

6.3 画像解析を用いた溶融亜鉛めっき鋼板の色調変化定量に関する研究

藤川 貴朗 増田 峰知

The discoloration measurement of hot dip galvanized steel with nickel-sulfate treating by color image analysis system

Takao Fujikawa Takanori Masuda

Coloring on the hot dip galvanized steel has been attempted in the last years. In this study, the hot dip galvanized steel is colored by nickel-sulfate solutions treating. However, this coloring products are black tarnished with the passage of time. The color changes are reproduced by heat tinting, sunshine carbon arc test, salt fog test, SO₂ gas test. Color change levels are evaluated by image analysis system, and plotted on XYZ chromaticity diagram. Furthermore, the specimens surface is sputtered. The authors conclude that this coloring result in light interference. The interference is caused by ordered oxide particle.

Keyword hot dip galvanized steel, coloring, light interference, XYZ chromaticity diagram

1 緒言

溶融亜鉛めっき鋼板は、優れた防錆性能、そして処理の簡便さとコストパフォーマンスの良さから広範に使用されている。加えて近年では、景観上の問題から、この亜鉛めっき鋼板に着色を施すことが望まれている¹⁾。製造現場では、処理の複雑さは敬遠され、製造コストも充分抑えたものでなければならない。

亜鉛めっき鋼板の簡易な着色法として、Ni塩処理が試みられている。しかし、ここでは着色の度合いについて、適当な評価法がなく、市販流通の障害となっている。また、この着色機構については、はっきりと解明されていない。

そこで本研究では、溶湯亜鉛めっき鋼板の着色処理後の色調変化を画像解析を用いて定量することを試みるとともに、経年変化による退色の問題点や、着色の機構について考察することを目的とした。

2 実験方法

2.1 供試材の表面状態の調査

供試材は、溶融亜鉛めっき鋼板にNi塩処理を行い、その処理時間を5, 10, 15minと3段階に変化させて、亜鉛表面に付着したNi層の厚さを変えたも

のである(試料No.1, 2, 3とする、サイズ100×50mm厚さ2mm)。図1に供試材の外観を示す。供試材の表面は、Ni塩処理時間の増加とともに黄金色、紫青色、青褐色へと変化している。さらに、表面は部分により多少色調のむらを起こしている。

また別途に、Ni塩処理後、室内保管したもの(試料Aとする)と、大気暴露10ヶ月後、色調が黒変したもの(試料Bとする)についても調査した。

それぞれ、断面、表面のSEM観察(500倍および5000倍)で亜鉛めっき厚、表面状態を確認した。

また、EPMAの面分析および線分析でZn, Feの元素拡散や表面のNi, Oの分布を調べた。

また、Ni, O, Znについて表面の結合元素量をEPMAのカウント数で比較した。ここでは、電子線の加速電圧を10kV, 15kVに変化させて分析領域の深さの違いを、さらにX線検出器からの信号レベル選択しきい値(Base Level)を変化させて、元素の質量の違いによる特性X線のエネルギーレベル差を考慮したカウント数を調べた。

さらに、表面について定性分析を行い、表面に検出される元素を調べ、変色の原因は何かを検討した。

2.2 画像解析装置による定量と表示法

色調の定量は、NTSC方式 CCD RGB カメラから

の入力画像信号を画像処理装置により3原色に分解して行い、さらに数値処理によって彩度を3倍に強調処理して、XYZ表色系表示²⁾で図示することとした。図2にここで用いたXYZ表色系表示図を示す。

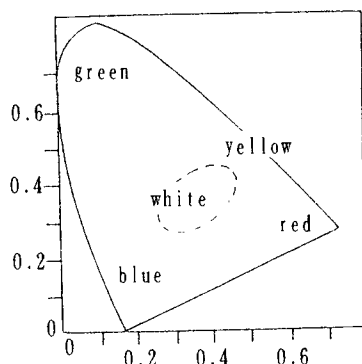


図2 XYZ表色系色度図 (CIE 1931)
RGB-NTSC TV 方式から換算

2.3 酸化着色試験

Ni塩処理した熔融亜鉛めっき鋼板10ヶ月暴露品(B)の表面からは、EPMAによる定性分析で酸素が検出された。そこで、試料表面の酸化による変化(表面の凹凸を含めた)を酸化着色によって加速して再現することを試みた。

