

Valqua Technology News

バルカー技術誌

2008 年 夏号

No.15 Summer 2008

- ご挨拶 1
日本バルカー工業株式会社
常務執行役員 黒田 博之

- 技術論文
Al₂O₃不動態処理溶接ベローズ 2
日本バルカー工業株式会社
先端産業開発部 吉田 勉

- 技術論文
水関連エラストマー選定基準、評価における問題点
及び新製品紹介 H3070、H0880 7
日本バルカー工業株式会社
基幹産業開発部 鈴木 憲

- 製品の紹介
ニューコンセプト 白色ノンアスシートガスケット
バルカー ホワイトハイパーTM NoSF300 12
日本バルカー工業株式会社
基幹産業開発部 小池 真二



日本バルカー工業株式会社

<http://www.valqua.co.jp>

ご挨拶



読者の皆様には日頃より本誌をご愛読いただき、厚く御礼申し上げます。

弊社はガスケット・パッキンなどの工業用シール製品とふっ素樹脂製品の他、ベローズ、バルブなどの真空製品の材料・設計・製造・評価技術を基盤にして、プラント・機器などの基幹産業市場と半導体などの先端産業市場を対象に製品開発、技術開発を進めております。

さて米国のサブプライムローン問題をきっかけとした世界的な金融不安、原油、素材などの高騰などに加え、中国四川省の地震など大型災害の報道が続いております。こうした先行きの不透明感の中、環境問題は大きな共通課題の一つであり、企業にとっては直接に関連する課題であり変化となってきています。当社は2002年に環境憲章を策定し、持続可能な社会の形成と継続的な企業の成長を目指した企業活動を行なうことを宣言し、環境にやさしい製品開発や環境負荷の低減を事業活動の主要な一つとして取り上げ、活動を継続してきました。環境負荷低減の面では海外の生産子会社を含めグループ全体のCO₂排出抑制と廃棄物削減を進めております。一方、製品開発では、非石綿シール材製品の開発でも法改正など社会的な動きに先駆けて製品上市を行いました。その後も欠点であった耐熱性と耐久性に優れたブラックハイパー、ホワイトハイパーの開発・上市により、非石綿ジョイントシートの製品ラインアップを充実させました。化学物質規制に対しては、戦略的市場であるアジアでの非石綿化を推し進めるとともに、グループの化学物質管理・保証に対しても対処を進めております。今後とも顧客の皆様に安心してご使用戴ける製品を提供してまいります。

最後になりましたが、皆様方の益々のご発展を祈念致しますと共に、皆様におかれましては、今後ともより一層のご支援、ご指導をお願いする次第です。

日本バルカー工業株式会社
常務執行役員 黒田 博之

Al₂O₃不働態処理溶接ベローズ

日本バルカー工業株式会社
先端産業開発部 吉田 勉

We developed the welded bellows that covered with Al₂O₃ passivation film to reduce metal contamination from the welded bellows used in the processing chamber. Al₂O₃ passivation film have the advantage of outstanding resistance to corrosive gases and a high resistance to plasma. Therefore, it will be reducing metal contamination from the welded bellows. Moreover, the lifetime of the welded bellows will be extended by this improvement of resistance to corrosion and plasma.

1. はじめに

近年、マイクロ波励起による低電子温度高密度プラズマを用いたラジカル反応ベースのプロセスにより、500℃以下の温度で良質なシリコン表面の直接酸化膜、窒化膜を形成する技術が報告されている¹⁾²⁾³⁾。しかし、ラジカルは反応性が非常に強いため、プロセスチャンバ内材料がこれらラジカルと反応して腐食や汚染の問題を引き起こす。現在でもチャンバ内部材からウェーハへの金属汚染などが問題になっているが、これらを無くするためにはチャンバ内で使用される部材を耐プラズマ性に優れた材料や表面処理にしなければいけない。

プロセスチャンバ内で使用される部材の1つにウェハステージの昇降用等に用いられる溶接ベローズがある。一般的な溶接ベローズにはオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304LやSUS316L等が用いられるが、各種ラジカルや腐食性ガスに対して十分な耐性があるとはいえない。また、耐腐食性や耐熱性に優れる材料としてNi合金系材料があるが、Ni表面では室温に近い比較的低い温度でSiH₄やPH₃といった水素化物系特殊ガスが解離すると報告されている⁴⁾。そのため、金属表面に対する様々な不働態処理技術が開発されている^{4) 5) 6)}。

腐食性の強いハロゲン系ガスに対して耐腐食性が良

好な表面処理として、Crの含有量を26%程度まで増やしたフェライト系ステンレス鋼の表面にCr₂O₃不働態膜を形成する技術が開発されている⁵⁾。しかしCr₂O₃不働態膜は耐プラズマ性に乏しいことや、近年使われ始めているオゾン原料に対して全く耐性を示さないという問題がある。Cr₂O₃は、OラジカルやO₃に曝されるとCrが3価クロムから6価クロムに酸化されるためCr₂O₃がCrO₃に変換する。CrO₃は比較的高い蒸気圧で蒸発してしまうため、反応性の高いOラジカルやO₃に対しては耐性を示さない。また、耐プラズマ材料としてAl合金であるAl-3.5Mg-0.12Zr合金にAlF₃-MgF₂フッ化不働態膜を形成する技術が開発されているが⁶⁾、Al合金としての強度的な問題があるため溶接ベローズとして使用するの難しい。

一方、耐腐食性、耐プラズマ性に優れた表面処理として、オーステナイト系ステンレス鋼の表面にAl₂O₃不働態膜を形成する技術が開発されている⁴⁾。Al₂O₃は生成エンタルピーが負に大きく熱力学的に安定で、また種々のラジカルに対して安定である。本開発テーマでは、プロセスチャンバ内で使用される溶接ベローズからウェーハへの金属汚染、半導体製造装置システム内へのプロセスガスの解離による反応副生成物の堆積を防止するため、表面保護膜として耐プラズマ性に優れたAl₂O₃不働態膜を形成した溶接ベローズを東北大学大見研究室と共同で開発した。

2. 製造方法

2.1 材料

今回の試作に用いたAlを含有したオーステナイト系ステンレス鋼（住友金属工業(株)製HR31）の金属成分比を表1、機械的性質を表2に示す。SUS316Lなどの従来のオーステナイト系ステンレス鋼では、不純物としてAlが含まれると溶接不良等の不具合が生じるため、極限までAlの含有量が低減されている。一方、今回用いたHR31鋼はAlが3.0%添加されており、そのAlを選択的に酸化することによって表面にAl₂O₃の不働態膜を形成する。

表1 Al含有オーステナイト系ステンレス鋼の化学成分

	化学組成 [wt%]	
	SUS316L	HR31
Fe	Remain	Remain
Cr	17.2	17.7
Ni	15.1	25.5
Mo	2.76	0.01
Mn	< 0.01	< 0.01
Al	< 0.01	3.0
C	< 0.01	< 0.01
S	< 0.01	< 0.01
P	< 0.01	< 0.01

表2 Al含有オーステナイト系ステンレス鋼の機械特性

	SUS316L	HR31
0.2%耐力 [MPa]	175	260
引張強度 [MPa]	480	645
伸び [%]	40	50
硬さ [Hv]	200	160
ヤング率 [GPa]	193	175

