

メッキ液濾過におけるトラブル防止のための方策と基準

Standards for Plating Filtration Trouble Prevention

臼井 好文

Yushifumi USUI

要 旨 : メッキ液の濾過がはじまって半世紀以上が経過し、その間に濾過装置や濾過技術は大きく進歩した。メッキ製品に高い品質、高い防錆性、高い機能性が求められるようになり、メッキ槽内のメッキ液の不純物濃度や粒子径の管理基準値はそれぞれ低濃度化、微粒子化した。そのため、メッキ液の濾過は液の品質および濾過精度を維持するために不可欠となり、昼夜連続濾過運転が行われるようになった。一方、濾過を行うことでさまざまなトラブルも発生する。本稿では、メッキ液濾過におけるトラブル発生防止のための濾過機運転管理基準を紹介する。

Abstract : The technology for filtration of plating solution started more than half a century ago, and since then has advanced greatly. The demands for the quality of plating products have been increased, such as high corrosion resistance, high functionality, more evenness, and made the control standards for the plating solution much more strict, in particular concentration and size of impurities.

To maintain these standards and filtration with high accuracy, continuous filtration has become necessary.

In this paper the review of the troubles in filtration and the study on the measures and standards for prevention of troubles are reported.

キーワード : 濾過精度、濾過、粒子径、メッキ、トラブル

Keywords : Filter rating, Filtration, Particle diameter, Plating, Trouble

1. はじめに

メッキとは各種材料の表面にメッキ液中の金属を析出させることであり、その目的に応じて、装飾メッキ、防錆メッキ、工業メッキ、機能メッキの4種類¹⁾に分類される。

また、メッキ対象物も、当初は鉄や鋼、銅や銅合金であったが、最近では軽量化の要求に即してセラミック、プラスチック、アルミニウム・マグネシウム合金などにもメッキされるようになった。このメッキ対象物の変化に伴いメッキ工程はより複雑化し、使用される薬品の種類も多くなった。

濾過とは、液相および気相中に存在する固形物を、媒体を利用して分離させる単位操作である。この濾過は古くから手掛けられており、当初、“搾る”といった方法が用いられていたが、ポンプなどによる加圧力・減圧力・遠心力といった“圧力”を利用するようになった。使用濾材も、簡単な“素焼き筒”から、金属の網、各種の織布や不織布、最近ではポリエステル、ポリプロピレン、テフロンなどの素材を用いた膜、金属酸化物で作られたセラミックなどが用いられるようになった。この技術の進歩によりさまざまな濾過機が開発され、市場展開してきた。

メッキ液の濾過は日本では戦後の初めまでほとんど行われておらず、メッキ槽内には酸化物やゴミが多く含まれており、メッキ後の製品の光沢性を確保するためにバフ研磨作業が行われていた。

一方、海外ではこの時期すでに、品質のよいメッキ製品はバフ研磨作業なしでも光沢性が確保できる技術が普及していた。

そこで、この技術の導入と、メッキ液の品質維持のため濾過が必要と判断され、1951年頃に光沢ニッケルメッキ槽に濾過機が導入された。これが日本での『メッキ液濾過』の始まりである。²⁾ その後は急速に発展し、現在はほとんどのメッキ液で濾過機が運転されるようになった。

メッキ液は多種多様の成分を含み、メッキ対象物の素材およびメッキの目的も異なるため、使用される濾過法、濾過機の大きさや種類、材質など

もさまざまである。発生するトラブルも、その規模や発生する場所、要因も異なっている。

ここでは、メッキ液でも最も多く用いられている硫酸ニッケルメッキ液や硫酸銅メッキ液で起きた槽内トラブル（固形不純物の漏れによる製品不良の発生）について、その問題点の洗い出しを行い、濾過機運転管理のために標準化した事例について紹介する。

2. メッキ液濾過

2.1 メッキ液の管理と濾過の必要性

メッキ液には、主成分の金属以外にメッキのつきまわりや光沢性をよくするために添加剤が加えられている。メッキ作業を繰り返すと、これら薬品濃度が低下するとともに、槽内での化学反応による添加剤の分解も起きる。

