ホウロウ用マグネシウム合金の表面処理について

山田 敏夫*・丸野 重雄*・増井 寛二*

Pretreatments of Mg-Alloy Plates for Enamelling with Lead and Some Low Melting Frits

Toshio YAMADA, Shigeo MARUNO and Kanji MASUI

Various methods for pretreating Mg-alloy plates have been evaluated. Chemically treated plates were more adhesive to enamels than anodically oxidized. Neither of these treatments, however, could prevent the samples from growing black in firing of frit. A new pretreatment called water glass method has been proposed, which provides better substrates for the adhesion of lead enamel and also for preventing growing-black. Several pretreatments for Mg-alloy plates: no-treatment (except pickling with 10% HNO_3 at room temperature), Dow 15 method, De Long method and water glass method were applied to find out the cause for growing-black of enamel and also to examine the adhesion of some low melting frits on the Mg-alloy plates. Lead enamel treated by water glass method showed a high adhesive strength in the bending test and the finish of enamelled surface was glossy and transparent. Lead enamels treated by Dow 15 and De Long methods, however, showed poorer adhesion than that by water glass method, and the finish of enamelled surface was black. Phosphate and antimonate enamels, on the other hand, were of the lowest strength of adhesion for all these pretreatments. The best adhesion for the lead enamel was obtained when drying of the slip was done at 50°C for 50 min and firing at 540°C for 10 sec. Growing-black of enamels was attributed to the deposition of metallic lead in the boundary surface between frit and Mg substrate, that is caused by the reduction of lead oxide in the frit by metallic magnesium in the plates. The metallic lead deposition was found to reduce the adhesive strength of enamels.

1. 緒 言

マグネシウムは実用金属材料中最も軽く（その比重はアルミニウムおよび鉄のその約 $\frac{1}{3}$ および約 $\frac{1}{4}$ である）、その比強度は他の金属に比べて最高の値を示し、このためマグネシウムは現代の要請である軽量化に適した金属材料といえる。しかし、その需要量はアルミニウムに比較して少ない。この原因は主として、耐食性に問題があるためと考えられる。このため、その耐食性を改善するために合金化や防食表面処理法の研究が行なわれている。マグネシウムおよびその合金の防食表面処理法としては、一般に陽極酸化法や化学処理法が主として用いられているが、ホウロウ掛けに関する研究は少ない。マグネシウム合金に被覆するガラス質（フリット）については、イギリス特許¹⁾とソ連特許²⁾がある。また、H.K. De Long^{3),4)}によるアルミニウムホウロウ用ガラス質をマグネシウム合金に2回被覆して、その耐食性を調べた簡単な報告がある。

マグネシウム合金の表面処理とホウロウとの密着性についての研究はあまりなされていない。本研究では主とし

て、低融点鉛系フリットを用いて、現在マグネシウム合金に実施されている表面処理法中で、マグネシウム合金ホウロウ用の表面処理として適するものが存在するかどうかを直接実験検討した。その結果、ホウロウとマグネシウム合金板がある程度の密着性を得るには、陽極酸化より化学処理が良いことがわかった。しかし、いかなる化学処理法を用いても、フリットの焼付け時に起きるホウロウ質の黒色化を防ぐことができなかった。このホウロウ質の黒色化を防ぎ、かつ密着性良好なホウロウを作製することのできる表面処理法（水ガラス処理法と呼ぶ）を見いだした。これを開発した2, 3の低融点フリットに応用して、その密着性および黒色化の原因の検討を行なった。

2. 実験方法

2-1 マグネシウム合金試料

本実験に用いたマグネシウム合金板の組成は Al 2.5 ~ 3.5%, Mn 0.2%, Zn 0.1 ~ 1.4%, Si 0.1%, Cu 0.25%, Ni 0.005%, Cu 0.4%, および他の不純物 0.3% を含む AZ-31B-O である。試料には厚さ 1 mm の上記マグネシウム合金板を 4×1 cm の長方形に切断して用いた。

2-2 表面処理

試料の脱脂、酸洗イはその後の表面処理およびホウロ

* 名古屋工業大学材料開発研究施設（名古屋市昭和区御器所町）

Material Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya

Table 1 Conditions of chemical treatment of magnesium plate for lead, phosphate and antimonate enamels.

condition (method & sign)	solution	bath temp.	treatment time
No treatment N	HNO ₃ 10%	room temp.	5—15sec
Dow 15 method D ₁₅	CrO ₃ 180 g/l NaNO ₃ 30g/l CaF ₂ 0.94g/l	20—30°C	30—60sec
De Long method D	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O 50 g/l KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O 30 g/l	after immersed for 2 min in solution, rinsed in water and pre-fired for 5 min at 520—530°C.	
Water glass method W	Na ₂ SiO ₃ 5—10%	after treated by Dow 15 method, immersed in 5—10% Na ₂ SiO ₃ solution and pre-fired for 30 min at 100—200°C.	

