

電気Znめっき鋼板の表面形状評価技術

濱田 悦男*・野呂 寿人*²・妹川 透*²・杉本 芳春*²・黒田 光太郎*³

Surface Topography Characterization of Electro-galvanized Steel Sheets

Etsuo HAMADA, Hisato NORO, Toru IMOKAWA, Yoshiharu SUGIMOTO and Kotaro KURODA

Synopsis : Surface morphologies of electro-galvanized steel sheets were quantitatively characterized, and the relationship between the surface morphologies and the appearances were studied. First, the surface morphologies were directly connected to the appearances by comparing the laser microscope images with the scanning electron microscope images. Consequently, the relationship between the appearance and the surface morphology was qualitatively explained. Then the surface morphologies were measured using topographic scanning electron microscope and were quantitatively characterized calculating 3D parameters from the topographic data. The surface morphologies of the electro-galvanized steel sheets consisted of the shape of the Zn deposit and the roughness of the substrate. Extracting the shape of the Zn deposit from the surface morphology data by means of high-pass filtering, 3D parameters according with the qualitative explanation were obtained.

Key words: surface morphology; electro-galvanized steel sheet; 3D parameter; topographic scanning electron microscope; filtering; laser microscope.

1. 緒言

電気Znめっき鋼板の諸特性、例えば、外観、プレス成型性、化成処理性、耐食性などは、めっきの表面形状と結晶配向性に依存することが報告されている¹⁾。したがって、これらの諸特性を制御するためには、めっきの特性とめっき表面形状、めっき結晶配向性との対応関係を定量的に把握することが重要である。しかしながら、家電製品に用いられるような、Zn付着量が20 g/m²程度の電気Znめっきについては、その表面形状の定量的評価はほとんどなされていない。これは、通常の粗さ測定では、このような電気Znめっきの微細な表面形状を正確に評価できていないためであると考えられる。鷺山ら²⁾、Bocageら³⁾は触針式の粗さ計で電気Znめっきの表面形状を測定しているが、対象は、Znの表面凹凸の現れやすい高Zn付着量(60~70 g/m²)のものである。一方、電気Znめっき結晶の配向性の定量的評価には、WillsonとRogersの方法⁴⁾で求めた配向指数が広く利用されており、電気Znめっき鋼板の諸特性は配向指数との相関で議論されることが多い。電気Znめっき結晶の(0001)が鋼板面と平行に優先配向するとめっき表面が平滑になると報告されている¹⁾ことから、配向指数と諸特性との相関には、ある程度めっき表面形状の影響が含まれていると言える。しかし、当然のことながら、めっき結晶配向性とめっき表面形状は一対一に対応するものではない。電気Znめっきの特性を高度に制御するには、め

っき表面形状を定量的に評価して、めっきの配向性とめっき表面形状の両面からアプローチする必要がある。

筆者らは、電気Znめっき鋼板の表面形状を三次元的に測定し、めっき結晶形状のみを抽出した上で三次元幾何統計パラメータ⁵⁾を算出することで、めっき結晶形状の特徴を定量的に評価した。本手法により調査した、めっき外観に及ぼすめっき表面形状の影響を報告する。電気Znめっき鋼板は家電用に無塗装で使用されることが多いため、外観は最も重要な特性の一つである。また、電気Znめっき鋼板の外観は主にめっき表面形状に支配されているため⁶⁾、めっき表面形状が及ぼす影響を調査する対象として適している。

2. 実験方法

0.5 mm×20 mm程度のスジ状の模様が多数存在する、電気Znめっき鋼板(めっき付着量20 g/m²)を供試材として用いた。なお、X線光電子分光法(XPS)およびオージェ電子分光法(AES)により事前調査を行い、スジ状模様は表面付着物や酸化膜厚の違いに起因したものではないことが分かっている。本電気Znめっき鋼板は、横型循環めっき装置を用い、硫酸塩浴(ZnSO₄濃度1.5 mol/L⁻¹, pH2, 電流密度6×10³ A/m², 流速1.5 ms⁻¹, 浴温50°C, 酸化イリジウム電極)にて作製した。めっき原板にはTi-B IF鋼を用い、めっき前処理として、アルカリ電解脱脂(オルソケイ

平成15年6月30日受付 平成16年2月9日受理 (Received on June 30, 2003; Accepted on Feb. 9, 2004)

* 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University); JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

* 2 JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corp.)