これら不純物の蓄積はメッキ液を汚染し、**図1**³⁾に示すようにメッキ表面にザラつきを発生させ、また密着性の低下、ピンホールの発生、異常析出、光沢不良、脆さの増加、電流効率の低下などのさまざまな問題を引き起こし、製品不良の原因となる。槽内で発生する不純物の一例を表1に示す。⁴⁾



図1 Cu-Ni-Cr メッキのザラつき写真

表1 メッキ槽に蓄積する不純物例

| |
|------------------|
| 可溶性陽極からの不純物・スライム |
| 化学分解により変化した物質 |
| メッキ作業中の落下物からの溶出物 |
| 補給薬品からの不純物 |
| 補給用水の不純物 |
| メッキ槽材料の腐食物 |
| 室内のほこりや他工程からのミスト |
| 周辺機械類からの汚染物質 |

こうした弊害を引き起こす不純物を除去し、槽内の不純物、とりわけ固形物はザラつきやピットなどの製品不良の原因となるため、その濃度を基準値以下に管理することは、メッキ品質の維持に不可欠である。これら固形物を濾過して管理基準値を確保するためには、適切な循環量(濾過量)、濾過精度、濾過法の選択が必要になる。また濾過機を運転することにより、メッキ槽内が攪拌・混合されるためメッキ液成分や温度の均一化も期待でき、局所的な変化によるメッキ不良の防止にも役立っている。

2.2 濾過法

メッキ液の濾過にはカートリッジ濾材濾過法が最も多く用いられており、市販のメッキ用濾過機の約85%に達している。⁵⁾このほかに、織布を用いた濾布濾過タイプ、濾過助剤を濾布面にプリコートしてから行うプリコート濾過タイプなどがある。

カートリッジ濾材には、糸巻き式・メルトブロー式・メンブラン濾紙の3種類があり、要求精度により使い分けるが、価格面から糸巻き式のカートリッジの5-30 μm 濾材の使用が多い。

カートリッジ濾材の特徴は、取扱性がよい、価格が安いという利点のある一方で、使い捨てタイプであるため廃棄物量が多く、最近の環境調和型濾過の観点からは問題がある。また濾過圧力が上昇したり濾過時間が長くなると、捕捉していた不純物が洩れ出し、安定しないといった問題もあるが、これらを解決した濾過法や濾材の提案もされている。⁶⁾

プリコート濾過法は環境にやさしい、環境汚染のもととなる物質の廃棄が少ないなど将来の環境負荷の削減という利点があるが、濾過開始前にプリコート層を形成させる必要がある、プリコート剤として粉体を取り扱う、運転立上げ作業に手間が掛かる、プリコート剤が漏れる恐れがある、などの問題がある。

図2は、1 μm の糸巻きカートリッジ濾材濾過(4社製品)、メルトブローカートリッジ濾材濾過、プリコート濾過について、濾液中の3 μm 以上の

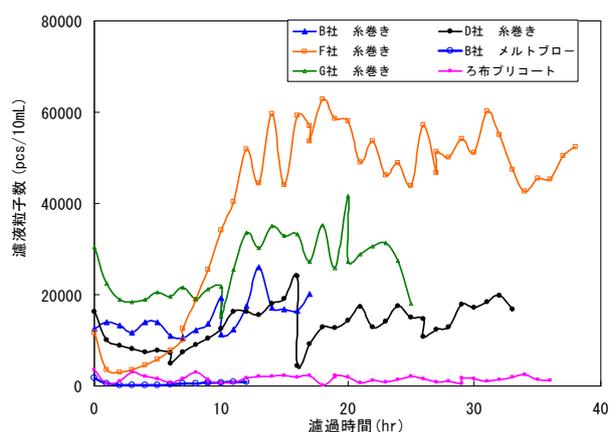


図2 濾過時間によるカートリッジ濾材の性能比較

固形物粒子数を濾過時間経過により比較したデータであり、各メーカーにより性能にかなりの開きがあることがわかる。安定した濾液精度を維持できるのはプリコート濾過法とメルトブロー濾材濾過法である。

2.3 要求精度

メッキ液管理に濾過機が導入された当初は槽内の固形物除去と光沢性の維持を目的としていたため、基準濃度設定はされていなかったが、その後、基準値を設定するようになり、さらにJIS規格試験による評価設定もなされた。

