

論 文

豎型連続電気めつき槽の流体力学的解析

津田 哲明*・渋谷 敦義*²・西原 實*²山田 勝彦*³・加藤 光雄*³・柳 謙一*⁴

Hydrodynamic Analysis of a Continuous Vertical Electro Plating Cell

Tetsuaki TSUDA, Atsuyoshi SHIBUYA, Minoru NISHIHARA,
Katsuhiko YAMADA, Mitsuo KATOH and Kenichi YANAGI

Synopsis :

An engineering interest to develop an electroplating cell which assures uniform alloy-plated coatings at high current density and high-speed operation has stimulated this investigation. Many beaker scale studies have been reported about the major influence of electrolyte flow on the electrodeposition of zinc-based alloy-plating. Much less is, however, known about the availability of process data obtained from laboratory experiments for scale-up and process design of commercial-size electroplating line. Experiments have been conducted utilizing a high-speed pilot-line, coupled with flow velocity measurements in a hydrodynamic model with a moving endless strip. A process analysis method for a continuous electroplating line through the use of empirical correlations of appropriate dimensionless numbers is advanced. The characteristic quantities for this system are the hydrodynamic equivalent diameter, and in addition the mean relative flow velocity in a coordinate system with the movement of a strip. It is shown that alloy-plating behaviour at a continuous plating cell with fluid injection can be approximated based on relaxation of similitude rule.

1. 結 言

近年自動車車体の耐食性向上が重要視され、鉄族金属を含有した Zn 系合金めつき鋼板が開発されて実用化量産段階を迎えている。Zn 系合金めつき皮膜の諸性能はある特定の組成範囲並びに析出相において優れているので、製造工程においてめつき液流量及びストリップ速度、電流密度などの操業条件の精密な管理が重要である。Zn 系合金めつきは物質移動に強く支配されることが知られており¹⁾²⁾、合金めつき製造に適した電解槽の設計において、めつき槽の陽極-陰極間内の物質移動の均一性をより一層重視するようになってきた¹⁴⁾¹⁹⁾。これまでは実験室でのビーカー規模もしくはベンチ・スケールの合金めつき実験結果を実機に適用するに際して、陰極に対するめつき浴の流動状況を定量的に把握するのが、困難であった。原理的には、電気化学システム¹⁰⁾の一般的な定量解析は系内の運動量、エネルギー、物質(濃度)に関して保存則と移動速度式並びに電場につい

ての Laplace eqn. からなる 3 次元連立方程式の解を求めることに帰着する。この場合電極反応が不均一化学反応なので、反応速度式は境界条件に含まれる。しかしながら実機めつき槽内の速度場、濃度場、温度場、電流密度分布をこのようにして数値計算から求めることは至難である。

そこで、本研究では多くの連続ストリップめつき槽が平行平板電極系とみなせる点に着目して、合金めつき時の陰極近傍における物質移動の影響を重点にして調査した。実験室規模のフローセル及び実機大のパイロットめつき槽でのめつき実験、更に水模型での流体実験を行い、めつき液流動とめつき挙動との対応について検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 フローセルによるめつき実験

電解槽としては Fig. 1 に示すフローセルを用いた。槽断面形状は矩形で、陽極長は最大 100 cm まで可変で

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

* 住友金属工業(株)本社 (Head office, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagashondori Amagasaki 660)*³ 三菱重工業(株)広島研究所 (Hiroshima Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)*⁴ 三菱重工業(株)広島研究所 工博 (Hiroshima Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

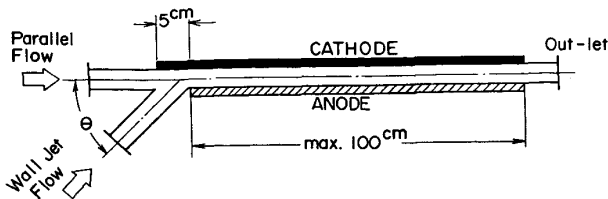


Fig. 1. A Schematic plan view of the rectangular flow channel cell with variable incident angle.

ある。めつき挙動に及ぼす平行流と壁面噴流との差異を調べるために、めつき液の吹込み角度は 0° 並びに 45° の二方向切替可能となっている。陰極はアルミキルド冷延鋼板を使用し、陽極はめつき液の種類に応じて Zn 板 (Zn めつき), Ni 板 (Zn-Ni めつき), 冷延鋼板 (Zn-Fe めつき) などの可溶性陽極を使用した。めつき液流の Re 数は、電解槽に吹き込むめつき液の体積流量を増減させることにより種々の値に変動させた。