* 3 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University)

酸ソーダ 40 g L^{-1} , 60°C , $5 \times 10^2\text{ A m}^{-2}$, 10s), 酸洗 (10% 硫酸, 5s浸漬) を行なった。

初めに, スジ状模様部とその周辺部のめっき表面形状の違いを定性的に明らかにするために, 同一視野をレーザー顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し, 外観と表面形状を直接対応させる実験を行なった。レーザー顕微鏡観察にはレーザーテック社 1LM21H (He-Neレーザー, 波長 633 nm , 分解能 $0.25\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。SEM観察はJEOL JSM-840F, および熱電界放出型の電子線源を搭載した電子線三次元粗さ解析装置 (エリオニクス社 ERA-8800FE; 以下 3D-SEM) を使用して行なった。次に, 3D-SEMを用いて, スジ状模様部とその周辺部でそれぞれ5箇所ずつ, 三次元表面形状データを測定した。加速電圧 5 kV , 1箇所での測定領域 $120 \times 90\text{ }\mu\text{m}$, 測定間隔 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ で測定を行なった。長岡技科大学の柳研究室が開発した三次元表面形状解析ソフト SUMMIT を用いて, この三次元表面形状データから三次元幾何統計パラメータを算出した。以下に挙げる, 代表的な5種類の三次元幾何統計パラメータ⁵⁾について, スジ状模様部とその周辺部を比較した。

Sq : 二乗平均平方根偏差 (Root mean square deviation)

JIS B0601 (2001)に規定されたRqを, 三次元に拡張したパラメータである。

Ssk : 表面高さ分布のスキューネス (Skewness of surface height distribution)

JIS B0601 (2001)に規定されたRskを, 三次元に拡張したもので, 表面高さ分布の偏り度合いを表すパラメータである。Ssk=0のとき, 表面高さ分布は平均面に対して対称で, Ssk<0のときは上 (表面側) に偏っており, Ssk>0のときは下 (バルク側) に偏っている。

Sku : 表面高さ分布のクルトシス (Kurtosis of surface height distribution)

JIS B0601 (2001)に規定されたRkuを, 三次元に拡張したもので, 表面高さ分布の尖り度合いを特徴づけるパラメータである。表面高さ分布はSku=3のとき正規分布しており, Sku<3のときつぶれた形状をしており, Sku>3のときは尖っている。

SΔq : 二乗平均平方根傾斜 (Root mean square slope of the surface)

JIS B0601 (2001)に規定された局部傾斜の二乗平均平方根RΔqを, 三次元に拡張したパラメータである。本報告では, 傾斜評価点のxy方向にそれぞれ前後1点ずつの3×3点からなる評価領域 ($400 \times 400\text{ nm}$) で, 平滑化微分法を用いてSΔqを算出した。すなわち, 評価領域内の3×3のデータ点に対して, 二次曲面を最小二乗法によりフィッティングし, 得られた近似曲面を偏微分することによって傾斜を算出した。

Sdr : 界面の展開面積比 (Developed interfacial area ratio)

