

討38 Zn-Ni 合金めっき液のオンライン分析

川崎製鉄(株) 技術研究所 ○安部忠廣 安井規子 大和康二
 阪神製造所 高德芳忠 東森利安
 理学電機工業(株) 黒住重利

1. まえがき

Zn-Ni 合金めっき鋼板は、耐食性、加工性および塗装性に優れており、自動車車体、家庭電気製品などに広く使用されている。しかし、そのような優れた特性をもつ品質を安定して製造するためには、刻々変化するめっき浴中の各成分の濃度をコントロールすることが大切で、そのためにめっき浴のオンライン分析装置が必要となる。

この分析装置については、今までにも2~3の報告¹⁾²⁾があり、すでに市販されているが、それらの装置はいずれも簡便さ、迅速性の点から蛍光X線分析法を用いているので、溶液試料は真空中で分析できないことから²²Ti以下の軽元素の分析が不可能かまたは困難となる。したがって、全組成の分析ができない上に、重元素の蛍光X線強度に影響を与えるそれら軽元素の補正ができないので、重要なZnおよびNiの分析精度にも問題が生じる。

そこで、直接的でないきらいはあるが、めっき液(または必要に応じて適当な割合で希釈した希釈液)の一定量を特殊加工したろ紙に点滴して含浸させ、それを乾燥して溶媒を除去することによって真空中での分析(軽元素の分析)を可能にしたオンライン装置を開発した。なお、本装置は昭和58年1月に阪神製造所の電気めっきラインに設置し、以降24時間連続無人分析をしている。

2. 共存元素の影響

一例として、Fig. 1にZn-Ni合金めっき液中のZnの濃度と蛍光X線強度との関係を示す。これからわかるように、たとえZnの濃度が一定であっても共存するNi、Fe、NaおよびSの濃度の変動するとZnの蛍光X線強度は大幅に変化する。したがって、Znを定量する場合、Znの蛍光X線強度を測定しただけでは誤差が大きく、共存するNi、Fe、NaおよびSの定量も正確に行なって次式により補正する必要がある。

$$\hat{W}_i = (aI^2 + bI + c)(1 + \sum d_j \cdot w_j) \dots \dots \dots (1)$$

ここで

- \hat{W}_i : 分析元素iの濃度(g/l)
- a, b, c : 回帰定数
- I : 分析元素iの蛍光X線強度
- d_j : 分析元素iに対する共存元素jの補正係数
- w_j : 共存元素jの濃度(g/l)

Ni、Fe、NaおよびSを分析する場合も同様である。

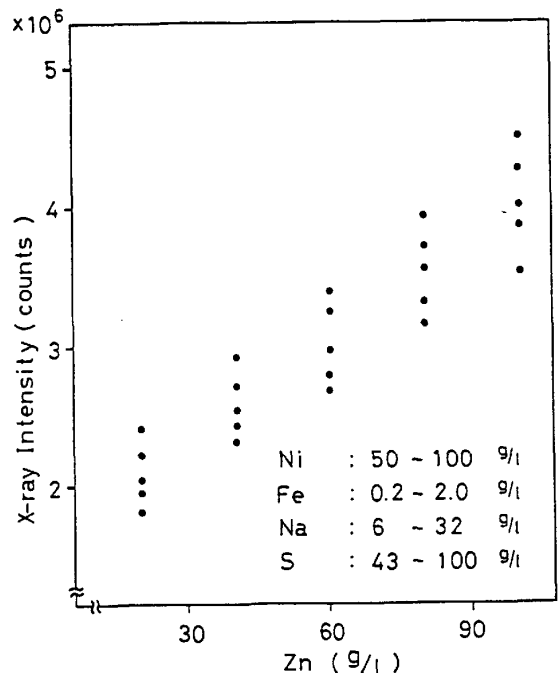


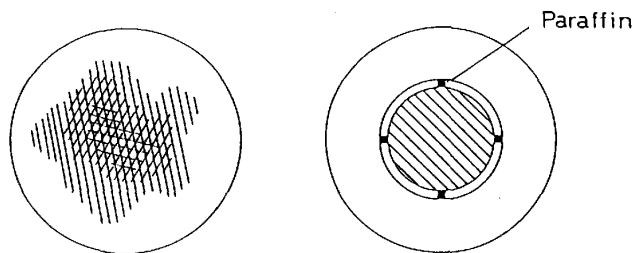
Fig.1 Relation between content and X-ray intensity of Zn in the case the amounts of other elements were changed