めつき浴は Zn, Ni, Fe などの硫酸塩 (市販特級試薬) をイオン交換水に溶解させ、硫酸で pH 調整した。更に硫酸ナトリウム, 硫酸アンモニウム, 硫酸アルミニウムなどの支持電解質 (市販特級試薬) をそれぞれ適宜添加した。具体的な組成は実験結果を示す各図に示した。なお Fe-Zn めつきの場合は Fe^{3+} の濃度は 0.05 M 未満とした。めつきは $40 A/dm^2 \sim 160 A/dm^2$ の電流密度範囲で行った。めつき通電量は陰極板への付着量が $20 \sim 30 g/m^2$ となるように通電時間を調整した。陰極界面近傍に形成された濃度拡散層内での物質移動の状態を把握するために、微量の金属イオンを可溶性塩類としてめつき浴に添加した。Zn-Fe めつき浴中には Cd^{2+} が $2 \sim 50 ppm$ になるように炭酸カドミウムで、 Sn^{2+} が $10 \sim 30 ppm$ となるように硫酸錫で添加した。また Zn めつき浴には Pb^{2+} が $8 \sim 16 ppm$ となるように硫酸鉛で添加した。得られた電着物については塩酸溶液で溶解後 ICPAES 法並びにボルタンメトリー法により、その組成, 付着量, 並びに微量添加金属の共析量を求めた。

2.2 流体模型実験

連続式電気めつきパイロット設備のめつき槽と同型, 同一寸法, 同一電極配置の模擬水模型槽において幅が 30 cm のエンドレスストリップを連続走行させながら液流動状況を実測観察した。その実験装置を Fig. 2 に示す。ダミー陽極が全没するように槽内に水を充たし, ノズルからストリップに対して角度 45° で水を吹き出した。吹込み流の陽極側方からの漏れはエッジマスクを模擬した遮蔽板を設置して抑制した。ストリップ走行により生じるクエット流と水吹込み流との相互作用により決まる陽極-陰極間のマクロなフローパターンを定性的に

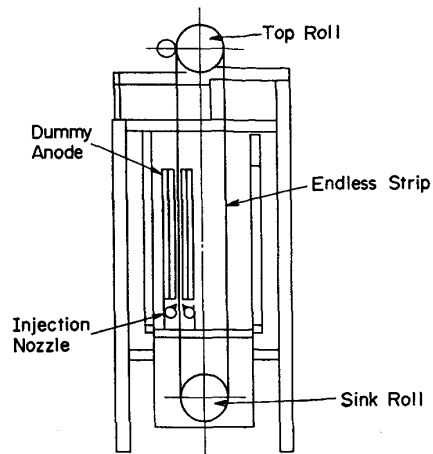


Fig. 2. A schematic cross-sectional view of the hydrodynamic model.

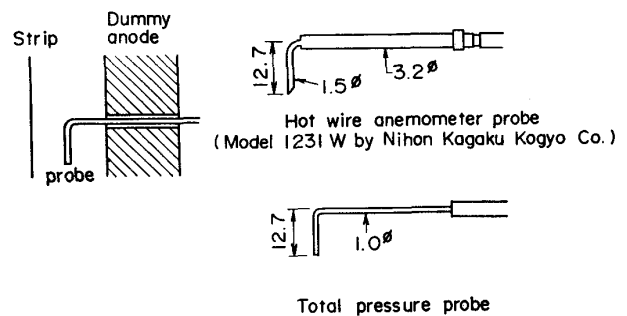


Fig. 3. A schematic of flow velocity measurement.

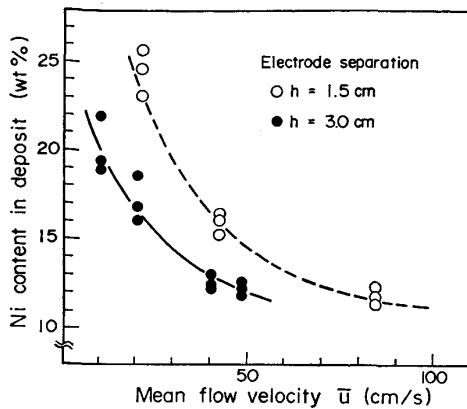
Table 1. Specifications of electroplating pilot-line.

Strip gauge	0.2-0.8 mm
Strip width	100-300 mm
Line speed	20-200 m/min
Plating cells	
Vertical type	4 cells
Rectifier	8 kA x 40 V x 2/cell
Injection nozzles	counter-flows
Anode	insoluble

把握するため赤色染料をトレーサーとして観察した。その結果を参照しながら、陽極-陰極間の流速分布並びに静圧分布を熱線流速計と総圧管とを用いて測定した。熱線流量計, 総圧管の取付けは Fig. 3 に示す。熱線流量計は日本科学工業製 Model 1231W を用いた。流速測定精度は 1% 以下である。

2.3 連続パイロット設備でのめつき実験

実ラインとほぼ同一寸法のパイロットめつき設備 (ただし板幅方向を約 1/5 スケールに縮小) を使用して, ストリップ進行速度とめつき液吹込み流量, 方向などを種々変化させて, Zn-Ni 系および Zn-Fe 系の合金めつきを各種電解条件で行った。本パイロット設備の仕様を Table 1 に示す。実験はすべて整型めつき槽を使用した。めつき液は約 45° の角度で吹き込み, 陽極側への漏



Plating conditions :
 $[Ni^{2+}] = 1 M, [Ni^{2+}]/[Zn^{2+}] \approx 2.7$
 pH 1.9, Temp. 60°C
 Current density 80 A/dm²

Fig. 4. Effect of electrode separation gap on Ni content in deposit.