1960年中頃に実施されたメッキ表面のザラつきの調査によれば、ザラつきが検出されない条件とは、ニッケルメッキ液中の固形不純物濃度が10mg/L以下というものであり、ピンホール・光沢度評価では固形物濃度を40mg/L以下にすることが望ましいと言われていた。⁷⁾

最近では、メッキに要求される品質や機能が向上したため、槽内固形物濃度の基準値は1mg/L以下まで低下したが、さらに高品質・高機能仕様のメッキ製品が要求される工程では、以下のように、固形物濃度ではなく、より厳しい固形物粒子径個数基準を設定している。

- ・ 粒子径5 μm 以上の固形物個数を100個/L以下に抑える。
- ・ 粒子径50 μm 以上の固形物個数については0個/Lに管理する。

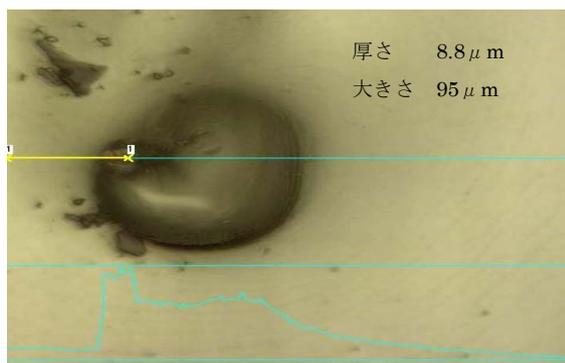


図3 メッキ製品のザラつき面の写真

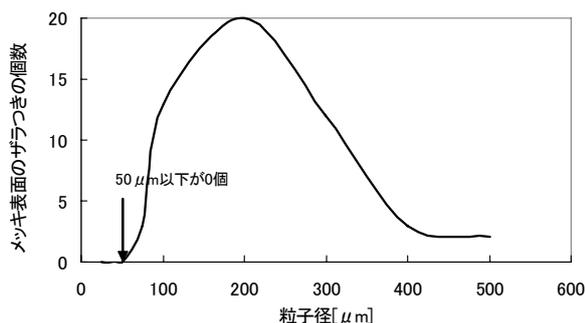


図4 メッキ表面のザラつきの個数とその粒子径

このような高品質メッキ製品用メッキ装置では濾過機に微細粒子の除去が要求されるわけであるが、濾過基準値はメッキ製品製造メーカーによりそれぞれ異なった設定がなされている。そこで粒子径とざらつき発生の問題について独自に調査を行うこととした。まず、ざらつき不良となったメッキ製品のザラつき面を顕微鏡で観察し、粒径0-500 μm の範囲のザラつきについて大きさ(粒径)と高さ(厚さ)、個数を計測した。この時の顕微鏡写真の一例を図3に示す。この計測結果をザラつきの粒子径とザラつきの発生個数の分布として図4に示す。⁸⁾

この図から、粒子径が50 μm以下のザラつきは観察されず、また500 μm以上でも観察個数は極めて少ないということがわかる。この調査結果に基づき、メッキ液内の粒子径50 μm以上の固形物の個数を1L当たり0個とする管理基準値を設定した。