マuffle炉で供試材を573Kに加熱し、保持時間を0, 15, 30min, 1, 2, 4, 8hr, 1, 2dayと変化させた。

これらの試料について、表面のSEM観察およびEPMAによる分析を行い、画像解析装置によって色調の変化を定量した。

2.4 亜硫酸ガス暴露試験

(B)の表面からは、さらに若干のSが検出された。そこで、亜硫酸ガス雰囲気中に試験片を放置して表面の変化を調べた。亜硫酸ガスは、亜硫酸水素ナトリウム3gに強酸(硫酸)を加えて全量反応させて発生させ、内容積20ℓのデシケータ中に試料とともに放置した。放置時間は、10, 20, 30dayおよび6ヵ月である。

2.5 サンシャインウェザーメータによる

耐候性試験

実際の使用環境下での雨水や日射による変化を再現するため、サンシャインウェザーメータによる耐候性試験を行った。試験条件は表1のとおりで、試験時間は60, 120, 180hrである。

表1 耐候性試験の条件

電 極	銅被覆カーボン
放 電 圧	48~52V
電 流	58~62A
ガラスフィルタ使用	
温 度	356K
湿 度	50%
回転速度	1 rpm
水 噴 霧	60minに12min
水 温	289K

2.6 塩水噴霧試験

熔融亜鉛めっき鋼板の耐食性評価の最も一般的な試験法^{3) 4) 5)}が塩水噴霧による腐食試験である。ここでは、表面のZn層が犠牲防蝕の効果を発揮し、鉄基地の発錆を遅らせる。