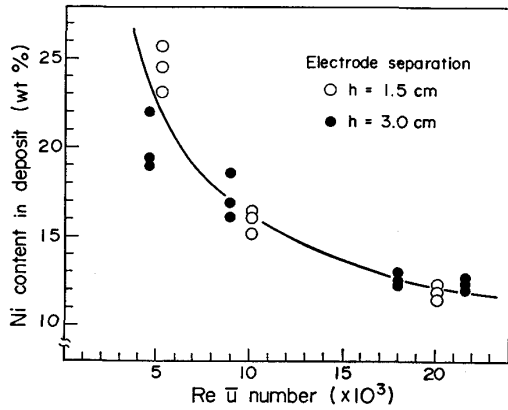


Fig. 5. Influence of Reynolds number on Ni content in deposit.

これは、エッジマスクにより抑制されている。陽極は Pb 合金の不溶性陽極をめつきの種類によらず使用した。通電量に比較してめつき液容量が十分に大きいため、めつき浴の濃度調整はバッチ的に薬剤を少量補給することによつた。Fe-Zn めつき浴中へは Sn^{2+} が 10~30 ppm になるように硫酸錫を添加し、めつき皮膜中への共析量を調べた。また陽極-ストリップ間へのめつき液吹込み量が十分に大きいので、不溶性陽極からのガス泡による上昇流の影響は小さいと考え、考察を行つた。

3. 実験結果および考察

3.1 フローセルでのめつき挙動

めつき液が平行流の場合、平均流速 \bar{u} (体積流量/断面積) を種々変化させて、Zn-Ni 合金めつきを行つた結果を Fig. 4 に示す。すなわち (1) 平均流速が高いほど、合金皮膜中の Ni 含有率は低い。(2) 平均流速が同一の場合、陽極-陰極間隔の大きい方が Ni 含有率は低い。これはめつき液の流動状況を記述するために

は、適当な代表速度だけでは不十分であり、流体系を代表する長さも規定する必要があることを示している。いまフローセルでの代表長さとして流体力学的相当直径 $de (=2hw/(h+w))$ 、ここに h は陽極-陰極間距離、 w は電極幅)を採用し、平均流速 \bar{u} を代表速度として Re 数を求めて、Fig. 4 のデータを整理し直した結果を Fig. 5 に示す。 h の大小にかかわらず Ni 含有率が Re 数の関数としてほぼ一本の曲線に乗ることがわかる。概念的に単純化をすれば、平行平板電極系である公知の縦型または横型めつき槽については相対液流速 \bar{u} 及び de を代表量とし、ラディアル型めつき槽については円筒面上での相対液流速 \bar{u} 及び回転円筒半径 R を代表量と考えられることを示唆している。

めつき液流吹込み角度が 0° である平行流の場合、Fig. 6 の Zn-Ni めつき、並びに、Fig. 7 の Zn-Fe めつきのいずれについても、めつき液の上流より下流方向の陰極長手方向の各位置 (吹込み液流衝突点より無次元距離 $\xi = X/de$) での電着合金組成はおおむね均一である。ただ $\xi = 0 \sim 5$ の間ではやや低目の Ni または Fe 含有率となつている。以上の結果は、乱流領域において物質移動に係る入口長さが短かい^{3)~5)}ことと、よく対応している。一方、めつき液流吹込み角度が 45° である壁面噴流の場合には、Fig. 6 及び Fig. 7 より明らかなとおり、Ni もしくは Fe 含有率は衝突点近傍で低く、下流方向

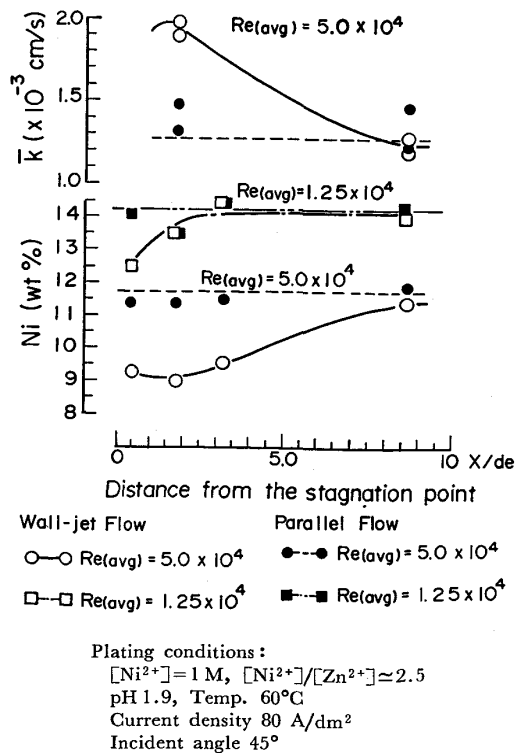
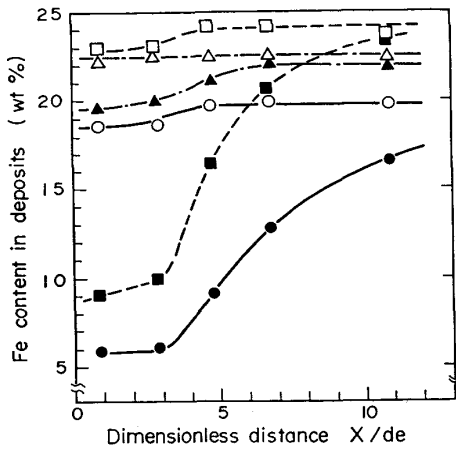


Fig. 6. Comparison of Zn-Ni deposition characteristics between wall-jet flow and parallel flow.