2.2 電解研磨

通常の溶接ペローズ製造工程は、圧延材料のシャーリング（切断）→プレス（ペローズコア成形）→ペローズ内径溶接→ペローズ外径溶接→フランジ溶接という流れになる。しかし、今回用いたAl含有オー

ステナイト系ステンレス鋼は、圧延後の材料表層にAlやFeなどの酸化層が形成されているため、溶接時にオキサイドテールクラックと呼ばれるような表面の酸化層に起因する溶接不良が発生する。このため、プレス前の圧延材料から電解研磨により酸化層を除去し、その後溶接工程に入るようにした。

電解研磨前後での最表面から深さ方向にプロファイルしたXPS分析結果を図1-1、1-2に示す。横軸に深さ方向距離、縦軸に元素組成比を表すが、深さ100～150nmぐらいまで形成されていた酸化層が電解研磨によって除去されていることがわかる。

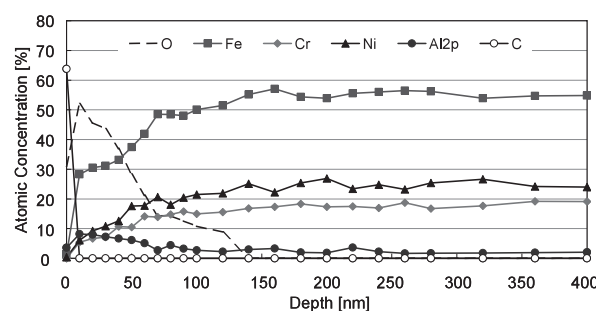


図1-1 電解研磨前のXPSデプスプロファイル

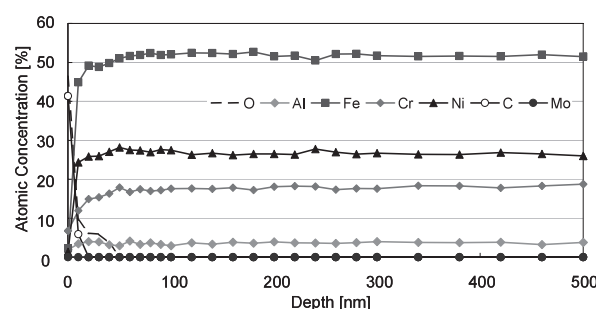


図1-2 電解研磨後のXPSデプスプロファイル

2.3 Al₂O₃不働態処理

酸化物の標準生成自由エネルギー変化を温度に対してプロットしたグラフを図2に示す。この図は1944年にEllinghamによって導入されたエリンガムダイアグラムと呼ばれるもので⁷⁾、図中の各線は1atmの圧力下で酸素1molが純元素と反応して酸化物を生成するときの酸素ポテンシャルあるいは標準自由エネルギー変化を表しており、その線が下の方にあるほどその酸化物は安定で還元はより難しくなる。

800℃でのAl₂O₃の水素還元反応について考えると、P_{H₂}/P_{H₂O}の水素水分混合比に対してはH点とA点を結ぶ直線（P_{O₂}の酸素分圧に対してはO点とA点を結ぶ直線）はP_{H₂}/P_{H₂O}=8×10¹²（P_{O₂}=1×10⁻³⁹Pa）と交差

する。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2 = \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O}$ の反応において、 Al_2O_3 およびAlがそれぞれ $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}=8 \times 10^{12}$ なる混合比のガスと平衡することを示している。よって、この値より小さい混合比のガスの中では Al_2O_3 が生成する方向へ反応が進み、逆にこれより大きい場合は Al_2O_3 が還元されてAlになる方向に反応が進む。 Cr_2O_3 についても同様に考えると、H点とB点を結ぶ直線は $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}=4 \times 10^4$ と交差するため、 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ の混合比を $4 \times 10^4 \sim 8 \times 10^{12}$ になるように制御することで、Alは酸化される方向へ、またCr、Fe、Ni等の酸化物は還元される方向へ反応が進むことになる。

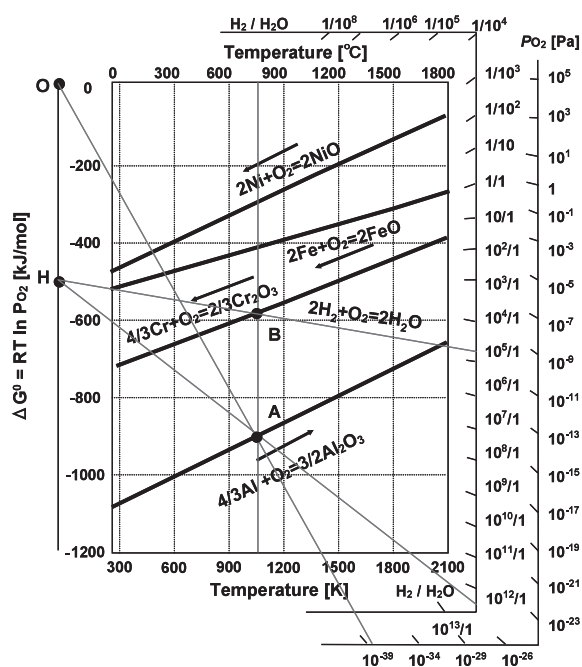


図2 エリンガムダイアグラム

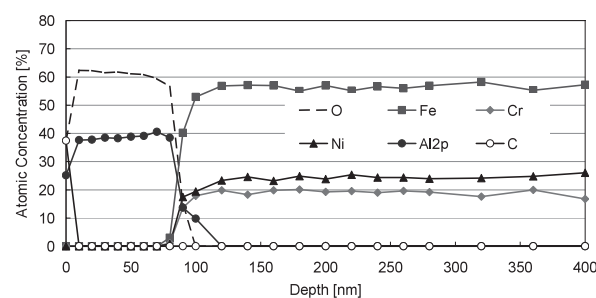
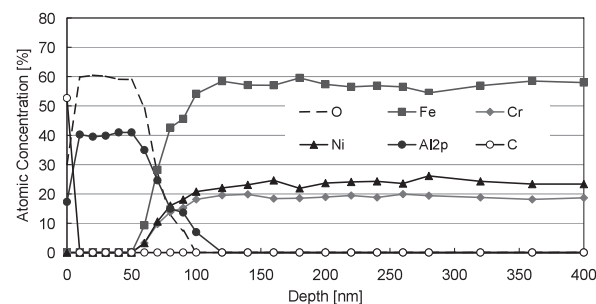
Al含有オーステナイト系ステンレス鋼を用いて製作した溶接ペローズにおいて、上記で示したようなAlが酸化され、Cr、Fe、Niが還元される条件で熱処理を行うことによって、溶接ペローズの表面層に100%の Al_2O_3 不動態膜を50～100nm程度形成する。その際の処理条件を表3に示すが、この処理については東北大学大見研究室で保有する熱処理炉にて行った。

表3の条件にて電解研磨したAl含有オーステナイト系ステンレス鋼の薄板(板厚0.12mm)に Al_2O_3 不動態膜を形成した場合のXPS分析結果を図3-1に示す。これより、最表面から深さ80nm程度まで100%の Al_2O_3 不動態膜が形成されていることがわかる。また、溶接ペローズと同様の条件にて溶接した溶接部に Al_2O_3 不動態膜を形成した場合のXPS分析結果を図3-2に示す。