測定領域の面積に対する, 表面形状曲面面積の増加割合を%で表したパラメータである。

3. 結果および考察

3.1 スジ状模様部およびその周辺部の外観と表面形状の特徴

Fig. 1に, 電気垂鉛めっき鋼板のスジ状模様とその周辺部の光学顕微鏡像, およびSEMで測定した二次電子像を示す。光学顕微鏡像 (Fig. 1(a)) は, 試料上方から光を照射し, 同方向から観察したものである。このような条件で観察したときに, スジ状模様部はその周辺部と比較して暗く観察された。めっき形状の平均的描像が把握できる程度の倍率でのSEM像では, スジ状模様部 (Fig. 1(b)) とその周辺部 (Fig. 1(c)) の表面形状に明瞭な違いは認められなかった。このことから, Fig. 1(b), (c) のSEM像で観察されるよりもさらに微細な表面形状の違いがあるものと考えられる。Fig. 1(a)の光学顕微鏡像ではコントラストを強め低倍率で撮影しているため, スジ状模様部とその周辺部の明暗は明瞭に分かれているが, 実際には, 明部と暗部が微細に混在していた。そのため, 高倍率でSEM観察した表面形状が明部, 暗部のいずれと対応するものが不明確なままでは, SEM像をそのまま外観に対応させることはできない。光学顕微鏡で高倍率の観察を行い, 外観と表面形状を直接対応付けることを試みたが, 光学顕微鏡の焦点深度が浅いため, 電気Znめっき鋼板の表面形状を観察することはできなかった。一方, レーザー顕微鏡では試料の凹凸に沿って焦点を合わせながら測定を行うため, 高倍率でも, 広領域で焦点の合った観察を行うことが可能であり, 光学顕微鏡と同様に試料の明暗のコントラストも得ることができる。Fig. 2にスジ状模様部とその周辺部の代表的なレーザー顕微鏡像, および3D-SEMで測定した同一視野の二次電子像を示す。レーザー顕微鏡像は, 光学顕微鏡像と同様, 試料上方からレーザー光を照射し, 同方向から観察したものである。レーザー顕微鏡像では, スジ状模様部と周辺部の微細構造が類似している場所であっても, スジ状模様部は周辺部と比較して暗いコントラストで観察されることが分かった。同一視野を二次電子像で観察すると, スジ状模様部のZnめっき結晶はテラスがまとまって平滑な結晶面を有しているのに対して, 周辺部のZnめっき結晶はテラスが分離し結晶面の形状が崩れていた。レーザー顕微鏡像と二次電子像を比較すると, スジ模様部では平滑な結晶面が暗く観察され, 周辺部では分離したテラスが全体的に明るく観察されている。以上のことから推定される, 表面形状と外観の定性的関係をFig. 3に示す。電気Znめっき結晶は, Zn (0001)を板面とした薄い板状結晶が方位を揃えて積層した形態で成長することが知られており, 本試料でもその

