

称号及び氏名	博士（工学） 原 正明
学位授与の日付	2008年3月31日
論文名	「アウトドアスポーツ用品に用いる軽量材料の高品質化 および環境対応型表面処理プロセスの実用化研究」
論文審査委員	主査 東 健司
	副査 高杉 隆幸
	副査 西村 六郎
	副査 瀧川 順庸

論文要旨

技術革新による利便性の追求により、21世紀を迎えた人類の生活およびその環境は非常に豊かになった。その反面、高齢化社会の到来とともに運動不足が蔓延し、肥満など生活習慣病の増加傾向による弊害が社会問題となっている。科学技術基本計画法では、“生涯はつらつ生活”が6大政策目標のひとつとして掲げられ、社会全体が生活習慣病の治療から予防を重視した健康管理に注目が移りつつある。そのひとつとして奨励されている生活習慣病の予防法が人と自然のふれあいの中で気軽に利用できるサイクリング (Cycling) やフィッシング (Fishing) などのアウトドアスポーツによる健康体力づくりである。最近自転車による予防医学(肥満防止)の有効性が予防医学会において報告され、アウトドアスポーツ用品が一段と注目されている。サイクリングやフィッシングで使用される自転車や釣具は、人の手に直接接触して、かつ人の力により使用するため、高い安全性・信頼性ととも商品としての高度な機能性と高品位な意匠性が求められる。自転車における機能性向上の最有効手段は軽量化であり、自転車部品の材料は鉄鋼材料からアルミニウム合金に、また釣具の材料はアルミニウム合金からより軽量のマグネシウム合金へと移行し、その軽量化の促進が注目されている。

アルミニウム合金やマグネシウム合金は、各種金属の標準電極電位から理解できるように基本的には卑な金属であり、反応性が高く、酸化し易い金属である。軽量自転車で使用されるアルミニウム合金は、高い強度と延性に加えて鏡面金属光沢および高耐食性が要求される。高強度アルミニウム合金の耐食性は表面の陽極酸化皮膜の厚みが増加すれば改善されるが、その反面、表面反射率が低

下し、鏡面金属光沢が得られなくなる。特に、高級自転車に使用される高強度アルミニウム合金では高強度ほど陽極酸化処理による高耐食性の鏡面光沢の外観を得る事が難しくなる。このように、金属光沢と耐食性の関係はトレードオフであるため、従来までは意匠性の鏡面金属光沢と耐食性の両立に腐心して、商品化を進めてきた。

他方、釣具部品に使用されるマグネシウム合金は使用条件が自転車より過酷であるため、より高い耐食性が求められる。マグネシウム合金においては、陽極酸化処理による高耐食性の金属鏡面光沢を有する外観を得る事は非常に困難である。この問題点を解決する事は、現時点では本質的に不可能である。マグネシウム合金の表面処理は、化成処理と陽極酸化処理の二つに大きく分けることができる。軽量小型化が要求される高級アウトドアスポーツ部品などでは耐食性に加えて耐摩耗性も要求され、厳しい腐食環境下での使用となるので、陽極酸化処理は不可欠である。しかしながら、陽極酸化処理においては、従来、地球の環境に負荷をかける6価クロム、フッ素、リン等の有害物質が使用されており、最終仕上の塗装では炭化水素の排出基準規制（VOC（Volatile Organic Compounds））に抵触する有機溶剤が使用されてきた。よって、アルミニウム合金やマグネシウム合金における魅力的な外観の意匠性および高い耐食性を兼ね備え、しかも環境対応型の表面処理の研究開発が必要となってきた。それ故、自然界に存在する酸化膜成分を模倣し、珪酸塩、炭酸塩などを皮膜成分とする環境に優しい電解液成分を使用し、かつ良好な作業環境下における高耐食性皮膜を形成できる陽極酸化処理技術の構築が課題となっている。

アウトドアスポーツ用品の製品開発において、表面処理は他業種と比較しても、外観、耐食性とも要求レベルの高い厳しいものとなっており、現状ではこのような高度な表面処理技術は存在しない。それ故、要求レベルの高い条件を満足する安価な表面処理技術の開発が不可欠である。本研究では、創意工夫によりコスト高を可能な限り押さえ、鏡面金属光沢の高品位を有しながらも使用環境においては高い耐食性を示し、かつ環境に優しい独自の表面処理技術の開発を目的とした。

本論文は6章で構成されるもので、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、先に述べたようにアウトドアスポーツ用品に高強度アルミニウム合金やマグネシウム合金を用いる事の必然性を概説し、従来より実施されてきた表面処理技術を体系的に調査する事でその有用性および問題点を明らかにし、本研究の位置付けを明確にした。

