第 1 2 図

く減少する。また光沢剤の添加は低電流密度においては分極が増加するが電流密度の増加につれて減少し、光沢は減少した点から水素ガス発生までの電流密度で生ずる。また同一銅濃度ではカリウム錯塩の方がナトリウム錯塩より分極が少ない。これらの点を総合すると、分極を減少させる因子がすべて光沢化に寄与することが第1報を参照すると判る。

つぎにカリウム塩の効果を確める別の方法として電導度を測定したが、確にカリウム塩の添加によって電導度が増加することは判ったが、これが光沢改善の主なる原因とは考えられない。

またカリウム錯塩とナトリウム錯塩の電導度を比較してもこの両者の解離恒数がいちじるしく違うとも考えられない。しかるに種々の点でカリウム錯塩の効果が認められるのは、カリウム塩の存在により陰イオンが放電した後の解離速度がはやめられ、電着されるイオンの補給が速かになるためでないかと考えられる。きわめて大胆な結論であるが、さらにこれを証明するためには二三の研究が必要であるが一応本報告の結論としておく。(1957.6.4 受理)

(本稿は昭和30年5月 電気化学協会 研究発表のもの)
昭和31年6月 表面技術協会

文 献

- 1) Spitzer: Z. Electrochem., 11 (1904) 345
- 2) Foerster: Z. Electrochem., 13 (1907) 561
- 3) Getman: Trans. Am. Electrochem. Soc., 26 (1914) 67
- 4) Haring & Blum: Trans. Am. Electrochem. Soc., 44 (1923) 313
- 5) Smith & Brekenridge: Trans. Am. Electrochem. Soc., 56 (1929) 397
- 6) Glasstone: J. Am. Chem. Soc., 131 (1929) 702
- 7) Pan: Trans. Am. Electrochem. Soc., 68 (1935) 477

リン酸処理せる各種アルミニウム合金表面のオートラジオグラフィ

麻 田 宏*・堀 口 泰 裕*・富 田 耕 平*

Autoradiography of P^{32} Deposited on Surface of Aluminium Alloys Treated with Phosphoric Acid Solution.

Hiroshi ASADA*, Yasuhiro HORIGUCHI* and Kohei TOMITA*

The conclusion of the previous report concerning the phosphoric acid treatment was as follows:

There remains no phosphoric compound on the surface of aluminium alloy plates, if it is rinsed immediately after the phosphoric acid treatment. However, when the plates are dried after phosphoric acid treatment, the phosphoric compound adheres strongly on the surface notwithstanding the violent rinsing operation. In this report, the positions of phosphorus deposited on the surface of aluminium alloys are revealed by the autoradiograph of P^{32} . As a result of the experiment, the positions of P^{32} distribute on the surface according to the structure of the aluminium alloys.

It is not clear that whether the phosphorus deposited on the surface of aluminium alloys is a different compound or the phosphoric acid solution itself remained in small cavities. In any case the phosphorus (P^{32}) is in the insoluble state, because the testpieces of the autoradiograph are rinsed very thoroughly.

As to Al-Mg alloy, the film of phosphoric compound seems to grow over the surface of the alloy. As to Al-Si alloy and Al-Si-Cu alloy, the phosphoric compound seems to deposit in the cavities of eutectic structure. As to Al-Fe series alloys, the phosphoric compound seems to deposit rather on the crystal of $FeAl_3$ than in the cavity of crystal boundary of $FeAl_3$. In brief, the deposition of phosphoric compound by the phosphoric acid treatment does not cover all over the surface aluminium alloy but partially over it according to the microscopic structure of aluminium alloy.

* 東京大学理工学研究所(東京都目黒区駒場町) Institute of Science and Technology, University of Tokyo.

1. 緒 言

現在アルミニウム合金を塗装する場合、その前処理としてリン酸液による処理を行う場合がしばしばある。

著者等は既報¹⁾のように、 P^{32} を利用した実験において次のことを明らかにした。すなわち、アルミニウムおよびアルミニウム合金をリン酸溶液に浸せきしただけでは、表面にいさゝかもリンの残存するのを認め得なかった。しかし溶液を表面に塗布し乾燥させると、その後、表面を十分脱脂綿で水洗した後もなおリンの存在を認めた。この場合リンの存在は単なる付着によるものか、あるいは化合物の生成によるものかは判明しないが、なんらかの形のリンの存在を示すことは明らかである。

本実験においては、 P^{32} の放射能を利用してオートラジオグラフを撮り、アルミニウム合金の表面に存在するリンの位置を調べるのを目的とした。

2. 実験材料

2-1. 使用した合金の種類

1. Al-7% Si 合金	4. Al-Fe 合金
2. Al-2%Cu-2% Si合金	5. Al-4% Cu-1%Fe 合金
3. Al-7%Mg 合金	6. Al-4%Mg-1%Fe 合金

以上6種の鋳物を使用した。なお、アルミニウム地金は第1表に示すような成分のものである。

2-2. 処理に用いたリン酸溶液は、100cc 中 3mc の P^{32} を含むリン酸を、エチルアルコールと 1:3 の割合に混和したものである。これに用いた P^{32} は第2表に示すようなものである。すなわち orthophosphate を希塩酸で溶かし pH 2~3 とし、これに多量のリン酸を加えたものでリン酸への分解は十分と思われる。

使用した感光剤は富士フィルム製の富士オートラジオ

第1表 使用したアルミニウムの分析値

M	Al	Cu	Si	Fe	Mn	Zn
%	99.26	0.03	30	0.41	0.01	tr...

