

近赤外分光分析法を用いた鉄鋼酸洗液の高速酸濃度分析

Fast and Continuous Analysis Method of Steel Pickling Solution Using Near-Infrared Spectroscopy

猪瀬 匡生 INOSE Masao JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (副課長)
松島 朋裕 MATSUSHIMA Tomohiro JFE テクノリサーチ ソリューション本部 (川崎) ナノ材料評価センター主査 (課長)
田原 和憲 TAHARA Kazunori JFE スチール 東日本製鉄所 (千葉地区) 商品技術部薄板室 主任部員 (係長)

要旨

鉄鋼プロセスにおける酸洗液の迅速分析法として、近赤外分光分析法の適用を検討した。種々の条件で得られた酸洗液の近赤外吸収スペクトルを用いて、多変量解析を適用することにより、酸洗液中の酸濃度および鉄濃度の測定が可能であることを明らかにした。実機酸洗ラインでのオンライン測定の実験を行ない、近赤外分光分析法による分析値と従来法分析値とがよく一致すること、および長期間の連続測定が可能であることを明らかにした。

Abstract:

As a rapid analysis for the pickling solution in steel production lines, near-infrared spectrometry (NIR) was applied for measuring the concentrations of acid and iron in the acid pickling solutions. It was revealed that acid and iron concentrations could be calculated by multivariate analysis using the measurement spectra of the solution that contains varied amount of acid and iron ions. Actual pickling line test was also performed and a good correlation between NIR and chemical analysis values were obtained. By utilizing this system, it was also possible to serve as a long-term continuous measurement.

1. はじめに

鉄鋼の製造工程では、熱処理などにより鋼板表面にはスケールと呼ばれる酸化物層が生成する。スケールは、鉄鋼製品の外観や特性に悪影響を及ぼすことから、酸洗によって除去しなければならない。一方、必要以上の酸洗は、鋼板表層の肌荒れや酸洗液の寿命低下の原因となる。そのため、安定した製品品質の確保には、酸洗工程における酸濃度管理が極めて重要である。最近ではラインスピードの高速化に伴い、単位時間当たりの酸洗液の濃度変化が大きくなる傾向にあり、従来よりも迅速な酸洗液濃度管理が必要とされている^{1,2)}。

酸洗液の管理項目には酸濃度と金属イオン濃度があり、酸濃度の測定には中和滴定法、金属イオンの分析は原子吸光分析法や誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES: Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) などの手法が広く用いられている³⁾。しかしながら、滴定法は煩雑で測定時間が長く、薬液の調製と廃液の処理が必要となる。また、原子吸光分析法や ICP-AES は、応答は速いが、設置場所に制約があり、鉄鋼プロセス中のその場分析には不向きである。加えて酸と金属イオンの両者を分析するためには、これらの手法を組み合わせる必要があった。

近年、半導体や電子デバイスの製造プロセスでは、製品の洗浄液やエッチング液の酸濃度管理法として、近赤外分光分析法 (NIR: Near-infrared spectroscopy) が適用されている⁴⁻⁶⁾。近赤外分光分析法は、測定時間が短く、メンテナンス性に優れ、薬液を必要としないため、オンラインやオンサイトでの迅速測定に好適な手法として注目されている。しかしながら、鉄鋼業で近赤外分光分析法が適用された事例の報告はなかった。そこで、鉄鋼プロセスにおける酸洗液分析の負荷低減および高速化のため、近赤外分光分析法を利用した鉄鋼酸洗液中の連続濃度測定法の検討を行なったので報告する。

2. 実験

2.1 装置および試料

本研究に用いた装置の構成図を **図 1**、測定条件を **表 1** に示した。分析装置には、横河電機 (株) 製近赤外分光分析装置 NR800 を使用した。入射光を光ファイバーによって測定セルへ導き、透過光を光検出器で検出して、フーリエ変換することにより吸収スペクトルを取得した。

検討に用いた溶液の条件を **表 2** に示した。本研究では、酸洗液の模擬溶液 10 試料、実機酸洗液 10 試料を使用した。模擬溶液は硝酸や硫酸に鉄を溶解することで調製した。その際、酸と鉄の濃度は、表 2 に示す範囲で無関係な組合せ