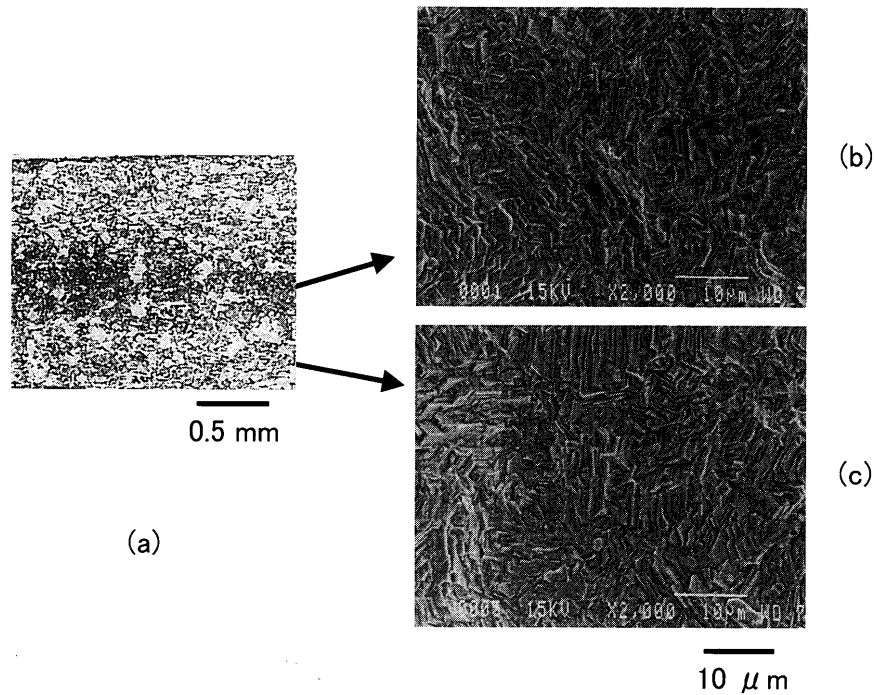


Fig. 1. Optical microscope image of an electro-galvanized steel sheet with a filiform appearance area (a), and secondary electron images of the filiform appearance area (b) and the surrounding area (c).

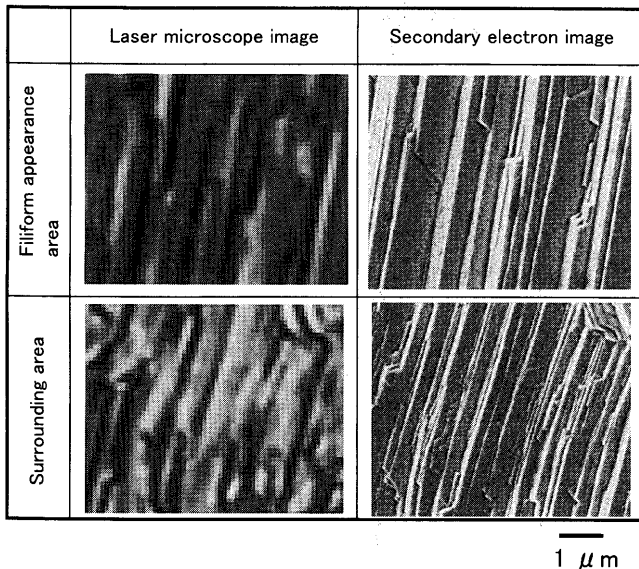


Fig. 2. Laser microscope images and secondary electron images of the filiform appearance area and the surrounding area. The Laser microscope images and the secondary electron images are from the same area.

ような特徴が認められる。スジ状模様部では、Zn (0001) のテラスがまとまった結晶面が、傾斜して大きく成長している。その大きさは光の波長 (He-Neレーザーの波長は 633 nm) と同等以上であるため、上方から入射した光は結晶面によって入射方向とは異なる方向へ反射する。その結果、乱反射成分が多くなり、試料上方から観察した場合に、スジ状模様部は暗く観察されるものと推定される。一方、周辺部では、Zn (0001) のテラスが、光の波長よりも細か

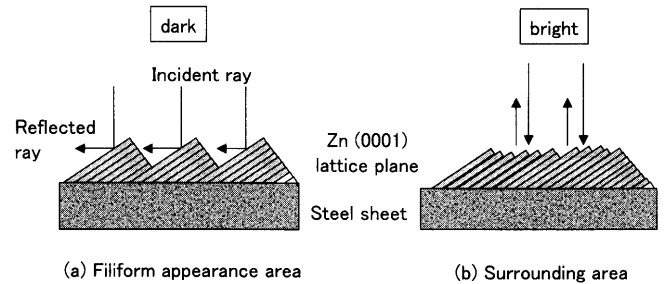


Fig. 3. Qualitative relationship between the surface morphology and the appearance of the electro-galvanized steel sheet.