表3 不動態処理条件

雰囲気	10% H_2 , 1ppm H_2O / Ar ($P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}=1 \times 10^5$)
ガス流量	20 L/min
圧力	150 Torr
加熱温度	850 °C
加熱処理時間	2 hour

図3-1の電解研磨面と比べると膜厚は薄くなっているものの、50nm程度までは100%の Al_2O_3 不動態膜が形成されていることがわかる。

図3-1 Al_2O_3 不動態処理した電解研磨面のXPSデプスプロファイル図3-2 Al_2O_3 不動態処理した溶接部のXPSデプスプロファイル

3. 試験結果

3.1 オゾン水浸漬試験

O_3 に対する耐性を評価するために、電解研磨したAl含有オーステナイト系ステンレス鋼の薄板(板厚0.12mm)に Al_2O_3 不動態膜を形成した後、10ppm O_3 超純水(50cc/min)に入れて5日間の浸漬試験を行った。その試験後サンプルのXPS分析結果を図4-1に示す。また、 Al_2O_3 不動態膜を形成した溶接部についての同様の試験結果も図4-2に示す。これより、電解研磨面、溶接部のどちらにおいても、初期表面である図3-1、図3-2

と比較して大きな差異は見られないため、O₃に対して十分な耐性がある安定した皮膜であると考えられる。

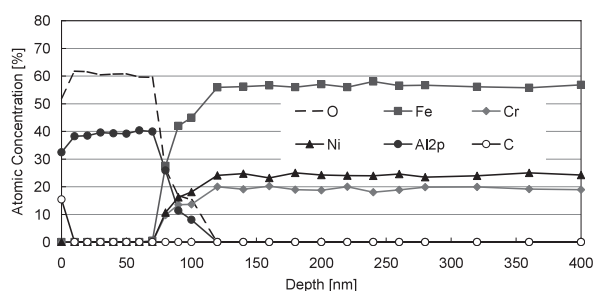


図4-1 Al₂O₃不働態処理した電解研磨面のO₃水浸漬試験後XPSデプスプロファイル

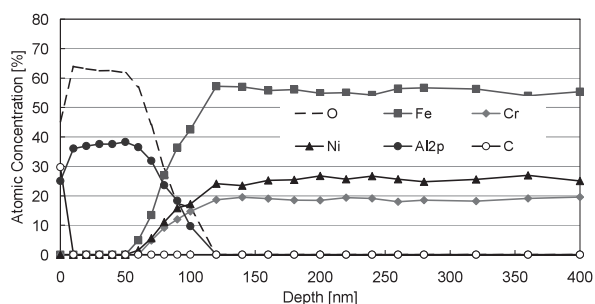
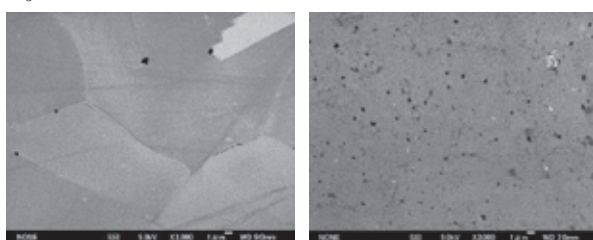
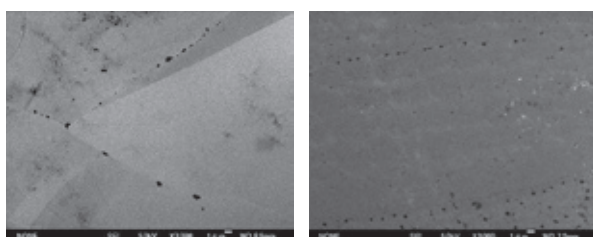


図4-2 Al₂O₃不働態処理した溶接部のO₃水浸漬試験後XPSデプスプロファイル

また、Al₂O₃不働態膜初期表面とO₃水浸漬試験後表面の電解研磨面、溶接部それぞれのSEM画像を図5-1、図5-2に示す。これより、電解研磨面と溶接部のどちらにおいても、初期表面と浸漬試験後表面を比較して大きな差異は確認されないため、XPS分析結果と同様にO₃に対して安定した皮膜であるということがわかる。



電解研磨面 溶接部
図5-1 Al₂O₃不働態膜初期表面 (×3000)



電解研磨面 溶接部
図5-2 O₃水浸漬試験後表面 (×3000)

3.2 溶接ペローズ耐久評価試験

Al₂O₃不働態膜を形成した溶接ペローズの耐久性を確認するため、1000万回の伸縮耐久試験を実施した。その際に使用したAl₂O₃不働態処理溶接ペローズの写真を図6に示す。また、耐久評価の試験条件を表4に示す。

その結果、1000万回作動後においてもHeリーク検査での規定リーク量である 1×10^{-9} Pa・m³/s以下であったため、1000万回の伸縮作動をさせても溶接破断等の問題もなく使用できることが確認できた。これは、表2のAl含有オーステナイト系ステンレス鋼の機械的性質で示したように、通常のSUS316Lのヤング率が193GPaであるのに対して、今回使用したAl含有オーステナイト系ステンレス鋼は175GPaである。よって、同じ変位量を与えても溶接部にかかる応力はAl含有オーステナイト系ステンレス鋼の方が小さくなるため、機械的な耐久性においても今回開発したAl₂O₃不働態処理溶接ペローズが優れているということがわかる。



内径40mm, 外径60mm, 板厚0.12mm, 山数28山
図6 耐久試験用Al₂O₃不働態処理溶接ペローズ

表4 耐久試験条件

温度	常温
圧力	ペローズ内部 25Torr ペローズ外部 大気圧
伸縮ストローク	19mm 自由長 29mm に対して 17~36mm
伸縮速度	2 Hz
伸縮回数	1000 万回
駆動方式	クランク式サイン波駆動

4. ま と め

半導体製造装置等のプロセスチャンバ内で使用される溶接ベローズからの金属汚染などの問題を一掃するため、耐腐食性、耐プラズマ性に優れた Al_2O_3 不動態膜を形成した溶接ベローズを開発した。

その結果、溶接部も含めて50～100nmの厚みでFeやCrを全く含まない100%の Al_2O_3 不動態膜を形成した溶接ベローズを開発することができた。 Al_2O_3 不動態膜は耐腐食性や耐プラズマ性に優れており、また O_3 のような極めて酸化力の強いものに対しても非常に安定である。さらに、溶接ベローズとしての機械的な寿命においてもSUS316L等を用いた従来のものより優れていると考えられるため、耐腐食性、耐プラズマ性向上による長寿命化と同時に機械的な寿命の向上も実現することができると考える。これにより、プラズマプロセスにおける溶接ベローズからウェーハへの金属汚染は一掃され、さらに腐食や溶接破断等による寿命に対しての交換頻度の低減が可能になったと考える。

5. お わ り に

本製品は東北大学大見研究室と共同で開発したものであるが、開発を進めるにあたり多大なるご指導をいただきました大見忠弘教授を始めとする大学関係者の皆様に感謝いたします。また、本製品を製作するにあたり全面的にご協力いただきましたバルカーセイキ(株)の皆様に感謝いたします。

