

## 技術報告

UDC 621.357.7 : 669.586.5 : 543.242-52

電気亜鉛めつき工程めつき浴および各種処理浴の  
自動濃度分析システムの開発\*

松本龍太郎\*\*・佐藤 公隆\*\*\*・鈴木 堅市\*\*

Development of On-Line Analysis System for Components in  
Plating Bath and Some Chemical Treatment Baths of Electric  
Galvanizing Process

Ryutaro MATSUMOTO, Kimitaka SATO, and Ken-ichi SUZUKI

## Synopsis:

The fundamental approaches for an automatic concentration control system were made of five kinds of chemical treatment baths in an electric galvanizing process. The results obtained are summarized as follows: (1) The concentration of NaOH or  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  in an alkali-using cleaning bath and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in a pickling bath can be analyzed with electric conductivity cell. (2) The concentration of  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in an electric galvanizing bath can be automatically analyzed with the combination of specific gravity meter and pH meter. (3) The concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in an electrolytic cleaning bath can be automatically analyzed with electric conductivity cell and those of  $\text{CrO}_3$  and its addition in an electrolytic chromate bath can be done with the combination of electric conductivity cell and specific gravity meter.

## 1. 緒 言

鉄鋼の製造工程における自動化、省力化の推進はめざましく、各種自動化装置、コンピュータの導入、検出端の開発などに鋭意努力がはらわれてきた。その中で、工程管理分析や鉄鋼化学分析<sup>1)2)</sup>についても積極的に自動化が図られ、工程操業の能率向上や体質改善に大きく貢献している。

その一環として、現場生産部門の要請の強いめつき工程における各種処理浴管理分析の自動化を図るための一連の研究を行い、すでに溶融亜鉛めつき工程における各種クロメート処理浴中クロム酸濃度の自動分析システムについて報告した<sup>3)</sup>。続いて、電気亜鉛めつき工程におけるめつき浴およびその前後工程における各種処理浴の自動分析システムについて検討を行った。

本稿では、電気亜鉛めつき工程の 20 数種におよぶ処理浴のうち、アルカリ、酸洗、めつき、電解処理および

クロメートの各処理浴について自動分析システムの検討を行った結果を述べる。

## 2. 検出端の選択

液体あるいは溶液の連続自動分析法としては、単純な物理定数の測定から、電気化学的方法、化学反応を利用したものなど種々の方法が考えられる。物理的方法は測定や計器の保守が簡単な場合が多く、工業的にも広い分野で活用されている。しかし、これらの方法の多くは選択性が悪いため、とくに多成分系溶液へ適用する場合には詳細な検討が必要である。これに比較して、化学的方法は一般に選択性がよく、複雑な成分系溶液の分析においても高い精度が期待できるものの、試薬の調製、計器の取り扱いなど保守の面がはん雑になり、生産現場ではあまり歓迎されないことが多い。

ここでは、各処理浴の管理項目と測定精度を考慮しながら、計器の取り扱いおよび保守が容易なものとして電

\* 昭和 54 年 1 月 16 日受付 (Received Jan. 16, 1979)

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

導度計, 比重計および pH 計の適用性を検討することにした。

### 2.1 電導度測定

めつき工程における各種処理浴は一般に高濃度のものが多く, したがって電導度も高い。このような溶液の電導度の測定は電極法よりもむしろ電磁誘導法のほうがすぐれているので, 溶融亜鉛めつき工程のクロメート処理浴<sup>3)</sup>と同じように電磁誘導式を採用した。

単一成分溶液では, 一般に電導度と濃度との間に一定の相関関係があるが, 多成分系溶液ではそこに含まれるすべての電解質成分が電導度に影響を与える。したがって, 測定したい成分以外の成分の電導度への影響の程度, さらにそれらの成分の操業中での濃度変動が重要な因子となる。また, 液体の電導度は温度の影響を大きく受けるので, 工業用計器では温度係数を正確に求めて温度補償回路を設ける必要がある。