第2章では、自然界に存在する酸化皮膜成分を考慮した環境に優しい電解液成分を最適化するとともに、マグネシウム合金（AZ91D）において高耐食性皮膜を形成できる環境対応型陽極酸化皮膜（S-皮膜と略記）生成プロセスの構築について検討した。その結果、 $\text{KOH}:50\text{g/l}$ 、 $\text{Na}_2\text{OSiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}:50\text{g/l}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3:50\text{g/l}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}:20\text{g/l}$ を電解液成分の最適組成と決定した。さらに、本研究で開発したS-皮膜の耐食性を、3種類の代表的な表面処理法（化成処理（MX3）、陽極酸化処理（DOW17）および現行品での陽極酸化処理）の場合と比較検討した結果、塩水噴霧試験によるS-皮膜の腐食減量は代表的な表面処理法での結果の半分以下である事を明らかにした。また、S-皮膜の主成分は分析結果

から Mg_2SiO_4 であったことから、耐食性向上の理由は、その電気伝導性が他の陽極酸化皮膜の主成分、例えば Cr_2O_3 、 MgF_2 、 $NaMgF_3$ などより小さいことが考えられた。また、分極曲線の腐食電流値およびガルバニック腐食電流値が小さいことから耐食性が優れていることが裏付けられた。以上の結果から、代表的な表面処理法と比較して、新規開発した S-皮膜が環境に優しくかつ高耐食性を兼ね備えた優れたマグネシウム表面皮膜である事を明らかにした。

第 3 章では、高強度アルミニウム合金 (A2014) における鏡面金属光沢を保持できる陽極酸化皮膜の最適化について検討した。まず、鏡面金属光沢を安定して保持できる陽極酸化皮膜の厚さを調査し、その陽極酸化浴組成および処理条件の最適化を行った結果、陽極酸化皮膜の厚みが $1.5 \mu m$ 以下であれば、50 %以上の反射率を確保でき、下地金属本来の鏡面光沢を維持できる事を明らかにした。次に、素材表面の組織観察を詳細に実施した結果、陽極酸化処理した高強度アルミニウム合金の耐食性が顕著に低下する原因は、母材中の晶出物が陽極酸化皮膜に溶解する事で発生する皮膜欠陥に起因する事を明らかにした。この結果から、陽極酸化皮膜のみで高強度アルミニウム合金の耐食性を満足させる事は困難で、さらに金属光沢を維持しながら高耐食性および高耐候性を有する技術的難易度の高い複合皮膜創製の必要性を明確にした。

第 4 章では、AZ91D マグネシウム合金用に開発した環境対応型陽極酸化皮膜 (S-皮膜) を塗装下地とした VOC 対策として有効なカチオン電着塗装との複合皮膜について検討した。その理由は、S-皮膜の外観はざらついた白色であり、この皮膜のみでアウトドアスポーツ用品としての耐食性および製品意匠性を満足させる事が難しいためである。S-皮膜とカチオン電着との複合皮膜の優位性を検討するため、2 種類の代表的な表面処理法にて生成させた皮膜および S-皮膜を塗装下地として、それらの皮膜上に溶剤型霧化塗装およびカチオン電着塗装した複合皮膜の密着性およびその耐食性を比較検討した。碁盤目テープ剥離による密着性試験の結果、S-皮膜とカチオン電着塗装との複合皮膜は、キャス試験 (345.6 ks 暴露) 前後において塗膜剥離は全く観察されず、腐食による塗膜の膨れは僅かに見られたものの他の皮膜と同等以上の性能を有する事を明らかにした。また、キャス試験後のクロスカット部の腐食幅および腐食深さによる耐食性比較試験を行った結果、S-皮膜が 2 種類の代表的な表面処理法と比較しても遜色ない事を明らかにした。さらに、S-皮膜の腐蝕発生形態は、マグネシウムでよく観察される糸状腐蝕ではなく、孔食腐蝕である事が分かった。以上の結果から、S-皮膜とカチオン電着の複合皮膜が、従来から使用されてきた複合皮膜より優れた耐食性を有し、現行品の陽極酸化処理と比較しても遜色無く、環境面からも非常に有用な複合皮膜である事を実証した。

第 5 章では、高強度アルミニウム合金用に開発した陽極酸化皮膜を塗装下地とし、鏡面光沢を維持し、かつ高耐食・高耐候性皮膜を生成できる環境対応型複合電気含浸皮膜処理技術の構築を検討した。まず、袋構造を持つ製品のような複雑形状にも対応できる陽極酸化皮膜における欠陥修復方法として、カチオンあるいはアニオン樹脂をその欠陥部に選択的に含浸させる方法について検討した結果、カチオン電着塗装は膜厚の制御が難しく厚くなり、外観に塗膜感を生じて反射率が減少する事からアニオ

