

氏名 リュウ カセイ
LIU Jiacheng

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 博第1353号

学位授与の日付 2025年3月31日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 Electrolytic Fabrication and Mechanism of Functional Composite Coatings on Aluminum and Aluminum Alloys for High Strength, Excellent Lubricity, and Enhanced Wear/Corrosion Resistance
 (アルミニウムとその合金上に優れた耐摩耗性、潤滑性と耐食性を持つ硬質複合膜の電解創製および特性向上メカニズムの解明)

論文審査委員 主査 教授 日原 岳彦
 教授 呉 松竹
 教授 幅崎 浩樹
 (北海道大学)

論文内容の要旨

Driven by the push towards vehicle lightweighting, aluminum alloys have increasingly replaced traditional steel and cast iron in automotive components. Al-Si-Cu cast alloy pistons, in particular, play a critical role for reducing weight. However, aluminum's limited surface strength, lubricity, and thermal insulation present challenges for alloy pistons. This

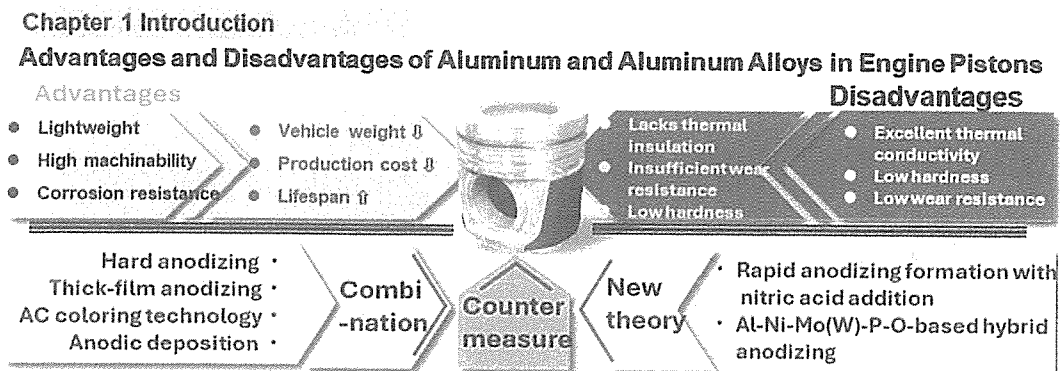


Figure 1 Performance Analysis and Enhancement Strategies for Aluminum Alloy Pistons.

study seeks to develop technologies that address these challenges across specific piston areas: enhancing thermal insulation at the piston top to reduce heat transfer, improving lubricity in the piston bores and skirts to minimize frictional loss, and developing ultra-high hardness oxide coatings to boost overall wear and corrosion resistance. To achieve these objectives, a combination of anodic oxidation, alternating current (AC) electrodeposition, and anodic deposition techniques were utilized to form multifunctional composite coatings. This electrochemical approach is designed not only for piston applications but also has potential across various industrial sectors.

Chapter 2: Enhancing Thermal Insulation on the Piston Top

To improve thermal insulation on the piston top, a thick porous anodic oxide (PAA) layer, on the order of hundreds of microns, was formed to enhance insulating performance. Given the extended formation time for this thick oxide layer can impact production efficiency and raise costs, accelerating growth is critical. This study introduces a novel anodizing method that incorporates a controlled amount of nitric acid to sulfuric, oxalic, and phosphoric acid solutions, combined with high current density anodizing, to accelerate the growth rate of the hard PAA layer. By incorporating nitric acid, growth rates of 196 $\mu\text{m}/\text{h}$ in sulfuric acid-based solutions and 166 $\mu\text{m}/\text{h}$ in oxalic acid-based solutions were achieved, while achieving hardness values of approximately 380 and 430 $\text{HV}_{0.1}$, respectively.