### 2.2 比重測定

単一成分溶液の濃度管理には, 比重を検出する方法が工業的レベルで多く用いられている<sup>4)</sup>。比重は物理定数の中でも最も基本的なものの一つであり, そのデータが豊富かつ正確で測定が比較的簡単であるからである。比重法は電導度法と同じように, 多成分系溶液への適用は困難である場合も多いが, 被測定成分以外の成分の濃度が一定であるとかその変動が小さいときには適用が可能になる。

比重は温度および圧力の影響を受けやすい。圧力は液体の場合ほとんど影響しないので一般に無視することができるが, 温度の影響は比較的大きいため補償する必要がある。一般には, 温度が高くなると比重は減少し, また濃度が高いほど温度係数は大きい。工業用比重計では常用温度を中心として  $\pm 10 \sim 20^\circ\text{C}$  の範囲内で自動的に温度補償できる機能を備えているものが多い。

工業用比重計は, 測定原理別に秤量式, 浮子式, 差圧式, および重量式などがある。この中で, 工業的に最も普及しているのは構造的に簡単な差圧式比重計である。差圧式比重計にはさらに気泡式と隔膜式があるが, ここではめつき浴などの化学処理浴の濃度管理に適切と考えられる気泡式差圧比重計について簡単にふれる。

いま, Fig. 1 に示すように, 測定液の中に長さの異なった 2 本の気泡管を挿入し, 絞り弁を通して圧縮空気を送って気泡管の先端より気泡として放出するようにすると,

$$\text{気泡管の背圧の差} = (\text{気泡管の長さの差}) \times (\text{液体比重})$$

となる原理を応用したものである。このままでは部分目

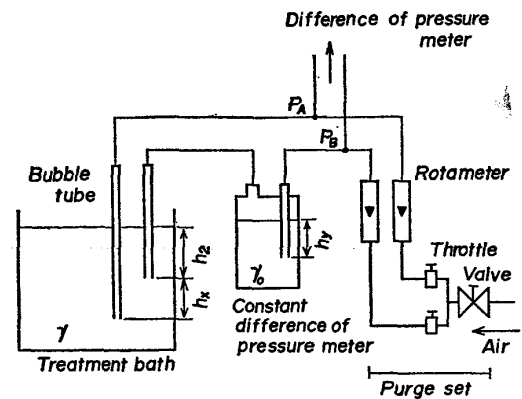


Fig. 1. Specific gravity meter used in industrial process.

盛をとることができず, 高精度の検出は困難であるので一般には定差圧槽 (圧力加算装置) を併設して基準比重値からの比重の変化を検出する。すなわち, Fig. 1 において差圧計の受ける圧力は,

$$P_A - P_B = r(h_2 + h_x) - (rh_2 + r_0h_y) = rh_x - r_0h_y$$

で表される。  $r_0h_y$  が定差圧槽の圧力であり, 気泡管の長さの差  $h_x$  および定差圧槽の圧力  $r_0h_y$  を適当に選べば, 差圧,  $P_A - P_B$  は比重変化範囲  $r_{\max} - r_{\min}$  となる。

### 3. システム化の検討

ここでは, 電気亜鉛めつき工程におけるめつき浴およびアルカリ, 酸洗, 電解洗浄, 電解クロメートなどの処理浴に対して, 工業用分析計の適用性およびシステム化の検討を行った結果について述べる。

#### 3.1 アルカリ処理浴

アルカリスプレーや電解脱脂には, 水酸化ナトリウムやオルトケイ酸ナトリウムがそのまま, あるいは界面活

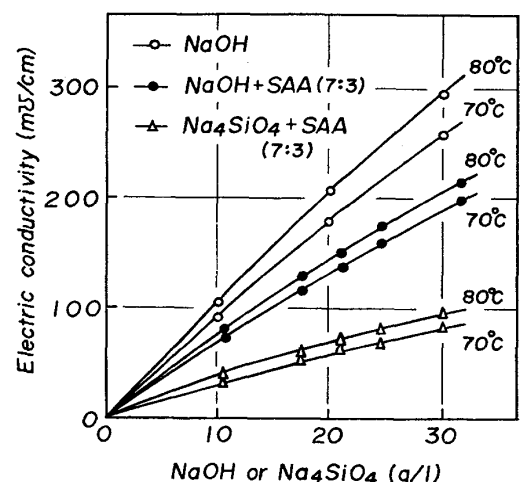


Fig. 2. Correlation between concentration of NaOH or  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  and electric conductivity in an alkali-using cleaning bath. SAA indicates surface active agent.