ン電着塗装の有用性を明らかにした。この知見を基に、整流作用を利用した陽極酸化皮膜の欠陥部へのアニオン樹脂の選択的含浸を可能とする電着塗装条件を最適化（皮膜厚さ 1.5 μm 以下）した。そして、電気含浸後の陽極酸化皮膜欠陥部の断面組織観察と元素分析装置を用いた最表面の炭素マッピングから、その欠陥部に樹脂が選択的に含浸している事実を明らかにした。また、陽極酸化処理とアニオン電着塗装との最適な複合化により形成された複合電気含浸皮膜は、従来の技術では達成できなかった鏡面金属光沢（反射率 50 %以上）と優れた耐食性（キヤス試験 3 サイクル後のレイティングナンバー 9.5 以上）の両方を達成できる皮膜である事を明らかにした。さらに、デューサイクル試験の結果、色差 ΔE が 11.6 から 3.0 に向上している事から、複合電気含浸皮膜が紫外線と水という屋外環境皮膜劣化要因においても優れた耐食・耐候性を有する事を明らかにした。現在 この複合電気含浸皮膜の実用化により、耐食性に関して市場より高い評価を得ている。

第 6 章では、本研究で得られた主要な成果と今後の展開をまとめた。本研究では、高強度アルミニウム合金とマグネシウム合金に安価な環境対応型、高耐食性の複合皮膜形成プロセスを確立した。この成果はアウトドアスポーツ用品のみならず自動車などの異分野での製品に使用展開される事が期待される。

審査結果の要旨

近年、軽量で高強度な材料を用いたアウトドアスポーツ用品の製品開発において、その表面処理は外観、耐食性とも要求レベルは非常に高く、その実現は厳しいものとなっている。それ故、要求レベルの高い条件を満足する安価な表面処理技術の開発が不可欠である。本論文では、新規の複合皮膜プロセスの最適化を行うことで、コスト高を可能な限り押さえ、鏡面金属光沢の高品位を有しながらも使用環境においては高い耐食性を示し、かつ環境に優しい独自の表面処理技術を開発することを目的としている。

本論文では、以下に述べるような研究成果を得ている。

- ① マグネシウム合金用高耐食性皮膜の形成可能な環境対応型陽極酸化皮膜生成プロセスの構築について検討した結果、 $\text{KOH}:50\text{g/l}$ 、 $\text{Na}_2\text{OSiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}:50\text{g/l}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3:50\text{g/l}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}:20\text{g/l}$ の最適な電解液成分組成を見出した。生成した皮膜の主成分は Mg_2SiO_4 であること、耐食性向上の理由は電気伝導性が他の陽極酸化皮膜の主成分より小さいこと、また、分極曲線の腐食電流値およびガルバニック腐食電流値が小さいこと、などを明らかにしている。
- ② 鏡面金属光沢を保持できる高強度アルミニウム合金用の陽極酸化皮膜の最適化を検討した結果、鏡面金属光沢を安定して保持できる陽極酸化皮膜の厚みが 1.5 μm 以下であること、

耐食性の顕著な低下原因が母材中の晶出物の溶解に起因する皮膜欠陥であることを明らかにしている。そして、陽極酸化皮膜のみで高強度アルミニウム合金の耐食性を満足できないことを明確にしている。

- ③ マグネシウム合金 AZ91D 用に開発した環境対応型陽極酸化皮膜を塗装下地とし、VOC 対策として有効なカチオン電着塗装との複合皮膜の生成プロセスを最適化した結果、下地皮膜とカチオン電着の複合皮膜が従来から使用されてきた複合皮膜より優れた耐食性を有し、現行品の陽極酸化処理と比較しても遜色無く、環境面からも非常に有用な複合皮膜であることを実証している。
- ④ 高強度アルミニウム合金用に開発した陽極酸化皮膜を塗装下地とし、鏡面光沢を維持し、かつ高耐食・高耐候性皮膜を生成できる環境対応型複合電気含浸皮膜処理プロセスを検討した結果、整流作用を利用した陽極酸化皮膜の欠陥部へのアニオン樹脂の選択的含浸を可能とする最適な電着塗装条件を見出している。また、陽極酸化処理とアニオン電着塗装との最適な複合化により生成した複合電気含浸皮膜が鏡面金属光沢と優れた耐食性を兼備していることを明らかにしている。

以上の研究成果は、高強度軽量材料の環境対応型・高耐食性複合皮膜形成プロセスを確立すると共に、表面処理に関する材料学的な本質的理解およびその軽量構造用材料としての応用に役立つ知見と考えられる。この成果は、工業的にも大いに期待できる有益な技術であり、材料技術の一層の高度化に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。