nakano, I. J. Son, H. Ohara, S. Oue, K. Nakamura and H. Fukushima: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* **59**(1998) 395-400.
- 26) J. R. Davis: *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, (ASM International, UAS, 1999) p. 29.