Table 1. Correlation between concentration of surface active agent and electric conductivity in an alkali-using cleaning bath (mS/cm).

Temperature	Concentration of alkali (g/l)	NaOH : SAA*			Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> : SAA*		
		6 : 4	7 : 3	8 : 2	6 : 4	7 : 3	8 : 2
70°C	18	120	118	—	63	56	—
	24	—	154	155	—	71	67
80°C	18	113	131	—	68	62	—
	24	—	169	174	—	78	73
90°C	18	140	139	—	73	66	—
	24	—	181	180	—	82	79

↑ SAA indicates surface active agent

性剤を添加して使用される。そこで、まずアルカリ処理浴の濃度と電導度、界面活性剤の添加の影響、温度の効果について調べた。その結果の一部を Fig. 2 に示す。すなわち、水酸化ナトリウム溶液に 7 : 3 の割合で界面活性剤を添加すると、電導度は約 30% 減少する。オルトケイ酸ナトリウム溶液の電導度は、水酸化ナトリウム溶液の場合のほぼ半分である。

また、アルカリと界面活性剤の比を 6 : 4, 7 : 3 および 8 : 2 と変えた場合について、電導度の変化の様子を調べた結果 Table 1 に示すように水酸化ナトリウム溶液では電導度にほとんど影響がなく、オルトケイ酸ナトリウム溶液ではいくらかの影響が認められる。

以上の結果から、操業中に界面活性剤の添加比が大きく変動すると誤差の原因となるが、この比が大幅に変わらない限り、アルカリ処理浴の濃度管理は電導度計によつて可能である。

3.2 酸洗処理浴

アルカリ洗浄した鋼板は電解酸洗処理される。この酸洗処理浴には硫酸が用いられ、その濃度と温度は目的に応じて使い分けるためその範囲はかなり広い。さらに、この処理浴中には溶解した鉄が共存しており、その量が比重や電導度に影響を与えるものと考えられる。ここでは、硫酸溶液について濃度と電導度との関係におよぼす温度と鉄共存量の影響を調べた。その結果を Fig. 3~4 に示す。すなわち、溶液中の硫酸濃度が一定であつても鉄溶存量の増加とともに電導度は減少する。したがつて、電導度法によつて処理浴中の硫酸濃度を測定するには、鉄を一定量溶解した硫酸溶液を基準にすればよく、鉄溶存量の変動のあまり大きくない範囲内においては硫酸濃度と電導度との間により相関が求められる。例えば 70 g/l, 40°C の硫酸溶液で鉄溶存量が 10 g/l から ± 5 g/l だけ変化した場合、電導度では ±10mS/cm の変化となり、それは ±1.9 g/l の硫酸量に相当する。

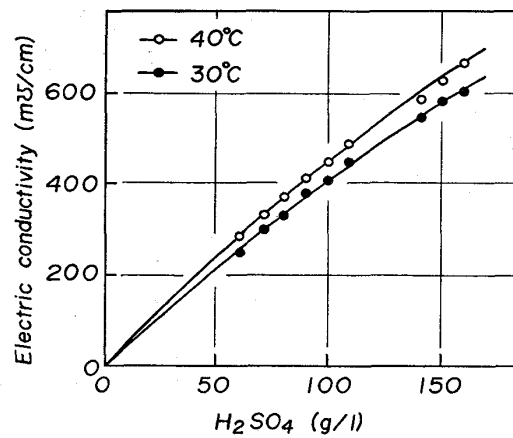


Fig. 3. Correlation between concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and electric conductivity in a pickling bath.

