

熔融Znメッキ用Alセンサーの開発

木村 秀雄*・幸塚 善作**・羽木 秀樹***

Development of the sensor for aluminum in hot dip galvanizing bath

Hideo Kimura, Zensaku Kozuka and Hideki Hagi

A sensor has been developed to measure the concentration of aluminum in the hot dip galvanizing bath by using the electrochemical cell constituting of NaCl-AlCl₃ molten salt which is saturated with solid NaCl and β-alumina. The main purpose of this study is to develop the commercial sensor, which has excellent reversibility, reproducibility and proper price against the lifetime. Several types of the sensor have been designed and tested to accomplish the above purpose. Finally the purpose is nearly attained by adopting a small size quartz tube and removing β-alumina tube.

1. 緒言

自動車用鋼板の連続亜鉛メッキライン(CGL)をはじめとして、熔融亜鉛メッキによる防錆処理は多くの鉄鋼製品の表面処理に適用されている。自動車用鋼板においては、プレス成形時のメッキ皮膜と下地鋼板の密着性強化に亜鉛浴へのAlの微量添加が有効とされ¹⁾、浴中のAl量を適正にコントロールすることが重要とされている。国内外の多くの鉄鋼メーカーでは熔融亜鉛メッキ鋼板が多量に製造されており、メッキ浴中のAl濃度管理は、金属凝固サンプルの化学分析によるバッチ処理で行われており、連続的にAl濃度を計測するセンシング技術の開発が強く望まれてきた^{2) 3)}。

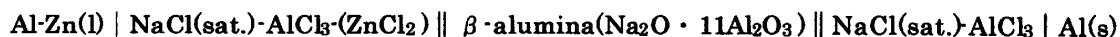
一方、液体合金中の金属成分の活量測定に濃淡電池の起電力測定が利用されることがある。この方法は、液体電解質を用いているために操作性が劣り、工業的用途への適用が困難なために、実験室的な利用にとどまっている。しかしながら、何らかの方法でこの問題が解決できれば、熔融亜鉛メッキ浴中のAl濃度計測に有用な方法となる可能性がある。

そこで我々は、その問題を解決するAl濃度の連続測定法として熔融塩電解質を用いた濃淡電池法の応用が可能であると推測して、この測定原理に基づく工業用センサーを開発することを試みた。

2. センサーの試作

2. 1 Al濃度の測定原理

熔融亜鉛メッキ浴中のAl濃度計測を目的としたセンサーの開発のために、我々が考案した電池の構造式を次に示す：



* 山里産業(株) 開発部 ** (元) 福井工業大学 機械工学科 *** 機械工学科

このような濃淡電池の起電力を E 、参照極と測定極の Al 活量をそれぞれ $a'_{Al}(=1)$ 、 a''_{Al} とすると、次式が成り立つ。

$$E = (RT/3F) \cdot \ln(a'_{Al}/a''_{Al}) = (RT/3F) \cdot \ln a''_{Al} \quad (1)$$

ここで、 R はガス定数、 F はファラデー定数、 T は絶対温度で、 E から Zn-Al 合金浴中の Al の活量 a''_{Al} が求められる。また、Zn-Al 合金浴中の Al 濃度 C_{Al} が小さい場合、 a''_{Al} はヘンリーの法則に従うので、次式より E から C_{Al} が算出できることになる^{4) 5)}。

$$E = (2.303RT/3F) \cdot \log C_{Al} + \text{const} \quad (2)$$

2. 2 試作センサーの構造

前述の電池を考慮して試作したセンサーの構造を図1に示す。先端 20mm を細管とした全長 500mm、外径 20mm、内径 13mm の片端封じの透明石英管を電池ケースとし、亜鉛浴に浸漬する直前にその先端部を切除して電解質を露出させる構造となっている。これは、熔融塩の吸湿性が大きく、湿気を含む大気との接触による劣化を避けるためである。また電池は、NaCl-AlCl₃ 熔融塩とβ-アルミナ隔壁を電解質とし、3N 純度の Al 棒を参照極、熔融 Zn-Al 合金を測定極として構成される。

