アルミニウム板 (2S) の鉛系およびリン酸系フリット に対する下処理について

アルミニウムホウロウに関する研究 (第5報)

山田 敏夫*・富野 慎一郎**

On the Pretreatment of Aluminum Plates for Lead and Phosphate System Frit Studies on Aluminum Enamelling (5)

Toshio YAMADA* and Shinichiro TOMINO**

Various methods of pretreatment of aluminum plates were investigated. As a result, the α - Al_2O_3 formed by anodic oxidation was better than the alumina by chemical treatment.

As reported in the first paper, the sample coated with the film by anodic oxidation in the mono or mixed dilute sodium perborate, sodium metasilicate, potassium borate and lithium borate solution, followed by borosilicate system frit application were satisfactory. However, the effect of the mixed solutions on adhesivity was greater than that of the mono solution.

In the present study such treatments as the above were applied to lead enamel and phosphate enamel with the satisfactory result.

In the pretreatment of lead and phosphate frits, aluminum plates treated with mixed aqueous solution of sodium metasilicate (water glass), sodium perborate, lithium borate and sodium phosphate showed better adhesiveness than those treated with mono aqueous solution of these salt components.

The results may be summarized as follows:

1. In the bending test of lead system enamel, sodium metasilicate, sodium perborate and lithium borate were the most satisfactory compounds in the tests carried out in ternary mixture aqueous solution.

Lithium borate was most satisfactory of the three kinds of mono component aqueous solution.

In the thermal shock test, adhesion was not different in all mono component aqueous solutions.

2. In the bending test of phosphate system enamel, sodium phosphate was most satisfactory of the mono component aqueous solutions.

In the thermal shock test, adhesion of phosphate enamel was not different from that of lead enamel in all mono component aqueous solutions. But ternary mixture solution gave satisfactory results.

Thus samples submitted to anode treatment in mixed solutions were superior in every respect to those treated in mono component solution.

1. 緒 言

外国文献^{1) 3)}を通観するにホウロウとアルミニウム板との密着性およびホウロウ面の光沢を得るためには金属アルミニウム板の下処理によらずして、アルミニウムホウロウの配合組成 (フリット) にミル添加剤 (たとえばホウ酸、メタケイ酸ソーダなど) を加えて密着性、光沢を得ている状態である。われわれは金属アルミニウム板の下処理によりホウロウとアルミニウム板との密着およびホウロウ面の光沢を得られるとの考えのもとに研究を

進めつつある。

第3報⁷⁾に発表したように、アルミニウムホウロウのフリット中に含有しているガラス形成酸化物、たとえば SiO_2 , B_2O_3 を主体とするホウケイ酸系フリットにおいては、そのフリット中に含有されているガラス修飾酸化物である Na_2O , K_2O , Li_2O ……などの Na^+ , K^+ , Li^+ ……イオンのケイ酸塩、ホウ酸塩、すなわち過ホウ酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、ホウ酸リチウムなどの単独水溶液でアルミニウム板を陽極酸化処理したものが化学処理で酸化膜を作ったものより密着性、光沢共に良好なることを見出した。しかも、これらの単独水溶液よりもこれらの2種、3種の混合水溶液で陽極酸化処理を行ったものの方がさらに光沢、密着共に優秀であることが判った。

* 名古屋工業大学 (名古屋市昭和区御器所町)

Nagoya Institute of Technology

** トヨタ車体工業株式会社 (刈谷市大字刈谷字大池)

Toyota Auto Body Co., Ltd.

第1表 本実験に使用した鉛系およびリン酸系フリット配分組成

成 分				PbO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Pb ₃ O ₄	CaF ₂	NaF	AlF ₃
名 称															
T P	—	3		30	—	30	—	15	8	5	8	—	4	—	—
T P	—	4		50	—	25	—	5	7	5	8	—	—	—	—
T R	—	1		—	50	—	15	7	10	—	7	6	—	5	—
T R	—	9		—	40	—	20	10	7	—	7	6	—	5	5

〔注〕 TP—3, TP—4 鉛系, TR—1, TR—9 リン酸系

すなわち金属アルミニウム板の下処理により優秀な結果を得たので鉛系、リン酸系フリットに、この考えを応用しようと本実験を行った。

鉛系フリットに対しては、フリット中に含有しているガラス修飾酸化物である Na₂O の Na⁺ イオンのケイ酸塩, Na⁺ イオン, および Li⁺ イオンのホウ酸塩, リン酸系フリットに対してはフリット中に含有している Na⁺ イオンのリン酸塩, Na⁺ および K⁺ イオンのホウ酸塩などの単独水溶液または混合水溶液でアルミニウム板を陽極酸化処理して γ-アルミナを作り, その上に鉛系およびリン酸系フリットを焼付けて曲げ試験および急熱急冷試験で密着性を調べた。