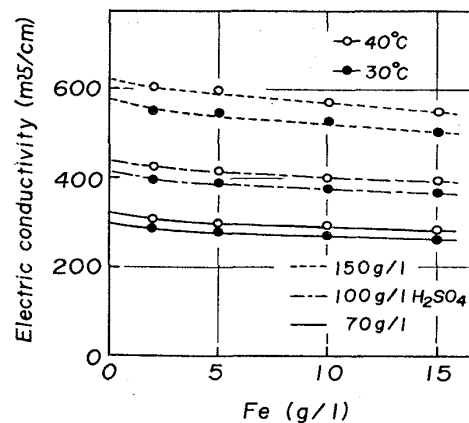


Fig. 4. Influence of concentration of Fe to electric conductivity in a pickling bath.

3.3 電気亜鉛めつき浴

ここでは、めつき浴が硫酸亜鉛、硫酸アンモニウム、および硫酸から構成される場合について検討する。この処理浴では、pH の管理を厳しく要求されるので、それを pH メーターで制御することにし、さらに硫酸亜鉛および硫酸アンモニウムの検出端として電導度法と比重法

の適用性について調べた。

まず、硫酸亜鉛および硫酸アンモニウムについて、濃度と電導度との関係を調べた結果を Fig. 5~6 に示す。すなわち、硫酸亜鉛が高濃度であつても電導度そのものが小さいため検出感度が低くなつてゐる。また、硫酸亜鉛、硫酸アンモニウムともにその濃度変化がそれぞれ電導度に影響を与えるので、それだけ電導度法は測定誤差が大きくなる。

一方、硫酸亜鉛および硫酸アンモニウムを含む溶液に硫酸を添加して pH を下げていくと、Fig. 7 に示すようにある pH より小さいところで電導度が急上昇する傾向が認められる。したがつて、pH の変化が大きいところでは電導度の変化量も大きいので、電導度法によつて硫酸亜鉛あるいは硫酸アンモニウムの濃度を管理すること

は困難であるように思われる。

そこで、硫酸亜鉛と硫酸アンモニウムについて、それぞれの濃度と比重との関係を調べた。その結果を Fig. 8~9 に示す。例えば、硫酸亜鉛量が 350~450 g/l の範囲で変化する場合、その中の硫酸アンモニウム量が 25 g/l で一定であるとするとき、比重は 1.20 から 1.25 まで変化する。また、硫酸アンモニウム量が  $\pm 5$  g/l だけ変化すると、比重は  $\pm 0.0025$  変化し、これは硫酸亜鉛量に換算すると  $\pm 5$  g/l に相当する。したがつて、めつき浴中の成分のなかで、硫酸亜鉛量が他の成分と比較してきわめて多いときには、浴の比重は主に硫酸亜鉛の濃度によつてきまつてくる。

以上の検討結果から、めつき浴中の硫酸亜鉛濃度は、0.01 のオーダーまで信頼できる比重計を用いることに

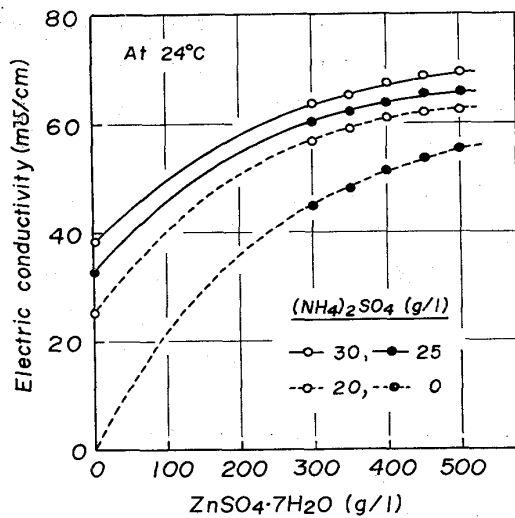


Fig. 5. Correlation between concentration of  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and electric conductivity in an electric galvanizing bath.

