技 術 論 文

カチオン電着塗装における水素ぜい性の研究

越前 祐太郎*, 高田 幸路**

Studies on Hydrogen Embrittlement in the Cationic Electrodeposition Process

Yutaro ECHIZEN* and Koji TAKADA**

To evaluate hydrogen embrittlement following cationic electrodeposition, slow-deflection fracture tests were carried out on high strength steels with cationic electrodeposited coatings. Stress rupture tests were also applied to notched tensile specimens with cationic electrodeposited coatings.

It was demonstrated that hydrogen absorbed during phosphating and cathodic treatment is readily removed by the baking process because of excellent permeability of hydrogen through the cationic electrodeposited coating.

Key Words: Hydrogen Embrittlement, Cationic Electrodeposition Coating

1. 結 言

カチオン電着塗装は自動車工業において車体および部品の防錆塗装として広く実施されている¹⁾。カチオン電着塗装は電気めっきと同様に被処理物をカソードとして電解を行うので、カソード反応として水素イオンの放電があり、水素原子の発生が考えられるので、高張力鋼やばね類に水素ぜい性を起こすことが懸念されていた。

カチオン電着塗装の水素ぜい性について、低速押曲破壊試験およびノッチ付引張試験片によるストレスラプチャー試験により評価を行ったところ、カチオン電着塗装は水素ぜい性に対して安全であることが確認されたので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 カチオン電着塗装の条件

本研究におけるカチオン電着塗装は、(有)城北理研工業海老名工場のカチオン電着塗装ラインを用いて行った。その工程図を図1に示した。アルカリ脱脂、水洗、表面調整はスプレーで行い、リン酸亜鉛皮膜処理は浸せきで行った。リン酸亜鉛皮膜処理は浴温 $52 \pm 2^\circ\text{C}$ 、処理時間3.5分間である。処理後スプレー水洗、純水洗を行っ

た後、 80°C のホットエアブローを行い、電着塗装槽に入る。電着塗装浴は日本ペイント製 PT-U100 を使用した。固形分 $20 \pm 1\%$ 、pH 6.5、浴温 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 、浴電圧260 Vで処理時間2分間である。次に三段のスプレー水洗、次に純水洗を行った後、 200°C 、2分間の焼付乾燥を行った。塗膜の厚さは $20 \pm 1 \mu\text{m}$ である。

2.2 低速押曲破壊試験

水素ぜい性の評価には、水素ぜい性試験機（デルタゲージ）を使用した。この試験法では平板の試験片を自動

Fig. 1 Flow chart of cationic electrodeposition coating

* (有)城北理研工業 (〒335 埼玉県戸田市喜沢2-20-9)
Jyohoku Riken Industry Co. (20-9, Kisawa 2-chome,
Toda-shi, Saitama 335)

** 高田研究所 (〒453 愛知県名古屋市中村区則武2-26-15)
Takada Laboratories, Inc. (26-15, Noritake, 2-chome,
Nakamura-ku, Nagoya-shi, Aichi 453)

Table 1 Hardness/Strength level of the slow deflection fracture test specimens.
(JIS SK-5)

HRC	kgf/mm ²	MPa
50~53	182.8~196.8	1793~1930
46~49	154.7~168.7	1517~1655
43~46	140.6~154.7	1379~1517

的に開閉するバイスの間にはさんで、低速度で押曲げて破壊させる。無ぜい化の試験片が破断したときの押曲げ距離を X_0 とし、同一の試験片が水素ぜい化したときの破断距離を X とすると、ぜい化率 (%) は次式で求められる。

$$\text{ぜい化率 (Embrittlement Rate \%)} \\ = 100 - (X/X_0) \times 100$$

押曲速度は 16 mm/min と一定とし、同一条件で試験を 5 回行って測定結果を平均値で表した。実験に用いた試験片は JIS SK-5 鋼帯を熱処理して所定の強度レベルとしたものを用いた。その寸法は 100×9×0.8 mm である。実験に使用した試験片の強度レベルを表 1 に示した。

2.3 ストレスラプチャー試験

低速押曲破壊試験の結果を確認する目的で、航空宇宙工業で実施されている最も信頼性の高いストレスラプチャー試験を行っ所。試験片はボーイング規格によるノッチ付引張試験片²⁾で、材質は最も水素ぜい性感受性の高い AISI 4340 鋼で、強度レベルは 1793~1930 MPa (260~280 KSI) である。その寸法は長さ 152.4 mm 直径 8.54 mm の丸棒の中央に 60° V ノッチを付けた試験片である。その形状を図 2 に示した。この試験ではカチオン電着塗装を施した試験片を UTS (Ultimate tensile strength) の 75% の荷重で静置して遅れ破壊の有無を観察する。

3. 実験結果および考察

3.1 低速押曲破壊試験によるカチオン電着塗装工程の水素ぜい性の評価

Fig. 2 Notched tensile specimen (Boeing type) coated with cationic paint. AISI 4340 steel (260~280 KSI)

Table 2 Result of the slow deflection fracture test on cationic electrodeposition coated specimens.

Specimen (HRC)	Embrittlement rate (%)
50 ~ 53	0 %
46 ~ 49	0 %
43 ~ 46	0 %

Table 3 Embrittlement rate after phosphating.

Specimen(HRC)	Embrittlement rate (%)
50 ~ 53	12.8%
46 ~ 49	8.3%
43 ~ 46	3.8%

Table 4 Embrittlement rate after cationic electrodeposition with out phosphating.