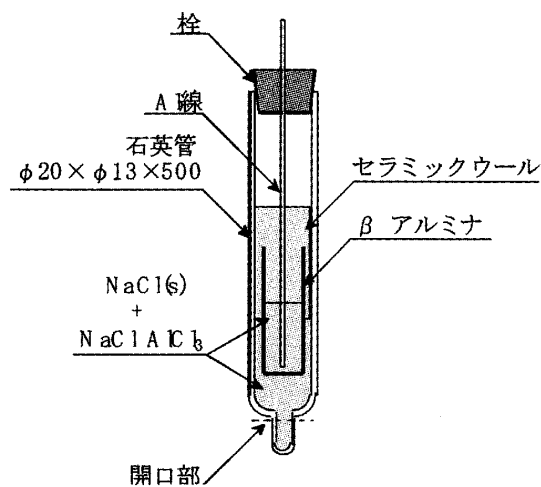


図1 タイプBのセンサーの構造

熔融塩電解質として、固体 NaCl に熔融塩を含浸させた 2 相混合物を考案した。また、NaCl 固相への熔融塩の含浸量を適正にコントロールすることで、融点約 190℃の熔融塩がメッキ浴温度(約 420~470℃)で NaCl 粉末の表面と間隙に連続した液体電解質を形成するとともに、熔融亜鉛の静水圧に耐え得る強さの固体電解質のような構造となることを見出した。さらに、NaCl-AlCl₃ 系状態図から、NaCl 固相を選択することで NaCl-AlCl₃ 熔融塩は NaCl 飽和となり、センサーを長時間使用した際に揮発性の高い AlCl₃ が蒸発しても熔融塩組成は一定に保たれ、電池の起電力特性が安定するものと推測した。

一方、測定極で $3Zn + 2AlCl_3 \rightarrow 3ZnCl_2 + 2Al$ の反応が起こるので、センサーを長時間使用すると、生成した ZnCl₂ が参照極に到達し、逆反応により参照極を汚染することが推測されたので、相内の Zn イオンの移動が無視できるように、Na イオン伝導体のβ-アルミナを Zn イオンの隔壁として参照極と測定極の間に配置した。

2. 3 試作センサーによる Al 濃度の測定

図1に示した試作センサーを用いて、約 10kg の亜鉛メッキ浴での Al 濃度測定をまず試みた。Al 濃度の異なるいくつかの亜鉛メッキ浴と、浴温の異なるいくつかの亜鉛メッキ浴において起電力測定を行い、本センサーは応答性に優れるとともに、その起電力値と Al 濃度の関係は式(2)に良く一致することがわかった。また、2本のセンサーを亜鉛メッキ浴のほぼ同等の位置に設置し、それらのセンサーによる測定値の相違を調べて、本センサーで

の測定誤差は、Al 濃度換算で測定値（1500～2000ppm 範囲）の 2% 以内の小さなバラツキであることがわかった。

そこで次に、実用型センサー開発の可能性を検討するために、本センサーを用いて、実機（新日本製鐵・名古屋製鐵所第 5CGL）での Al 濃度測定を試みた。センサーの起電力から算出した浴中の Al 濃度とサンプリング試料の化学分析による Al 濃度の変動がほぼ一致することが確かめられるとともに、化学分析による測定値の方が大きなバラツキを示した。また、実機において 1 週間以上の安定性（寿命）が確認できた。つまり、溶融塩電解質を用いた濃淡電池法によって亜鉛メッキ浴中の Al 濃度を連続測定できることが明らかとなり、工業的に応用できる可能性が確かめられた。

3. 工業用センサーとしての利用を目的とした試作センサーの改良

3. 1 改良型センサーの構造

前述のように、図 1 に示した試作センサーを用いることによって亜鉛メッキ浴中の Al 濃度を連続測定できることが明らかとなった。しかしながら、工業用センサーとして普及させるためには、その構造をさらに簡素化し、低価格、高性能のセンサーを開発する必要があると考えられる。図 1 に示したセンサーに用いられている β -アルミナ管は、国内入手が困難で海外調達が必要であるとともに、高価であり、原材料費の中で大きな割合を占める。そこで、 β -アルミナを除いた改良型センサーを検討することにした。この場合には、電池構造は $\text{Al-Zn(l)} \mid \text{NaCl(sat.)-AlCl}_3 \mid \text{Al(s)}$ となるが、起電力 E から Zn-Al 合金浴中の Al 濃度 C_{Al} を求めるには、前述の試作センサーと同様に式(1)、(2)が利用できる。

我々が試作した 2 種類の改良型センサーの構造を図 2 に示す。便宜的にこれら 2 種類の改良型センサーをタイプ A、C とし、図 1 の試作センサーをタイプ B と呼ぶことにする。