今後も社会の発展および半導体・FPD・太陽電池産業の発展のために、社会に貢献できる有用な製品を開発していきたいと考える所存であります。

6. 参 考 文 献

- 1) M. Hirayama, T. Ohmi, T. Yamamoto, M. Ando and N. Goto, "8.3 GHz Microwave Plasma Excitation using a Radical Line Slot Antenna," AVS 43rd National Symposium, Philadelphia, pp. 134, October 1996.
- 2) Masaki Hirayama, Katsuyuki Sekine, Yuji Saito, and Tadahiro Ohmi, "Low-Temperature Growth of High-Integrity Silicon Oxide Films by Oxygen Radical Generated in High-Density Krypton Plasma," Technical Digest, International Electron Devices Meeting, pp.249-252, Washington, D.C., December 1999.
- 3) Yuji Saito, Katsuyuki Sekine, Masaki Hirayama and Tadahiro Ohmi, "Low-Temperature Formation of Silicon Nitride Film by Direct Nitridation Employing High-Density and Low-Energy Ion Bombardment," Jpn.J.Appl.Phys., Vol.38 Part 1, No.4B, pp.2329-2332, April 1999.
- 4) 北野真史, 東北大学博士論文, 2002
- 5) Yasuyuki Shirai, Masaki Narazaki and Tadahiro Ohmi, " Cr_2O_3 Passivated Gas Tubing System for Specialty Gases," IEICE Trans. Electron., Vol. E79-C, No. 3, pp. 385-391, March 1996.
- 6) Matagoro Maeno, Kazuo Chiba and Tadahiro Ohmi, "Fluorine-Passivation Technology of Metal Surface for Self-Cleaning (Passivation of Ni-P Film on Al Alloy)," Proceeding, 14th Symposium on ULSI Ultra Clean Technology, Advanced Semiconductor Manufacturing System, Omiya, pp. 143-164, October 1991.
- 7) H.J.T.Ellingham, "Reducibility of Oxides and Sulfides", J. Soc. Chem. Ind. Trans., 63, pp.125-133 (1944)

水関連エラストマー選定基準、 評価における問題点及び 新製品紹介 H3070、H0880



日本バルカー工業株式会社
基幹産業開発部 鈴木 憲

The equipment for water process made remarkable progress in late years and the environment of sealing parts for it becomes harsher in the condition of high temperature, high pressure, and sterilization with high concentration chemicals. Therefore, it is necessary to select the most suitable sealing material for each condition because it is difficult that the only one material cover all variety of conditions. For selecting the optimum sealing material, it needs to be determined an appropriate evaluation method, condition and criteria. This report presents the issue and guideline of the appropriate evaluation method, condition and criteria, and superior EPDM materials H0880 and H3070 with high mechanical strength, heat resistance and chemical resistance property.

1. はじめに

本報では、水関連機器に用いるエラストマーの選定において考慮が必要な因子および評価における注意点について述べるとともに、耐次亜塩素酸性以外の機械的特性や耐熱性にも優れた、水関連機器用エラストマー材料として新たに開発されたEPDM材料を紹介する。

2. 水関連機器用エラストマーの選定

2-1) 選定基準について

バルカー技術誌Valqua Technology News夏号¹⁾にて水関連機器用エラストマーの現状とEPDM-H2670材の紹介をさせていただいた。その中でH2670材は非常に優れた耐墨汁性と耐熱性を併せ持った材料であることを報告し、現在でもその認識に変わりはない。ただ、前報でも述べたように、水用途とは言っても、使用する部位で全く使用環境は異なり、必要とされる性能は必ずしも耐熱性や耐墨汁性だけとはならない。また可否の判断基準

も各ユーザーにて様々である。そのため、どの部位に対してもH2670を使用することが必ずしもベストであるとは言いきれない。例えば、前報で問題にした次亜塩素酸による墨汁現象（一番身近な墨汁現象は、水道パッキンや水洗トイレのタンクに用いられるシール材によく見られる。シールの悪くなった水道パッキンを交換するとき、シール材をよく見てみればわかることだが、必ずといっていいほど、触ると手が黒く汚れる。これを墨汁現象と呼ぶ。）に関しても、上水であれば、墨汁は一般的に嫌われるであろうが、下水であれば、シール性に影響が出ないのであれば恐らく問題にはならない。また、同じような部位で使用しても、①：墨汁等の外観を重要視する場合、②：墨汁ではなくクラック発生等のシール性に直接影響が出そうな要因を重要視する場合、③：硬度、体積等の数値の変化を重要視する場合、④：あるいは①～③までの複合的視点で考える場合等、視点は様々である。それらは、ユーザーが過去の知見を元に設定した視点であり、我々シールメーカーは注意すべき点である。すべてのケースを、ひとつの製品で賄えれば、ベストであるが、使用環境が十数年前に比べ格段に厳しくなっている現状を考えれば、一つの万能製品ですべての使用環境に対応する

り評価するのが適切と考える⁷⁾。短時間で評価するというのであれば、100ppm以上で、比較対象品と同時に評価し、あくまで優位性の有無を確認する比較試験と認識しておくことが必要ではないかと考える。

3-3) 流速

温度、濃度以外の要因として、次亜塩素酸水溶液の流速の有無により、苛酷さが変わることもある。当然流速の違いにより、苛酷さは異なるが、データ不足のため適切な評価条件の提案が困難である。実使用環境に流速（水道配管等）が存在する場合は、促進評価環境においても同程度の流速を設定しておけば、実使用環境で生じた劣化と、同様の劣化を再現しやすくなると言われている⁷⁾。参照

3-4) 評価判定基準

温度、濃度、評価時間が決まれば、次に注意すべきは劣化の判定である。次亜塩素酸による劣化を、機械的特性の変化の数値で判定できれば、説得力もあり最も簡便な手段と言える。しかしながら、機械的特性変化と外観の劣化状態は必ずしも一致しない場合があり、注意が必要である。例えば墨汁対策された耐薬品グレードEPDMの場合、初期の段階（100時間未満）で一定の破断伸び、破断強度の低下を起こし、その後、ほとんど初期の低下から変化しない場合が多い。外観に関しては、初期の段階では表面崩壊も少なく、墨汁現象も起こさないが、時間の経過とともに、墨汁現象が徐々に発生、進行する。一方、NBRや墨汁対策されていないEPDMの場合、初期の段階（100時間未満）で試料表面状態がぼろぼろとなり、多量の墨汁現象を生じていることが多いが、その外観とは逆に、機械的特性低下が少ない場合がある。そのため、機械的特性変化だけでなく、外観観察（光学機器、電子顕微鏡など）と合わせて耐次亜塩素酸性を判断する方が確実であると考えられる。

4. 次亜塩素酸以外の水関連機器におけるエラストマー劣化要因

3項では次亜塩素酸耐性の評価に関して記載したが、耐次亜塩素酸性は水関連の劣化パラメーターの一つにすぎない。水だけを考えると次亜塩素酸と異なる劣化挙動が確認されている。使用温度によって、水による劣化挙動は異なり、劣化速度も大きく異なる。前報で記載したが、墨汁現象を防ぐために、白色化することが単純かつ有効な手段として存在する。ただし、あくまで墨汁対

策には有効であるが、高温蒸気中では機械的特性の低下が大きい場合がある。理由として、一般的に白色化には、カーボンに代えて充填材としてシリカ、クレー等を用いるが、高温蒸気中では、シリカの加水分解が進むため、強度、伸び低下が顕著になるためである。殺菌のため、高温蒸気を使用する場合には、蒸気に対する耐性も考慮が必要である。また、洗浄であれば高温の酸アルカリに暴露される可能性もある（CIP洗浄）。高温時、高圧になる可能性も否定できないため、高強度が必要になる場合もある。