ウの密着性に影響を及ぼすため、本実験では試料は10%カセイソーダの沸騰溶液で1分間脱脂を行ない、水洗イ後、10%硝酸溶液で室温で5～15秒酸洗イし、水洗イ後、表1に示す表面処理法で処理を行なった。

2-3 フリットの施コウおよび焼成

マグネシウムの融点は650°C、アルミニウムの融点は660°C、かつマグネシウムの熱膨脹係数は26×10⁻⁶、アルミニウムのそれは23.9×10⁻⁶と比較的よく接近している。このためマグネシウムホウロウ用フリットの組成にはアルミニウムホウロウのフリット組成⁶⁾を参考とした。この実験では、アルミニウムホウロウの場合、加工性、耐食性ともに良好であった鉛系フリット、耐食性に特にすぐれたリン酸系フリットおよびソ連特許のアン

Table 2 Compositions of lead, phosphate and antimonate frits.

types composi- tions	lead enamel (wt %)	phosphate enamel (wt %)	antimonate enamel (wt %)
Li ₂ O	12.7	19.9	
Na ₂ O	15.3	13.7	31.1
K ₂ O	6.1	5.4	8.3
BaO	4.9		
PbO	14.8		
B ₂ O ₃	6.8	8.5	1.0
SiO ₂	39.4		28.1
Sb ₂ O ₃			0.5
TiO ₂			31.0
P ₂ O ₅		29.9	
NaF		10.1	
Al ₂ O ₃		12.5	

チモン系フリットを調製した。フリット組成を表2に示す。表2のフリット組成を目標として配合した調査原料を粘土製ルツボに入れ、フリットの種類により900～1000°Cで約1時間溶融した後、水中に投入してフリットを調製した。フリットは磁製ボールミルで200メッシュに粉碎し、これに水を加えて泥状(スリップ)にし、前記の表面処理を施し試料板に塗布する。後記の曲ゲ試験において、ホウロウの厚さが結果を支配する重要な因子となるため、ホウロウの厚さが一定になるようにスリップを塗布する。これを乾燥した後

540～580°Cで約1分間焼成して試験片を作製した。本実験ではホウロウの厚さは0.2～0.3mmであった。

2-4 密着性の測定

ホウロウの密着性に対する各種の試験法には定量的に明確な数値が得られるような方法はまだ確立されていない。本実験では曲ゲ試験法を採用してホウロウの密着性を調べた。この試験は一定条件で試料を湾曲させて、ホウロウ層がハク離するまでの曲ゲ角度を測定し、その結果より判定する(図1参照)。本実験ではd=15.0mmとした。

3. 実験結果および考察

3-1 表面処理法とホウロウの密着性

表面処理を施した試料板上に鉛系フリット、リン酸系およびアンチモン系フリットを焼成した試料の曲ゲ試験結果を図2に示す。図2からわかるように、鉛系フリットに対して、水ガラス処理法はDow 15法およびDe Long法に比較して、約2～3倍以上の曲ゲ角度を有し、優秀な密着性を示し、かつ透明で光沢のあるホウロウが得られる。一方、Dow 15法およびDe Long法では密着性がよくなく、かつホウロウが黒色化する。

Fig.1 Schematic diagram of bending test.

図3に水ガラス処理法による透明なホウロウと Dow 15法による黒色化したホウロウの外観を示す。この黒色化の原因を調べるため、鉛系フリットを Dow 15法で処理した試料板に焼成して黒色化したホウロウガラスと黒色化してない鉛系フリットそのものをX線回折にかけた。その結果を図4に示す。この結果からわかるように鉛系フリットそのものからは何らの結晶析出もみられない。しかし、黒色化したホウロウガラスからは金属鉛と酸化 Mg の析出がみられる。このX線回折の結果より黒色化の原因は試料板と鉛系フリットの界面での金属鉛の析出であることがわかる。この金属鉛の析出は熱力学的に下記のように説明できる。図5は酸化物生成エネルギーと温度の関係¹⁾を示す。この図5からわかるように、PbO は MgO に比較して著しく標準生成エネルギーが高い。したがって、ホウロウ焼成時にフリットが試料板と接触した界面において、次式の反応を容易に起こすと考えられる。

Fig. 2 Effect of surface treatment on adhesiveness(bending angle)for various enamels.