Chapter 4: Enhancing Lubricity on Piston Bores and Skirt Surface

Filling porous anodic oxide films with MoS_2 is a well-established method for enhancing lubricity. By incorporating MoS_2 into the nanochannels and voids of porous alumina, a solid lubricating layer is created, reducing friction and improving wear resistance. This study applied this technique to Al-Si-Cu cast alloys, targeting enhanced lubricity on the piston bores and skirt surface. Initial experiments on pure aluminum substrates demonstrated improved lubricity in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-MoS}_2$ composite films formed via Ni electrodeposition, however, the high hardness of Ni led to accelerated wear in the later sliding stages. Consequently, Ni was replaced with Sn, using a combination of anodic oxidation, Sn electrodeposition, and MoS_2 synthesis to create $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnS-MoS}_2$ composite films. The improved conductivity of Sn doubled lubricity, lowered the coefficient of friction from 0.14 to

0.07, and enhanced wear resistance by a factor of 10, with the technology's effectiveness

Chapter 5: Ultra-High Hardness Oxide Coatings

To address the hardness limitations of conventional anodic oxide coatings, a novel hybrid anodizing method was developed to create composite oxide films containing Ni and Mo ions in a single anodizing process. Using an acidic solution of phosphates and citrates, a two-layer NiMoPAIO_x/MoAlO_x composite oxide film with a rod-like porous structure was formed. After heat treatment, the hardness of this film exceeded 1000 HV, achieving similar hardness levels comparable to plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings. This approach overcomes the constraints of traditional anodizing and PEO by delivering smooth, high-hardness surfaces without the need for complex equipment or high energy consumption. Additionally, the incorporation of multiple metal ions within the oxide layer opens up new opportunities for advanced surface treatment technologies across various high-performance applications.

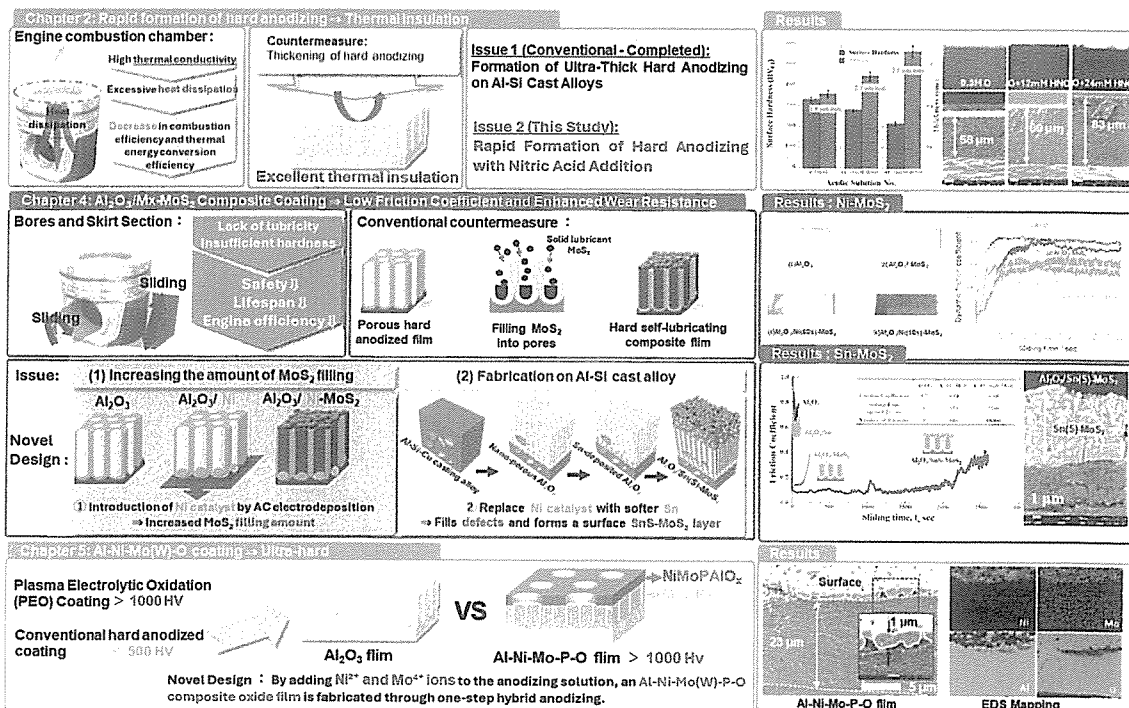


Figure 2 Improved Methods and Performance Enhancements for Aluminum Alloy Piston Surface Treatment.