試験時間は1, 2, 3weekである。試験終了後X線回折により生成した白錆を調べた。

2.7 イオンスパッタリング

Ni塩処理した熔融亜鉛めっき鋼板の着色効果は、ごく表面での生成物によるものである。そこでこの表面層をイオンスパッタリングにより徐々に取り除き色調の変化を調べた。

Ni塩処理時間の異なる3種の供試材およびこれを酸化着色処理したものをスパッタリングした。

そして、表面の色調変化を画像処理装置により定量し、EPMAで表面の分析を行った。

3 実験結果

3.1 供試材調査結果

図3に供試材の断面SEM像とEPMAによる面分析の結果を示す。さらに、図4に断面の線分析の結果

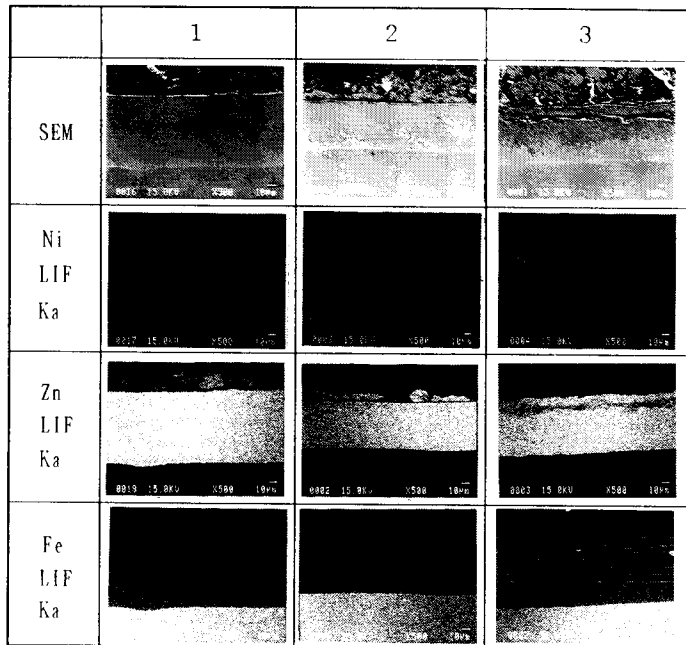


図3 供試材の断面の面分析の結果

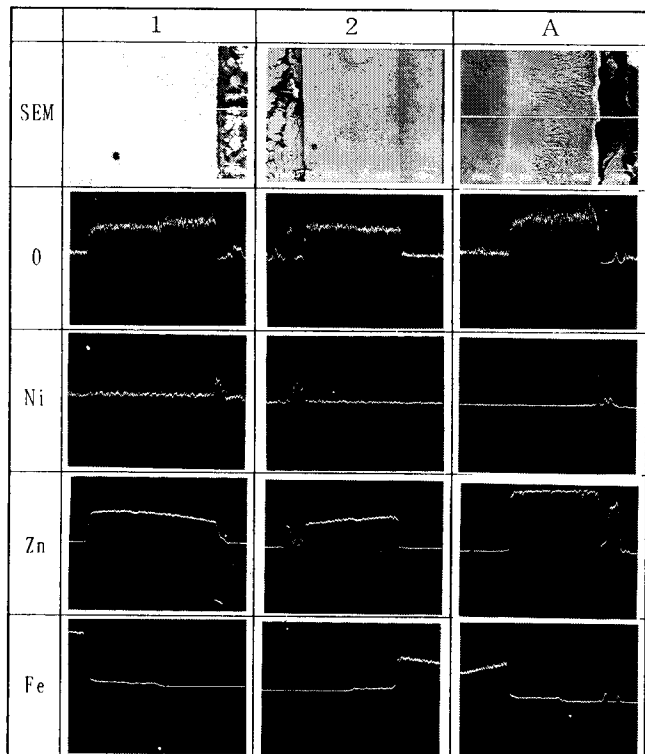


図4 供試材の線分析の結果

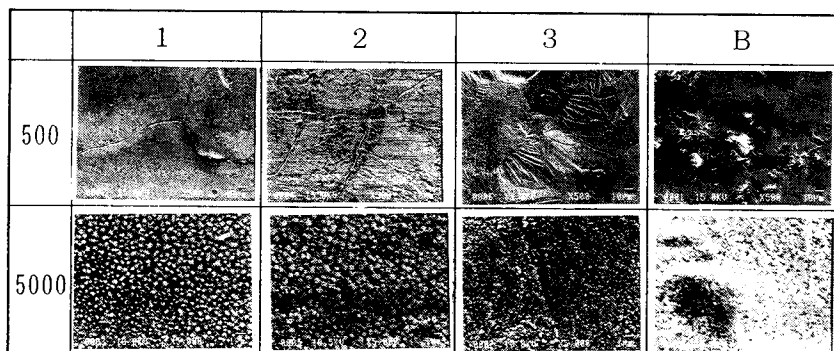


図5 供試材の表面状態

果をまとめて示す。断面では、Zn中にFeの拡散層が拡がっており、通常の熔融亜鉛めっき製品と変わりなかった。表面Ni層の厚さは非常に薄く、厚さの確認は難しい。Zn層そのものの厚さはNo.2が薄かった。これはめっき層中での保持時間の違いによるもので、耐食性は劣ると予想される。

図5に表面のSEM観察結果を示す。低倍率観察では表面のざらつきのように見える凹凸は、高倍率観察では粒子状の生成物であった。Ni塩処理時間の増加とともにこれが成長する。10ヵ月暴露鋼板(B)では、表面は粒子が連結して凹凸が激しい。

図6に10ヵ月暴露試験後の(B)の表面のEPMAによる定性分析の結果を示す。10ヵ月後には表面にはOと若干S, Clがみられ、酸化物、硫化物、塩化物の生成が推定できる。

図7に電子線の加速電圧とBase Levelを変化させて、供試材の表面のO, Zn, Niのカウント数を調べた結果を示す。Oの分析では、Base Levelを0.3に下げた方がカウント数が安定する。試料1, 2, 3とも新品ではOのカウント数の大差はない。(すなわち、新品では表面酸化の程度は同じと考えられる) Niのカウント数は、Ni塩処理時間と共に増す。

