アルミニウムの表面電位と塗膜の付着性に対する リン酸処理の影響

金属の表面電位と塗膜の付着性との関係 (第2報)

山口文之助*・服部浩彦*

Relation Between Surface Potential of Metals and Adhesive Property of Organic Coatings (2) Effect of the Phosphoric Acid Treatment of Aluminium on its Surface Potential and Adhesion of Organic Coatings.

Bunnosuke YAMAGUCHI*, Hirohiko HATTORI*

The surface potential of aluminium decreases and the adhesion of organic coatings to that metal increases in strength when its surface is chemically treated with a mixture of phosphoric acid and ethylalcohol, and there exists an approximately proportional relationship between the degree of decrease in surface potential and the degree of increase in adhesive strength. The reason why the adhesive strength of organic coatings was increased by such a surface treatment of aluminium has been discussed.

1. 緒 論

前報¹⁾において述べたように、金属の新鮮な裸面は表面電位の大きい金属におけるほど、酸素の化学吸着あるいは酸化を起しやすく、そのため比較的新鮮な金属の裸面を塗装した場合においても、表面電位の大きい金属におけるほど、酸化程度より進んだ表面皮膜の存在が考えられる。前実験において、表面電位が銅より大きい金属の場合、塗膜の付着性と表面電位との間に認められた反比例の関係は、そのような酸化皮膜の存在による付着力の低下効果に基因すると解釈された。

金属面に形成された表面皮膜がはなはだち密安定な組成のもので、はなはだ薄い膜の状態以上に発達せず、したがってその存在によって金属の表面層にゼイ性が招致されるような影響のほとんどない場合には、その表面皮膜の形成によって表面電位の低下、したがって塗膜に対する物理的吸着力の低下は若干あるとしても、安定ち密なその皮膜の存在のために機械的に弱い分厚な酸化皮膜の生成がよく阻止できるとすれば、塗膜の機械的付着力はかえって増大すべきであることが期待される。実際にZn, Alのような表面酸化傾向のいちじるしい金属に対しては、塗膜の機械的付着力がはなはだ不良であることがよく知られており、また適当な化学処理法によってこれらの金属面に薄くしてち密安定な表面皮膜(たとえばリン酸塩皮膜)を形成させ、それによって分厚な酸化皮

膜の形成を阻止すれば、塗膜の付着力が増大することが認められている。

本研究ではアルミニウム面をいわゆるリン酸・アルコール法²⁾によって種々の時間表面処理した場合における表面電位の低下と塗膜に対する付着力の増加がいかなる関係で変化するかを検討を行った。

2. 実 験 法

2-1 アルミニウム試験片の前処理

同一のアルミニウム板(純度99%以上)より切取った試験片(大きさ18~19×40~50×1.5mm)をセッケン水、水道水、蒸留水で順次回数宛筆を用いて十分洗浄した後、さらに精製ベンゼンによる数回の洗浄で脱脂する。

この前処理は単なる洗浄操作であり、また常に同一条件で行ったが、各試験片の場合、処理後の表面電位には若干の差異が認められ、表面状態(表面酸化皮膜の状態)が厳格な意味では必ずしも同一でないことが示された。第1図に約50枚の試験片を4枚づつ一組として、すべて同一条件で、前処理した場合の各試験片の表面電位の分布を図示した。これによると平均の表面電位は1.22V

(Niの電位をゼロと考えた場合の値)であり、

第1図 前処理後の各試料における電位の分布

* 東京大学航空研究所 (東京都目黒区駒場町)
Aeronautical Research Institute,
University of Tokyo

偏差の範囲は大体 $\pm 0.150 \text{ V}$ である。

このような偏差のあるのは金属の表面電位が、表面状態にはなはだ敏感であることを示すものであり、この見地からいって表面電位の測定は、少なくとも金属面に安定な皮膜を形成させた場合、その表面状態を規定あるいは判別するための有用な手段であると見なされる。

2-2 リン酸・アルコール法による試験片の表面処理

アルミニウム試験片をリン酸・アルコール法によって表面化学処理（以下これを単にリン酸処理と呼ぶ）する場合に用いた処理液は、リン酸とエチル・アルコールとの 1:3 の割合の混合液であり、リン酸には試薬一級品を、またアルコールは脱水操作と再蒸留を施した純品を使用した。リン酸処理の操作としてはつぎの 2 法（浸せき処理法と風乾処理法）を用いたが、いずれの場合も試験片はあらかじめ前述の方法で前処理した。

浸せき処理法： $30^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ に調節した恒温水槽内にリン酸・アルコール処理液をいれたビーカーを浸し、同温度で試験片 4 枚づつをその処理液内に所定時間浸せきする。

風乾処理法： $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ に調節した空気乾燥室内で表面に処理液を筆で十分に塗布した試験片 4 枚づつを各所定時間その乾燥室内で風乾する。

