アルミニウム合金に対する塗料の密着性

麻 田 宏 * 堀 口 泰 裕 *

Adhesion of Paint on Al Alloy Plates

Hiroshi ASADA

Yasuhiro HORIGUCHI

The strength of adhesion on aluminum plate treated by phosphoric acid is compared with respect to the following two different methods of treatment; by one method the phosphor compound remains on the surface of aluminum plate and by the other it does not.

The result: On 12% Si-Al-alloy plate, both methods of phosphoric acid treatment are equally effective for the stronger adhesion, but on 2S, 56S, and 10% Mg-Al-alloy plates the former treatment is more effective than the latter.

The effect of the amount of silicon in aluminum alloys on the adhesion of paint is also studied. For the favorable adhesion the aluminum alloy should contain more than the critical 4% of silicon in case of the former treatment, and more than the critical 7% of silicon in case of the latter.

1) The author: Study on the Phosphoric Acid Treatment for Aluminum Plates; The J. of the Metal Finishing Society of Japan Vol. 5, No. 2, April 1954.

1. 磷酸処理の影響

1) 目 的

Al合金に対する塗装下地処理として、磷酸処理法が施されている。磷酸処理法は既報⁽¹⁾の如く処理条件によって磷が表面に附着する時と、全く附着しない時がある。この何れの場合が塗料の密着に対して、より有効であるかをしらべた。

2) 試 料

Al合金としては、第1表の如き成分の合金四種を用い、夫々の合金板の表面状況は四段ロール冷間仕上後、5%の苛性ソーダ溶液により洗滌を行つたものである。又処

第1表 Chemical Composition (%)

	Cu	Si	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
2 S	0.14	0.29	0.25	0.01	0.04	tr	99.25
5%Mg-Al	上記		2S	95%, Mg	5%		
10%Mg-Al			2S	90%, Mg	10%		
12%Si-Al			2S	88%, Si	12%		

理液としては、 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:3$ (容量比)の溶液を用いた。密着性の試験としてはショツパー試験機による引ハガシ試験と、ゴバン目試験とを行つた。引ハガシ用の試片には(a)合金板を磷酸処理液で30分浸漬後、水洗し、乾燥したもの(この処理では、磷は表面に附着しない)、(b)磷酸処理液を合金板に塗布し、乾燥後、脱脂綿でぬぐいつゝ水洗し乾燥したもの(この処理では磷は、表面に附着している)を使用した。以上(a)、(b)の処理をした合金板に対して、VP塗料を塗布し、24時間後、更にVP塗料を塗布し直ちに、羽二重の布をはりつける。同一試料について、7~11枚を作成した。ゴバン目用の試験片は、上記(a)、(b)の処理をした合金板にメラミンを塗布し、90°Cで1時間乾燥した。同一試料について7~10枚を作成した。

4) 実験結果

実験結果を第2表に示す。引ハガシ試験によれば、布の最大の附着力を示すことになる。2S, 5%Mg-Al合金板では、(b)の場合(磷附着の場合)の方が何れも平均値が高い。12%Si-Al合金板では(a)(b)大差がない。ゴバン目試験では12%Si-Al合金板以外は(b)の場合の方が明らかに附着力が強い。

この試験に使用した試験片及び12%Si-Alの引ハガシ試験片の試験前、試験後の状況を、写真1~8に示す。

* 東大理工学研究所、教授工博

**東大理工学研究所、麻田研究室

第2表 実 験 結 果

試験法 合金板	(a) 磷酸処理後水洗		(b) 磷酸処理後乾燥水洗	
	引ハガシ試験*	ゴバン目試験**	引ハガシ試験*	ゴバン目試験**
2 S	320~700gr/cm (560)	9/9枚 131/900目 (100% 15%)	450~890gr/cm (50% 2%)	4/8枚 16/800目 (50% 2%)
5% Mg-Al	400~800 (540)	7/7 386/700 (100% 41%)	700~1020 (910)	2/7 14/700 (30% 2%)
10% Mg-Al	410~700 (520)	10/10 241/1000 (100% 24%)	600~800 (710)	4/9 55/900 (44% 6%)
12% Si-Al	510~1100 (840)	0/10 0/1000 (0% 0%)	650~1030 (800)	0/8 0/800 (0% 0%)

(注) * バラッキ範囲 () 内は平均値

**ゴバン目の引ハガシした試験片の枚数と目数及びその%

第3表 実 験 結 果

合金板	(a) 磷酸処理後水洗		(b) 磷酸処理後乾燥水洗	
	不良枚数 /試験枚数 %	ハガレ目数 /総目数 %	不良枚数 /試験枚数 %	ハガレ目数 /総目数 %
2 S	8/8 , 100	48/800 , 6	7/7 , 23	4/700 , 0.6
2% Si-Al	7/10 , 70	70/700 , 7	1/7 , 14	2/7 , 0.3
4% Si-Al	4/8 , 50	23/800 , 3	8/9 , 0	0/900 , 0
7% gi-Al	0/10 , 0	0/1000 , 0	0/9 , 0	0/900 , 0
12% Si-Al	0/9 , 0	0/900 , 0	0/9 , 0	0/900 , 0