2. 実験方法

鉛系フリットは PbO, SiO₂ を主成分とするものでイギリスにおいては PbO の含有量は 10~35%, アメリカにおいては数年前¹⁾までは 10~18% であったが最近の文献²⁾によると 45~61% である。それに対して SiO₂ の含有量はイギリスにおいて 40~50%, アメリカにおいては 46~65% であったのが昨年より 20~30%^{3) 6)} となっている。これは主として耐食性を良好にするために SiO₂ の代りに TiO₂, ZrO₂ によって置換させているためである。

本実験において、鉛系フリットは PbO 30%, SiO₂ 30%, および PbO 50%, SiO₂ 25% を主成分としたフリットを作った(第1表参照)。TP-3 を実験に使用した。一方リン酸系フリットはホウ酸系、鉛系と異なり SiO₂ を全く含有せず, P₂O₅, Al₂O₃ を主成分とするものである。文献^{2) 9)}によると, P₂O₅ は 30~45%, Al₂O₃ 20~30% の含有量であるが、本実験において第1表のように P₂O₅ 40~50%, Al₂O₃ 15~20% の TR-1 および TR-9 を使用した。

2-1 アルミニウム板

この実験に使用したアルミニウム板は純度99%以上の2Sで試料の大きさは 50×20mm その厚さは 1mm である。

2-2 フリットの配合

鉛系フリット TP-3, およびリン酸系フリット TR-1, TR-9 のそれぞれの配合組成のものを、それぞれルツボに入れて、900~950℃ に約 1hr 完全溶融した後、水中に投出して取出しポットミルで約 200 メッシュに粉碎したものを使用した。

2-3 アルミニウム板の脱脂

アルミニウム板に付着している油、その他の汚れを除去して清浄にするために、本実験では 5% カセイソーダ 0.3% のリン酸ソーダの混合水溶液で浴温 65±5℃ で完全脱脂後、水洗を十分行い、さらに 20% の硝酸で室温にて 30sec 酸洗を行った。

2-4 アルミニウム板の陽極酸化処理

陽極酸化処理液は鉛系にはホウケイ酸系^{4) 7) 8)} に対しては良好であった。過ホウ酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、ホウ酸リチウムの各々 2.5% の単独水溶液およびこれらの各々の 1% 混合水溶液を使用した。またリン酸系に対しては過ホウ酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、さらにリン酸系フリットの主成分であるガラス修飾酸化物 P₂O₅ とこのフリット中にはかなり多量に含有されているガラス修飾酸化物である Na₂O の Na⁺ イオンとの組合せによって構成される塩、すなわちリン酸ソーダの 2.5% の単独水溶液、およびこれらの各々 1% の混合水溶液で浴温 50℃、浴電圧 A.C 50V でそれぞれ 10min 陽極酸化処理を行なったものを使用した。(第2表参照)

2-5 ウワグスリの施しおよび焼成

フリットは 2-2 において 200 メッシュに粉碎したもの

第2表 鉛系およびリン酸系フリットに対するアルミニウム板 (2S) の陽極酸化処理条件

フリット		鉛系		種類		リン酸系	
記号	%	処理液濃度		記号	%	処理液濃度	
			%				%
L ₁		メタケイ酸ソーダ	2.5	R ₁		メタケイ酸ソーダ	2.5
L ₂		過ホウ酸ソーダ	2.5	R ₂		過ホウ酸ソーダ	2.5
L ₃		ホウ酸リチウム	2.5	R ₃		リン酸ソーダ	2.5
L ₄		メタケイ酸ソーダ	1	R ₄		メタケイ酸ソーダ	1
		過ホウ酸ソーダ	1			過ホウ酸ソーダ	1
		ホウ酸リチウム	1			リン酸ソーダ	1

〔注〕 浴温 40~50℃, 電圧 A.C 50V, 処理時間 10min.