上述のいずれの方法による場合も、処理後筆を用いて試料を水道水、蒸留水で順次よく水洗し、次に精製ベンゼンによって脱脂した後、塩化カルシウムをいれて $1 \sim 2 \text{ mmHg}$ の真空に保ったデシケーター中に 15 min 間以上放置して脱溶媒を行い、そののちさらにそのデシケーターに乾燥空気を導入して一晩放置して、翌日各試料の表面電位測定を行った。なお電位測定後の試料は塗膜の付着試験に供するため、ただちに塗料の塗布を行った。

2-3 表面電位の測定法

表面電位の測定は前報¹⁾に述べた実験の場合と同様に Zisman 法によった。測定をできるだけ乾燥状態で行うため、塩化カルシウムおよび五酸化リンをいれたデシケーター中で行い、五酸化リンは各試験片の測定ごとに新しくした。

表面電位の測定は前述の方法で前処理した試料およびそれに所定時間リン酸処理を施した各試料について行った。いずれの場合も同一条件で処理した 4 個の試料について電位の測定を行い、その平均値をとった。

2-4 塗膜の付着試験

付着試験としては最初ポリビニル・ブチラルの 5% 酢酸エチル溶液を用い、前報に述べたと同一の方法（Gardner 法）によるはく離試験を行ったが、おそらく上述のブチラル樹脂溶液で絹布を試験片にはりつける場合の条件が個々の場合において一定に保たれ難いため、はく離試験の結果に誤差が多く、明確な結果が期待

第2図 リン酸処理時間と表面電位の関係

できなかったゆえ、本研究においては市販メラミン塗料（顔料として TiO_2 を含有）を用いたゴバン目試験のみによって塗膜の付着力の判定を行った。この試験では各所定の時間リン酸処理した試験片に（表面電位測定後ただちに）メラミン塗料を塗布し、30 min 間 $120 \pm 3^\circ\text{C}$ に保った空気乾燥炉内で焼付を行ったのち、前報に述べたような方法で塗膜のゴバン目試験を行った。ただしその場合の塗膜の付着力の判定はゴバン目を塗膜に刻んだ直後のゴバン目のはく離面積、刻んだゴバン目上にセロテープをはりつけ、ゴバン目の一方方向に沿ってそれを引きはがしたのちのゴバン目のはく離面積および同じ試料にふたたびセロテープをはりつけて前の場合と直角方向にそれを引きはがしたときのはく離面積などによって行った。しかしいずれの判定法による場合も、あとに示すように、付着力と表面電位の関係についてはほとんど全く同一の結論が得られた。

3. 実験結果

同一条件であらかじめ前処理を施したアルミニウム試験片を各所定の時間浸せき法および風乾法でリン酸処理した場合の表面電位の測定結果から処理時間と表面電位の関係を求めると第2図のようである。図から明らかなように表面電位の値は処理時間が同一なれば浸せきおよび風乾いずれの処理法による場合も実験誤差の範囲内でほぼ一致した値を示し、8~10 hr の処理によって電位は 0.65 V 程度のほぼ一定値にまで低下し、それ以後は実験誤差の範囲以上に低下を示さない。したがって、リン酸処理による表面電位の低下限度は約 $0.40 \sim 0.55 \text{ V}$ である。

前述のように同一条件で前処理したアルミニウム試験

第3図 リン酸処理時間と表面電位の低下度 ($\Delta\phi$) との関係

第4図 リン酸処理時間と付着力(ゴバン目試験)の関係

第5図 ゴバン目試験結果例

片でも、表面電位の値には若干の差異があるゆえ、各時間リン酸処理を施したそれぞれの試験片の表面電位の低下度を比較する上に、各試験片について前処理後(リン酸処理前)の電位とそれをリン酸処理したのちに測定した電位との差を採って示した方がより正しい結果が期待される。第3図はそのような方法で求めた電位の低下量($\Delta\phi$)と処理時間との関係であるが、第2図の関係と少なくとも結論的にはなんらの変りが認められない。

アルミニウム試験片に対する塗膜の付着性(ゴバン目試験による測定)は試験片をリン酸処理する場合増大することが明らかに認められた。第4図(A, B, C)に試験片に施したリン酸処理の時間と試験片に対するメラミン塗膜の付着力(ゴバン目試験)との関係を図示した。ただし第4図の(A)ではゴバン目試験において塗膜にゴバン目を刻んだ直後のゴバン目のはく離面積の割合(%)で付着力を示し、(B)では刻んだゴバン目上にセロテープを一回はりつけてそれを引きはがした場合のはく離面積で、また(C)ではセロテープによる引きはがし操作を2回(互に直角方向に)行ったのちにおけるはく離面積で付着力を表示した。いずれの場合も当然はく離面積の小さい場合ほど付着力の優れていることを意味する。いずれの図によっても塗膜の付着力はリン酸処理の時間とともに増し、8~10 hr では一定値に達しそれ以後は実験誤差の範囲以上にはほとんど変化を示さない。このような関係は第3図に示したリン酸処理の時間と表面電位の関係とまったく相似であり、したがって、そのことからリン酸処理したアルミニウム試験片においては表面電位の低下度には比例して塗膜の付着性が増大すると結論される。