△ Parallel } 0.53 M Na₂SO₄ and
▲ Wall-jet } 0.23 M Al₂(SO₄)₃·16H₂O, $Re_{avg.} = 1.9 \times 10^4$
□ Parallel } 0.53 M Na₂SO₄, $Re_{avg.} = 3.3 \times 10^4$
■ Wall-jet }
○ Parallel } 0.23 M (NH₄)₂SO₄, $Re_{avg.} = 3.3 \times 10^4$
● Wall-jet }
 $i = 100 \text{ A/dm}^2$, Bath pH 1.8, Temp. 50°C
0.87 M Fe ion, 0.70 M Zn ion

Fig. 7. Comparison of streamwise deviation in alloy content for Zn-Fe alloy deposition between wall-jet flow and parallel flow systems.

に移動するにつれて増大して行き、やがて同一吹込み流量での平行流の場合に得られる合金組成の値に近づく。平均 Re 数が減少するにしたがい、平行流における合金組成に到達する位置がより上流側に移行する傾向がみられた。これは下流に進むに従って壁面噴流より徐々に発達した乱流速度プロファイルに移行することによると考えられる。壁面噴流の場合の液流方向での電着合金組成の不均一性は、壁面噴流における物質移動の下流方向の推移に関する従来の研究結果⁶⁾⁷⁾からも予想される。ここで注目すべき点は、めつき液流の平均流速(換言すれば、体積流量)が同一でも陰極界面近傍での速度勾配が異なれば、それに応じて物質移動状況が変化することである。すなわち、ストリップへの合金電析に物質移動が影響する際に支配的要因は、陰極界面近傍でのめつき液流速分布であつて、アノードとストリップ間の平均的な流速を一概に代表速度として利用できないことに注意しなければならない。

微量金属イオンの共析現象は反応律速、拡散律速、もしくはこれらの混合律速となることが知られている⁸⁾。

A. WEYMEERSCHら⁹⁾は、Znめつきの限界電流密度を実験的に求める方法として、微量のCdイオンをトレーサーとして使うことを提案した。著者らはZn-Fe合金めつきにおいて、各種金属イオンのめつき皮膜中共析濃度はめつき浴沖合濃度に比例することを確認している⁹⁾。

これより微量添加イオン j の共析フラックス N_j は、 \bar{k}

Table 2. Gas bubble enhancement factor of Cd for Zn-Fe alloy plating.

k_R ($\times 10^{-2}$ cm/s)	$k_{M, pred.}$ ($\times 10^{-3}$ cm/s)	β (-)
1.0	12	3.9
5.0	6.2	1.5
10	5.8	1.3
∞	5.5	1.2

Here, $\bar{k}_{obs} = 5.5 \times 10^{-3}$ (cm/s)

$$\beta = \frac{k_{M, pred.}}{k_{M, calc.}} - 1$$

$k_{M, calc.}$ ¹¹⁾: k_M calculated from Chilton-Colburn, equation (5)
 k_R : Kinetic rate constant, assumed to be within the above range

Plating conditions:
80 A/dm², pH 1.8, $R_p = 8.6 \times 10^3$
[Fe²⁺]; 0.76M, [Zn²⁺]; 0.54M
Plating current efficiency 77%

を総括共析係数として、

$$N_j = \bar{k} C_{\infty} \dots \dots \dots (1)$$

で表される。微量金属イオンの電極反応速度定数を k_R 、物質移動係数を k_M とすれば、 \bar{k} は k_R と k_M との調和平均で与えられる。すなわち、

$$1/\bar{k} = 1/k_R + 1/k_M \dots \dots \dots (2)$$

k_R の値は、電極反応表面での化学種 j の濃度 C_0 と電極電位 E (電位に対応する電流密度 i_T) に依存して、

$$k_R = k_R^0 (C_0) \exp[-\alpha FE/RT] \dots \dots \dots (3)$$

が成り立つ。支持電解質濃度が十分に高い場合には、物質移動に寄与する電気泳動の影響は小さいので、めつき条件に応じて、微量イオン j の拡散定数を D_j 、拡散層厚さを δ_c とすれば

$$k_M = D_j / \delta_c = \phi(Re, Sc) \dots \dots \dots (4)$$

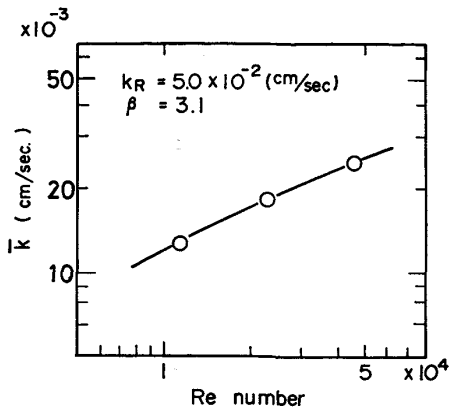
という相関式が得られる。

発達した乱流領域でのフローセルにおける物質移動に関する無次元相関式¹¹⁾は次の形であらわされている。

$$Sh = k_M \delta_c / D_j = 0.023 Re^{0.8} Sc^{1/3} \dots \dots \dots (5)$$

陰極界面近傍での物質移動状態を調査する添加微量イオントレーサーは、 k_R が十分に大きく、電着めつき皮膜性状への影響が小さく、しかもめつき液への溶解度が大きいことが望ましい。