3.2 酸化着色試験

図8にNo.1, 2, 3の酸化着色試験後の表面の色調変化を示す。(ここでは画像処理により彩度5倍、明度1.5倍に強調処理してある) 酸化が進むと共に

色調は変化するが、試料により色調変化の方向の程度も異なるので、数値による評価が必要であることが明らかである。

図9にEPMAによるカウント数を測定した結果を示す。

酸素は時間と共に増加し、Ni, Znは相対的に減少した。

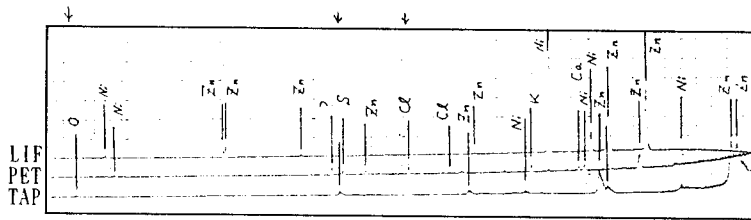


図6 10ヶ月暴露鋼板の定性分析結果

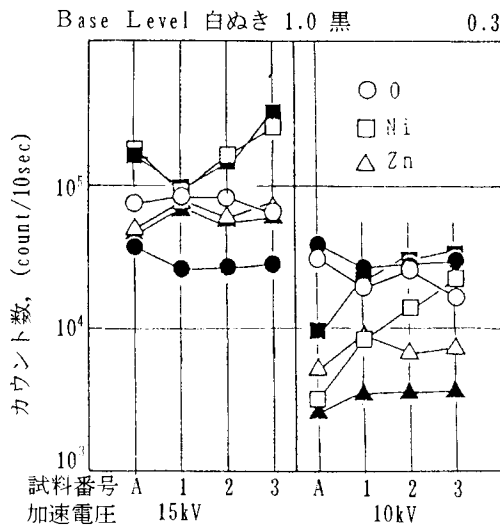


図7 EPMAによる表面の分析結果
(カウント数)

図10に、この酸化着色試験片について、画像処理装置により色調を数値化した結果のXYZ表色系表示を示す。ここでは、試料表面全面での色調を平均化した結果である。試料のわずかな色調の変化を、この方法で定量可能であることがわかる。No.1, 2では酸化時間と共に赤方向へ、No.3では、酸化と共に、青方向へ変化した後、一転して赤方向