第5図はリン酸処理を施さない試料とその処理を施した二三の試験片の場合のゴバン目試験の成績を写真で比較したものである。リン酸処理によってアルミニウム面に生じた表面皮膜の組成に関してはまだまったく不明であるが、麻田ら³⁾はP³²で標識したリン酸を用いてアルミニウムを表面処理した実験において、水によって洗浄した処理面の場合、表面皮膜中にリンの存在が明らかに検出されるような面の場合にのみ塗膜に対する付着性の向上が認められたと述べている。

第1表に種々の時間リン酸処理を行った試料の一部について表面粗度の変化を中島式 N. F. 粗度計によって測定した結果を示した。その結果から明らかなように、リン酸処理を施す場合浸せき法および風乾法のいずれを用いても表面粗度は増加するが、風乾法の場合では処理時間を増してもある一定の粗度以上に増加しないのに対し、浸せき法の場合には粗度の増加が比較的大きく、処理時

第1表 リン酸処理と粗度

処理時間		N. F. 粗 度			
		縦		横	
		風 乾	浸せき	風 乾	浸せき
1/2	hr	29	28	38	43
1 6	"	44	—	66	—
3 0	"	48	—	64	—
4 8	"	45	106	60	>170
無 処 理		18		20	

間が長くなると、試験片の圧延加工の方向に関係すると見られる方向に明らかに凹凸が現出する。かくて処理時間が一定の時と比較すると、風乾法によった場合と、浸せき法によった場合とでは試料の表面粗度に相当大きな差異があるにかかわらず、第3図および第4、5図の結果からわかるように表面電位ならびに塗膜の付着性にはあまり差は認められない。

4. 結 論

リン酸法によるアルミニウム面の表面処理に用いた2つの操作法（浸せき法および風乾法）は、処理時間が一定の場合、処理面に与える表面粗度および外観の点で相当相違するが、処理面の表面電位および塗膜に対する付着性の点からではほとんど差異が認められない。

リン酸法による表面処理によってアルミニウム面の表

面電位は低下し、その低下度には比例して処理面の塗膜に対する付着性が増大する。この表面処理によってアルミニウム面上にすでに存在した酸化皮膜に代って緻密、安定な別の表面薄膜が生成され、それがため電位は若干低下するが、その皮膜による安定効果（酸化および腐食の防止効果）のため、塗膜の付着力を低下させるような表面酸化皮膜の生成や生長が阻止されることが、アルミニウム面の塗膜に対する付着性がリン酸処理によって増大する原因と解釈される。

本実験の一部は「軽金属奨学会」よりの補助金によって行ったものであることを付記する。(1958. 4. 1 受理)

文 献

- (1) 山口, 服部, 金属表面技術, **9**, 90 (1958)
- (2) 金属表面技術便覧 (金属表面技術協会編) p. 529
- (3) 麻田, 堀口, 金属表面技術, **6**, 24 (1955)

アルミニウムを溶射した金属の拡散処理

山 口 喬*・長坂秀雄*・武井 武*

Diffusion-Anneal of the Aluminium-Sprayed Iron and Steel.

Takashi YAMAGUCHI*, Hideo NAGASAKA*, Takeshi TAKEI*

Effects of various factors on the formation, structure and state of the diffusion layer obtained by heating Aluminium-sprayed iron and steel, were studied by microscopic observations. There are a number of factors responsible for the formation of the diffusion layer, among which were discussed the temperature and time of annealing, thickness, porosity and adhesiveness of the sprayed layer, and the carbon content and pre-treatment of the base metal.

Some preliminary experiments were made on the usefulness of sealers, together with alternative availability of differently processed sprayed layers. From these results, some fundamental surveys on high temperature behaviors of the diffusion layer are given; hence, conditions for high temperature services of the diffusion-annealed coatings were discussed.

Results are summarized as follows:

- 1) Structure and state of the diffusion layer are essentially dependent on the temperature and time of annealing and thickness of the sprayed layer, although other factors have to do with the diffusion-anneal to some extent.
- 2) Porosity and poor adhesion of the sprayed layer are the fatal defects for the production of highly resistant coatings, since they affect the uniformity of the diffusion layer, resulting in partial exposure of the base metal.
- 3) Optimum conditions for the diffusion-anneal were determined from the practical point of view. The most satisfactory diffusion layer is obtained when 0.3 mm thick Aluminium-sprayed layer is heated at 900°C for 30 min.
- 4) Use of sealer is advantageous when the thickness of the Aluminium-sprayed layer is less than 0.2 mm.

* 科学研究所 (東京都文京区上富士前町)

Scientific Research Institute