すべてにおいて、完璧な材料は現段階では存在せず、それぞれの使用環境において、適切な材料選定を行うことが、やはり重要なのである。当然コストも材料選定に重要な要因であり、性能だけが優れていても、予算が合わなければ、それはベストとは言うことができない。

5. 新製品紹介 EPDM H3070、H0880

ここまで述べてきたように、水関連機器に用いられるエラストマー材料において、求められる特性は耐墨汁性能だけでなく、機械的特性や耐熱性能も重要な因子であり、今回紹介するEPDM H3070、H0880は、墨汁対策を主な対象として開発したものではなく、耐熱、高強度、耐薬品性を念頭において開発されている（図2参照）。

耐墨汁という意味で言えば、先に紹介したH2670に比べ、劣るところであるが、高グレードEPDMに比べれば、明らかに墨汁発生が遅くなっている。あくまで墨汁対策を主にしていないというだけであり、多少なりとも、墨汁対策はされている材料である。

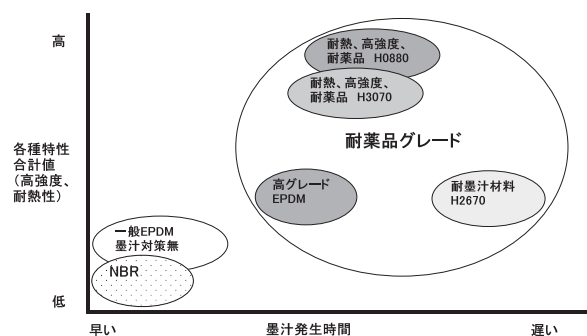


図2 エラストマーポートフォリオ

以下にH3070及びH0880の各種試験データを掲載する。（表2：参考までにH2670、高グレードEPDM及び白色系のH1770データも記載。）

表2 各種EPDM評価データ

		H0880	H3070	H2670	H1770	高グレードEPDM
常態物性		黒	黒	黒	白系	黒
硬度	JISA	77	74	73	75	75
強度	MPa	19.8	18.5	11.9	15.8	17.1
伸び	%	195	185	160	320	200
応力	MPa	7.4	6.1	5.5	4.3	6.4
圧縮永久歪 φ29×12.5t 72h	150℃ %	7	6	9	17	12
圧縮永久歪(空気中) φ2.4(P11) 72h	150℃ %	19	16	20	54	42
80%変形到達時間	h	825	930	780	260	510
圧縮永久歪(水中) φ2.4(P11) 72h	150℃ %	14	15	20	35	49
80%変形到達時間	h	14930	20660	47950	7720	1470
圧縮永久歪(蒸気中) φ2.4(P11) 72h	140℃ %	20	19	21	38	35
80%変形到達時間	h	18010	22470	22340	2280	4780
空気老化 70h	150℃ JISA	+1	+2	+1	±0	±0
硬度変化	%	-9	-20	-28	-79	-3
強度変化	%	-9	-16	-28	-91	-5
伸び変化	%	-11	+18	+24	-	+7
応力変化	%	-11	+18	+24	-	+7
体積変化	%	-11	+18	+24	-	+7
水浸漬 1008h	95℃ JISA	-1	-1	-1	-1	-2
硬度変化	%	-12	-17	-16	-12	+3
強度変化	%	-8	-16	-16	+13	-8
伸び変化	%	+1	+6	+11	-16	-4
応力変化	%	+0.8	+0.3	-0.2	+1.4	+2.6
体積変化	%	+0.8	+0.3	-0.2	+1.4	+2.6
蒸気浸漬 504h	140℃ JISA	+1	±0	-2	-4	-2
硬度変化	%	-2	-19	-49	-86	-14
強度変化	%	+3	-10	-31	-73	+13
伸び変化	%	-0	+10	-14	-14	-25
応力変化	%	-0.3	-0.2	-0.2	+0.9	+3.1
体積変化	%	-0.3	-0.2	-0.2	+0.9	+3.1
3%硝酸浸漬 72h	90℃ JISA	±0	-1	-1	-6	-4
硬度変化	%	-1	-9	-36	-49	-36
強度変化	%	-8	-10	-31	-33	-28
伸び変化	%	+16	+17	+15	-11	+2
応力変化	%	+0.7	+0.5	+3.8	+7.7	+9.4
体積変化	%	+0.7	+0.5	+3.8	+7.7	+9.4
3%NaOH浸漬 72h	90℃ JISA	±0	-1	-1	-4	-2
硬度変化	%	-6	-20	+1	-17	+7
強度変化	%	-11	-15	+13	+22	+10
伸び変化	%	+12	+15	+1	-27	-5
応力変化	%	+0.2	+0.2	±0.0	+1.9	+0.4
体積変化	%	+0.2	+0.2	±0.0	+1.9	+0.4

5-1) 機械的特性

まず、機械的特性であるが、H3070はShoreA硬度で70度、H0880は80度品に分類される。破断強度については、高グレードEPDMの17.1MPaに比べ、H3070が18.5MPaと高く、H0880はさらに高強度の約20MPaを示している。耐墨汁配合のH2670に比べると、いかに機械的強度が高いかが理解いただけると思う。高圧部位、締込みの大きな部位(破損しやすい)には、H3070、H0880は適当と考えられる。

5-2) 各種耐性評価(熱水、蒸気中長期機械的特性変化)

95℃熱水中、140℃蒸気中の長期機械的特性変化の評価を行った。熱水中では、すべての材料共に1008時間の長期評価であっても特に大きな変化は見られない。しかしながら、蒸気中では4項で述べたように、シリカ系配合が大きな特性低下を起こしている。シリカ系配合は明らかに硬度低下を起こしており、シリカの加水分解が影響していると考えられる。(また、高圧の場合、発泡する現象も確認済) 参考までに、3%硝酸及び3%水酸化

ナトリウム中でも同様の特性評価を行ったが、すべての試験液中でほとんど変化していないのはH0880とH3070のみであった。

参考までに、H0880と高グレードEPDMの次亜塩素酸ナトリウム水溶液浸漬(250ppmの次亜塩素酸ナトリウム水溶液80℃条件。詳細な試験方法はバルカー技術誌、No.13参照)後の写真を図3、4に掲載しておく。H2670程では無いが、168時間の段階で、高グレードEPDMには表面にクラックが見られるが、H0880には、多少の表面荒れは見られるもののクラックは確認されていない。

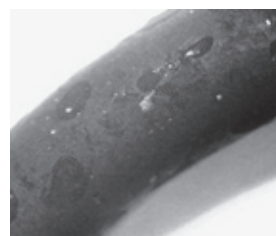


図3 H0880表面 塩素濃度 250ppm 80度×168h

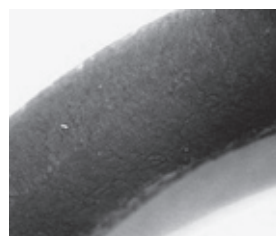


図4 高グレードEPDM表面 塩素濃度x250ppm 80度×72h

5-3) 耐熱性(圧縮永久歪)