3. システム開発の基本方針

- オンライン分析システムを開発するにあたり、次のような計画を立てた。
- (1) Zn-Ni 合金めっき液中各成分の分析精度を向上させる。
 - (2) クロメート処理鋼板も製造しているので、クロメート処理液も分析させる。
 - (3) 多様化する表面処理関係に幅広く対応させる。
 - (4) 同一装置で製品検査（めっき層の付着量および組成）分析もさせる。

4. ろ紙点滴蛍光 X 線分析法

前述の基本方針の(1)~(3)を満足させるためには、ぜひ真空中で軽元素も精度よく分析できる方法を考案する必要がある。このために、先に報告したろ紙点滴法³⁾を用いることにした。これは、溶液試料の一定量をろ紙に点滴して乾燥により溶媒を蒸発させて固体化し、真空中での分析を可能にしたものである。ここで通常のろ紙を使用すると、Fig. 2 の a) のように溶液がろ紙上で不均一に拡散して面積が一定にならず、その上場所によって捕集むらが生ずるので分析精度が悪くなる。この問題点を解消するために、Fig. 2 の b) のように特殊加工したろ紙を使用している。



a) Normal filter paper. b) Formed filter paper.

Fig. 2. Filter paper.

すなわち、中央の捕集部の周りを4点の支持部を残して打抜き、その支持部にパラフィンなどの拡散防止剤を塗っているため、一定量の溶液が必ず一定面積に捕集できるものである。

5. オンライン分析システムの概要

Fig. 3 にシステムのブロック図を示す。本システムは、サンプリング系、点滴装置、乾燥機、多元素同時分析型蛍光 X 線分析装置およびコンピュータから構成されている。現在3系列の自動分析をしているが、同時に分析するめっき液の種類が増えた場合には、サンプリング系だけを追加すればよい。

また、本システムは、コイル巻取り時に打ち抜いためっき鋼板のめっき付着量および組成（含有率）も、めっき液オンライン分析のあき時間に割り込みで自動分析できるようにしている。それらの測定データはすべて蛍光

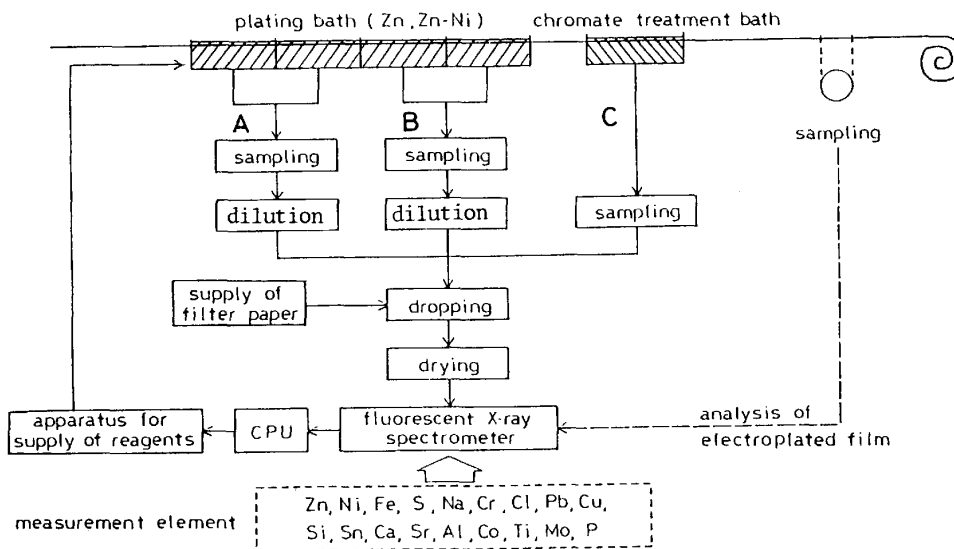


Fig. 3. Block diagram of analysis system.

