

耐熱タイプパーフロエラストマー FLUORITZ[®]-HS、D5370(開発品)、 D5575(開発品)

1. はじめに

1-1) パーフロエラストマーについて

パーフロエラストマー (FFKM) はゴム材料(エラストマー)の中でふっ素ゴムに分類され、そのふっ素ゴムの中でも最も耐熱性に優れた材料として位置付けられる。二元系に代表される一般のふっ素ゴムはFKMと表記されるが、パーフロエラストマーはFFKMと表記され、ふっ素ゴムの中でも区別されている。

ゴム材料の耐熱性はゴム材料の分子構造に起因する。Table1に各種ゴム材料の分子構造を示す。

Table1 各種ゴム材料の分子構造

パーフロエラストマー (FFKM)	$-(CF_2-CF_2)_m-(CF_2-CF)_n-(X)-$ 完全ふっ素化 $\begin{array}{c} \\ O-CF_3 \end{array}$ ↑ 架橋部位
ふっ素樹脂 (参考)	PTFE $-(CF_2-CF_2)_m-$ PFA $-(CF_2-CF_2)_m-(CF_2-CF)_n-$ $\begin{array}{c} \\ O-CF_3 \end{array}$
ふっ素ゴム 2元系 (FKM)	$-(CF_2-CH_2)_m-(CF_2-CF)_n-(X)-$ ↑ 水素原子含有 $\begin{array}{c} \\ CF_3 \end{array}$ ↑ 架橋部位
シリコンゴム (VMQ)	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \\ -(Si-O)_m-(Si-O)_n- \\ \quad \\ CH_3 \quad CH=CH_2 \end{array}$ ← 架橋部位
ニトリルゴム (NBR)	$-(CH_2-CH=CH-CH_2)_m-(CH_2-CH)_n-$ ↑ 架橋部位 $\begin{array}{c} \\ CN \end{array}$
エチレンプロピレンゴム (EPDM)	$-(CH_2-CH_2)_m-(CH_2-CH)_n-(CH_2-CH)_1-$ $\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}$ ↑ 架橋部位

ニトリルゴム(NBR)やエチレンプロピレンゴム(EPDM)などは主に炭素と水素(C-H結合)で構成されているのに対して、

FFKMをはじめとするふっ素ゴムは、ふっ素樹脂と類似した構造を有しており、ほとんどが結合エネルギーの大きな炭素とふっ素(C-F結合)で構成され、ふっ素原子が主鎖である炭素と炭素の結合(C-C結合)を覆うような構造を持っている。また、FKMは分子構造に一部C-H結合を有するが、FFKMは、分子構造に全くC-H結合を有さず、主骨格の構成元素は炭素、ふっ素、酸素のみである。そのため、FFKMは化学的に安定しており、NBR、EPDMやFKMと比較して分子構造が強く、外部からの熱に対して構造が破壊されにくい¹⁾。

1-2) FFKMの用途例について

様々な市場で、小型化、高性能化、高効率化が進む中、ゴム材料の使用環境が低温から高温にシフトし、ゴム材料へも高い耐熱性が求められている。Table2にFFKMの用途例を示す。

Table2 パーフロエラストマーの用途例

分野	用途例	求められる特性
一般工業分野	プラント内重合装置 各種ケミカルポンプ コンプレッサー など	耐熱性 反応性流体への耐性
航空宇宙分野	ガスタービン	耐熱性 反応性流体への耐性
食品分野	蒸気チャンパー (食品の殺菌、熟成、焼成など)	高温蒸気耐性
電力分野	蒸気タービン (原子力、火力、地熱発電)	高温蒸気耐性
半導体分野	熱酸化、熱拡散 アニール、CVD エッチング	耐熱性 反応性流体への耐性 クリーン性 低放出ガス性
その他	分析機器 樹脂ゴム成型機 タイヤ加硫器 熱交換器	耐熱性 高温蒸気耐性 反応性流体への耐性 など

これらの用途では、200℃を超える高温環境が想定されるが、汎用的に使用されるゴム材料では対応が難しく、FFKMが使用される。各用途で求められる特性は異なり、当社では独自の材料配合技術を駆使して、様々なコンセプトでFFKM材料の開発を行っている。当社において、特に耐熱性に優れたFLUORITZ[®]-HS、耐熱性とクリーン性を備えたD5370