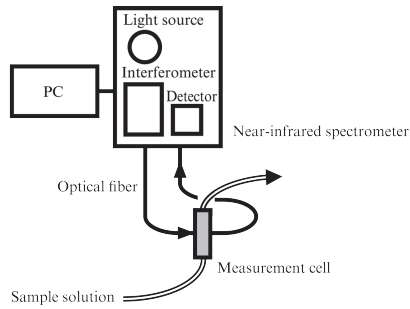


図1 分析装置の構成図⁷⁾

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus⁷⁾

表1 近赤外分光分析装置の分析条件⁷⁾

Table 1 Conditions of near-infrared spectrometer measurement⁷⁾

Measurement probe	Flow through cell
Optical path length	1 mm
Optical path diameter	3 mm φ
Measurement wavenumber	12 500-4 000 cm ⁻¹
Resolution	16 cm ⁻¹
Cumulative number	256 times
Measurement time	40 seconds
Measurement number	5 times

表2 酸洗液の成分および操業温度⁷⁾

Table 2 Components and conditions of pickling solutions⁷⁾

Type of acid	Concentration range (mass%)		Temperature (°C)
	Acid	Fe	
Sulfuric acid	10~40	0~20	60~80
Nitric acid	5~20	0~ 8	40~60

になるよう調合した。

供試料中の酸および鉄濃度は、それぞれ中和滴定およびICP-AESにより求めた。なお、本文中では以後、中和滴定法とICP-AES法を従来法と記載する。

2.2 近赤外分光分析法による分析値と従来法分析値との比較

水のOH伸縮第一倍音(6 800 cm⁻¹付近)の吸収スペクトルは、水溶液中のイオン種の増減に伴い変化する。そこで、その現象を利用して、水溶液中の化学種の濃度と吸収スペクトルの関係から、(1)式に基づいた多変量解析(PLS: Partial least squares regression, 部分最小二乗法)を適用することにより、未知試料の濃度を求めた。多変量解析に供する波数範囲は、近赤外分光分析法による分析値と従来法分析値との相関関係が最も優れるよう最適化した。また今回対象とした酸洗液は20℃の管理範囲に収まるよう制御されていることから、温度変化によって、近赤外分光分析法による分析値は誤差を生じる可能性がある。そこで温度変動の影響が生じないように、操業温度の上下限、および中央値で取得した吸収スペクトルすべてを用いて多変量解析

を行なった。

分析精度は、従来法分析値と近赤外分光分析法による分析値を比較し、相関係数および(2)式で表される分析正確さσd(二乗平均誤差)により評価した。

$$C = \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i \dots\dots\dots (1)$$

C: 濃度 (mass%)

a_i: 係数

x_i: 吸光度 (a.u.)

$$\sigma d = \left\{ \sum_{i=1}^n (N_i - C_i)^2 / n \right\}^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

N_i: 近赤外分光法により得られた濃度 (%)

C_i: 従来法により得られた濃度 (%)

2.3 実機試験

実機酸洗ラインに近赤外分光分析装置を設置し、実験室での検討で確立した測定条件にて試験を実施した。約1分間隔で5時間の連続測定試験と、数時間ごとの測定を3日間連続で実施する試験を行なった。いずれの試験も、適宜従来法による分析を行ない、近赤外分光分析法による分析値と比較した。

なお、実機酸洗ラインでの試験では、スラッジなどの浮遊固形分の影響を受け、透過光量が十分に得られなかったため、測定セルの前段に孔径30 μmのポリプロピレン製フィルターを設置して試験を実施した。

3. 結果と考察

3.1 分析値の最適化

図2に硫酸濃度の異なる模擬溶液から得られた近赤外吸収スペクトルを示す。硫酸濃度に応じて吸収スペクトルが変化しているが、多変量解析で正確な分析値を得るためには適用する波数範囲の選択が重要である。そのため多変量解析に適用する波数やその範囲をさまざまな条件で実施し、

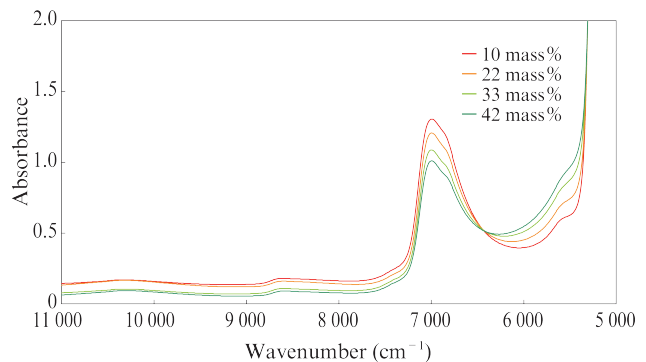


図2 濃度の異なる硫酸溶液から得られた近赤外吸収スペクトル⁷⁾

Fig. 2 Near-infrared spectra of aqueous solutions with different sulfuric acid concentration⁷⁾