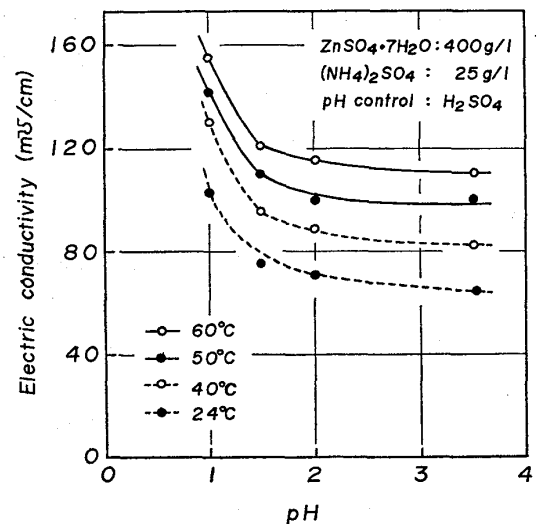


Fig. 7. Correlation between pH and electric conductivity in an electric galvanizing bath.

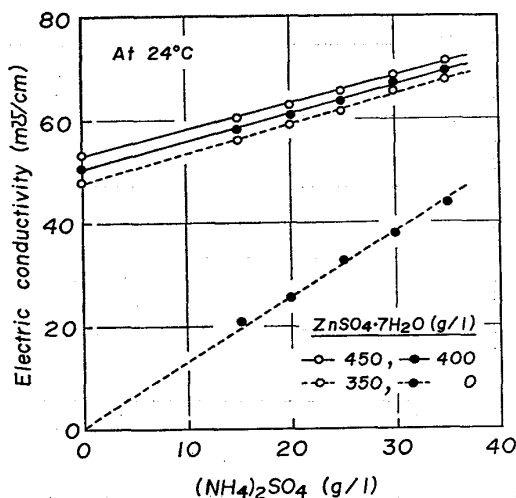


Fig. 6. Correlation between concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and electric conductivity in an electric galvanizing bath.

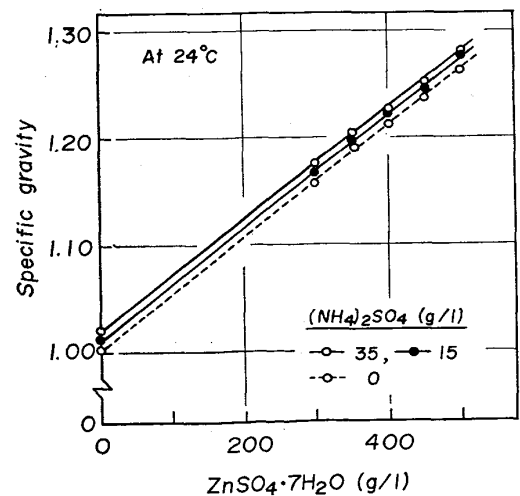


Fig. 8. Correlation between concentration of  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and specific gravity in an electric galvanizing bath.

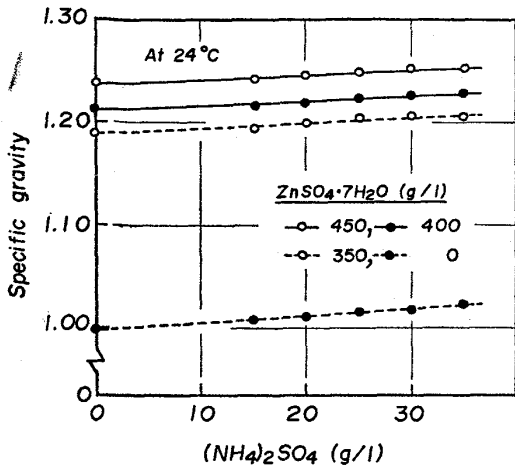


Fig. 9. Correlation between concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and specific gravity in an electric galvanizing bath.