(開発品)、耐高温水蒸気性に優れたD5575 (開発品)について、以下に述べる。

2. FLUORITZ[®]-HS

FLUORITZ[®]-HSは当社FFKMの中で最高の耐熱性を有した材料として独自の材料設計技術を駆使して開発した製品である。以下に、FLUORITZ[®]-HSの耐熱性に関する代表的な特性を示す²⁾。

2-1) 圧縮永久歪率

シール材が高温環境で使用される場合、ゴム材料の耐熱性が低いと、シール材が早期に劣化してゴム弾性を失い、元の形状に戻らなくなり、リークの要因となる。シール材の耐熱性を見極める最も重要な特性の一つとして圧縮永久歪率が挙げられる。圧縮永久歪率が小さいほど、シール材としては優れており、高温での圧縮永久歪率の値が小さいほど長期間にわたって使用出来る。圧縮永久歪率の測定方法、及び算出方法をFigure1に示す。

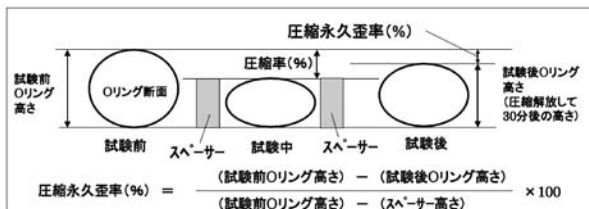


Figure1 圧縮永久歪率の測定方法、及び算出方法

一般的に圧縮永久歪率80%がシール限界と考えられているが³⁾、FLUORITZ[®]-HSの圧縮永久歪率は、従来のFFKMと比べ、300℃の高温においても非常に小さい値であり、より長寿命化が期待出来る。(Figure2)

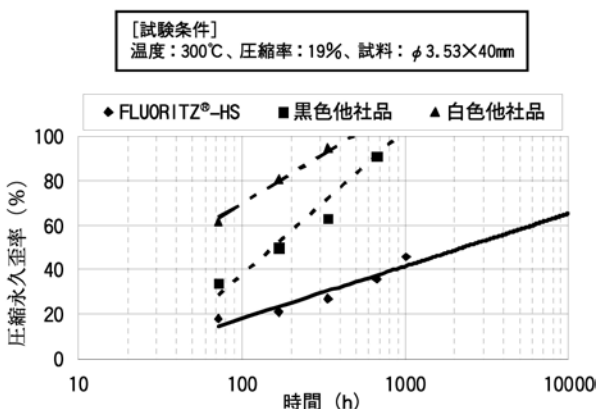


Figure2 圧縮永久歪率測定結果

2-2) 基本特性

Table3にFLUORITZ[®]-HSの基本特性を示した。FLUORITZ[®]-HSは優れた機械的特性を有している。

	FLUORITZ [®] -HS
外観	黒色
硬さ(shore A)	77
引張り強さ(MPa)	20.0
伸び(%)	160
100%モジュラス(MPa)	9.3

注)上記データは測定値であり、規格値ではありません。

2-3) 用途事例

FLUORITZ[®]-HSは従来のFFKMと比較して、優れた耐熱性を有することから、耐熱性が必要とされる様々な高温環境に適用可能である。以下にFLUORITZ[®]-HSの用途事例を示した。

- ・プラント、化学工業、分析機器などにおいて高温環境で使用される装置、部位のシール材
- ・拡散装置、LPCVD、アニール装置などの高温プロセスが行われる装置のシール材
- ・半導体製造装置や液晶製造装置分野におけるエッチング装置やCVD装置の高温となる部位のシール材
- ・その他、耐熱性が要求される装置、部位のシール材

3. 開発品 D5370

一般的に、ゴム材料には補強を目的として無機充填材が配合されている。しかし、プラズマCVDやプラズマエッチング装置などの半導体製造装置向けのシール材としてゴム材料を使用する場合には、無機充填材を含まない材料が好まれる。それは、無機充填材を使用していると、ゴム成分がプラズマによりエッチングされることで、無機充填材がシール材表面に露出し飛散した場合、プロセスチャンバー内を汚染する懸念があるためである。しかしながら、ゲート部のような動的部で使用する場合、無機充填材を含まないゴム材料では応力が低くなるため、シール材の変形が大きくなり、弁体同士の接触によるパーティクル発生などのトラブルの懸念がある。そこで無機充填材を含まず、動的部でも使用可能で、かつ耐熱性に優れた材料をコンセプトに開発した。

3-1) 基本特性

Table4に開発品D5370の基本特性を示した。

100%モジュラス、伸びにおいては、当社従来品と比較し、20%以上向上させた。応力が高くなるほど、変形への耐性が高くなり、伸びが大きくなるほど、変形に対する追従性が良