Cd イオンについて¹⁹⁾(5)式を用いて数値計算すると $k_{M, calc.} = 2.5 \times 10^{-3}$ (cm/s) となる。実測 $\bar{k} = 5.5 \times 10^{-3}$ (cm/s) の値はこの計算値よりもはるかに大きく、物質移動の促進作用が働いていることがわかる。ガス発生電極における物質移動の促進効果¹²⁾¹³⁾と類似の現象が合金電析界面においても起こっていると想定される¹⁹⁾。副生する H₂ ガス気泡が成長、脱着を繰り返す過程で沖合のめつき液を誘い込み、マイクロな混合攪拌を加速しているものと思われる。 k_R が $10^{-1} \sim 10^{-2}$ cm/s のオーダーであると仮定して、(2)式よりガス発泡促進因子 β ($= k_{M, pred.} / k_{M, calc.} - 1$) を算出した結果を Table 2



Plating conditions:
 $[Fe^{2+}] = 0.9 M$ with the addition of small quantity of $[Zn^{2+}]$
 pH 1.8, Temp. $60^\circ C$
 Current density $80 A/dm^2$
 Plating current efficiency 61%

Fig. 8. Overall rate constant \bar{k} of trace Sn ion as a function of Reynolds number.

Table 3. Gas bubble enhancement factor of Pb for Zn plating.

i (A/dm ²)	Re ($\times 10^4$)	\bar{k}_{obs} ($\times 10^{-3}$ cm/s)	k_R ($\times 10^{-2}$ cm/s)	$k_{M, pred.}$ ($\times 10^{-3}$ cm/s)	β (—)
60	1.13	3.7	1.6	4.8	0.56
60	2.26	5.5	1.6	8.3	0.56
60	4.52	7.8	1.6	14	0.56
120	1.13	5.9	4.6	6.8	1.22
120	2.26	9.0	4.6	12	1.22
120	4.52	14	4.6	21	1.22

Plating conditions:
 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 1.4 M
 Na_2SO_4 0.5 M
 pH 2.0, Temp. $60^\circ C$
 Plating current efficiency 94%

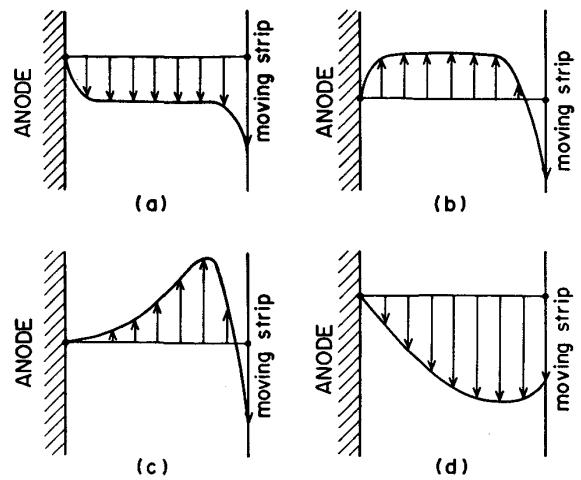
に示す。著者はガス発泡による攪拌作用を考慮した無次元相関式¹⁴⁾がマクロな対流による項と界面発泡によるミクロな混合の項との和として記述できるものと考えた。ガス発泡促進因子を β として、

$$k_M = 0.023(1 + \beta) D_j Re^{0.8} Sc^{1/3} / de \dots \dots \dots (6)$$

となる。Fe-Zn めつき浴中に Sn^{2+} を微量添加し、液流速を変化させて得られた \bar{k} を Fig. 8 に示す。(2)式及び(6)式を連立させて、 k_R 並びに β を未知の変数として求めると $k_R = 5.0 \times 10^{-2} (cm/s)$, $\beta = 3.1$ の組合せが解として Fig. 8 の実験結果とよく一致する。同様な要領で、Zn めつき浴に微量の Pb をトレーサーとして共析させた結果について Table 3 に示す。このことから、高電流密度下の Zn 系めつきに関して、実際の物質移動係数が対流による項とガス発泡攪拌による項との算術和となっており、しかも β 因子がめつき電流密度より正確には副生するガス発生に対応する部分電流密度の増加関数となつてゐることが推察される。

3.2 流体模型内の流動状況測定

赤色染料トレーサー法によりマクロフローパターンを

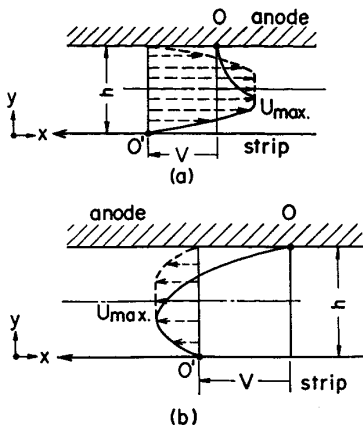


(a) Without fluid injection
 (b) With counter flow injection
 (c) With wall jet flow injection
 (d) With co-flow injection

Fig. 9. Schematic representation of flow in the electrode separation of continuous electroplating cell.