論文審査結果の要旨

Liu Jiachengの博士論文は、自動車の軽量化に伴い、アルミニウム合金が自動車部品において鋼や鋳鉄を置き換える重要な素材として広く利用されていることを背景に、Al-Si-Cu鋳造合金製エンジンピストンの表面特性を改善・向上させる研究である。アルミニウム合金ピストンは軽量性に優れる一方で、表面強度、潤滑性、断熱性に課題があり、さらなる性能向上が求められている。本論文では、ピストンの異なる部位に適した表面改質技術を開発し、ピストン頂面の断熱性向上、ピストンスカート表面および内孔の潤滑性と耐摩耗性向上、さらには超硬質酸化皮膜の形成による耐摩耗性と耐食性の向上を目指した。これを実現するため、アノード酸化法と交流電析法、アノード電析法を組み合わせた電気化学的手法を駆使し、Al-Si-Cu合金上に多機能複合膜の形成を試みた。この技術は自動車エンジンピストンの用途に留まらず、様々な産業分野への応用が期待される。

Liu Jiachengは、これらの目標を達成するために、まずピストン頂面の断熱性を改善する目的で、百 μm 以上の厚い多孔質アルミナアノード酸化皮膜を形成する技術を開発した。アノード酸化皮膜の成長速度を向上させるために、硫酸、シュウ酸、リン酸溶液中に硝酸を添加することにより、高電流密度下でのアノード酸化処理の実現に成功した。その結果、硫酸ベース溶液中で196 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、シュウ酸ベースで166 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高速成長を達成し、硬度もそれぞれ約380と430 $\text{HV}_{0.1}$ を保持することができた。

次に、ピストンスカート部分の潤滑性と耐摩耗性を向上させるため、アノード酸化とアノード電析によるAl-Si鋳造合金表面の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 自己潤滑膜形成に成功し、さらに耐熱性を向上させるための熱処理方法を見いだした。また、交流電析法により多孔質アルミナ皮膜の孔中にNiを充填し、 MoS_2 の電析を促進させる技術を開発した。この $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}-\text{MoS}_2$ 複合膜の形成により、潤滑性の他、耐摩耗性を3倍ほど向上させることができた。これらの革新的技術によりAl-Si鋳造合金の表面に高機能な $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnS}-\text{MoS}_2$ 複合膜を創製し、その摩擦係数は従来法による0.14から0.07まで低下するとともに、潤滑性が2倍、耐摩耗性が10倍以上向上した。これは、交流電析法により軟質な金属Snを多孔質アノード酸化皮膜内部と全表面に析出させ、Snの反応性と高導電性により MoS_2 の電析が効果的に促進したことを示す。実用化に向けて、Al-Si鋳造合金製エンジンピストンを試作し、実車試験で性能向上が確認されている。

さらに、次世代超硬質酸化膜の開発では、断熱性と耐摩耗性の両立を目指し、基材Alのアノード酸化と電解液中の金属イオンの泳動電着を同時に実現させるハイブリッドアノード酸化法を確立した。Al基材上に二層の多孔質構造を持つ $\text{NiMoPAIO}_x/\text{MoAlO}_x$ 複合酸化膜を形成させ、アノード酸化直後の膜硬度は約570 HV に到達し、熱処理後に1000 HV を超え、従来のプラズマ電解酸化膜(PEO)と同等な高硬度を達成した。この手法では、従来のアノード酸化とPEO法の限界を突破し、アノード酸化層内に多種の金属酸化物を取り込むことが可能であり、高い波及効果が期待される。

以上の研究成果は、9編の有審査論文(内、第1著者3編)として公表されている。これらを総合的に判断し、本論文は博士(工学)に値するものと判断される。