Table4 開発品 D5370 基本特性

開発品 D5370	
外観	濃褐色
硬さ(shore A)	71
引張り強さ(MPa)	12.0
伸び(%)	215
100%モジュラス(MPa)	3.92

注)上記データは測定値であり、規格値ではありません。

くなるため、開発品D5370は動的な用途にも適した機械特性を有すると考えられる。

3-2) 圧縮永久歪率

一般的に耐熱性評価として実施される圧縮永久歪試験により耐熱性を評価した。(Figure3)

評価結果から、260℃の高温においても良好な圧縮永久歪みを有しており、耐熱性に優れた材料であることが確認できる。他社FFKMと比較しても非常に小さな値であり、長寿命化が期待出来る。

[試験条件]
温度: 260℃、圧縮率: 25%、試料: φ3.53×40mm

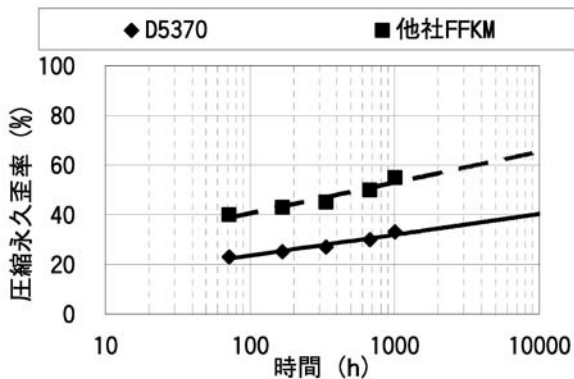


Figure3 D5370 及び他社 FFKM の圧縮永久歪率

3-3) 用途事例

開発品 D5370 は無機充填材の使用が好まれないクリーンな環境で、かつ高耐熱が求められる環境において優れた特性を有している。その特性を活かし以下の用途への適用が考えられる。

- ・プラズマ環境においてシール材のエッチングの程度が大きくパーティクルの発生が問題となっている部位
- ・ゲートバルブなどの動的なシール部位

4. 開発品 D5575

4-1) 高温蒸気環境への適合

FFKMは非常に安定した特性を有しているものの、高温

蒸気環境においては、顕著に特性を下げる事が確認されている。現状、乾熱環境においては300℃を超える環境でも耐え得るFFKMは存在するが、蒸気環境においては、200℃近傍が上限値と言える。つまり、200℃を超える蒸気環境では、使用出来る有機系のシール材は非常に限られてしまう。例えば、蒸気性に優れたFFKMであっても、200℃を超える場合は、耐熱性が不足することにより、長寿命は全く期待できない。また、TFE-Pr系のFKMの場合も同様で、FFKMに比べ圧倒的に安価ではあるものの、耐熱性が不足することで、交換頻度が増加し、材料費を無視出来るほどの費用がかかってしまう場合がある。高温でも使用可能なメタルガスケットの場合、フランジの開閉や、振動による微妙なフランジの動きに対し、対応することは困難である。

これらから、200℃を超える蒸気環境においては、適切なゴム材料のシール材は存在せず、その結果、ユーザーは現有のシール材を用い、メンテナンスサイクルの増加、シール信頼性の不足によるトラブルなどを慢性的に抱え、本来のシール材のコストを大きく超える費用が必要となっている。

これらの問題を解決するために、当社開発品のD5575を提案する。

4-2) 圧縮永久歪率

D5575の特性を把握するために、一般的な他社耐熱グレードFFKMと比較評価を行う。評価としては、一般的に耐熱性評価に用いられる圧縮永久歪試験を飽和蒸気環境にて実施する。