観察するとめつき槽内のダミー陽極とストリップ間内の流動はストリップ走行に伴うクエット流支配型、吹込み液流支配型、相互干渉型とに大別される。ダミー陽極とストリップ間の流速はダミー陽極からストリップまでの間の極間方向、並びに電極の長手方向の位置により異なつてゐると考えられるので、極間方向については間隔を4等分した位置3点で、電極長手方向には、ノズルが設置してある電極端より無次元距離 $\xi = 1.6, 14, 23, 35$ の位置で、それぞれの流速を測定した。 $\xi = 1.6$ での電極間の液流速分布を液流方向、液流量を変えて測定した結果を Fig. 9 に示す。図中 (a) は液吹込みがない場合でストリップ移動に伴うクエット流をベースとした分布を示す。(b) は向流液吹込みの場合である。(c) は向流の吹き込み量を多くした場合で、吹き込みによる壁面噴流の影響が強く出てくる。(d) はストリップ走行方向に液を吹込んだ場合である。向流吹込みの場合電極長手方向の分布状態は、ノズルから離れるにつれて (c) 型 \rightarrow (b) 型 \rightarrow (a) 型の分布を示すようになる。このように基本的にはストリップ走行によるクエット流をベースとして吹き込みによる壁面噴流もしくは平行流を重ね合わせた複雑な挙動を示す流体系になつてゐる。

これら複雑な挙動を示す系の代表速度を次のように考える。ストリップ表面への電析は根本的に、陰極界面の近傍における局所的な化学種の濃度により支配されることに基ついて、Fig. 10 に示すようにストリップ上の座標系からみた仮想上の相対速度を定義する。すなわち、吹込噴流の衝突点の極く近傍を除けば、ストリップへの



(a) Counter and/or wall jet flow injection
(b) Co-flow injection

Fig. 10. Relative velocity, U , of electrolyte as a characteristic velocity for this system.

Table 4. Variation of local Reynolds number calculated by eqn. (7) based on velocity profile measurements.

Line Speed (m/min)	ξ (X/de)	Re_{ξ} ($\times 10^4$)
50	1.6	6.9
50	14	4.4
50	23	2.0
50	35	2.5
100	1.6	9.3
100	14	6.6
100	23	3.8
100	35	4.8

法線方向の液流速成分が無視でき、流れは平行流であると仮定できるから、極間方向の流速が最大値 U_{max} となる位置を Y_{max} として

$$\bar{U} = \frac{2}{h} \left[\int_0^{Y_{max}} U(y) dy + U_{max} \left(\frac{h}{2} - Y_{max} \right) \right] \dots (7)$$

の形に軸対称平均相対速度を表すものとする。

液吹込み流速 60 m/min (流量/h+ストリップ幅) で向流吹込みの条件でストリップ走行速度を変化させた時に得られた速度分布から(7)式により図上積分を行い、 \bar{U} を求め、 $\nu = 1.0 \times 10^{-2} \text{ (cm}^2/\text{s)}$, $de = 4.6 \text{ (cm)}$ の値より、電極長手方向の各位置での局所 Re 数を算出した結果を Table 4 に示す。

3.3 連続式パイロット設備でのめつき挙動

Fig. 8 と同じ電解条件 (めつき浴組成、浴温、電流密度など) で、パイロット・ラインの堅型めつき槽を用いて、Fe-Zn めつきを行った場合の Sn の共析挙動を Fig. 11 に示す。また、Fig. 12 に示すフローセルでの電解条件のもとで、堅型めつき槽を使って Zn-Ni めつきを施して得られた合金組成の結果を Table 5 に示す。Fig. 11 並びに Table 5 でのめつき槽内の流動条件は、Table 4 に示した条件と同一である。

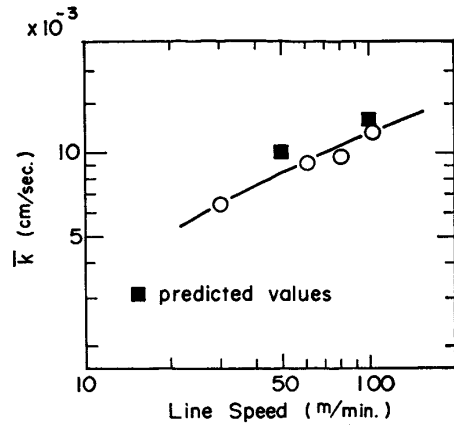
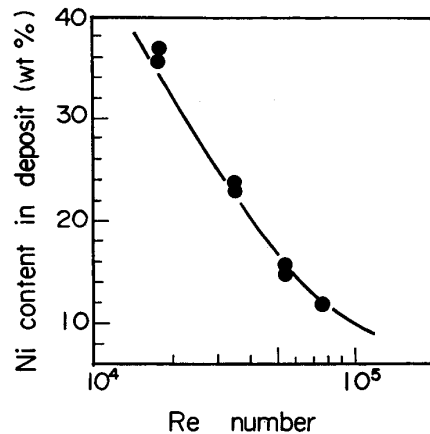


Fig. 11. Variation of the overall rate constant \bar{K} for a tracer Sn ion with the velocity of a moving strip.