X線分析装置に内蔵されているマイクロコンピュータで解析され、分析値は制御室のCRTに表示されるとともに現場のプロセコンピュータにも入力され、それにもとづいて自動的に薬剤を調整するなど工程管理される。

5.1 サンプル系および点滴装置

サンプリング系は、Fig. 3 に示すようにA、B、Cの3系列あり、それぞれが独立して作動できる。そしてA系列とB系列でZn-Ni合金めっき液またはZnめっき液を、C系列でクロメート処理液のサンプリングをしている。

Zn-Ni合金めっき液およびZnめっき液は、直接サンプリングすると、液濃度が濃いいため共存元素の影響量(補正項)が大きいので分析誤差の原因となる。またこれらの液は少し乾燥するとすぐ結晶が析出するので、サンプリング系や点滴装置内で目づまりを起こして分析を妨害する。このため希釈する方法を検討した結果、サンプリング精度や各元素の蛍光X線強度などのかね合いから20倍希釈が良いことがわかった。実際にはFig. 4 に示す方法でめっき液の2mlをサンプリングし、それを38mlの純水で希釈混合している。一方クロメート処理液は液濃度がうすいので、希釈せずに原液の一定量をサンプリングしている。

それらのサンプリング順序や各系列のサンプリング間隔などの条件は、任意にプログラム設定できる。

特殊加工したろ紙は、250枚収納できる収納塔から1枚ずつ自動的に供給され、また点滴装置は、点滴量の差を除くために3系列とも同一

のものを切替えて使用しており、60μlを点滴する。点滴したろ紙は乾燥室に運ばれ、そこで熱風乾燥されて蛍光X線分析装置に送り込まれる。

サンプリング系、点滴装置とも試料溶液の置換や洗浄を十分に考慮している。そしてそれらの排液は後で処理することは大変なので、それぞれ溶液の種類別に一旦タンクにため、それを逐次めっき槽や処理槽に戻している。

5.2 蛍光X線分析装置

多元素同時分析型蛍光X線分析装置の試料室を、ろ紙試料とサンプルホルダーにセットしためっき鋼板が自動的に挿入・搬出できるように改造した。めっき鋼板は装置の前に並べて置けば、ろ紙試料の分析のあき時間に割り込みでめっき層の付着量や組成が分析される。それぞれ分析が終了すれば、ろ紙試料とめっき鋼板試料は別々に収納される。

本装置には、現在必要なZn、Ni、Fe、S、Na、Cr、Clのほか、将来必要になるとと思われるCu、Si、Sn、Ca、Sr、Pb、Al、Co、Ti、MoおよびPも加えて合計18元素の分光器を設置している。いずれの分光器も波長分散方式なので波長分解能がよく、他の方法のようにZnKa線とNiKβ線が重なるようなことは全くない。X線管球はそれらの軽元素・重元素に対する励起効率を考慮して3KWのRh管球を使用している。さらに、マイクロコンピュータを内蔵していて、分析条件の設定や補正定量演算は勿論のこと、分析値も分析対象や分析元素に応じて指示した形で表示されるとともに現場のプロセコンピュータにアウトプットする。