よつて自動管理が可能であるといえる。なお、浴中に共存する硫酸、鉄およびアルミニウムなどの量はわずかであり、比重に与える影響は無視できる程度であると考えられる。また、浴温が例えば  $40\sim 60^\circ\text{C}$  に変化したときの比重の変化は  $0.005$  以下であつた。

3.4 電解洗浄浴

めつきおよびボンデ処理後の電解洗浄には炭酸アンモニウム溶液が使用される。炭酸アンモニウム溶液について濃度と電導度、との関係を調べた結果を Fig. 10 に、また濃度と pH との関係を調べた結果を Fig. 11 に示す。炭酸アンモニウムの濃度は電導度との間に良好な相関関係が得られているが、pH との相関は良好とはいえない。したがつて、電解洗浄浴中の炭酸アンモニウムの濃度は電導度法によつて自動管理が可能である。

3.5 電解クロメート処理浴

電気亜鉛めつきされた銅板は電解洗浄処理した後、さ

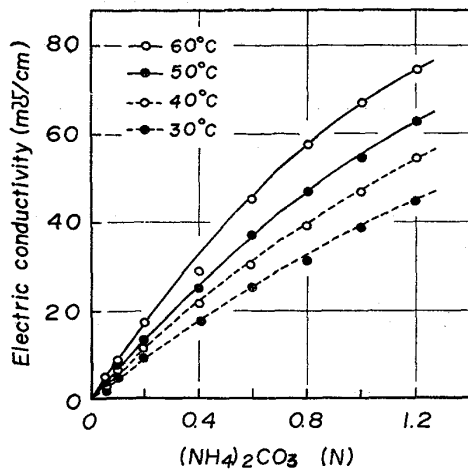


Fig. 10. Correlation between concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  and electric conductivity in an electrolytic cleaning bath.

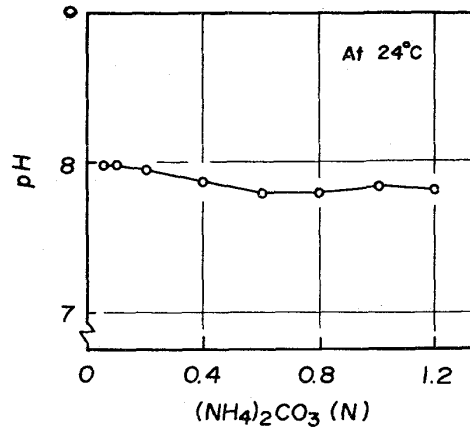


Fig. 11. Correlation between concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  and pH in an electrolytic cleaning bath.

らに無水クロム酸とナトリウム系添加物を含む処理浴で電解クロメート処理される。この無水クロム酸とナトリウム系添加物について濃度と電導度、濃度と比重のそれぞれの関係を調べた結果を Fig. 12~13 に示す。すなわち、この処理浴の電導度は主としてクロム酸の濃度によつてきまり、比重は両成分が同じ程度にきいてくる。したがつて、電導度法によつてクロム酸量を測定し、比重法によつてクロム酸とナトリウム系添加物の総量を測定することによつて、それぞれの成分濃度を知らることができる。

例えば、ナトリウム系添加物の濃度が  $20\text{g/l}$  の溶液を基準とし、電導度からクロム酸の量を求めると、ナトリウム系添加物の濃度が  $\pm 5\text{g/l}$  変動したときの誤差はクロム酸の量に換算して  $\pm 1.5\text{g/l}$  に相当する。また、比

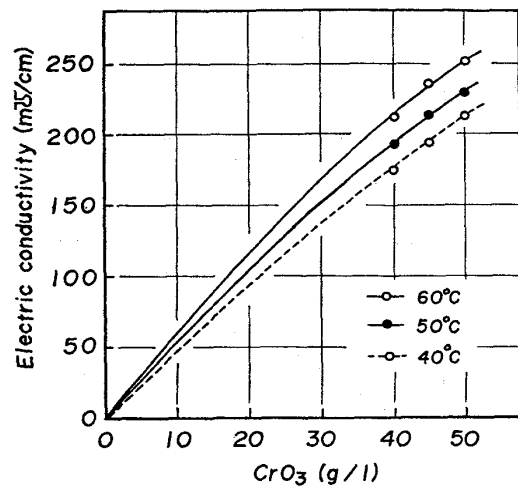


Fig. 12. Correlation between concentration of  $\text{CrO}_3$  and electric conductivity in an electrolytic chromate bath, in the case of  $20\text{g/l}$  of addition.