Plating conditions:
[Ni²⁺] = 1 M [Ni²⁺]/[Zn²⁺] ≈ 3.3
pH 2.0, Temp. 60°C
Current density 80 A/dm²

Fig. 12. Dependence of Ni content in Zn-Ni alloy deposit on Reynolds number based on relative velocity.

Table 5. Comparison of experimentally observed Ni contents with predicted values.

Line Speed	50 m/min	100 m/min
X/de 1.6	11.5	10.7
X/de 14	14.0	11.5
X/de 23	31.5	19.0
X/de 35	27.5	14.0
Average Ni% pred.	21.1	13.8
Ni% obs.	18.5	14.8

厳密に言えば、ビーカー規模のフローセルとパイロットめつき槽との間には幾何学的にも力学的にも相似性はなりたっていない。いま陽極-陰極間を通過するめつき液量が十分に大きければ、陽極-陰極間での浴温はほぼ一様であり、更に液流方向での反応転化率もきわめて小さく、めつき浴組成もおおむね均一であると考えられ

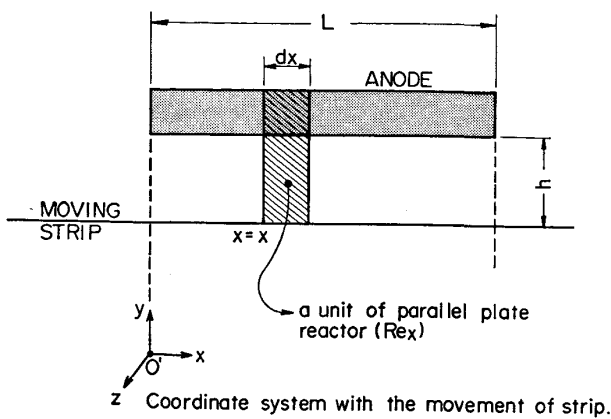


Fig. 13. Relaxation of similarity rule through geometric sectioning of a practical plating cell in the pilot line.

る。また電極長は陽極-陰極間距離より十分に大きく、電極の端をのぞいて長手方向にほぼ一様である。そこで Fig. 14 にみられるように、パイロットめつき槽が一連の平行平板電極系から構成されているものとみなして、空間的分割を行い、相似則の緩和¹⁵⁾を試みる。

いま吹込角度が 0° である平行流でのフローセルめつき実験で得られた結果をまとめると次の実験式のようになる。

$$Q = \Phi(Re) \dots\dots\dots (8)$$

$$k_M = \Psi(Re) \dots\dots\dots (9)$$

ここで Q は合金めつき皮膜組成または電流効率である。この結果を相似則に基づき Fig. 13 に示した要素平行平板電極群にそれぞれ適用するものとする。つまり両者はめつき浴組成、浴温、電流密度が同一条件であり、浴流動状況に関しては同一 Re 数を使用しているので、相似とみなしうる。

次にパイロットめつき槽全体としてのめつき挙動は実験式を電極長 L にわたって積分平均することより予想可能となる。

$$\bar{Q} = 1/L \int_0^L \Phi(Re_x) dx \dots\dots\dots (10)$$

$$\bar{k}_M = 1/L \int_0^L \Psi(Re_x) dx \dots\dots\dots (11)$$

ここで Re_x は前述の流体模型実験による流速分布測定結果に (7) 式を適用して得られる。

別の見方をすれば、電極長手方向 ($X=0 \sim L$) に局所 Re 数が変動している場合には実験式 (8) に対応してめつき厚み方向に Q が変化していると考えられ、そのめつき厚み方向の Q 値の平均値が (10) 式で求められる \bar{Q} と一致する。電極の数が複数個になつた場合には、おのおのの電極ごとに同様な手順を繰り返し用いて全体の平均を求めればよい。

松田ら¹⁷⁾はラディアルセルでの実機 Fe-Zn めつきテストで、めつき厚み方向の合金組成分布を IMMA により実測した結果、衝突噴流の吹込み点近傍に対応した位置に Fe% の低い領域を観察しており、本研究の解析法の有効性を定性的に支持するものである。

Table 4 の各測定点の局所 Re_ξ を用いて、Fig. 12 に図示された関係 $\Phi(Re_\xi)$ より、位置ごとの Q_ξ を求める。次に 4 点 ($\xi=1.6, 14, 23, 35$) に対応する Q_ξ の算術平均を計算した結果が Table 5 に示した平均 $Ni\%_{pred.}$ であり、めつき実測平均値とほぼ良い対応を示している。また Fe-Zn めつきにおける Sn^{2+} の共析挙動についても同様に Fig. 8 から得られた $k_R=5.0 \times 10^{-2}(cm/s)$, $\beta=3.1$ を用い、ラインスピードが 50 m/min, 100 m/min の場合について局所 Re_ξ 数を (6) 式に代入して、4 点の算術平均より $k_{M, pred.}$ を求める。