第2表 使用した P^{32}

radioisotope	phosphorous-32
preparation	orthophosphate in dilute HCl
chemical purity	99%
pH	2 ~ 3

...from Radiochemical Center; England...

グラフ用乾板(ストリップ用) Type ET-2E でこの乳剤をはがして用いた。なおこの現象には D-19 を使用した。金属と感光剤が直接ふれる時は、全面黒化を生ずるおそれがあるので、この間に中間層としてごくうすい絶縁性の膜を使用せねばならないが、本実験においてはセロイジン 0.5% を酢酸アミルに溶かした液を使用した。

3. 実験方法

各合金をペーパーおよびバフで仕上げた後、組織を検鏡しておき、ついで試料に P^{32} を含む処理液を塗布し、乾燥後、十分脱脂綿でこすりながら水洗し、反応したと思われる以外のリン酸は洗い落してしまふ。カウンターによって表面に残存する P^{32} を確認しておく。その後、表面に 0.5 セロイジン-酢酸アミル溶液を塗布して乾燥し中間層を作る。この中間層はあまり厚いとフィルムの解像力をそこなうのでできるだけうすく均一にする。これは電子顕微鏡のレプリカと同程度のものである。

以上の処理を行った試料にエマルジョンをのせるのであるが、この方法は蒸留水中で乾板よりエマルジョンの膜を引きはがし適当な大きさに切り試料にのせ、水中より引上げる。しかる後、適当な乾燥を行い表面に一樣な膜が張れたならばデシケータ中で適当時間放置露出する。本実験においては10~14日間放置した。この間、 β -線によりエマルジョンは感光する。露出後、ふたたび蒸留水中で試料からエマルジョンを引きはがし、D-19 により現像し、以下他のフィルムと同様に定着水洗を行う。

その後エマルジョンをふたたびスライドガラス上に載

第1図 露出方法

せ、乾燥し、顕微鏡によりその黒化分布を調べる。第1図は金属上のエマルジョンの露出方法を示す。

4. 実験結果

アルミニウム合金表面の組織写真およびそのオートラジオグラフを以下に示す。

4-1. Al-7%Si 合金 写真1, 写真2に示すように P^{32} は主として合金の共晶部分に存在し、初晶にはほとんど表われない、更によくみると共晶の黒化部分は細かく入り交っているのが判る。

写真 1 Al-Si 合金組織写真 ×240

写真 5 Al-Mg 合金組織写真 ×240

写真 2 Al-Si 合金 Autoradiograph ×240

写真 6 Al-Mg 合金, Autoradiograph ×240

写真 3 Al-Si-Cu 合金組織写真 ×240

写真 7 Al-Mg 合金, Autoradiograph ×240

写真 4 Al-Si-Cu 合金 Autoradiograph ×240

写真 8 Al-Fe 合金組織写真 ×80

4-2. Al-2%Cu-2%Si 合金 写真3, 写真4よりみると, この合金においては, 全面的に P^{32} が存在する。また, 特に強い黒化点が連続して粒界を表わすようにみえるが, もしこれが粒界であるとすれば, 黒化点は粒界

に表われた共晶部分に相当するものと考えられる。

4-3. Al-7%Mg 合金 写真5, 写真6, 写真7を観察すると, この系の合金に対しては, その金属組織とリンの付着状況との関係は不明確である。しかし, 粒界か

写真 9 Al-Fe 合金 Autoradiograph ×80

ら枝葉が出たようにリンの付着が認められ、何か化合物の薄膜ができてるようにみられる。この合金に対しては、少なくとも前二者の場合と大分異なるものと考えられる。

4-4. Al-Fe 合金 写真 8, 写真 9 より, この合金

写真10 Al-Cu-Fe 合金組織写真 ×120

写真11 Al-Cu-Fe 合金 Autoradiograph ×120

写真12 Al-Mg-Fe 合金組織写真 ×120

に対して P^{32} は $FeAl_3$ の針状結晶に相当する部分に強く付着する。素地の部分に P^{32} の付着はない。

4-5. Al-4%Cu-1%Fe 合金, および Al-4%Mg-1%Fe 合金 写真10, 写真11は Al-4%Cu-1%Fe 合金。写真12, 写真13は Al-4%Mg-1%Fe 合金を示すが, 両者共, Al-Fe 系合金と同様に針状部分にリンの付着しているのが明瞭に認められる。この部分の他に円く, コアギュレートした状態の黒化部分が認められるが, この部分はピンホールか, あるいは粒状の化合物を中心としてリンが付着したか, いずれかであろう。

写真13 Al-Mg-Fe 合金 Autoradiograph ×120

5. 総 括

アルミニウム合金の表面にリンが付着する場合, 付着状況は, 合金の組織により支配され, 各種の分布をかたちどる。

リンが化合物を作りアルミニウム合金の表面に定着するか, あるいは単に凹部に入り残存するのかは不明である。

しかしいずれの場合にしろ, 水溶性の状態でないことは明らかである。上記の写真の結果, Al-Si 合金, Al-Cu-Si 合金の場合は共晶部に沈着した状態が想像できる。また Al-Fe 系合金の場合は $FeAl_3$ と素地との境界が電食により凹部ができて, そこに沈着したと云うよりは, $FeAl_3$ そのものの上に付着したと考えた方が良いでしょう。さらに Al-Mg 系においては表面にうすい化合物の皮膜が被覆する状態が考えられる。

いずれにしろ, 合金上へのリン付着は, 合金表面全体を均一に覆うことなく, それぞれの合金の組織の変化により付着状況も変化するものと考えられる。

(1957. 7. 12 受理)

文 献

- 1) 麻田, 堀口, 金属表面技術 5 (1953)