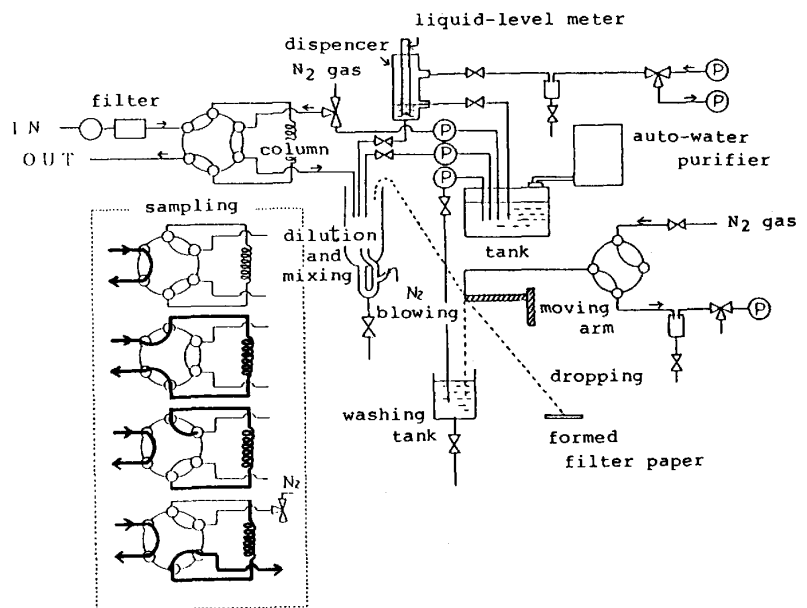


Fig.4 System of sampling-dilution-dropping technique

6. 分析結果

一例として、Zn-Ni 合金めっき液中の Zn の検量線を Fig. 5 に示す。これは Fig. 1 と同じ組成の標準溶液を 20 倍希釈後共存元素の補正をした推定基準検量線である。各元素ともこのように非常に良好な検量線が得られる。昭和 58 年 1 月以降 24 時間連続無人分析をしているが、この間適当な時期に試料を採取して化学分析をし、本装置の分析精度を調べた。正確さ (σ_d) をまとめると次のとおりである。

Zn-Ni 合金めっき液では、Zn は 0.32 g/l、Ni は 0.54 g/l、Fe は 0.025 g/l、Na は 0.39 g/l、S は 0.76 g/l。クロメート処理液では Cr は 0.042 g/l、Cl は 0.102 g/l、Ni は 0.003 g/l、Zn は 0.074 g/l である。また、めっき鋼板めっき層の分析精度は、Zn、Ni、Cr についてそれぞれ 0.064 g/m²、0.038 g/m²、0.110 mg/m² である。

以上のように軽元素・重元素とも満足すべき良好な結果が得られている。

なお、Zn-Ni 合金めっき液およびクロメート処理液の分析所要時間は、サンプリングから分析まで約 4 分である。ただし各サンプリング系列、点滴装置、乾燥機、蛍光 X 線分析装置はいずれも独立して作動するので、最高 2 分おきに分析結果が出る。また、めっき鋼板の分析時間は 40 秒である。

7. むすび

多様化する表面処理関係に幅広く対応できるめっき液オンライン分析装置を開発した。主な特徴は次のとおりである。

- (1) 真空中での分析を可能にしたので ²²Ti 以下の軽元素も分析できる。
- (2) 重元素・軽元素とも十分な共存元素補正ができるので分析精度が良い。
- (3) 全成分が分析できるので、自動薬剤調整が容易である。
- (4) めっき鋼板のめっき付着量・組成も分析できる。
- (5) 他のラインへの適用の拡大など、将来技術への発展性が大きい。

8. 参考文献

- 1) 北山 実, 斉藤隆徳, 渡辺 靖, 岡 襄二, 三吉康彦; 鉄と鋼, 68(1982), A65
- 2) 藤野允克, 松本義朗, 渋谷敦義, 中原秀翼, 中瀬郁夫, 小泉明宏; 鉄と鋼, 70(1984), P. 128
- 3) 安井規子, 安部忠廣, 村田充弘, 尾松真之; 鉄と鋼, 69(1983), S310

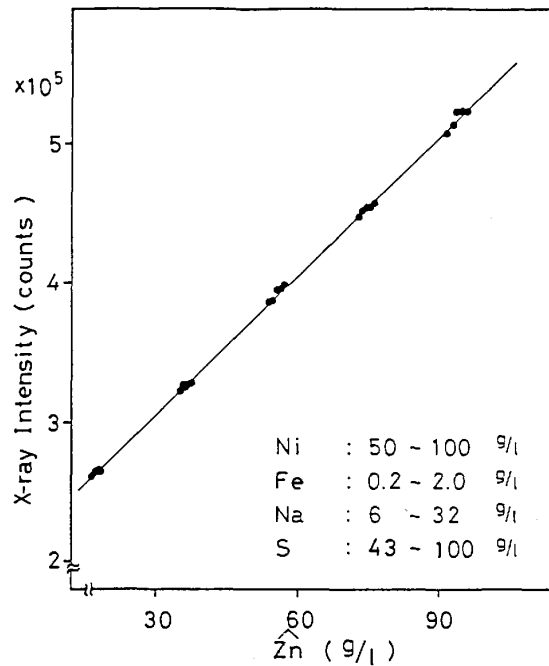


Fig.5. Presumed basic calibration curve of Zn