く分離している場所が多い。このような微細な凹凸は、光の波長では区別できないため、結果的に平滑に見える。その結果、正反射成分が多くなり、試料上方から観察した場合に、周辺部は明るく観察されるものと推察される。

3・2 スジ状模様部とその周辺部の表面形状の定量的評価

3・2・1 電気Znめっき鋼板表面形状の定量的評価

前節では、スジ状模様部とその周辺部のめっき結晶粒の表面形状を個々に比較し、それぞれの特徴を定性的に推察した。しかし、めっき特性はめっき結晶の平均的構造を反映しているため、複数の結晶粒の平均描像を捉える必要がある。その意味では、できる限り広い領域の測定をおこなうことが望ましいが、装置性能の制約上、めっき結晶の微細形状を検出できるだけの分解能を保ちつつ測定可能な最大限の大きさは $120\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$ であった。この大きさでは、Znの薄い板状結晶が方位を揃えて積層している領域が数箇所入る程度であり、平均描像として十分であるとは断言

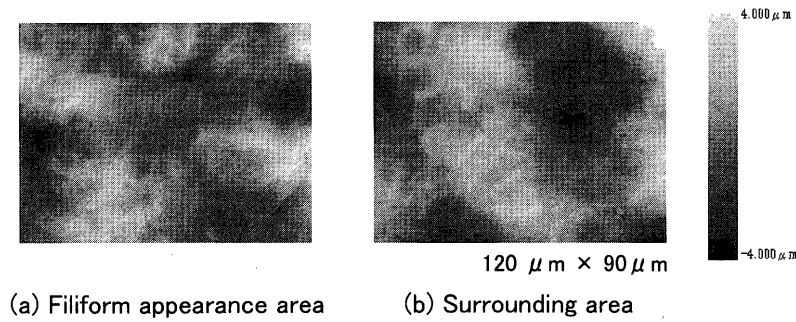


Fig. 4. Surface morphologies of the filiform area (a) and the surrounding area (b).

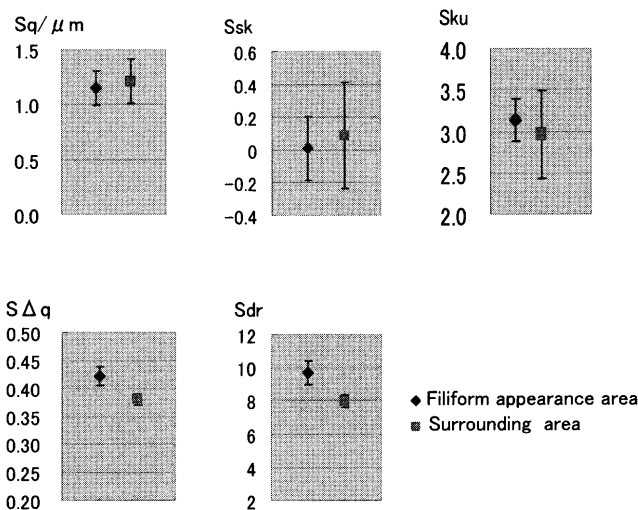


Fig. 5. 3D parameters of the filiform area and the surrounding area.

できない。そのため、 $120\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$ の領域での表面形状測定を5箇所ずつ行い、得られた三次元幾何統計パラメータの標準偏差から測定値の妥当性を判断し、スジ状模様部とその周辺部を比較した。

Fig. 4に、3D-SEMで測定した、スジ状模様部とその周辺部の代表的な高さ分布像を示す。3D-SEMの測定データには、測定法に起因した、二次式で表される放物線状の歪みが本来の三次元形状に重畳する⁷⁾。ここでは、最小二乗法で当てはめた二次曲面を測定データから差し引く二次曲面回帰処理を行なって、歪みを除去した高さ分布像を示している。めっき付着量から換算した平均めっき厚さが $3\ \mu\text{m}$ 程度であるのに対して、高さ分布像は $8\ \mu\text{m}$ 程度の幅を持っている。これは、めっき原板の凹凸がめっき結晶形状に重畳しているためである。Fig. 5に、このようなデータから算出した、三次元幾何統計パラメータのプロット(5箇所測定した平均値と標準偏差)を示す。Sq, Ssk, Skuの標準偏差が大きく、スジ状模様部とその周辺部で有意差が認められない。SΔq, Sdrについては、スジ状模様部の方が大きい値を示しているものの、標準偏差は大きい。これらは、いずれもめっき原板の凹凸の影響である。ここで、Sq, Ssk, Skuの標準偏差が大きいのは、これらのパラ