Specimen (HRC)	Embrittlement rate (%)
50 ~ 53	0 %
46 ~ 49	0 %
43 ~ 46	0 %

表 1 に示した三種類の強度レベルの試験片各 5 枚を図 1 の工程に従ってカチオン電着塗装を施して、低速押曲破壊試験を行ったところ、すべてぜい化率は 0 であった (図 2)。カチオン電着塗装の全工程後において、試験片に水素ぜい性が認められなかったが、工程中に含まれるリン酸亜鉛皮膜処理では水素ぜい性が起こる可能性があるため、これを確認する目的から、試験片をリン酸亜鉛皮膜処理直後に取り出して、低速押曲破壊試験を行った。表 3 のようなぜい化率が得られ、リン酸亜鉛皮膜処理直後では水素ぜい化があることが分かった。つぎにカチオン電着工程で水素ぜい化が起こるか否かを確認する目的で、リン酸亜鉛皮膜処理を行わない試験片に電着を行い、焼付けを行わないで、直ちにぜい化率を測定したところ、ぜい化率は 0 であり、カチオン電着工程では水素ぜい化が起きないことが分かった (表 4)。カチオン電着工程は浴電圧は 200 V と高いが、電流密度は 5 A/m² と小さいので、水素浸透は起こらず水素ぜい化がないものと考えられる。カチオン電着塗装の全工程中では、リン酸亜鉛皮膜処理により水素ぜい化が起こるが、カチオン電着では水素ぜい化がなく、リン酸亜鉛皮膜処理で吸収された水素は塗膜の焼付け工程の 200℃、20 分のベーキング処理により除去されるものと考えられる。この事実はカチオン電着塗装の塗膜は水素透過性があることを示唆している。

3.2 塗膜の水素透過性 (Hydrogen permeability)

上記の実験で、リン酸亜鉛皮膜処理工程で鋼中に吸収された水素が塗膜の焼付け工程で、塗膜を透過して放出され、最終的にはぜい化率が0であった事実から、この塗膜は良好な水素透過性があるものと考えられたので、これを確認するために以下の実験を行った。

ロックウェル硬度 HRC 50~53 の試験片を10% HCl に常温で3分間浸せきして、直ちにぜい化率を測定すると、ぜい化率の平均値は71%であった。10% HCl に3分間浸せきして水素を吸収させた試験片にリン酸亜鉛皮膜処理を行い、カチオン電着塗装を施して、200℃、20分間の焼付けを行ってから、低速押曲破壊試験を行ったところぜい化率は0であった。塩酸浸せきおよびリン酸亜鉛皮膜処理で吸収された水素が200℃で、僅か20分間のベーキング処理で塗膜を透過して放出され、水素ぜい性が除去されたことを示している。これは亜鉛めっき³⁾やカドミウムめっき⁴⁾に比較して、カチオン電着塗装の塗膜は水素透過性が極めて優れていることを実証している。

3.3 ストレスラプチャー試験による無ぜい性の確認

低速押曲破壊試験によりカチオン電着塗装による水素ぜい化率が0であることが分かったので、カチオン電着塗装が水素ぜい性感受性の最も鋭敏な超高張力鋼に対して無ぜい性であるか否かを確認する目的から、航空宇宙工業で行われているストレスラプチャー試験⁵⁾により評価を行った。試験片はボーイング社規格のノッチ付引張試験片 (Notched tensile specimen) で、材質は AISI 4340 鋼で強度レベルは 1793~1930 MPa (260~280 KSI) である。この試験片に図1に示す工程にしたがってカチオン電着塗装を行って、UTS (Ultimate tensile

Fig. 4 Scanning electron micrograph of ductile fracture surface of AISI 4340 steel. (×2000)

strength) の75%の静荷重をかけて200時間放置して遅れ破壊の有無をしらべたが破壊が起きず、水素ぜい性が起きていないことが確認された。ボーイング社規格のノッチ付引張試験片の形状を図2に示し、ストレスラプチャー試験の状況を図3に示した。

3.4 破面解析

上記のストレスラプチャー試験で UTS の75%の静荷重で200時間経過しても破壊が起きず、水素ぜい性の無いことが確認されたノッチ付引張試験片に UTS 以上の荷重をかけてノッチ部で破断させ、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。破面はディンプルパターンを示し、典型的な延性破面であり、水素ぜい性破壊でないことが再確認された。電子顕微鏡写真を図4に示した。

4. ま と め

カチオン電着塗装を高張力鋼部品やばね類に施工する際に水素ぜい性の懸念があったが、低速押曲破壊試験およびストレスラプチャー試験を行って検討した結果、カチオン電着塗装は水素ぜい性の危険が無いことが確認できた。カチオン電着塗装は防食性および塗膜の密着性が優秀であるので、高張力鋼部品、ばね類、高張力ボルト等の防食表面処理として応用できることが証明された。

(1986-8-19 受理)

文 献

- 1) 鎌田延明; 金属表面技術, **32**, 294 (1985)
- 2) Boeing Document D6-4307
- 3) 土井 正, 斎藤いはい, 高田幸路; 実務表面技術, **31**, 457 (1983)
- 4) 西秋 明, 高田幸路; 実務表面技術, **33**, 9 (1986)
- 5) ASTM F 519 Mechanical Hydrogen Embrittlement Test of Plating Process and Aircraft Maintenance Materials

Fig. 3 Notched tensile specimen under stress rupture testing.