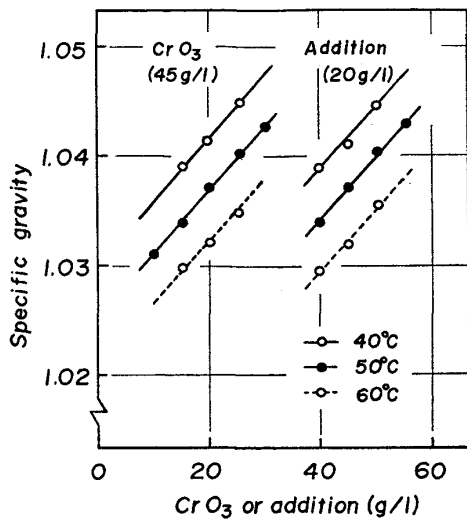


Fig. 13. Correlation between concentration of  $\text{CrO}_3$  or its addition and specific gravity in an electrolytic chromate bath.

重から両成分濃度の和を求めると、かりにクロム酸が  $45 \pm 5 \text{ g/l}$ 、ナトリウム系添加物が  $20 \pm 5 \text{ g/l}$  の範囲内で変化した場合の測定誤差は  $\pm 1.5 \text{ g/l}$  である。なお、比重に対する温度の影響を調べたところ、例えば、クロム酸  $45 \text{ g/l}$ 、ナトリウム系添加物  $20 \text{ g/l}$  の溶液の場合で、室温付近での  $1^\circ\text{C}$  あたりの比重変量は  $0.0005$  程度であった。

以上の検討結果をもとにして、電解クロメート処理浴の濃度を電導度計と比重計によって自動管理するシステムについてさらに検討を加えた。多くのシステムが考えられるがその一例を Fig. 14 に示す。このシステムは電導度および比重の検出端、指示電送計、記録計、液面計

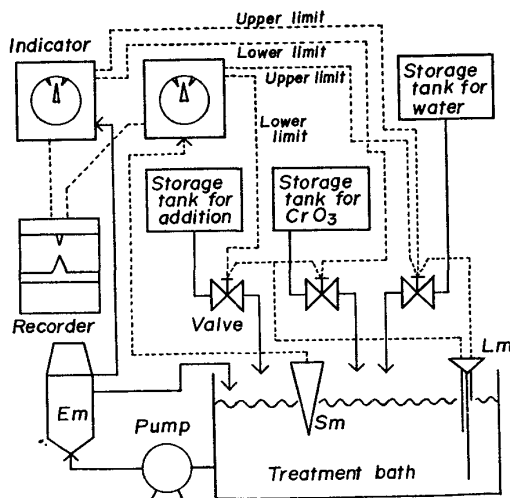


Fig. 14. An automatic control system for concentration of components in an electrolytic chromate bath. Em indicates electric conductivity cell, Sm specific gravity meter, and Lm liquid-level meter.

などから構成される。電導度指示計にはクロム酸濃度の管理目標の上限、下限接点を設け、上限接点によって純水タンクの電磁弁を、下限接点によってクロム酸溶液タンクの電磁弁を開閉してクロム酸の濃度を調節する。比重指示計にはクロム酸とナトリウム系添加物濃度の和の管理目標を設定し、上限を越えた場合は純水を加え、下限よりも低下した場合はナトリウム系添加物溶液タンクの電磁弁を開いて液を送り濃度を調節する。したがって、どちらの一成分の濃度が高くなつても水が加えられ、そのために他の成分の濃度が下限よりも低下するとその成分も補給されることになる。制御方式はオン・オフ制御であるが、液面計からの信号を優先させることによって、処理浴槽の液面が上限に達するといずれの電磁弁も開かず、また液面が下限よりも下がると両方の溶液タンクの電磁弁が開いて液面が上限に達するまで両方の成分液を注入補給されるようにすることができる。