タイプ A の改良型センサーにおける石英管の寸法は外径 6mm、内径 4mm、長さ 500mm、タイプ C では外径 8mm、内径 6mm、長さ 500mm であり、タイプ B に比べて大幅にサイズを縮小し、低価格化が図られている。なお、タイプ A、C の改良型センサーともに、タイプ B と同様に、先端から 10mm の位置に先端部を切除するための切り込みを設け、センサーを浸漬する直前に電解質を露出させるようになっている。

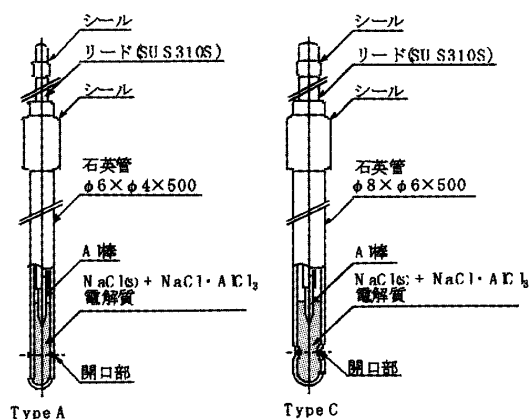


図 2 タイプ A、C の改良型センサーの構造

3. 2 改良型センサーの製造

センサーに使用する原材料と部品は乾燥処理し、除湿したアルゴンガスを循環させたグローブボックス(図 3)に保管した。また、十分に乾燥させた AlCl_3 と NaCl をモル比で 1 : 1 に混合し、脱水剤のアルミ箔とともにピアレックスガラス内で融解し、アルゴン気流中で長時間脱水処理した後、濾過、急冷して塊状の溶融塩 (NaCl-AlCl_3) を作成した。それをグローブボックス内で粉碎して、溶融塩原材料とした。センサーの組み立てもそのグロ

ーボックス内で行い、吸湿を避けた。

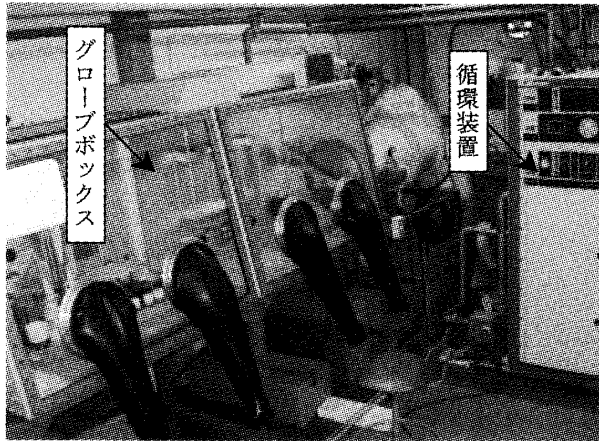


図3 センサーを製造するためのグローブボックス

3. 3 静止浴での改良型センサーの性能

図4に示すアルミナルツボに約10kgの純Znを溶解した後、Zn-Al母合金を添加して、所定のAl濃度になるように浴を調整した。その静止浴の状態の浴に1本のタイプBセンサーと2本のタイプAセンサーを同時に浸漬して、起電力 E の測定を行った。図5に示すように、これら3本のセンサーにおける E の測定値から換算した C_{Al} の値は、バラツキ範囲内(Al濃度の測定値の2%以内)で、10日以上浸漬時間に亘って一致する。

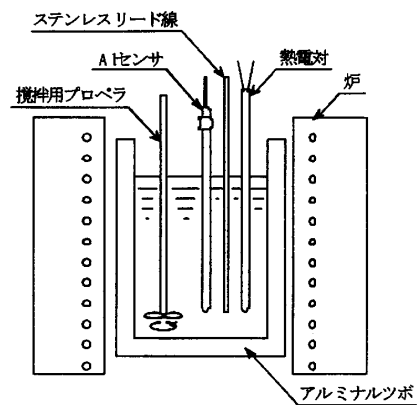


図4 実験装置

同様の静止浴に3本のタイプCセンサーを同時に浸漬した場合の C_{Al} の浸漬時間依存性を図6に示す。ほぼ7日間に亘って安定した C_{Al} の値が得られている。また、これらの結果から、センサー間のバラツキもタイプBと同等であることがわかった。