Fig. 3 Photographs of lead enamel surface treated by water glass(W)and Dow15 (D15) methods.

この反応によって生成された金属鉛が界面で析出することによってホウロウの黒色化が起これと考えられる。

水ガラス処理を施したホウロウは、前記のような黒色化は短時間の焼成では認められなかった。これは界面に存在する水ガラス層が鉛フリットと試料板との接触を防げる中間層となるためである。一方、リン酸系フリットを各処理を施した試料板に塗布すると、試料板とスリップとが反応して気泡を発生し、乾燥後もその表面は気泡のため平滑でなく、また焼成したホウロウは放冷時にハク離しやすい。アンチモン系フリットも同様な傾向を示した。両系ホウロウとも図2からわかるように良好な密着性は得られなかった。

3-2 鉛系スリップの乾燥時間

ホウロウ作製においては、スリップの乾燥時間がホウロウの密着性に影響を与えることが知られているので、この検討を行なった。この実験では試料板の処理として、水ガラス処理法、これと比較するために Dow 15 法

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the interface between lead enamel glass and base metal.

Fig. 5 Standard free energy of formation of Pb, Al and Mg oxides.

Fig. 6 Relation between bending angle and drying time for lead enamel with different surface treatments.

を選んだ。これらの処理を施した試料板にスリップを塗布し、50°Cに保持した恒温乾燥器中で20、30、40、50および60分間それぞれ乾燥した後、電気炉中で540°Cで10秒間焼成した。これらのホウロウの曲ゲ試験結果を図6に示す。この結果から、スリップの乾燥時間は50°Cで50分間の乾燥が良好な密着性を示すことがわかる。図6において、水ガラス処理を施したものが乾燥時間とともに密着性が向上している理由として、次のように考えられる。すなわち、試料面の水ガラス水溶液を50°Cで徐々に乾燥していくと表面から水分が出て、急速に粘度を増し、内部から表面にかけて十分な拡散が行なわれないうちに、表面に透明なゲル状の皮膜ができる。さらに乾燥していくと $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$ の縮合によりガラス状の硬い SiO_2 皮膜が形成⁹⁾される。この時点でフリットと SiO_2 皮膜とがガラス化するために良好な密着性を示すものと考えられる。一方、Dow 15法を施した試料面には $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4$ の薄いクロミウム・クロメート皮膜⁹⁾(以下クロム酸皮膜と呼ぶ)が形成されていることが知られている。この水酸化物皮膜は乾燥すると酸化皮膜に移行する過程で強固な皮膜になりえる。しかし、このクロム酸皮膜はホウロウの密着性に著しくは寄与しないものと考えられる。

3-3 鉛系フリットの焼成時間

焼成時間はフリットの密着性に大きな影響を与える。焼成時間と密着性の関係を調べることは、マグネシウムホウロウの1回焼成(1回掛ケ)を行なう上できわめて重要である。ここでは3-2項の場合と同様の処理法を施した試料板に鉛スリップを塗布し、50°C、50分間乾燥後、540°Cに保持した電気炉中で焼成時間を5、10、20および30秒と変えて焼成した。ただし、焼成時間は試料を電気炉中に入れ、ホウロウ表面が全面一様に輝き出す瞬間からの保持時間である。図7に曲ゲ試験結果を示す。この結果から、水ガラス処理法の場合、焼成時間10

Fig. 7 Relation between bending angle and firing time for lead enamel with different surface treatments.

秒が最高の曲ゲ角度を示すことがわかる。この良好な密着性を示す理由として、水ガラス法によって試料板上に形成された SiO_2 皮膜がガラス形成酸化物であるため、フリットと SiO_2 皮膜が容易にガラス化するためと考えられる。また、焼成時間の増加とともに密着性の劣化するのは、中間層としての SiO_2 皮膜がフリット中に拡散してゆき、遂にフリットが試料板と接触して金属鉛の析出によるものと考えられる。

このことは曲ゲ角度がDow 15法で処理を施した試料の値に近づくことおよびホウロウが黒色化することからも推察することができる。一方、Dow 15法を施した試料は短時間の焼成によってもホウロウが全面黒色化する。すなわち金属鉛が析出する。したがって、良好な密着性は得られないと考える。