のに水を加えて糊状にして、2—4のように表面処理したアルミニウム板にホウロウ層が一定になるように塗付する。(本実験では平均ホウロウ層の厚さは0.2~0.3mm)である。乾燥した後に、 $540 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で1min焼成して以下の実験の試料片とした。この焼成温度はアルミニウムホウロウにおいては特に重要である。

3. 試験方法およびその結果

ホウロウに対する各種の試験方法は定量的に明確な数値を得られるような試験方法はまだ確立されていない。特にアルミニウムホウロウに対する試験方法は現在まで外国においても規格も定まっていない現状であるので、本実験では鉄ホウロウに対して行われている試験方法を応用してアルミニウムホウロウの下処理と密着性の関係を調べた。

3-1 曲げ試験

この試験は一定条件のもとに試料片を湾曲させてハク離するまでの曲げ角度をもとにして密着性を表わすものである。本実験では $d=3.5\text{mm}$ とした(第1図参照)。この試験結果は第3表に示すとおりである。なおこの表の 180×2 とは、 180°C に曲げてこれを伸ばし、さらに 180°C に曲げる操作を2回くり返すことを意味する。この表から単独水溶液処理のものは、ホウ酸リチウム、過ホウ酸ナトリウム、メタケイ酸、ナトリウムの順に密着性が良好であるが、混合水溶液処理の方が単独水溶液処理よりも良好である。一方リン酸系においては表のようにTR-1よりTR-9の方が密着性が良好である。

TR-1では単独水溶液処理においてはリン酸ソーダの水溶液によるものが他のものより良い。またTR-9においては単独水溶液処理の間に差違

第1図

がなく、鉛系、リン系の場合、いずれも単独水溶液処理と混合水溶液処理を比べると混合効果が認められることである。

3-2 急熱急冷試験

この試験方法は試料片をある一定温度(本実験では 350°C)にて5min加熱して 15°C の水中に急冷する操作をくり返してホウロウ面の損傷、ハク離状態を調べるものである。

鉛系の試験結果は第4表に示すように、これは第4報にのべたホウケイ酸系のSL10よりも耐熱衝撃性が良く過ホウ酸ソーダ、メタホウ酸ソーダ、ホウ酸リチウムの単独水溶液処理においては、差異を認められなかった。混合水溶液の場合は第2図までであるがある程度混合効果が認められる。

リン酸系の試験結果は第5、6表に示すように、TR-1の場合は第1回目の急熱急冷で全面に割れが発生するがTR-9は第1回目は変化なく第2回目からはほぼTR-1と同様な結果を示した。この試験においても混合水溶液処理のものは、単独水溶液処理の場合に比べて割れの発生がおくれる傾向にある。特にTR-9の混合水溶液処理を行なったものは第6回目の急熱急冷試験で初めて網目状割れが全面に広がった。

4. 結論および考察

以上実験結果を要約すると

(1) 鉛系フリットの場合、曲げ試験においては過ホウ酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、ホウ酸リチウムの混合水

第3表 鉛系およびリン酸系フリットの曲げ試験結果

フリット 試験 名称 記号	鉛 系		リ ン 酸 系	
	曲げ試験(α°)		曲げ試験(α°)	
	T P - 3		T R - 1	T R - 9
L_1	$180^{\circ} \times 2 + 90^{\circ}$		$180^{\circ} + 90^{\circ}$	$180^{\circ} \times 2$
L_2	$180^{\circ} \times 3 + 90^{\circ}$		$180^{\circ} + 90^{\circ}$	$180^{\circ} \times 2$
L_3	$180^{\circ} \times 5$		$180^{\circ} \times 2$	$180^{\circ} \times 2$
L_4	$180^{\circ} \times 7$		$180^{\circ} \times 2$	$180^{\circ} \times 3$
R_1				
R_2				
R_3				
R_4				

第4表 鉛系フリットの急熱急冷試験

試験回数 記号	第1回	第2回	第3回	第4回	第5回	第6回	以後 10回まで 変化なし
L_1	変化なし	一部に微細な網目状割れ発生	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	同 左	
L_2	変化なし	一部に微細な網目状割れ発生	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	同 左	
L_3	変化なし	一部に微細な網目状割れ発生	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	同 左	
L_4	変化なし	同 左	一部に微細な網目状割れ発生	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	

[注] 350°C より 15°C の水中に急冷、加熱時間5min.