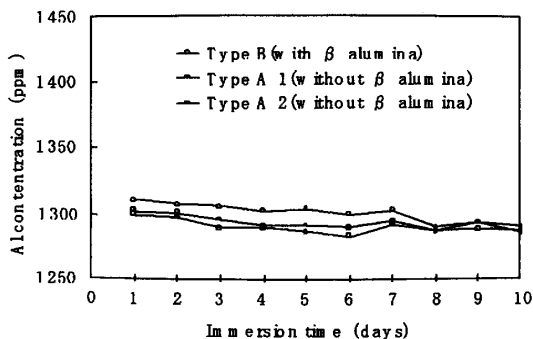


図5 タイプAとタイプBセンサーで測定したAl濃度の浸漬時間依存性

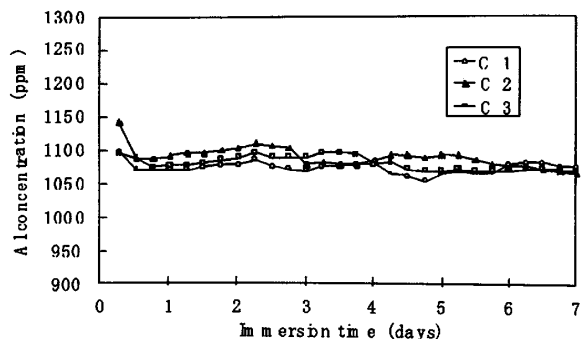


図6 タイプC改良型センサーで測定したAl濃度の浸漬時間依存性(静止浴)

3. 4 攪拌浴での改良型センサーの性能

実機での C_{Al} の測定の際には、攪拌状態の浴での測定となる。そこで、プロペラ型の連

続攪拌装置を利用して、攪拌浴での測定を行った。なお、プロペラはステンレス製で、その表面にモルタルを塗布して耐久性を持たせた。3本のタイプ C センサーを同時にこのような攪拌浴に浸漬した場合の C_{Al} の浸漬時間依存性を図 7 に示す。 C_{Al} の測定値は、約 3 日間ほぼ一定となるが、それ以上の浸漬時間では、時間の経過とともに小さくなっている。この原因として、センサーの劣化による測定値の変化の可能性があるとされた。そこで、そのことを検討するために、それらセンサーの近傍に新しいセンサーを追加浸漬し、それによる C_{Al} の測定値との相違を調べた。その結果、 C_{Al} の大きな相違は認められず、 C_{Al} の時間変化はセンサーの劣化に起因するものではないことがわかった。つまり、攪拌浴の場合にも改良型センサーによって C_{Al} の測定が可能であり、浴組成が何らかの原因で変化したために、 C_{Al} が時間変化したものと考えられる。図 7 の測定の際には、ステンレス製のプロペラが溶損し、浴表面に多量のドロスが発生しており、Fe-Al 系ドロスの形成のために浴中の Al 濃度が低下したと思われる。

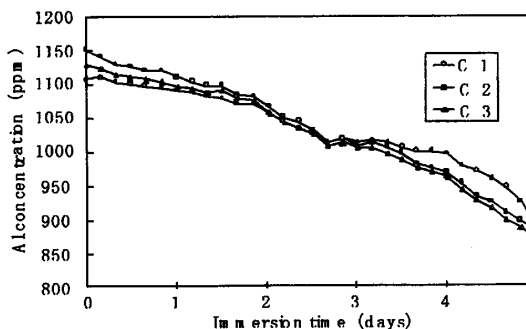


図 7 タイプ C 改良型センサーで測定した Al 濃度の浸漬時間依存性(攪拌浴)

3. 5 再改良型センサーの構造

β -アルミナ隔壁のないタイプ A、C 改良型センサーによっても C_{Al} の測定が可能であることと、それらは工業的な C_{Al} の測定に利用できるほどの寿命を有することがわかった。そこで、さらにセンサーの長寿命化を図るために、図 8 に示すタイプ C B とタイプ C L の 2 種類の再改良型センサーを試作した。なお、タイプ C B、C L 再改良型センサーの構造をタイプ A、C の改良型センサーのそれと比較するために、それらの構造の概略についても図中に示す。タイプ C B 再改良型センサーでは、センサー寿命が $AlCl_3$ の蒸発による液体電解質の不連続化に起因する場合を想定して、電解質の上部表面にアルミナブロックを載せることで $AlCl_3$ の蒸発表面を少なくし、揮発量を抑制する構造となっている。また、 C_{Al} の測定値が明らかに異常値を示し、寿命に達したと判断されたセンサーの内部などを観察すると、電解質の垂鉛との接触界面での黒変が観察されたので、タイプ C L の再改良型センサーでは、先端黒変部を含めて石英管ごと電解質先端部を切り捨て、新しい電解質面を再生することで寿命延長を期待した改造となっている。