4) 考 察

以上の実験によつて磷酸処理の (b) による磷が表面に附着する場合の方が塗料の密着性が良好となることが明らかになった。しかし、処理法 (a) と (b) とでは単に磷の附着の有無以外に、磷酸によつて、合金表面のおかれた状態 (表面粗度) が違うことも考えられる。又この原因については、(i) 磷酸処理の条件による粗度の相違。(ii) 磷を含む表面被膜が塗料の密着性に及ぼす本質的なもの。以上二つが考えられる。

粗度の相違については、次報⁽²⁾で理解出来る様に、余程大きい差がなければならぬ様に思われる。実際の粗度の測定は行っていないが、肉眼的に観察して、磷酸処理の (a) と (b) との粗度は余り大きくない。磷を含む表面被膜の本質的な点については、山口、服部両氏の発表⁽³⁾によると、表面電位に甚だしい相違がある。又、次報に示す様に酸化膜の存在が極めて密着性を良好とする結果も併せ考えると、磷酸処理の (b) によつて生じた表面被膜が塗料の密着に有効に作用するように考えられる。尚、引ハガシ試験片の写真にみられる網目模様については、何か密着性と関係があるのかも知れない。又ゴ

バン目試験のみで、塗料の密着性を云々することに、危惧を感じないでもないが、ゴバン目試験を行つた後の試片を、酢酸エチル50%アセトン50%に浸漬して、その剝離をみると、磷酸処理 (a) のものは簡単に剝離するが、磷酸処理 (b) のものは、5~24時間を経過しても剝離を生じていなかった。この点からみると、ゴバン目試験の成績は、溶液による剝離程度と同一の傾向を示し、密着性試験として一つの代表的なものともてよい。

2. 合金成分の影響

1) 目 的

第2表からも解る様に、Al合金板の種類によつて、密着性が相違する。2Sは純度99.2%Al板であるが、Siを0.3%位含有している12%Si-Al板に比して、密着性が悪い。従つて、Si%と

密着性との関係が存在するはずで本実験はSiの限界量を求めたものである。

Al合金板として99.9%Alと、これにSiを2, 4, 7, 12%を添加した圧延板を用いた。表面清浄及び下地処理法は5%苛性ソーダ液で洗い、水洗後、更にベンゾールで洗い、そして水洗後磷酸処理を行つた。磷酸処理は前実験と同様、(a) および (b) を行つた。塗料はメラミン塗料、試験法はゴバン目試験によつた。

3) 実験結果

第3表に試験結果を示す。磷酸処理 (a) では、Si7%以上で密着は良好となり、(b) では、Si4%以上で密着が良好となる。

4) 考 察

Al中のSiは約0.1%までは固溶体としてAl結晶中に原子状態で溶け込んでいるが、0.1%以上ではSiの結晶として、Alの結晶と混合して来る。試料の如く板とした場合はSiの結晶は、細かい粒状で一面に分布して来る。Si%の如何に拘らず、このSiの結晶粒の細かさは大体同様でたゞ数がふえて来るのみである。今かゝる板を磷酸で処理すれば、Siの結晶とAlの結晶【29頁へ】

写真 1 12%Si-Al 板剝離試験前 (前処理, a)

写真 2 12%Si-Al, 剝離試験後 (前処理, a)

写真 3 12%Si-Al, 剝離試験前 (前処理, b)

写真 4 12%Si-Al, 剝離試験後 (前処理, b)

写真 5 2S板ゴバン目試験後
(前処理上段 a, 下段 b)

写真 6 5%Mg-Al 板ゴバン目試験後
(前処理上段 a, 下段 b)

写真 7 10Mg-Al 板ゴバン目試験後
(前処理, 上段 a, 下段 b)

写真 8 12%Si-Al 板ゴバン目試験後
(前処理, 上段 a, 下段 b)

6. その他の診断法

1) 塗装前の金属面のアラサ測定については JIS B 0601がある。金属表面における有機物質の接触角については浅原, 後藤両氏³⁰⁾の知見提供がある。

2) 塗膜の機械的強度については先に紹介した井上教授の論説²⁾のほか, 井上, 佐藤両氏¹⁰⁾の塗膜の落砂磨耗試験と磨耗抵抗とについての理論的研究がある。今井氏¹¹⁾は塗膜の stress-strain 曲線 را求めて劣化状況との関係についての研究を行つた。高分子の劣化現象については, 久保内氏の講座⁴⁸⁾を, 高分子の摩擦, 磨耗について福井, 伊藤両氏の講座⁴⁹⁾を参照されたい。