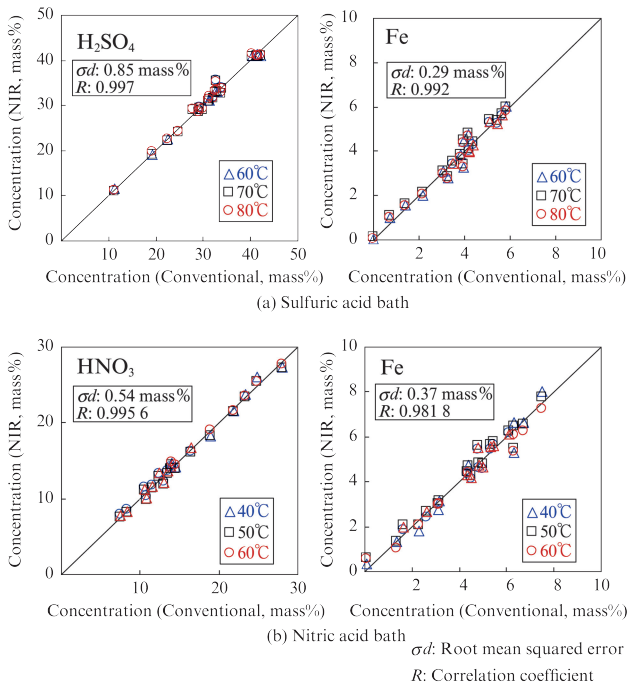


図3 近赤外分光分析法と従来法による分析値の比較⁷⁾

Fig. 3 Comparison of the analytical values of the near-infrared spectrometry (NIR) and the conventional method⁷⁾

正確な分析値が得られる条件を検討した。それぞれの分析成分の波数範囲は、硫酸で $7300\sim 6600 \text{ cm}^{-1}$ 、硫酸中の鉄が $10761\sim 5361 \text{ cm}^{-1}$ 、硝酸が $7135\sim 5361 \text{ cm}^{-1}$ および硝酸中の鉄が $9450\sim 5600 \text{ cm}^{-1}$ に決定した。図3には、このように最適化して得られた近赤外分光分析法による分析値と、従来法分析値の相関を示した。何れの分析成分においても相関係数が0.98以上となる良好な結果が得られた。

3.2 実機試験結果

図4に、実機に取り付けた近赤外分光分析装置で硝酸酸洗液中の硝酸濃度と鉄濃度を連続的に測定した結果を示す。また図中には、採取した酸洗液を従来法で分析した結果も示している。