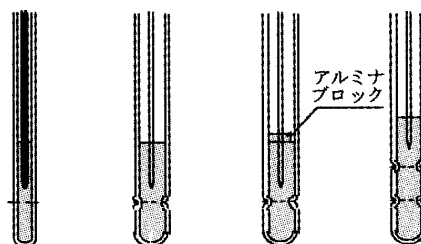


図 8 タイプ A, C, 改良型センサーとタイプ C B, C L 再改良型センサーの構造

3. 6 再改良型センサーでの C_{Al} の測定

3本のタイプ C L 再改良型センサーと、比較のためのタイプ A(2本)、タイプ C(3本)の改良型センサーを前述の攪拌浴に同時に浸漬して C_{Al} の浸漬時間依存性を測定した。

図9に示すように、タイプC L再改良型センサーでは、比較的長時間の C_{Al} の測定が可能であるが、タイプA、Cの改良型センサーでの C_{Al} 値に比べて、その値はやや大きくなっている。この原因として、溶解アルミのドロソ化と浴の攪拌の不均一性に伴う測定位置による C_{Al} の変化が考えられる。そこで、これらの要因が無視できるようにして、センサー寿命の比較を行うために、静止浴での C_{Al} の測定を行った。

タイプA、Cの改良型センサーと、タイプC B、C Lの再改良型センサーを用いて測定した C_{Al} の浸漬時間依存性を図10に示す。各3本のセンサーによる C_{Al} の測定値の相違に注目すると、タイプCでの測定値が最も小さなバラツキとなっていることがわかる。また、図10において、 C_{Al} 測定値の不安定な変動や、他のセンサーによる測定値と30ppm以上の相違が認められた浸漬時間をセンサー寿命として、その値を求めた。表1に示すように、タイプC B、C Lの再改良型センサーでは構造を変えて長寿命化を試みたが、タイプA、Cの改良型センサーの方が長寿命になる傾向が認められる。また、図10(d)に示すように、タイプC Lでの測定において、浸漬時間138時間で劣化した1本を除く他の2本を186時間経過後に電解質を切除して、浴に再浸漬したが、2本とも引き抜く直前の値よりも大きな値となるとともに、不安定な浸漬時間依存性を示し、電解質再生の効果は認められなかった。

寿命に達したタイプC Bの再改良型センサーを解体すると、電解質内に溶融塩が残存しており、10日以内で寿命に至る原因は溶融塩の枯渇(溶融塩の含浸量不足)ではないことがわかった。このことからすれば、タイプC Bの再改良型センサーでは $AlCl_3$ の揮発を防止するアルミナブロックを設けたが、その効果が認められなかったことは理解できる。