3) Elm は塗膜の機械的性質について紹介を行い⁴⁾, Eckhaus 等は⁴⁵⁾塗膜の Porosity について Water-Vapor Adsorption と Permiability の実験を行い興味ある解析を行い, Wirth^{46, 47)} は塗膜の電気滲透圧測定を行つている。

7. む す び

以上塗装効果の診断について主として臨床的な研究を紹介したが, 要は技術者自身が名医となつて適当な診断を得られんことを希望する。更に他の経験ある名医と相談したり討論することは尙更望ましい。

引用文献

- 1) Steel structure. Specification Feb. 1
Painting Council: (1954)
- 2) Government May
Finishing Spec: Metal Finishing (1954)
- 3) Ibid: Ibid June(1954)
- 4) 麻田 宏: 金属表面技術 4(3) (1954)
- 5) 麻田, 堀口: Ibid 5(2) (1954)
- 6) E. P. Spruance: U. S. P. 2438877, 2471909,
- 7) Harold Rosenbloom: I. E. C 45(11) 2561 (1953)
- 8) 為広 重雄: 日本化学会, 第7年会 6061
- 9) 本田 肇: 工業の進歩 4 46 (1953)
- 10) 本田 肇: Ibid 5 38 (1953)
- 11) 吉村 正夫 } : 応用物理 23 11 (1954)
福島栄之助 }
- 12) 岡本 剛: 学振, 第3回防食技術講習会
Nov. (1953)

- 13) 佐藤 靖: 色材協会誌 26(2)27 (1953)
- 14) 佐藤 靖: 日本化学会 第7年会 6059
- 15) mayne : L. J of Iron & Steel Inst 140
Feb. (1954)
- 16) mayne : Ibid 143 Feb. (1954)
- 17) 金丸 競: 繊維学会誌 2 82 (1946)
- 18) 桜田 辻: 高分子化学協会, 第4委, 第7回会
議報 Nov. (1944)
- 19) 井上 幸彦: 工業化学雑誌 51 161 (1948)
- 20) 井上 幸彦: Ibid 55 578 (1952)
- 21) 井上 幸彦: 高分子 2(3) 14 (1954)
- 22) 浅原 照三: 金属表面技術 3(3) (1952)
- 23) 黒岩, 伊原, 増野, 浅原: Ibid 2 11 (1951)
- 24) 同 上: Ibid 2(3~4) (1951)
- 25) L. R. Brantley 外: I. E. C 44 2386 (1952)
- 26) Max Klonstein: Paint & Varnish Prod
42 18 (1952)
- 27) Henyr Green外: Anal Chem 20(6)523 (1948)
- 28) C. J. Rolle 他: Ibid 21(8) 996 (1949)
- 29) L. R. Brantley外: Official Digest 57 Jan(1952)
- 30) R. M. Burns: Protective
Cotings for Metals (1939)
- 31) Roy W. Tess: I. E. C 46 385 (1954)
- 32) 三好 泉: 金属表面技術 4 50 (1953)
- 33) 車輛用軽金属委員会: 軽金属資料No. 203 6(1953)
- 34) Panhanser: Farbe & Lacke 59 56(1953)
- 35) 矢野 泰: 色材協会誌 24 81 (1951)
- 36) Bobalek 外: I. E. C 46(3)572 (1954)
- 37) 深見, 塩田: 色材協会誌 26(5)106 (1953)
- 38) 大藪 権昭: 金属表面技術 5(2) 49 (1954)
- 39) 後藤, 浅原: 日本化学会, 第7年会 13055
- 40) 井上, 佐藤: 高分子化学 10(99)294 (1053)
- 41) 今井 丈夫: 日本化学会 第7年会 6055
- 42) 久保内良彦: 高分子 2(9)420 (1953)
- 43) 福井, 伊藤: Ibid 2(9)426 (1953)
- 44) Abolf, C. Elm: Official Digest 751 Nov(1953)
- 45) Eck Haus: I. E. C 45(2)426 (1953)
- 46) J. K. Wirth: Paint Oil & Chemical
Rev 12 Feb. 35 (1954)
- 47) 同 上: Ibid 26 Mar (1954)
- 48) 畑 敏雄: 高分子化学 4(6~7) (1947)

【25頁より】との境界が一番侵されることになるであろう。又Si自身は燐のアイソトープによる実験では特に燐を附着する傾向は認められないが, 前報告⁽⁴⁾によれば12%Si-Al合金(シルミン)は, よく燐を表面に附着せしめるような傾向は認められる。併し塗料の密着性は, SiとAlとの結晶境界が関係するように思う。この実験か

ら, 他の2相合金の場合にもかゝる塗料の密着に対する限界量が考えられるであろう。(1954. 12. 8)

参考文献

- (1) 著者 金属表面技術 Vol. 4 No. 3 1953,
- (2) 著者 表面粗度と塗料の密着性, 金属表面技術。
- (3) 山口, 服部, 東大理工研講演会 1954/9
- (4) 金属表面技術 Vol. 4, No. 3 1953