メータが表面形状の振幅のみに依存したパラメータであるがゆえに、めっき結晶形状よりも振幅の大きいめっき原板の凹凸がそのままパラメータに付加されるためである。一方、SΔq, Sdrは、それぞれ傾斜、表面積に依存したパラメータである。 $120\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$ の領域に $8\ \mu\text{m}$ 程度の凹凸が数個しかないめっき原板の傾斜、表面積の増加率は、めっき結晶のそれよりもはるかに小さいために、SΔq, Sdrの標準偏差は小さい。

3.2.2 電気Znめっき結晶形状の抽出と定量的評価

次に、めっき結晶形状だけを抽出するため、ナチュラルキュービックスプラインを用いたsplineフィルタ処理⁸⁾により、測定データからめっき原板の凹凸形状を除去することを試みた。Fig. 4(a)の高さ分布像を、カットオフ波長 $20\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ のsplineローパスフィルタ、およびハイパスフィルタで処理した高さ分布像を、Fig. 6(a)~(h)に示す。ローパスフィルタで処理した高さ分布像は主にめっき原板形状を、ハイパスフィルタで処理した高さ分布像は主にめっき結晶形状を抽出した像になっている。カットオフ波長が $5\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ の場合では、ローパスフィルタで処理した高さ分布像にめっき結晶形状が残存している。すなわち、それらに対応するハイパスフィルタで抽出しためっき結晶形状は、本来の形状からその分の形状が差し引かれた形状となっている。一方、カットオフ波長 $10\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ の場合には、ローパスフィルタで処理した高さ分布像にめっき結晶形状はほとんど残存していない。しかし、カットオフ波長が $20\ \mu\text{m}$ の場合には、ハイパスフィルタ処理した高さ分布像に、原板凹凸の形状が残存している。以上の検討から、カットオフ波長 $10\ \mu\text{m}$ のハイパスフィルタで、めっき原板形状の影響を除去する方法が適当と判断した。

Fig. 4で示したスジ状模様部とその周辺部の高さ分布像を、カットオフ波長 $10\ \mu\text{m}$ のsplineハイパスフィルタで処理した後の高さ分布像をFig. 7に示す。フィルタ処理によって原板の凹凸は除去され、ほぼめっき形状のみが抽出されていることがわかる。Fig. 8に、二次曲面回帰処理およびカットオフ波長 $10\ \mu\text{m}$ のsplineハイパスフィルタ処理を行なった高さ分布データから算出した、三次元幾何統計