2.4 濾過機の設置

メッキ液の漏れに起因するトラブルへの対応と

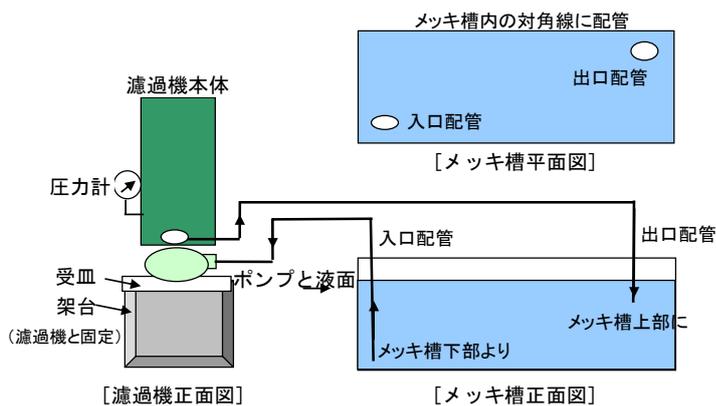


図5 メッキ槽での入口と出口配管の位置

メッキ槽内の固形物除去を効果的にするために考案された濾過機の設置と配管についての注意点として、次のような点があげられる。

1. メッキ作業の妨げにならない場所に濾過機を設置する。
2. 保守・点検作業がしやすい広さを確保する。
3. 濾過機のポンプをメッキ槽の液面より高くして、配管やポンプからの液漏れを防ぐ。
4. 濾過機とメッキ槽との配管はできるだけ短くして、配管の破損による漏れを少なくする。
5. 高価な液や有害なメッキ液の濾過に使用する場合、濾過機の下に受け皿を設置する。
6. メッキ槽への入口と出口配管は槽内の対角線状に配置し、さらに、入口配管は槽内の低い位置に、出口配管は高い位置に設置する。
7. 濾過機をアンカーボルトなどで固定させ、振動による影響をなくす。
8. 配管材料は温度や腐食により破損しない材料で施工する。

図5は、濾過機とメッキ槽の位置関係を示した模式図⁹⁾である。

3. メッキ液濾過のトラブル

3.1 発生の要因

メッキ品質の維持と高い品質要求に対応するために、メッキ液濾過は昼夜・休日連続で行われている。この濾過機運転に起因するトラブルの要因と発生場所を表2に示す。⁹⁾ 問題の大きさはトラブルの発生する場所や種類によって異なる。

表 2 濾過に関連するトラブル発生要因と場所

| | |
|------------------------|-------------|
| パッキンなどのシール材の劣化、磨耗による影響 | メッキ槽 内 外 |
| 配管ミスや溶着ミスによる洩れ | 槽 外 |
| ボルトなどの緩みによる漏れ | 槽内外 |
| 配管破損による影響 | 槽 外 |
| 濾材の固定方法のミスによる漏れ | 槽 内 |
| 濾布の装着ミスによる漏れ | 槽 内 |
| 濾布損傷による漏れ | 槽 内 |
| 圧力上昇による捕捉物の離脱による漏れ | 槽 内 |
| 作業量の増加による不純物発生量の急激な増加 | 槽 内 |
| 配管バルブなどの目詰まりによる濾過量の低下 | 槽 内 |
| 濾布目詰まりによる濾過量の低下 | 槽 内 |
| 結晶物析出による破損など | 槽 外 |
| 不連続運転による圧力・流速変動による漏れ | 槽 内 |

3.2 トラブルの事例と対策

表 2 に示すように、トラブルはメッキ槽の内外で発生している。

メッキ槽外部で発生するトラブルはその規模や排出されるメッキ成分により被害状況は異なるが、作業環境の劣化による人への影響、有害物質の系外への排出による汚染、高価なメッキ液の流出による経済的損失などの問題を引き起こす。また排出液の処理やメッキ液の再調整、メッキ作業の再確認などにかかなりの時間と労力が必要になる。

メッキ槽内部で発生するトラブルは、メッキ液成分のバランスが悪くなりメッキ製品に各種不良が発生した段階でトラブルと判明する。濾過機に起因するトラブルのほかに、メッキ薬品や方法に起因するものなどさまざま、時としてはメッキ液の更新、液成分の再調整などの作業が行われる。また不良メッキ製品は廃棄処分されることとなり、経済的損失が発生する。

ここでは、メッキ槽内で発生するトラブルのうち濾過機に起因する事例と対策を紹介する。

トラブル 1：シール不良やボルト締めミスなどにより槽内に固形物が漏れるケース
濾過機内部にある原液と濾液を分離する中間板

の取付けボルトとパッキンの不具合によって、原液が濾液側に漏れ出し、濾液精度が悪くなる場合がある。取付け時のパッキンの変形、取付けボルトの締め具合、締め付けミス、ボルトやパッキン材料などへの配慮が必要である。また装置製作時の作業をマニュアル化することが不可欠である。

この他、濾材交換作業時に起きやすいシール不良によるトラブルでは、原因として濾材を押さえるパッキンの装着ミス、濾材を締め付ける金具の設置ミスなどが考えられ、濾材取付けのための作業マニュアルの標準化が必要である。