4. 結 論

1) 曲ゲ試験において、水ガラス法でつくられた鉛系ホウロウはすぐれた密着性を示し、かつそのホウロウ表面は光沢、透明であった。一方、Dow 15法およびDe long法でつくられた鉛系ホウロウは密着性が悪く、かつホウロウが黒色化した。また、リン酸系およびアンチモン系ホウロウはこれらの表面処理に対して良好な密着性を示さなかった。

2) 鉛系スリップの乾燥時間は50°Cで50分間が良好な密着性を示し、またフリットの焼成時間は540°Cで10秒が良好な密着性を示した。

3) 鉛系ホウロウの黒色化の原因はフリット中の酸化鉛が金属マグネシウム(Mg合金板)によって還元され金属鉛がフリットとMg合金板の界面に析出するためである。金属鉛の析出はホウロウの密着性に悪い影響を与える。

終わりに本研究の研究費の一部は軽金属学会の研究資金によるものであることを付記して、感謝の意を表す。また、実験に協力いただいた塩見正、橋本裕両君な

らびに Mg 合金板を提供していただいた神戸製鋼所長府工場筑田昌宏課長に感謝いたします。

(1975-7-31 受理)

文 献

- 1) R. P. Fraser et al.; Enamelling for Mg and Mg-alloys, British Pat., 665880 (1948)
- 2) N. I. Sokolova et al.; Silicate Enamel for Mg-alloys, U. S. S. R. Pat., 194281 (1967)
- 3) H. K. De Long ; How to Porcelain Enamel Magnesium, International Enamelist, 11, [3], 13-21 (1961)

- 4) E. F. Emley ; Principles of Magnesium Technology, p. 709 (1966, Pergamon Press)
- 5) 日本金属学会編；金属便覧, p. 2 ~ 4 (1967)
- 6) 山田敏夫；アルミニウムホーロー加工, 軽金属学会, 19, [5], 219 (1969)
- 7) 日本金属学会編；非鉄金属製錬, p. 291 (1964, 日本金属学会)
- 8) H. Mayer, 奥田進訳；水ガラス, p. 31, 43 (1973, コロナ社)
- 9) 表面処理研究会編；亜鉛メッキのクロメート処理, p. 106 (1955, 科学新興社)

次 号 予 告

<巻 頭 言>金表誌の発展のために	馬 場 宣 良 (都 立 大)
<技 術 解 説>表面処理層解析への X 線マイクロアナライザーの応用……	颯 田 耕 三 (豊 田 中 研)
<研 究>ハンダ付ケ性の試験法と評価基準……	土 肥 信 康 (兵 工 試)
	他 3 名
ハンダ付ケ性に及ぼす加速経時処理の影響……	土 肥 信 康 (兵 工 試)
	他 3 名
エチレンジアミン浴よりのコバルトメッキ……	津 留 壽 昭 (九 州 産 大)
	他 2 名
アンモニア添加ピロリン酸銅溶液からの銅の電析機構……	金 野 英 隆 (北 海 道 大)
	他 1 名
浸セキ塗装におけるコーナー部の膜厚……	高 橋 俊 郎 (理 研 軽 金 属)
	他 1 名
ジュール熱による電極の温度変化……	星 野 重 夫 (武 工 大)
<研 究 ノ ー ト>金属酸素酸塩添加アルカリ性浴中における アルミニウムの陰極電解……	吉 村 長 蔵 (近 畿 大)
	他 1 名
<資 料>アブストラクトを書くときの基本的注意 その 2……	村 川 享 男 (昭 和 電 工)

「読者の広場」 投稿のお願い

華やかな技術革新の時代が過ぎて、今日の技術は各分野とも研究開発の低迷期にあるといわれています。しかし本協会の会員の皆さんは新しい表面処理工業の将来をめざして、基礎研究に、応用研究に、また技術開発にそれぞれ努力を続けておられることと存じます。表面処理の将来を考える方々にとっての意見交換の場として、また表面処理の技術研究に対する提言の場として、本誌に新しく「読者の広場」欄を設けることにしました。

内容は必ずしもそれらに限りません。本誌の編集内容についてのご意見、講演大会についての感想なども大い

に結構です。要するに本誌の読者間の意見交換を活発にして、本誌が読者の皆さん方のお役に立つことができるようにというのが「読者の広場」を設けようとする編集委員会の意図です。会員の方々からのご投稿をお待ちします。

なお、原稿の長さは本誌掲載 1 ページ (3,000 字) 以内とし、誌上匿名もさしつかえありません。ただし原稿の採否および一部加筆修正は本誌編集委員会にご一任願います。