耐熱性については、前報同様に耐熱の指標である圧縮永久歪試験(JISK6262準拠)で評価している。圧縮永久歪の値が小さい方が、寿命が長く、耐熱性に優れていると言える。なお、今回は水関連機器用途が対象であるため、乾熱中、熱水中、蒸気中(図5～7参照)で評価している。熱水、蒸気中共に、試験溶媒の喪失を防ぐために、密閉された圧力容器中で評価を行った。また、前報では、φ29mm×12.5mmの円柱状のディスク玉で評価を行ったが、今回はJISB2401規定のP110リング(線径φ2.4mm)を比較として用いている。P110リングのような小型試料を評価に用いたのは以下のような理由である。

通常、酸化劣化は、まず真つ先に外気中の酸素と接触する表面部分の劣化が起こり、順に内部が劣化していく。一般には、比表面積(表面積/体積)の大きい試料の方が、外気中の酸素と接触面積が増し、鋭敏に反応しやすくなると考えられている。つまり、比表面積の大きい小型試料を用いた方が、劣化挙動が正確に、また顕著に測定できると考え、P110リングを評価試料として採用した。

評価結果としては、H3070、H0880がすべての条件(乾熱中、熱水中、蒸気中)で高グレードEPDMの寿命(表2、図5～7参照 80%変形到達時間を一般にシール寿命と言う。ただし、一律に80%変形を起こしたシール材が寿命により漏えいを起こすわけではないため注意が必要)を大幅に上回っている。乾熱環境でも明らかな優位性が確認されるが、熱水、蒸気中ではさらに優位性

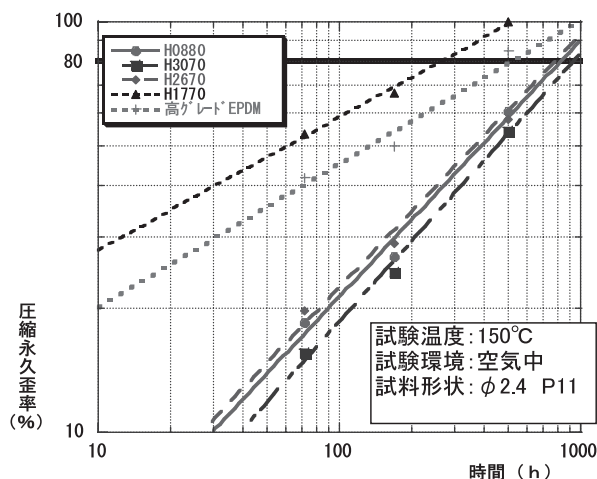


図5 空气中150℃圧縮永久歪グラフ

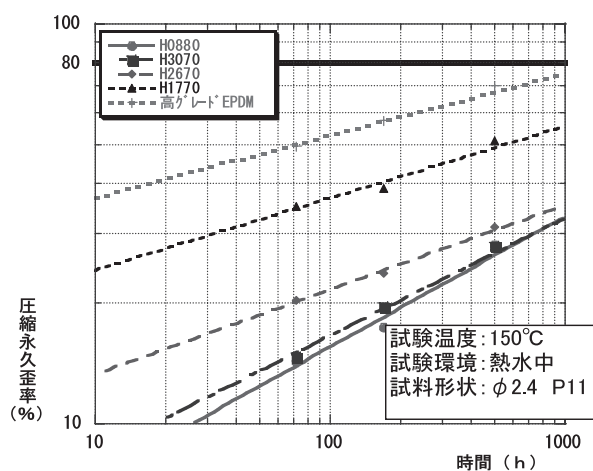


図6 熱水中150℃圧縮永久歪グラフ

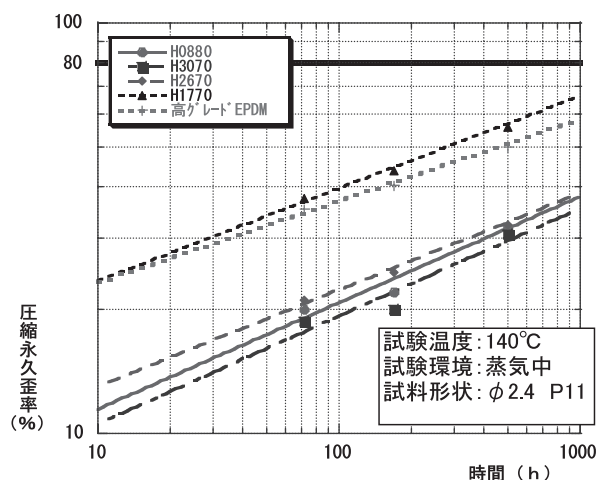


図7 蒸気中140℃圧縮永久歪グラフ

が顕著になり、高グレードEPDMと比べて10倍以上の高寿命が確認されている。つまり、評価環境に関係なく、H3070、H0880は優れた耐熱性を有していることが確認

できている。

上記のように、H3070、H0880は高強度、耐薬品、耐熱に優れている材料であり、大口径水道配管シールや、高強度の必要なバルブシール材等として推奨したい。なお、H3070、H0880には、大きな特性差はなく、ShoreA硬度70度、80度の硬度違い品として使い分けていただきたい。

6. まとめ

前報を記載してから1年目に本報を掲載することとなりましたが、わずか1年で、明らかに流動している市場の動きを実感しております。常に市場を眺め続け、且、継続的に更なる改良を行わないと取り残されてしまうことは、簡単に予測できます。皆様の期待に応えるべく、鋭意努力を行う所存であり、御意見、御希望等いただければ、今後の開発の参考にさせていただきますので、御協力の程よろしくお願いいたします。

7. 参考文献

- 1) 鈴木憲：水関連機器用エラストマーの現状と新製品H2670，バルカー技術誌，No.13 夏 2007 11/16
- 2) 光橋義陽・畠山潤・大武義人・古川睦久：水道水残留塩素に侵されるNBRの劣化メカニズム，日本ゴム協会誌，Vol.77 9月号 2004) 301/305
- 3) 武義人・古川睦久：水道水によるEPDMの破壊，工業材料，Vol.45 NO.7 1997) 94/97
- 4) 武義人・古川睦久：EPDM製パッキンの残留塩素による黒粉現象とその劣化メカニズム解析，工業材料，Vol.50 No.9 (2002) 92/96
- 5) 吉川治彦・中村勉・百武健一郎・小林智子・植田新二・宮川龍次・大武義人：水道水残留塩素に侵されるEPDMの劣化メカニズム，日本ゴム協会誌，Vol.75 7月号 2002) 313/317
- 6) 吉川治彦・中村勉・百武健一郎・小林智子・植田新二・宮川龍次・大武義人：水道水残留塩素に侵されるEPDMの劣化メカニズム（そのⅡ），日本ゴム協会誌，Vol.76 1月号 2003) 9/12
- 7) (社) 日本バルブ工業会 水道用ゴム研究開発委員会：水道用ゴムの耐残留塩素試験方法検討，バルブ技報，No.59 2007) 127/141

ニューコンセプト 白色ノンアスシートガスケット バルカーホワイトハイパー™ No.SF300

日本バルカー工業株式会社
基幹産業開発部 小池 真二

In the process line field we have been requested the development of new products with the similar features to BlackHyper™ GF300 and with graphite contamination-free performance.
Now we can introduce WhiteHyper™SF300 which has the equivalent performances to BlackHyper™GF300 and is suitable to the process lines with its white tone.