近赤外分光分析法による分析値は、従来法分析値とよく

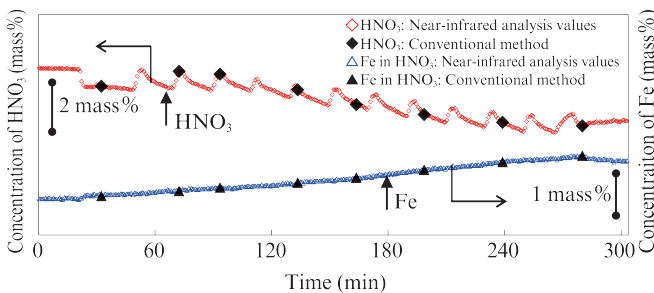


図4 実機酸洗液の連続測定結果⁷⁾

Fig. 4 Results of continuous measurements for actual pickling solution⁷⁾

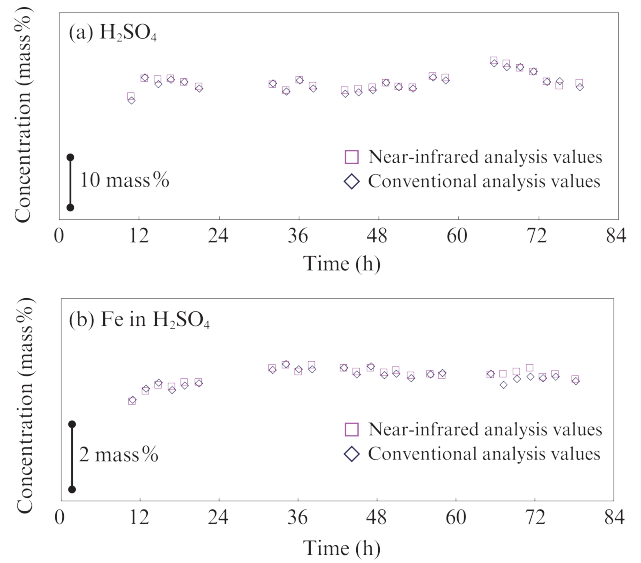


図5 実機酸洗液による近赤外分光分析法の長期安定性調査⁷⁾

Fig. 5 Long term stability of near-infrared analysis measurement for actual pickling solutions⁷⁾

一致した。約1分間隔の連続測定では、硝酸の定期的な添加による濃度増加を的確に捉えており、酸洗液の急速な濃度変化を正確に把握できることを示している。

図5には、硫酸酸洗液中の硫酸および鉄濃度を、近赤外分光分析法および従来法で測定し、長期安定性の評価を行った結果を示した。硫酸濃度および鉄濃度ともに、近赤外分光分析法と従来法の分析値は3日間に渡って極めてよく一致した。正確さは何れも0.5 mass%以下であった。なお、今回の実機での連続測定試験の期間中、測定セルなどには分析値に影響を与える汚れもなく、安定した分析値が得られた。

以上より、近赤外分光分析法は、鉄鋼プロセス中の酸洗液における酸および鉄濃度を迅速かつ正確に分析することが可能であることが明らかになった。

4. 結論

鉄鋼プロセスにおける酸洗液の濃度管理法として、近赤外分光分析法について検討し、以下のような知見を得た。

- (1) 模擬溶液および実機酸洗液から得られた種々の条件の近赤外分光分析法の吸収スペクトルを用いて、多変量解析を適用することにより、酸洗液中の酸濃度および鉄濃度の測定が可能であることを明らかにした。
- (2) 実機酸洗ラインでのオンライン測定の試験を行ない、近赤外分光分析法による分析値と従来法分析値とがよく一致すること、および長期間の連続測定が可能であることを明らかにした。また、本法によれば約1分間隔の測定が可能であることを明らかにした。

以上の結果から近赤外分光分析法は、鉄鋼プロセス中の

酸洗液において、その成分の濃度を高い精度で迅速に分析することが可能である。

5. おわりに

今後、近赤外分光分析法が鉄鋼プロセス中における酸洗液オンライン分析法として適用され、常に酸洗液濃度を適正な範囲に維持することが可能な薬液管理システムとして発展することで、高い表面品質を有する鉄鋼製品の安定供給に大きく貢献するものと考えられる。

本研究の遂行にあたり、横河電機株式会社の田中秀子氏、ならびに大原寿樹氏には多大なご協力を頂きました。ここに深く謝意を表します。

参考文献

- 1) 日戸元, 内藤浩光. 鋼板の脱スケールについて. 日本金属学会会報. 1977, vol. 16, no. 11, p. 765-770.
- 2) 岡村敏信. 酸洗・電解酸洗—硫酸・塩酸など—. 実務表面技術. 1986, vol. 33, no. 8, p. 298-303.

- 3) 川島敏. 表面処理液の代表的な組成とその分析方法. 表面技術. 2003, vol. 54, no. 4, p. 248-251.
- 4) 南光智昭, 関行裕, 本村尚道. 近赤外分光分析計 InfraSpec NR800. 横河技報. 2001, vol. 45, no. 3 p. 179-182.
- 5) 村田明弘, 大原寿樹. “フーリエ変換型近赤外分光分析計による薬液の高速オンライン分析”. 電気学会研究会資料. 金属産業研究会. 2005, MID-05, p. 5-8.
- 6) 松野玄. 近赤外分光分析法のプロセスモニタリングへの応用 (2). The Chemical Times. 2006, vol. 200, no. 2, p. 10-14.
- 7) Inose, M.; Matsushima, T.; Kinoshiro, S.; Tahara, K.; Aizawa, S.; Tanaka, H.; Ohara, T. Tetsu-to-Hagané. 2016, vol. 102, p. 68.



猪瀬 匡生



松島 朋裕



田原 和憲