一方、浸漬試験後のセンサーにおいて、電解質の先端開口部とAl電極周辺の電解質が茶色または黒色に変色していることを考慮して、タイプC Lの再改良型センサーでは、電

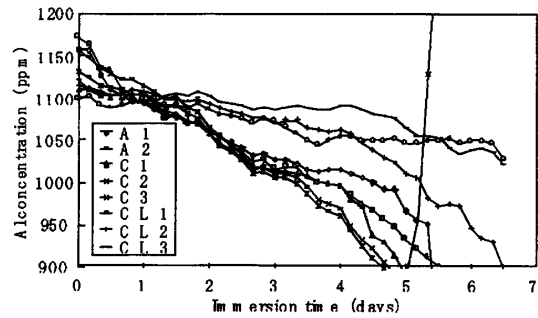


図9 攪拌浴に浸漬したタイプA,C改良型センサーとタイプC L再改良型センサーでの浸漬時間依存性

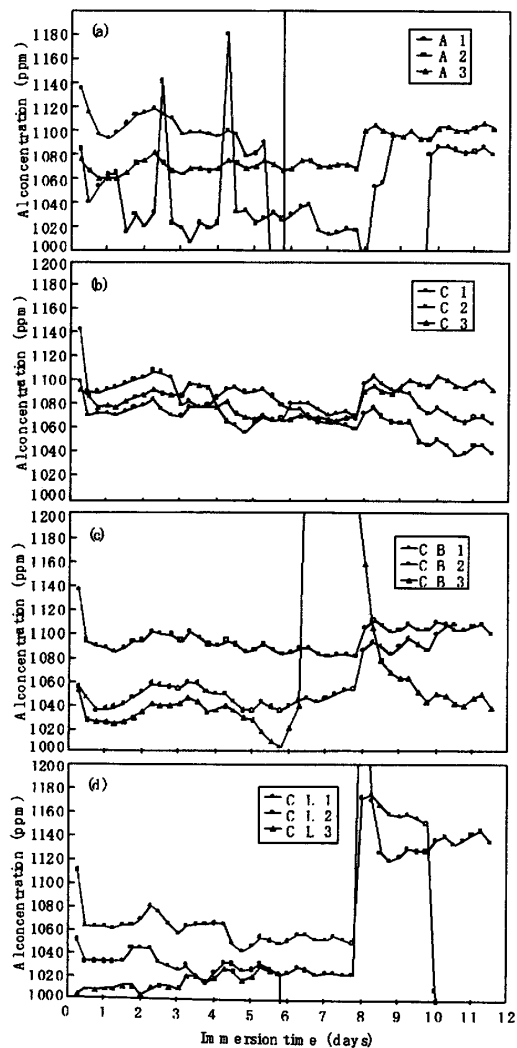


図10 タイプA,C改良型センサーとタイプC-B,C-L再改良型センサーで測定したAl濃度の浸漬時間依存性

解質先端部の切除による長寿命化を試みたが不可能であった。このために、化学分析に基づいて変色部の生成物を調べたが、同定することができなかった。また、浸漬試験後の多くのセンサーにおける電解質の変色部の観察結果とセンサー寿命の対応関係を調べたが、明瞭な相関関係は認められなかった。

表 1 図 10 に示した C_{Al} の浸漬時間依存性から求められたセンサー寿命

タイプ	No	寿命	タイプ	No	寿命	タイプ	No	寿命	タイプ	No	寿命
A	1	5日	C	1	12日	C B	1	12日	C L	1	8日
	2	>15日		2	>15日		2	14日		2	>15日
	3	>15日		3	>15日		3	6日		3	6日

4. 結 論

鋼板の防錆処理として工業的に重要な亜鉛メッキ処理において、浴中の Al 濃度を連続的に計測するために、溶融塩電解質を用いた濃淡電池法の適用を検討するとともに、この測定原理に基づく工業用センサーを開発することを試みて、次の結果を得た：

(1) NaCl-AlCl₃ 溶融塩と β-アルミナ隔壁を電解質とし、Al 棒を参照極、溶融 Zn-Al 合金を測定極とした構成のセンサーを試作した。このセンサーを用いて溶融亜鉛メッキ浴中の Al 濃度の測定を試みて、濃淡電池法に基づく Al 濃度の測定が可能であることがわかった。

(2) センサーの低価格化を目的として、β-アルミナを除いた構造のセンサーを試作した。この構造のセンサーによっても溶融亜鉛メッキ浴中の Al 濃度の測定が可能であり、ほぼ 2% 以内の小さな測定値のバラツキとなるセンサーを製作できた。また、そのセンサーは比較的長い寿命を有し、実験室規模の静止浴ではほぼ 1 週間で、攪拌状態ではほぼ 2～3 日間であった。つまり、工業的に利用可能な Al センサーを世界で初めて開発できた。

(3) 長寿命化を目的として、構造の異なるいくつかのセンサーを試作したが、寿命を長くすることができなかった。長寿命化のためには、寿命を支配する要因の解明が今後必要である。

参考文献

- 1) 例えば、山口 洋、久松敬弘：鉄と鋼、59(1973), 131 ; 63(1977), 92.
- 2) 松原茂雄、中本一茂、広瀬裕輔、片山 巖、飯田孝道：鉄と鋼、79(1993), 50.
- 3) 松原茂雄、傳達 博、中本一茂、片山 巖、飯田孝道：日本金属学会誌、58(1994), 929.
- 4) S. Yamaguchi : Proceedings of The 2nd Asian-Pacific General Galvanizing Conference, Kobe, (1994), 66.
- 5) 山口 周、武津典彦：溶融塩および高温化学、36(1993), 21.

(平成15年12月4日受理)