また、カートリッジ濾材では濾材押さえ金具によるトラブルも起きやすい。この場合は、濾材の押さえ面積を多くする、押さえ方法を変更する、均一な締め付けができる方法にする、濾材を装着する中心パイプと濾材の隙間をなくしガタツキを防止するなどの対策を行うことで、濾材シール部分からの固形物の漏れを抑えることができる。

トラブル 2：濾布の損傷により固形物が漏れるケース。

濾過運転と逆洗を繰り返し行くと、濾布同士の“擦れ”による濾布の破れや、裏面からの加圧逆洗による濾布の破裂などが起きる。濾布の破損状況により漏れの度合いは異なるが、濾液精度を基準値以下に確保することが難しくなる。しかし作業マニュアルに従って槽内固形物管理や濃度測定を行うことで早い段階での漏れの確認が可能になる。また濾布・濾材は消耗品と考え、使用期間を標準化して、破損前に交換することも必要である。

トラブル 3：固形物量の増加や外部環境の影響によるケース。

仕事量(メッキ作業量)の増加やメッキ製品の変更などにより固形物の発生量が増加する、あるいは外部環境の劣化による固形物持込み量の増加や設定時間を超えた長時間運転などが原因となって濾過圧力が上昇することがある。濾過圧力は濾過機缶体に設置されている圧力計や圧力センサーで監視しているが、濾材面に固形物が捕捉されるに従って上昇する。

濾過圧力が上昇したときの濾液中の粒子径 3μ

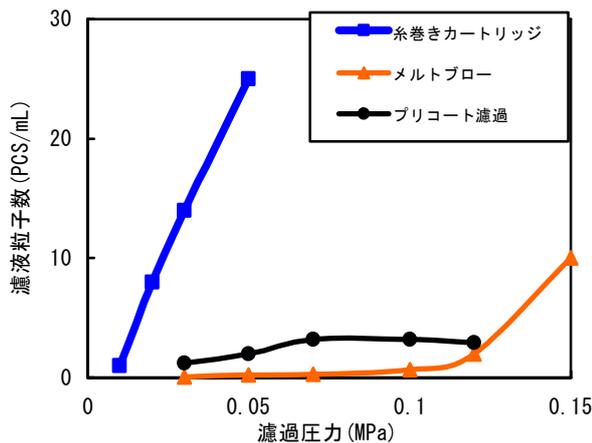


図 6 濾過圧力上昇による濾液粒子数の変化

m 以上の粒子数の変化を、1 μ m 糸巻きカートリッジ濾材およびメルトブロー濾材とプリコート濾過の 3 種類についてそれぞれ図 6 に示す。¹⁰⁾ この図から濾過圧力が上昇すると、糸巻きカートリッジ濾材では捕捉した固形物の一部が濾液側に洩れだすことが判る。

一方、メルトブロー濾材やプリコート濾過では比較的安定した濾液精度が確保できているといえる。しかし濾過圧力 P が 0.1MPa を超えると捕捉した固形物の離脱・漏れが観察されることから、濾過圧力が上昇する前の段階で濾材交換を行うべきである。一般にメルトブロー濾材やプリコート濾過での濾過濾材交換の時期は、濾過圧力 P = 0.1MPa 以下とされているが、濾過圧力に関係なく、濾過時間から交換時期が設定されている例もある。

また、急激な流速変化や圧力変動で捕捉固形物が漏れることも判っており、十分な運転管理が要求される。

3.3 メッキ液濾過におけるトラブル防止策の

まとめ

高品質・高機能仕様のメッキ製品を製造する工程では、メッキ液の不純物個数基準値を管理・維持するためには、槽内で発生する濾過機に起因するトラブルをなくすだけでなく、濾過機の適正管理、濾液精度の適切な測定方法、および周辺からの汚染物の飛散混入の抑止に留意する必要がある。