1. はじめに

2005年以降、非石綿製品の需要増加と共に、ユーザーの非石綿製品に対するニーズは多様化している。

シートガスケットでは、非石綿シートガスケットや膨張黒鉛シートガスケット、ふっ素樹脂シートガスケットが各社から上市されているが、圧縮破壊強度やゴム成分の熱硬化、応力緩和、あるいは取扱性などの点でユーザーの満足を得るにはまだまだ不十分な点も多い。

弊社はこうしたユーザーニーズに対応するべく鋭意開発を続けており、2004年に新しいコンセプトのシートガスケットとして、バルカーブラックハイパー® No.GF300を上市し、耐薬品性、高温時の安定性、締付けに対する信頼性（圧縮破壊強度）の高さから、多くのユーザーに好評をいただいている。

一方で、プロセスラインなどでは、GF300と同等の性能で、白色の製品が要望されることも多く、今般、新たにブラックハイパー®と同等性能の白色シートガスケット、バルカー ホワイトハイパー™ No.SF300を開発したので紹介する。

2. 構成および特徴

特徴① 白色

バルカーホワイトハイパー™ No.SF300は、黒色材料や着色剤を全く使用していない白色のシートガスケットで、流体への黒色異物混入を嫌う箇所に適したガスケットである。

特徴② 耐薬品性、耐熱性、取扱性

バインダーにPTFEを使用しており、耐薬品性、耐熱性に優れ、フランジへの固着もなく、黒鉛配合品で懸念される相手フランジ面の電食が起こらない。また熱で硬化・劣化するゴムバインダーを使用していないため、増し締めが可能で初期締付け時の圧縮破壊強度も高く、取り扱い性に優れたシートガスケットである。

3. 使用用途

用途

食品関連、石油精製、化学、船舶などの各種産業配管フランジ、各種機器接合部などに適用する。特に石油化学産業のプロセス流体など黒色異物混入を嫌う箇所に適する。

適用流体

水、海水、熱水、水蒸気、空気、酸、弱アルカリ塩類水溶液、油類、アルコール、脂肪族系溶剤とその蒸気、各種ガス類などに適する。支燃性ガス、可燃性ガス、毒ガスは別途ご相談ください。

強アルカリ、重合性モノマーなどには不適である。

4. 標準寸法

標準寸法を表1に示す。提供はガスケット形状となる。

標準寸法を超える場合には、接合が可能であり部分的に接合することで大口径品に対応する。

5. 使用可能範囲・設計資料

使用可能範囲を表2および図1に示す。

推奨締付け面圧および m, y 値を表3、4に示す。

6. 特性評価

JIS-R-3453に準拠した一般的なジョイントシートの特性値を表5に示す。性能はGF300と同等である。また石綿ジョイントシートと比較して、PTFEをバインダーとするため優れた耐薬品性を有している。

表6に圧縮破壊特性を示す。圧縮破壊特性は石綿ジョイントシートと同等で、取り扱い性が良好である。

7. おわりに

今回ご紹介したバルカー ホワイトハイパー™ No.SF300は、白色と耐熱、耐薬品性を両立させたシートガスケットであり、従来の非石綿製品では困難であったニーズに対応する。これを既存のシートガスケットのラインナップに加えることにより、プロセスラインなど白色シートガスケットの要求に応えることが出来ると考えている。

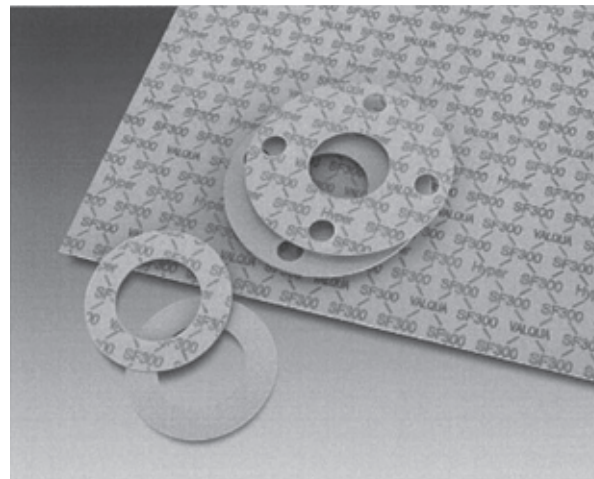


写真1 バルカーホワイトハイパー™ No.SF300

表1 標準寸法 単位:mm

厚さ	幅×長さ
1.5	1000×1000
2.0 3.0	1270×1270

<色調> オフホワイト(プリントカラー:グリーン)

表2 使用可能範囲

温度(℃)	圧力(MPa)
-200~300	3.5

注1) 温度と圧力は、それぞれ個別の使用限界を示します。

注2) 流体区分、温度により最高圧力が異なります。(図1参照)