Figure4に175℃飽和蒸気圧縮永久歪率試験結果を示す。

[試験条件]
温度: 175℃、圧縮率: 25%、試料: φ3.53×40mm

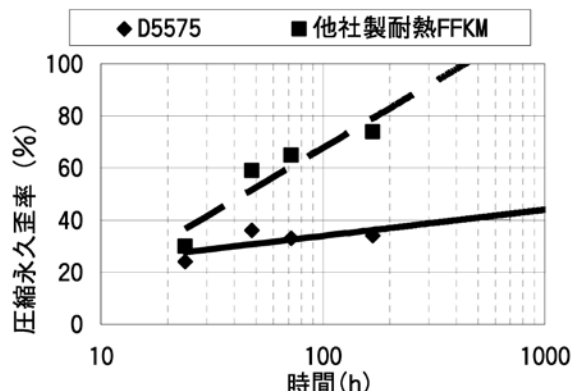


Figure4 D5575 及び他社 FFKM の圧縮永久歪率

乾熱環境では、特に大きな差異は確認されないものの、蒸気環境においては、決して175℃と言うFFKMにとっては高い温度ではないにもかかわらず、他社耐熱グレードは時間経過と共に、明らかに変形が進行し、200時間にも満たない段階でシール限界である80%変形に到達している。対してD5575は、初期こそ多少変形が見られるものの、48時間以降は全く変形しておらず、蒸気175℃近傍では全く劣化していないことが確認出来る。なお、FFKMの構造によっては、Figure5のように蒸気200℃では溶解してしまうものも存在する。しかしながら、特にこれは異常なことではなく、FFKMに限らず、ポリマー中の最も弱い部分が使用限界を超えてしまった場合、通常起り得ることであり、決して、FFKMとは言え、万能ではないと理解しておくことが必要である。



Figure5 FFKM200℃蒸気溶解写真

4-3) 基本特性

Table5にD5575の基本特性を示した。FLUORITZ[®]-HS同様にD5575は優れた機械的特性を有している。

Table5 D5575の基本特性

	D5575
外観	黒色
硬さ(shore A)	77
引張り強さ(MPa)	20.8
伸び(%)	180
100%モジュラス(MPa)	10.7

注) 上記データは測定値であり、規格値ではありません。

(abstract)

Among seals made from rubber material, general rubber construction NBR and EPDM cannot be used as they cannot withstand high temperature environments above 200°C. FKM rubber is more resilient but poses problems over long periods of usage. Perfluoroelastomer rubber is the only rubber material which can stably withstand high temperature environments above 200°C for extended durations of time.

Elastomer owes its thermal resistant characteristics to its molecular structure. Representative rubber-made NBR and EPDM units largely feature C-H bonding.

Most of Fluoroelastomer's (FKM) structure is due to stronger-energy C-F bonding--as well as some C-H bonding.

Perfluoroelastomer (FFKM) in particular, however, which features a C-F bonding structure throughout and does not include

5. おわりに

FFKMが様々な市場に浸透し始めて日が浅く、FFKMと合致する未開拓市場は、多数存在すると確信している。今後市場に最適な製品を提供するため、更なる開発を続ける所存であり、皆さま方よりご意見や情報、ご相談を頂ければ幸いです。

なお、本文中のデータは、当社における一定環境での評価データの一例であり、すべての使用環境に適合するわけではない。そのため、実際の使用に際して、使用環境での評価を実施し、特に高温環境においては、十分に適性を確認した上で使用して頂きたい。

6. 参考文献

- 1) 岡崎 雅則 バルカー技術誌 No. 1 2-4 (2001)
- 2) 岡崎 雅則 バルカー技術誌 No. 23 10-12 (2012)
- 3) 川村 敏雄:バルカーレビュー, Vol26, No.6 (1982)

C-H bonding, has excellent thermal resistance.

Our product lineup includes FLUORITZ®-HS, which has excellent thermal resistance, D5370, which contains no inorganic filler material (and is currently under development), and D5575, which features excellent steam resistant qualities (and is currently under development).

Keywords:

perfluoroelastomer, molecular structure, thermal resistance, steam resistant

(摘要)

橡胶材质的密封件在超过200℃的使用环境下,像NBR和EPDM等一般通用橡胶是无法适用的。就连耐热性优秀的普通氟橡胶(FKM)也很难长期使用。在超过200℃的使用环境下,可以长期稳定使用的只有全氟橡胶。

橡胶弹性体的耐热性主要取决于主链的分子结构。以NBR、EPDM为代表的一般橡胶材质主要由C-H键构成。而普通的氟橡胶(FKM)虽然含有部分C-H键但主要是由键能较大的C-F键构成。尤其是全氟橡胶(FFKM)主链中不含有C-H键,拥有完全氟化的结构,因此耐热性优秀。

本公司的产品阵容方面有耐热性优秀的FLUORITZ®-HS,适用于半导体行业的无机填充材D5370(开发品),耐水蒸汽优秀的D5575(开发品)。

关键词:

全氟橡胶、分子结构、耐热性、耐水蒸汽



岡崎 雅則 Masanori OKAZAKI
シール開発部 開発グループ



戸田 清華 Sayaka TODA
シール開発部 開発グループ