そこでまず、濾液機の構造に起因する問題点に

ついて調査、検討した結果、つぎのような内部構造・製作法・濾材・濾過法の改良を行い、装置基準とした。

- (1) 濾過機内部でのボルトの締め付けトルクやパッキンなどの組み付け作業をマニュアル化した。
- (2) カートリッジ濾材のシール構造では、端面シールを「線」から「面」に替えることでのシール面積を多くし、さらに上下部に抑え用パッキンを設置する、カートリッジ装着用の中心棒を太くし、濾材のずれやガタツキをなくす、などの変更を行った。
- (3) 濾過初期からの安定した高い濾液精度が確保でき、濾過圧力の上昇や濾過時間延長による濾液精度の変動などが起きにくい濾材を選定した。公称孔径 1 μ m メルトブローカートリッジ濾材を標準とした。

また濾過機を運転・管理する面では次のような標準化を行った。

- (1) 濾過圧力 P=0.1MPa 以上まで濾過運転を行わない。
- (2) 最終濾過圧力または濾過時間を各メッキ液で設定した。
- (3) メッキ槽内固形物濃度を常時安定させ維持するために昼夜・休日連続運転とする。
- (4) 流速変化や断続運転などによる圧力変動を起こさない。
- (5) 緊急停止した場合、必ず新しい濾材に交換して、再スタートする。

濾液精度の測定と精度管理・評価の面からは、

- (1) 濾液のサンプル容器やサンプリング方法、測定手順、分析法を決めた。
- (2) ブランク液など、基準分析のための評価法を決めた。
- (3) 測定の個人差をなくすため、目で見える表示法を採用した。

こうした一連の濾過機対策を行うことで、対策前に比べ 50 μ m 以上の粒子が漏れる率が減少し、メッキ液濾過に起因するトラブルの大幅な削減が可能になった。

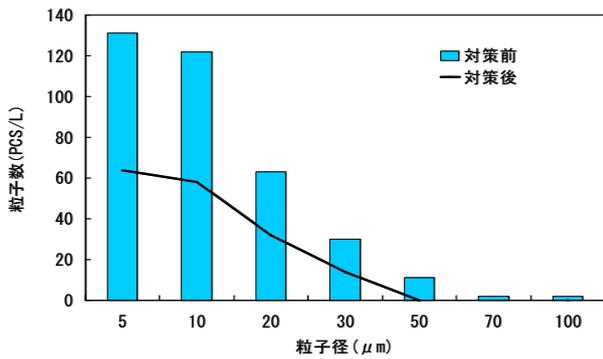


図7 濾過機対策後の濾液中の固形物粒子数

一例として、光沢ニッケルメッキ液濾過時の濾液固形物粒子数を、対策前と比較して図7に示す。この固形物粒子数の測定は、メッキ槽濾過機の濾液サンプリング口より一定の設定条件でサンプリングを行い、その濾液について5μm以上の粒子個数をパーティクルカウンター(リオン株式会社製KL-11A,光遮断式粒子検出器KS-65)で計測し、グラフ化させる方法で行った。またブランク水はイオン交換水を精密濾過した濾液を使用した。

更に、メッキ製品製造メーカー側での工程周辺や外部機器からの汚染物質の飛散混入対策として、
 (1) 工程全体をパーティションで囲い込みをした。
 (2) 汚染の飛散が考えられる装置をパーティションの外に移動させた。
 (3) 前処理工程からの固形物の持ち込みを防止するための環境整備を行った。
 などが行われ、さらなる成果が得られた。