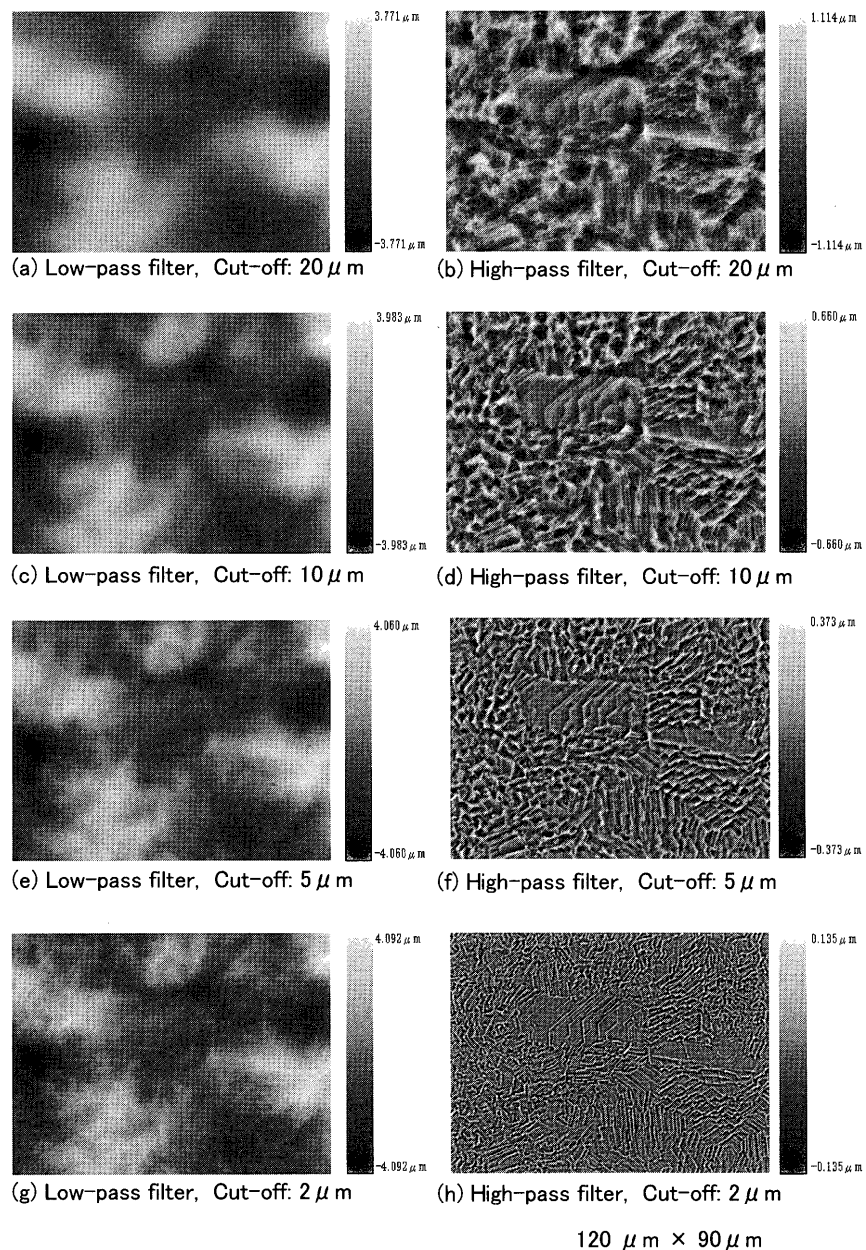


Fig. 6. Spline low-pass filtered (a), (c), (e), (g) and high-pass filtered (b), (d), (f), (h) surface morphology of Fig. 4(a). Cut-off wavelength $20 \mu\text{m}$ (a), (b), $10 \mu\text{m}$ (c), (d), $5 \mu\text{m}$ (e), (f), $2 \mu\text{m}$ (g), (h).

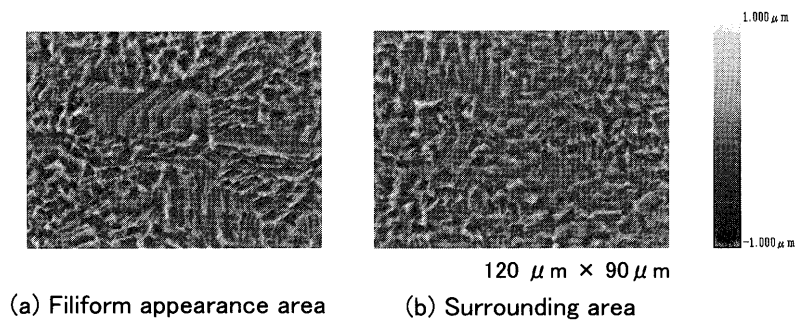


Fig. 7. Spline high-pass filtered surface morphologies of Fig. 4 (cut-off wavelength $10 \mu\text{m}$).