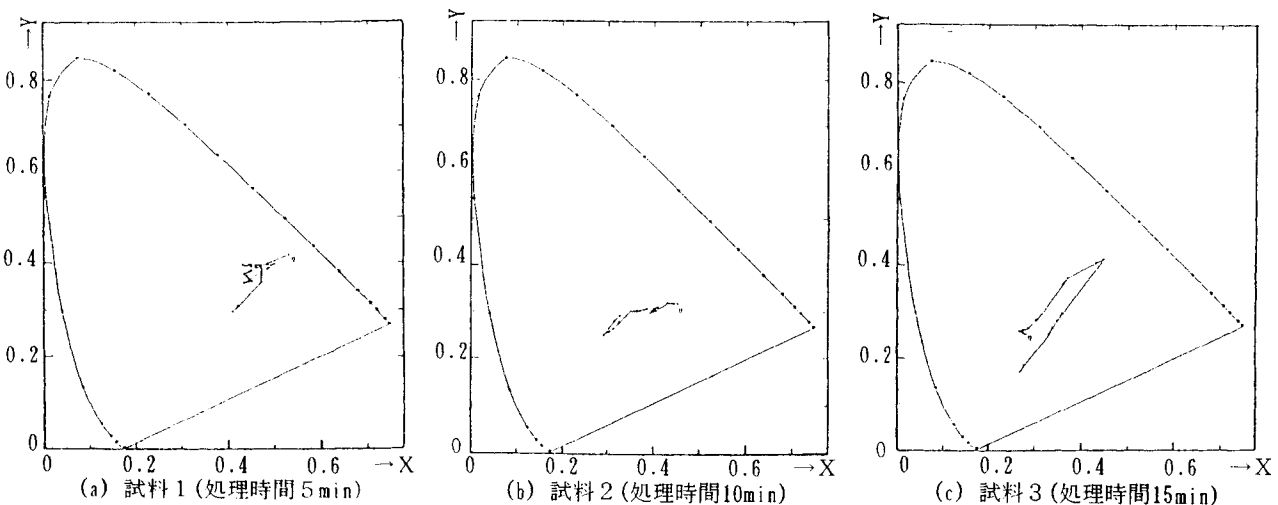


図10 酸化着色試験片の色調評価のXYZ表色系表示

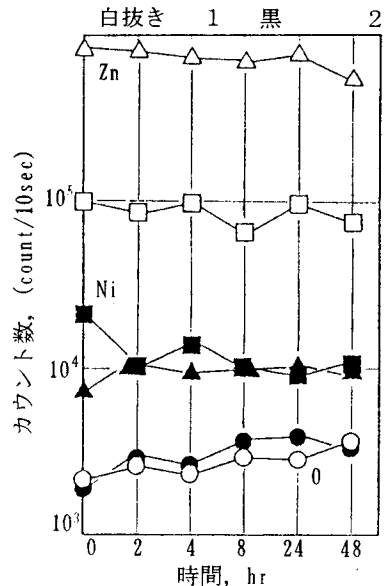


図9 酸化着色試験片のEPMAによる分析結果 (カウント数)

へ変色した。

図11に酸化着色時の試料の表面状態の変化を示す。粒子状に見える凹凸が時間と共に成長する。すなわち、ここでの色調変化は、表面の粒子の成長と関連があり、粒子のサイズと規則性が変わると試料の色調が変わって見えることになる。

3.3 亜硫酸ガス暴露試験

図12に亜硫酸ガス暴露後の試料の表面のEPMAによる定性分析結果を示す。(併せてサンシャインウェザーメータ耐候性試験、酸化着色試験、スパッタリング試験後の定性分析結果を示す。)今

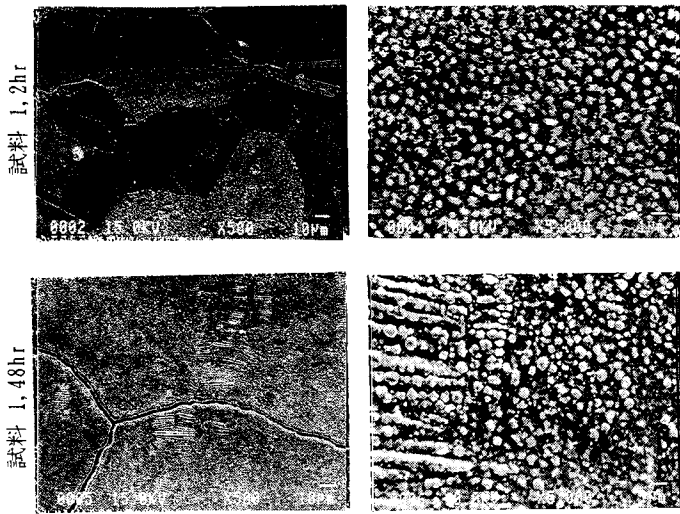


図11 酸化着色試験後の試料表面のSEM観察結果

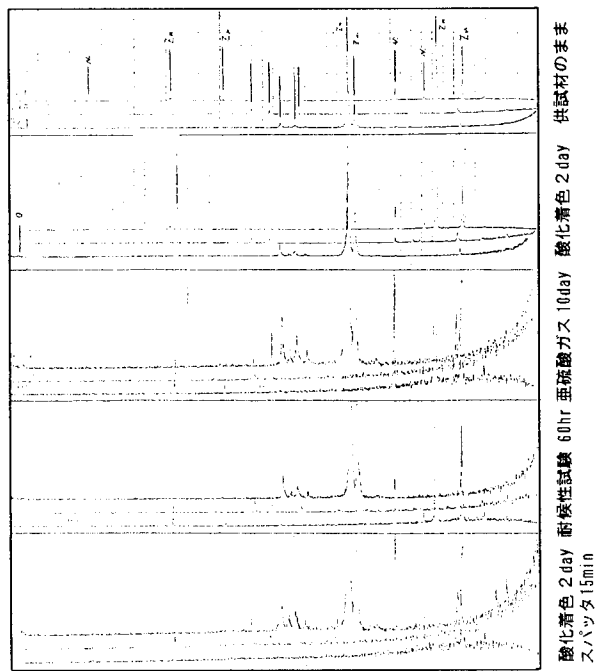


図12 試料の定性分析の結果(試料1)