第5表 リン酸系フリット (TR-1) の急熱急冷試験

試験回数 記号	第 1 回	第 2 回	第 3 回	第 4 回	第 5 回	第 6 回	
R ₁	かなり大きい 割れ数本発生	大部分に粗い綱 目状割れ発生	同 左	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	以後 10回まで 変化なし
R ₂	かなり大きい 割れ数本発生	大部分に粗い綱 目状割れ発生	同 左	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	
R ₃	かなり大きい 割れ数本発生	大部分に粗い綱 目状割れ発生	同 左	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	
R ₄	かなり大きい 割れ数本発生	同 左	約半分に粗い綱 目状割れ発生	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	

第6表 リン酸系フリット (TR-9) の急熱急冷試験

試験回数 記号	第 1 回	第 2 回	第 3 回	第 4 回	第 5 回	第 6 回	
R ₁	変化なし	約半分に粗い綱 目状割れ発生	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	同 左	以後 10回まで 変化なし
R ₂	変化なし	約半分に粗い綱 目状割れ発生	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	同 左	
R ₃	変化なし	一部に粗い綱 目状割れ発生	同 左	同 左 全面に広がる	同 左	同 左	
R ₄	変化なし	割れ数本発生	同 左	約半分に粗い綱 目状割れ発生	同 左 ほぼ全面に 広がる	同 左 完全に全面 に広がる	

[注] 第5, 6表共に 350°C より 15°C の水中に急冷, 加熱時間 5min.

溶液でのアルミニウム板の陽極酸化処理が良好であった。一方単独水溶液の場合はホウ酸リチウムでの処理が良好であった。

急熱急冷試験ではそれぞれの単独水溶液処理の間には差異が認められなかった。

(2) リン酸系フリットの場合、曲げ試験において単独水溶液処理ではホウ酸リチウムの水溶液で処理すると良い、この場合も混合水溶液処理は良好であった。

急熱急冷試験では鉛系の場合と同様にこの試験方法では単独水溶液では差異は認められない。混合水溶液はこの場合も良好な結果を示した。以上単独水溶液でアルミニウム板を陽極酸化処理した場合よりも混合水溶液で処理を行った方が全ての点で優秀であった。

以上の実験結果よりガラス形成酸化物である SiO_2 , B_2O_3 および P_2O_5 を主体として含有する鉛系、リン酸系フリットを焼付けるためのアルミニウム板の下処理は、 SiO_2 , B_2O_3 および P_2O_5 ガラス修飾酸化物である Na_2O , K_2O , Li_2O などの Na^+ , K^+ および Li^+ イオンのケイ酸塩およびリン酸塩すなわちメタケイ酸ソーダ、過ホウ酸ソーダ、およびリン酸ソーダなどの単独水溶液で処理したものは良好である。またこれらの混合水溶液で陽極酸化処理したものの方が密着および光沢が優秀であることが判った。

このことは、陽極酸化処理によってできる γ -アルミナは非常に微細な多孔質であるため処理液中のアニオン、カチオンが γ -アルミナの微細な多孔質中に浸透し、鉛系リン酸系フリットを焼付ける場合、フリット中に存

在するガラス形成酸化物である SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 およびガラス修飾酸化物と下処理により γ -アルミナ中に入り込んでいるアニオン、カチオンとの間に何んらかの化学結合により、別種のガラス質(準ガラス質)の中間層ができるのではないと思われる。特に混合水溶液での処理により密着性をますのは、この中間層生成がたやすくなるためと思われる。目下このような機構については研究中である。

以上の結果より鉛系、リン酸系においても、第3報に報告したホウケイ酸系の場合と同一の結果を得た。

終りに故野田一六教授、名古屋大学工学部久恒中陽教授、西成基助教授、本学窯業科成瀬省教授に御指導賜ったことを感謝する。また終始御べん達をいただいている東大麻田宏教授、京大沢井教授、田代教授に深謝するものである。なおアルミニウム試料を提与された日軽アルミニウム会社、日新アルミニウム会社に謝意を表する。

(本稿は昭和33年4月2日、日本金属学会春期講演大会にて発表のもの。)

(1958.8.4 受理)

文 献

- (1) F.J.Biehler etc, Metal Ind., **87**, 15, 303 (1955)
- (2) B.W.King etc, Ceram. Ind., **69**, 4, 83 (1957)
- (3) Karl Kautz etc, J.Am. Ceram.Soc., **40**, 1, 24 (1957)
- (4) 山田・辻・長坂, 本誌, **8**, 228 (1957)
- (5) " , 名古屋工業大学々報, **9**, 11 (1957)
- (6) " , 本誌, **9**, 220 (1958)
- (7) 山田・富野, 本誌, **9**, 206 (1958)
- (8) 山田・杉山, 本誌, **9**, 217 (1958)
- (9) William F.Carroll, The Am. Ceram. Soc. Bulletin, **30**, 7, 232 (1951)