パラメータのプロット (5箇所測定した平均値と標準偏差) を示す。フィルタ処理後には標準偏差が小さくなっているが、これは原板形状の影響が効果的に除かれたためである

と考えられる。この図では、すべての三次元幾何統計パラメータに有意差が認められる。スジ状模様部は周辺部と比較してSqが大きくなっており、 $3 \cdot 1$ で定性的に捉えた電

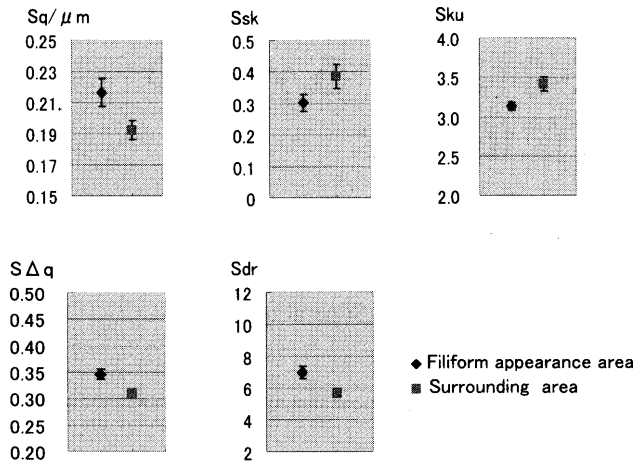


Fig. 8. 3D parameters of the filiform area and the surrounding area calculated from the spline high-pass filtered surface morphologies.

気めっきの表面形状の特徴 (Fig. 3) と整合した結果が得られている。Fig. 3 の模式図では、幾何形状的にスジ状模様部とその周辺部の $S\Delta q$ および Sdr に違いは無い。一方、実測値では、スジ状模様部の $S\Delta q$ および Sdr は周辺部と比較して大きくなっており、光の反射挙動と整合している。三次元表面形状データは離散的に測定を行なっているため、測定間隔と同等かそれよりも小さい波長の凹凸は、実際よりも平滑に測定される。本研究ではデータの測定間隔 ($0.2\ \mu m$) をレーザー顕微鏡の分解能 ($0.25\ \mu m$) と同等に設定しているため、三次元幾何統計パラメータの実測値は、光の反射挙動と整合した値になっているものと考えられる。また、SEM 像 (Fig. 2) からは予測が困難な Ssk , Sku について、スジ状模様部と周辺部での特徴を捉えることができている。

4. 結論

電気Znめっき鋼板の表面形状の定量的評価を試み、表面形状と外観の関連を調査した。レーザー顕微鏡像と二次電子像を対応させることで、外観とめっき表面形状を直接対応付けた。外観とめっき表面形状の関係は、光の波長を考慮することで定性的に説明できることを示した。その表面形状を3D-SEMによって測定し、測定データから三次元幾何統計パラメータを算出することで、表面形状の特徴を定量的に評価した。ハイパスフィルタを用いて、めっき表面形状データからめっき結晶形状を抽出することで得られた三次元幾何統計パラメータの大小関係は、めっき表面での光の反射挙動と整合した。

文 献

- 1) H.Nakano and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 236.
- 2) M.Sagiya, M.Kawabe and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1301.
- 3) P.Bocage, D.Bettinger and H.Lavelaine: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 604.
- 4) K.S.Wilson and J.A.Rogers: *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51** (1964), 92.
- 5) K.J.Scout: Development of Methods for the Characterization of Roughness in Three Dimensions, Penton Press, London, (2000), 216.
- 6) S.Kurusu, T.Urakawa, M.Sagiya, H.Noro and K.Sato: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 679.
- 7) K.Tanaka, K.Nishimori, K.Maeda, J.Matsuda and M.Hotta: *Trans. ASME*, **114** (1993), 274.
- 8) M.Krystek: *Measurement*, **18** (1996), 9.