回の亜硫酸ガス暴露試験ではほとんど変化がなく、色調も変化しなかった。

3.4 サンシャインウェザーメータによる耐候性試験

図13にサンシャインウェザーメータによる耐候性試験の結果を示す。時間と共に黒色化が進み、暴露鋼板Bに近い色調変化を起こした。Ni層が厚いほどこの変化は遅れる。ここでの色調変化は、水分の影響が大きい。

3.5 塩水噴霧試験

ここでは、表面の変色ではなく、供試材の全般的な耐食性を評価することになる。図14に腐食試験の結果を示す。赤錆発生までの時間は、No.2が短く、耐食性はZn量で決まる。しかし、白錆発生までの時間は表面Ni量が多いNo.3が遅かった。つまりNiは、耐食性の向上にも寄与する。

図15にX線回折による白錆の分析結果を示す。ZnCl₂・4Zn(OH)₂, Zn(OH)₂, ZnOが確認されたが、Niの化合物は同定出来なかった⁶⁾。熔融亜鉛めっき鋼板の塩水噴霧における通常の腐食生成物と同じであった。

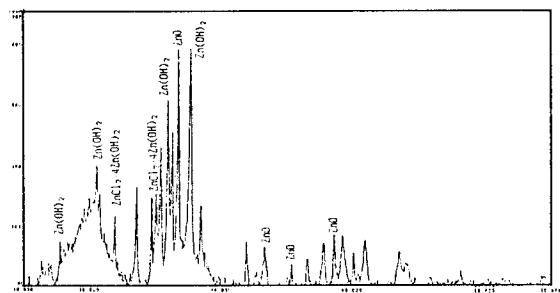


図15 X線回折による白錆の分析結果 (試料1 1week)

3.6 イオンスパッタリング

図16に1, 2, 3の供試材をイオンスパッタした結果を示す。スパッタ時間の増大と共に、表面のNiが除かれ、Zn層が現れた。図17にこの色調変化をXYZ表色系表示した結果を示す。図18にSEMによる表面状態の観察結果を示す。ここでは、イオン

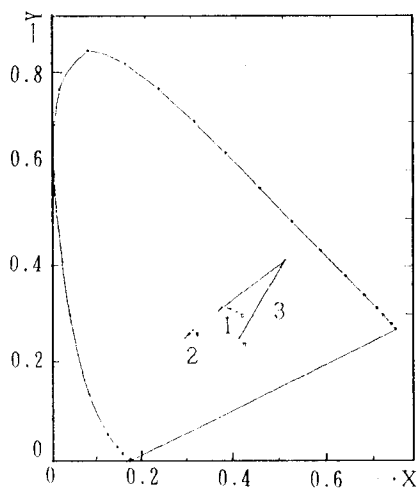


図17 イオンスパッタ試験片の色調のXYZ表色系表示

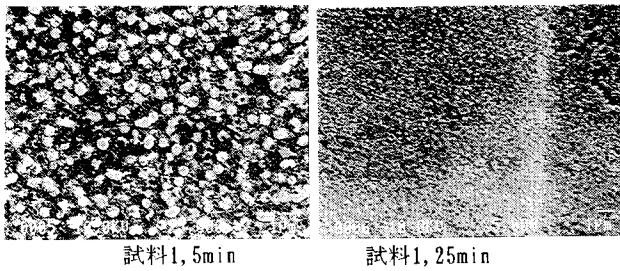


図18 イオンスパッタした試験片の表面状態

パタリングによって試料の表面が少しずつはがされ、Ni層が無くなる、そして同時に色調が変化し、熔融亜鉛めっき鋼板の最初の状態に戻る過程を調べることが出来る。

図19に酸化着色した供試材をさらにイオンスパッタした結果をまとめて示す。図20にその色調変化をXYZ表色系表示した結果を示す。ここでは、酸化着色によって成長した表面の粒子が、イオンスパッタによって取り除かれ、試料表面が平坦になる過程を観察することになる。同時に色調も酸化着色とは反対に変化する。