表3 推奨締付け面圧

流体	推奨締付け面圧(MPa)
液体	25.5
ガス	35.0

注1) 締付け面圧は、内部流体圧力によるオープニングフォースは考慮されていない、一般的な条件に必要な面圧です。

注2) 面圧は、ガスケットの接触面積によります。

表4 m, y 値

m, y 値は、JIS B 8265附属書3に定められている石綿ジョイントシートの値が適用できます。

厚さ(mm)	m	$y(N/mm^2)$
3.0(3.2)	2.00	11.0
1.5(1.6)	2.75	25.5

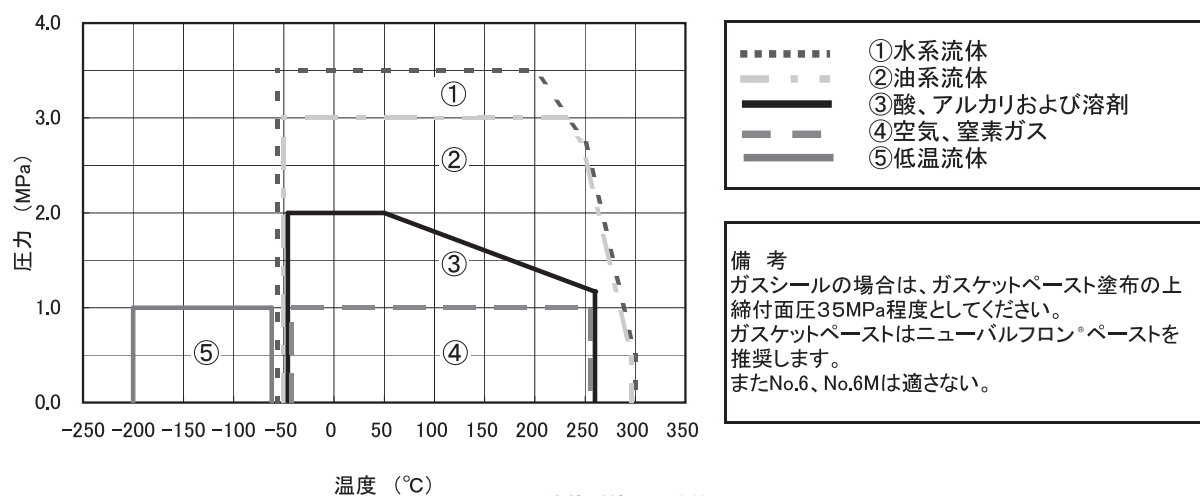


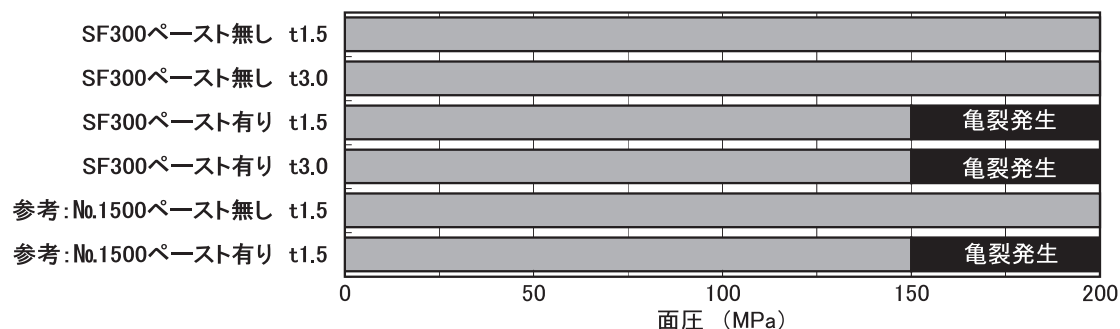
図1 流体別使用可能範囲

表5 一般物性

項目		SF300		GF300		石綿ジョイントシート No.1501AC(参考)	
厚さ	mm	1.5	3.0	1.5	3.0	1.5	3.0
常態試験							
引張強さ(横方向)	MPa	16.0	15.8	12.4	10.9	32.0	35.3
圧縮率(34.3MPa)	%	5.0	5.5	5	4	9	8
復元率(34.3MPa)	%	42.1	49.7	53	54	57	56
柔軟性(縦方向) 厚さの倍数		<2	<2	<2	<2	12	12
密度	kg/m ³	2319	2280	2315	2262	1908	1929
耐油<IRM903OIL 150℃×5h>							
引張強さ減少率	%	3.8	5.1	1.0	7.6	17.8	16.1
厚さ増加率	%	0.0	0.0	0.2	0.1	13.8	12.3
重量増加率	%	0.5	0.7	0.5	0.6	13.5	9.9
耐燃料油<JIS 燃料油 B RT×5h>							
厚さ増加率	%	0.4	0.1	0.4	0.3	11.4	9.6
重量増加率	%	0.9	1.3	0.9	1.2	9.8	7.7
応力緩和率<ASTM F-38>							
100℃×22h	%	16.1	42.7	16.2	37.0	25.4	47.0
200℃×22h	%	40.5	68.8	35.3	65.8	54.5	74.1
シール性<ガスケットφ48×φ67×t1.5 締付20MPa 内圧1.0MPa N ₂ ガス>							
ペースト有り	Pa・m ³ /s	1.7×10 ⁻⁵ 以下		1.7×10 ⁻⁵ 以下		9.0×10 ⁻⁴	
ペースト無し	Pa・m ³ /s	3.5×10 ⁻⁴		4.0×10 ⁻⁴		2.0×10 ⁻³	

物性値はすべて実測値であり、管理規格値ではありません。

表6 圧縮破壊強度（試料寸法：φ100×φ64）



すべて実測値であり、管理規格値ではありません。

地球に、そして人にやさしいモノづくり……

バルカー ノンアスガスケツト®



ホワイトハイパー™(SF300)

すでにご好評いただいているGF300と同様に、ゴム分をまったく含まないPTFEバインダー使用の耐熱性・耐薬品性・取扱い性・柔軟性に優れた製品です。黒色材料を使用していない白色シートガスケットで、従来困難であった白色と性能の両立を実現させた製品であり、液体への黒色異物混入を嫌う箇所に適しています。また、黒鉛配合品で懸念されるフランジ面への電気腐食も抑制されます。



ブラックハイパー®(GF300)

熱劣化の要因であるゴムバインダーを含まない、耐熱性・耐薬品性・取扱い性に優れた高性能タイプの製品です。圧縮破壊強度・柔軟性にも優れ、新しいタイプの高性能非石棉シートガスケットとして、石棉製品代替の切り札となります。

■SF300・GF300 共通

●使用温度範囲：-200～300℃ ●最大圧力：3.5MPa

●適用流体：水、海水、熱水、水蒸気、空気、酸、弱アルカリ塩類水溶液、油類、アルコール、脂肪族系溶剤とその蒸気、各種ガス類など



日本バルカー工業株式会社

本社(代表)	☎(03)5434-7370	FAX(03)5436-0560
先端産業開発部	☎(042)798-6771	FAX(042)798-1041
基幹産業開発部	☎(0747)26-3914	FAX(0747)26-3920
研究部	☎(0747)26-3910	FAX(0747)26-3920
機能樹脂開発部	☎(042)798-6764	FAX(042)798-1043
大阪事業所	☎(06)6443-5221	FAX(06)6448-1019
東京販売チーム	☎(03)5434-7382	FAX(03)5436-0571
大阪販売チーム	☎(06)6443-5226	FAX(06)6443-2877

仙台営業所	☎(022)264-5514	FAX(022)265-0266
福島営業所	☎(0240)34-2471	FAX(0240)34-2473
日立営業所	☎(0294)22-2317	FAX(0294)24-6519
豊田営業所	☎(0566)77-7011	FAX(0566)77-7002
名古屋営業所	☎(052)811-6451	FAX(052)811-6474
京滋営業部	☎(077)581-3201	FAX(077)514-3346
岡山営業所	☎(086)435-9511	FAX(086)435-9512
中国営業所	☎(0827)54-2462	FAX(0827)54-2466
周南営業所	☎(0834)27-5012	FAX(0834)22-5166
松山営業所	☎(089)974-3331	FAX(089)972-3567
北九州営業所	☎(093)521-4181	FAX(093)531-4755
長崎営業所	☎(095)861-2545	FAX(095)862-0126
九州営業所	☎(096)364-3511	FAX(096)364-3570
甲府駐在所	☎(055)242-0018	FAX(055)242-0018
浜松駐在所	☎(053)484-1253	FAX(053)428-4052
四日市駐在所	☎(059)353-6951	FAX(059)353-6950
宇部駐在所	☎(0836)31-2727	FAX(0836)32-0771
大分駐在所	☎(097)551-4337	FAX(097)551-8310

VALQUA TECHNOLOGY NEWS

夏号 No.15 Summer 2008

発行日・・・2008年7月10日

編集発行・・・日本バルカー工業株式会社

〒141-6024

東京都品川区大崎2-1-1

ThinkPark Tower 24F

TEL:03-5434-7370(代表)

FAX:03-5436-0560(代表)

制作・・・(株)帆風

グループ会社 販売拠点

■バルカー・ハイパフォーマンス・ポリマーズ株式会社

●東京	☎(03)5434-7389	FAX(03)5436-0578
●大阪	☎(06)6443-5275	FAX(06)6443-5276

■株式会社バルカーエスイーエス

●本社(千葉)	☎(0436)20-8511	FAX(0436)20-8515
●鹿島営業所	☎(0479)46-1011	FAX(0479)46-2259

■株式会社バルカーテクノ

●東京営業所	☎(03)3864-6491	FAX(03)3864-6494
●大阪営業所	☎(06)4803-8280	FAX(06)4803-8284
●福山営業所	☎(084)941-1444	FAX(084)943-5643

■バルカー・ガーロック・ジャパン株式会社

●本社	☎(03)5434-7431	FAX(03)5436-0579
-----	----------------	------------------

<http://www.valqua.co.jp>

※VALQUAの登録商標はVALUEとQUALITYを意味します。
※本誌のPDF版は当社のホームページにも掲載しております。