次に (2) 式より Fig. 11 中の $\bar{k}_{pred.}$ が予測される。 $\bar{k}_{pred.}$ は $\bar{k}_{obs.}$ よりやや高目の値になつている。めつき条件が同一であれば k_R は一定であると考えられるから、いま $\beta=2.5$ を用いて再計算すると、 \bar{k} の予想値と実測値とは良く一致する。本研究の解析法が近似法として成立する原理的背景は、まずめつき液の Sc 数が大きく ($10^2 \sim 10^3$ のオーダー)、濃度拡散層厚みが、流体力学的境界層厚みより十分に薄く電極反応が界面近傍の状態に強く依存すること、次には電気めつき実ラインでの Re 数がきわめて高く ($10^4 \sim 10^5$ のオーダー) 高乱流状態であるため、Prandtl の壁法則にみられるように、異なつた流体系に対しても (7) 式で定義した相対流速を近似的に用いられる点であると推察される。

Fe-Zn めつき Sn 共析現象において、フローセルとパイロットラインとで、やや異なつた β 因子が得られた理由は必ずしも明らかでないが、二相流における陰極面付近のガス空隙率¹⁸⁾が一因として関与しうらと思われ

る。今後適当な電気化学測定法を採用し、 k_R を実測して β 因子を精密に求め、更に界面でのガス泡の大きさ、発生量、ガス泡のぬれ性などの観測とあわせて、より基礎的な検討が必要である。

4. 結 言

フローセルによるめつき実験、流体模型を利用した流速分布測定、並びに、連続パイロット・ラインでのめつき実験を行い、合金めつき挙動とめつき液流動との関係について調査検討した結果、以下の結果を得た。

(1) 壁面噴流 (45° 吹込み) は平行流 (0° 吹込み) に比べて電極長手方向のめつき皮膜の合金組成の不均一

性が大きい。すなわち、液流吹込み点近傍では Zn % が高く下流方向に進むにつれて Zn % が減少し、やがて平行流の場合の Zn % に漸近した。これは下流方向に壁面噴流より管内の発達した乱流速度分布へと流れが移行するためであると推定される。

(2) 微量共析イオンを添加して陰極界面の近傍における物質移動状態を調査したところ、顕著な物質移動促進現象がみられた。異常型合金電析と並行して発生する副生水素ガス泡の界面攪拌作用が濃度拡散層での物質移動を加速していると想定され、合金めつきの限界電流密度の向上に寄与しているものと考えられる。

(3) 微量共析反応の総括抵抗は一次電極反応抵抗と物質移動抵抗との直列結合であるとみなせ、前述(2)式及び(6)式により表せる。

(4) 連続的に走行するストリップを陰極とするめつき槽内の陽極-陰極間のめつき液流速分布は、ストリップによるクエット流と吹込み噴流による壁面噴流との相互作用により合成された複雑な系である。この系を代表する量として走行するストリップ上の座標系からみた平均相対速度 \bar{U} を定義して、これに基づいて得られる局所 Re 数について実験室的規模のフローセルとパイロットめつき槽との間に近似的・局所的な相似則を適用できる。すなわち実機より要素抽出した単純流体系での実験室的規模のめつき実験より得られた流速分布測定値とに基づいて実機でのめつき挙動を推定することができる。

文 献

- 1) R. NOUMI, H. NAGASAKI, Y. HOBOH and A. SHIBUYA: SAE Technical Paper Series 820332 (1982)
- 2) 安谷屋武志, 原 富啓, 福島久哲, 東 敬: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 959
- 3) P. V. SHAW, L. P. REISS and T. J. HANRATTY: A I Ch E J., 9 (1963), p. 362
- 4) E. M. SPARROW and N. CUR: Trans. ASME J. Heat Transfer, 104 (1982), p. 82
- 5) T. SYDBERGER and U. LOTZ: J. Electrochem. Soc., 129 (1982), p. 276
- 6) R. N. SHARMA and S. V. PATANKAR: Int. J. Heat Mass Transfer, 25 (1982), p. 1709
- 7) T. SHAKOUCHI and S. KUZUHARA: Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ., 7 (1982), p. 1
- 8) L. F. G. WILLIAMS: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), p. 566
- 9) A. WEYMEERSCH, R. WINAND and L. RENARD: Plating and Sur. Fin., 68 (1981), p. 56
- 10) J. NEWMAN: Electrochemical System (1973) [Prentice Hall]
- 11) D. J. PICKETT and K. L. ONG: Electrochim. Acta., 19 (1974), p. 875
- 12) L. I. J. JANSSEN and J. G. HOOGLAND: Electrochim. Acta., 15 (1970), p. 1013
- 13) H. VOGT: Surf. Tech., 17 (1982), p. 301
- 14) T. TSUDA, A. SHIBUYA, M. NISHIHARA, F. TERASAKI, K. YAMADA, M. KATOH and K. YANAGI: Proc. AES 71st annual technical conference, C7 (1984)
- 15) R. A. MARCUS: J. Phys. Chem., 67 (1963), p. 853
- 16) 江守一郎, D. J. SCHURING: 模型実験の理論と応用(1973), 第4章 [技報堂]
- 17) T. IRIE, K. KYONO, H. KIMURA, K. YAMAMOTO, T. YOSHIHARA and A. MATSUDA: Proc. AES 4th Continuous Strip Plating Symposium (1984)
- 18) D. J. ECONOMOU and R. C. ALKIRE: J. Electrochem. Soc., 132 (1985), p. 601
- 19) T. TSUDA, K. ASANO and A. SHIBUYA: Trans. ISIJ, 26 (1986), p. 53