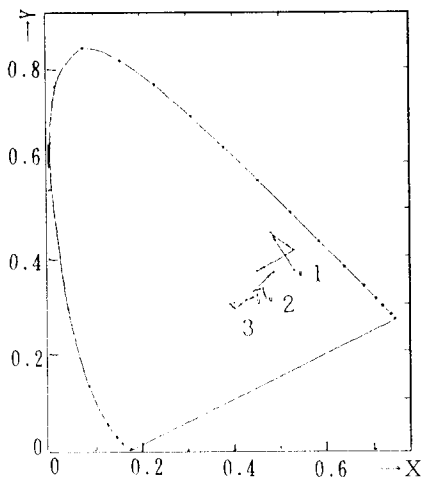


図20 酸化着色後イオンスパッタした試験片の色調のXYZ表色系表示

4 まとめと考察

Ni塩処理した熔融亜鉛めっき鋼板を10ヶ月屋外放置した場合の表面性状変化とその色調変化について、種々の加速試験によって模式的に再現し、表面の性状変化を追跡した。そして色調変化を、画像回折装置によって定量した。ついで、イオンスパッタリングによって表面を削り取り、屋外で実際に起こる黒変とは逆方向の変化を、故意に起

こした場合について調べた。これらのことから、表面では何が起きているか、またどのような機構によって着色するかを考察する。一連の実験の結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) Ni塩処理した熔融亜鉛めっき鋼板の表面色調の変化は、粒子状の凹凸の成長に原因している。
- 2) 粒子状の凹凸が成長するとき表面にはOが特に結合しており、酸化が進んでいるとみられる。高温でこの反応が加速されるが、さらに水分の影響が考えられる。
- 3) 凹凸の成長と同時に起こる色調変化は、図21のように規則正しい微小な凹凸の効果による光の干渉によるものと考えられる。そこでは、粒子のサイズ、規則性が変化すると色調が変わる。

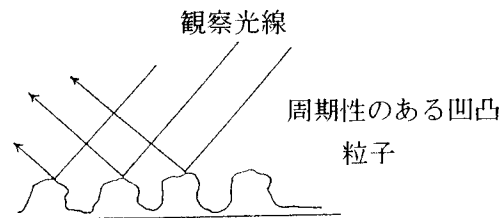


図21 着色原理の略図

- 4) 粒子そのものがどのような組成か、なぜ粒成長するかは、不明である。

本研究は、内田鍛工(株)の協力、近畿大学工学部金属工学科 炭本治喜教授の指導を受けて原口博之、村田孝友両氏と共同して実施したものである。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 楠木：三重県金属試験場報告 (1993) 67
- 2) 川上他：色彩の辞典、朝倉、(1987) 101
- 3) WARNECKE 他：Zinc Based Coating syst. Metal Perform. The Minerals, Metals & Materials Society. (1990)3
- 4) 林：Int. J. Mater. Prod. Technol. 6(1991)1.9
- 5) 鈴木：腐食防食シンポジウム資料、(1984)29
- 6) 迫田他：表面技術、40(1989)1.164

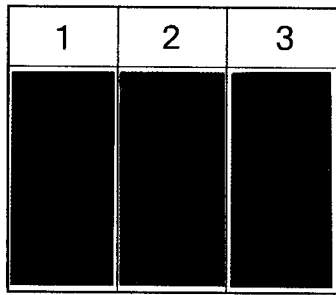


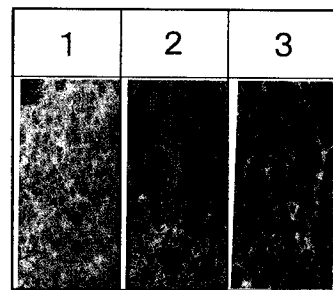
図1 供試材の外観

	0	15 min	30	1h	2	4	8	1 day	2
1									
2									
3									

図8 酸化着色試験の結果（色調強調）

	1	2	3	A
60hr				
120				
180				

図13 サンシャインウェザーメータによる耐候性試験の結果



(1 week)

図14 塩水噴霧試験の結果

	0	5 min	10	15
1				
2				
3				

図16 供試材をイオンパタリングした結果

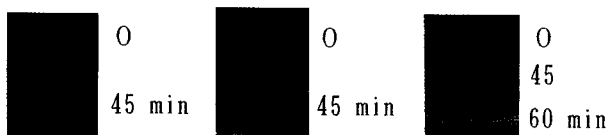


図19 酸化着色試験片をさらにイオンパッタした結果