研究ノート

リン酸系フリットに対するマグネシウム合金板の
前処理とその密着性

山田 敏夫*・増井 寛二*

Pretreatment of Mg-Alloy Plates for Enamelling with Phosphate Frit
and the Adhesiveness of Enamel

Toshio YAMADA* and Kanji MASUI*

1. 目 的

比較的低融点のアルミニウムやマグネシウムのほうろう用フリット（ガラス質）には鉛系フリットが一般に使われるが、鉛が有害なため使用箇所によっては問題がある。このため無害で耐食性が良く、かつ、マグネシウム（以下 Mg）板との密着の良いリン酸系フリットの開発が必要と考えられる。しかしながら Mg に適当なリン酸系フリットおよび Mg 基板の前処理に関する報告は見当たらない。本実験では、前報¹⁾で報告したように Mg との密着が十分でなかったリン酸系フリットを改良して新しいリン酸系フリット、および密着性向上のため主として PbO を増した改良鉛系フリットを作製し、これらフリ

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

method & sign	condition	solution	bath temp.	treatment time
degreasing (G)		10% NaOH	boiling state	1 min
acid pickling (A)		10% HNO ₃	room temp.	10-15sec
Dow 1 method (D ₁)		Na ₂ Cr ₂ O ₇ 150g/l HNO ₃ 200cc/l	room temp.	10-120sec
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 prefired 30 min at 100 to 200°C	

*; reference(1)

*名古屋工業大学 材料開発研究施設（〒466 名古屋市昭和区御器所町）
Materials Research Lab., Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466)

ットと種々前処理した Mg 板との密着性を検討した。その結果、含 V₂O₅リン酸系フリットに対し Dow 1 法（クロメート処理）は改良鉛系フリットで得られたものに匹敵する密着性を示すこと、また脱脂処理のみでも同フリットはかなり良好な密着性を有することを見いだしたので報告する。

2. 試料および実験方法

試料には Mg 合金板 AZ-31B-O 大きさ 50×15×1.0 mm³のものをを用いた。表 1 に脱脂、酸洗および化学処理法の代表としては Dow 1 法²⁾の処理条件を示す。表 2 は、開発したリン酸系フリットおよび改良鉛系フリットの代表組成を示す。表 1 に密着性良好な鉛系ほうろう用の水ガラス処理法を併記した。フリットは試薬一級の調合原料をアルミナルツボに入れ、電気炉中 1100°C で 1 時間

Table 2 Compositions of phosphate and lead frits.

types compositions	phosphate frit wt %	lead frit wt %
Al ₂ O ₃	6.0	0.6
Li ₂ O	3.6	4.2
Na ₂ O	9.5	10.7
K ₂ O	3.7	3.7
BaO		10.1
PbO		38.9
B ₂ O ₃	5.5	5.4
SiO ₂		26.6
ZnO	6.8	
P ₂ O ₅	50.4	
V ₂ O ₅	12.9	
CaO	1.5

Fig.1 Effect of surface treatment on adhesiveness for phosphate enamel.
(*lead enamel treated by water glass method.¹⁾)

保って溶解した後、水中に投入して作製した。このフリットを水 1 : フリット 1 ~ 1.5 の割合でボールミルで粉碎してスリップとした。このスリップを処理板に塗布し 50°C, 50 分間乾燥, 550°C ± 10°C で 10 秒焼成, さらにもう一度前同様スリップを塗布 30 秒焼成して試験片とした。ほうろうの層の厚さは 0.2 ~ 0.3 mm であった。

密着性は試片を直径 9.6 mm の丸棒にほうろう層を外側にして曲げ, ほうろう層がはく離するまでの曲げ角度 (θ) を測定して判定した。また, 試片を 250°C, 350°C および 450°C で 30 分間保った後, 水中に投入し 5 分間保つ操作を 3 回繰り返す熱衝撃試験でほうろう面のはく離, ひび割れを調べ密着性を判定した。

3. 実験結果

3-1 前処理と曲げ試験の密着性

図 1 に曲げ試験の結果を示す。図中に比較のため, 密着性が最も良好である水ガラス処理法¹⁾を用いた改良鉛系ほうろうの結果を併示した。この図からわかるように, この改良リン酸系フリットと Dow 1 法の組み合わせにより, 鉛系フリットに匹敵する密着性を示す。またこのフリットは, 脱脂のみの Mg 基板に対しても比較的優れた密着性を示すことがわかる。一方, 酸洗処理材に対し, このフリットの密着性は良くなかった。この含 V₂O₅ リン酸フリットは, 焼成により明るいうぐいす色の光沢ある表面になる。

3-2 前処理と熱衝撃試験の密着性

Dow 1 法, 脱脂および酸洗の各試片とも, 250°C および 350°C で各 3 回の熱衝撃試験ではほうろう表面に何らの変化も認められなかった。450°C の試験では, Dow 1 法の試片は 3 回の熱衝撃にもはく離しなかったが, 表面に気泡が発生し凹凸となった。一方, 脱脂および酸洗の試片は 1 回目熱衝撃でフチにわずかのはく離が見られたが, 2, 3 回目の熱衝撃ではそのはく離が進行せずそのままの状態を保持した。この結果より酸洗の試片は曲げ試験の場合と異なり, 脱脂の場合と同様の耐熱衝撃性を有することがわかった。この含 V₂O₅ リン酸系フリットと Mg 基板の界面状態と密着性の問題に関し, 目下 X 線マイクロアナライザーおよび界面の X 線回折を用いて検討中である。 (1979-8-6 受理)

文 献

- 1) 山田敏夫, 丸野重雄, 増井寛二; ホウロウ用マグネシウム合金の表面処理について, 本誌, 27, 85, (1976)
- 2) E.F. Emley; Principles of Magnesium Technology, p. 709 (1966, Pergamon Press)