#### 4. 実工程への適用結果

以上に述べたように、pH 計、電導度計、比重計などを組み合わせることによって電気亜鉛めつき工程中のめつき浴およびその他の種々の化学処理浴の濃度を連続的に自動分析できることを確認した。

ここで、実工程における本方式の適用性を確かめるために、まず、電気亜鉛めつき浴の硫酸亜鉛の濃度管理に適用した場合について、化学分析値との対応性を調べた。その結果を Fig. 15 に示す。すなわち、両者の値はよく一致しており、十分実用性があることが認められる。

また、Fig. 14 に示した電解クロメート処理浴の自動濃

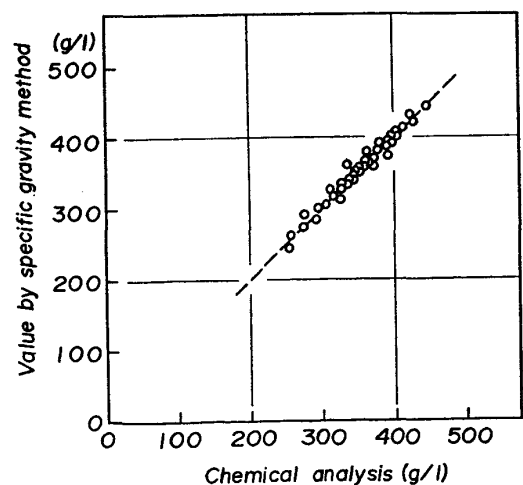


Fig. 15. Comparison between concentration of  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in an electric galvanizing bath by chemical analysis and that by specific gravity method.

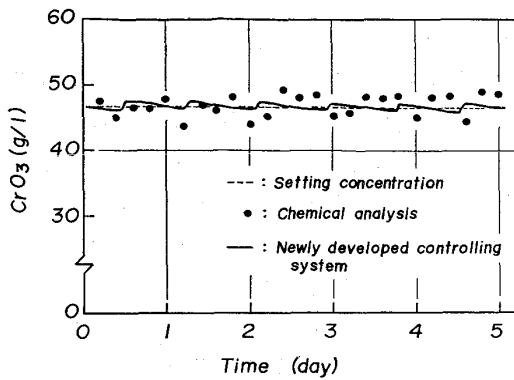


Fig. 16. Comparison between change of concentration of  $\text{CrO}_3$  in an electrolytic chromate bath by chemical analysis and that by newly developed controlling system.

度管理システムの適用性を、従来からの化学分析法による間接的な制御方式と対比して調べた。その結果は、Fig. 16 に示すとおりであり、本方式のほうがばらつきも少なく安定した操業のできることが明らかである。

## 5. 結 言

電気亜鉛めつき工程におけるめつき浴をはじめとする

5種の化学処理浴について、自動濃度管理システムの基礎的検討を行い、つぎのような諸点を明らかにした。

(1) アルカリ洗浄および電解酸洗浴中のアルカリと酸の濃度は、電導度計で管理することができる。

(2) 電気亜鉛めつき浴中の硫酸亜鉛の濃度は比重計によつて検出し、硫酸の濃度を pH 計の信号で調整することによつて、自動管理が可能である。

(3) 電解洗浄浴中の炭酸アンモニウムの濃度は電導度計で、また電解クロメート処理浴中のクロム酸とナトリウム系添加物の濃度は電導度計と比重計の併用によつて自動的制御することができる。

## 文 献

- 1) 松本龍太郎, 鉄と鋼, 60 (1974), 13, p. 1843
- 2) 松本龍太郎: 特殊鋼, 26 (1977), 8, p. 20
- 3) 松本龍太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市, 川瀬平久: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1614
- 4) 工業計測技術大系編集委員会編: 工業分析 (下), 工業計測技術大系 7, (1969), p. 38 [日刊工業新聞社]