この環境整備により達成できた固形物粒子数の削減状況を、対策の前後を対比して図8に示した。他のメッキ液でも同様に、濾過機出口の固形物粒子数の低下が確認できた。

これらのトラブル対策により、当初の製品不良のザラつき占有率は30%と高い比率であったが、数%程度まで大きく減少した。ザラつき占有率の変化を図9に示した。

4. おわりに

メッキの高度化、多様化に伴い、メッキ液の管理基準は厳しくなってきた。その中でも高品質のメッキ製品では、ザラつきなどの製品不良の原因

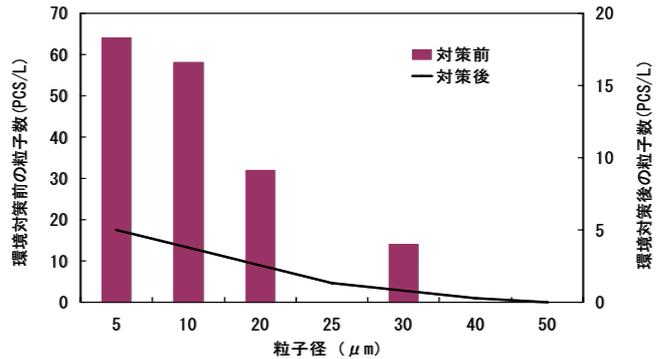


図8 環境整備前後の濾液中の固形物粒子数

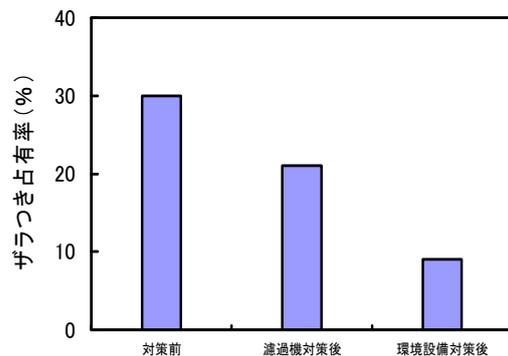


図9 製品不良のザラつき占有率変化

となる固形物の管理基準が濃度表示から個数表示になった。この固形物管理基準を維持するためには、メッキ液の濾過は重要な手段の一つである。

一方、メッキ液を濾過することでさまざまなトラブルも発生する。そこで、トラブルの発生する場所や原因を追求・分析して、メッキ液濾過でのトラブルを防止する基準として、装置製作における作業マニュアルの整備と装置運転における指針を示し、メッキ品質の向上に効果を上げた。

装置運転における指針として、次のような設定を行った。

- ・ 濾過循環量と攪拌効果を高める濾過機の選定
- ・ 構造や製造方法がマニュアル化された高性能仕様様の濾材の使用
- ・ 昼夜・休日連続濾過運転
- ・ 濾過機の連続運転によるパッキン、バルブ、接合箇所、濾材、濾布などの消耗や磨耗による損傷を防止するための濾過機の日常的点検およびメンテナンスの管理基準の設定

- ・ 長期間の連続運転による濾液精度の低下を防ぐための適正な濾過運転管理基準の選定
- ・ 槽内固形物濃度の測定法を標準化し、測定者の個人差をなくす教育と指導。
- ・ メッキ工程と周辺設備を分離する環境整備の徹底。

このように濾材の管理や運転基準を明確にし、徹底することでザラつき不良の発生件数を大幅に削減することができた。

今後さらなる不良率の削減を行うには、メッキ槽内の固形物管理基準値の低減、より高性能の濾過法の採用や高い循環量の設定、メッキ成分の監視や周辺環境整備の一層の強化などが必要になる。同時に、使用済カートリッジ濾材の廃棄による環境問題への配慮も必要になる。

これらの考えに即し、我々は低価格でトラブル発生の少ない高性能のメルトブロー濾材の適用を推し進めるとともに、使い捨て濾材に代わって繰返し使用が可能になる濾材やプリコート濾過法の優位性についてアピールしていく考えである。

引用および参考文献

- 1) 全国鍍金工業組合連合会編；電気めっきガイド（2006）
- 2) 柳下幸一；さらなる創造への挑戦（三進製作所・創業 60 年史）, p.54（2008）
- 3) 兼松弘, 鈴木健生；めっき欠陥の顕微鏡写真第 2 集, 写真-C9, 21 世紀社（1980）
- 4) 柳下相三郎；口過の理論とメッキ用口過機の特性, 表面技術協会表面処理実務シリーズ No.1「メッキ設備」金属表面技術協会（1961）
- 5) (株)三進製作所 開発室調査 2006 年より
- 6) 柳下幸一, 福田正, 深川広道；化学工学の進歩 39 粒子・流体系フロンティア分離技術, pp.113-118, 槇書店（2005）
- 7) 柳下相三郎；“最近の濾過技術”, pp.83-87, 第 7 回研究談話会, 化学工学協会東海支部（1963）
- 8) (株)三進製作所 2006 年開発室調査より
- 9) (株)三進製作所 精密濾過機取扱説明書より
- 10) 臼井好文；“めっき浴の調整と管理技術”, インテリジェントめっき技術中核人材育成事業講演会, 福岡県工業技術センター（2006 年 11 月 24 日）