

Valqua Technology News

バルカー 技術誌

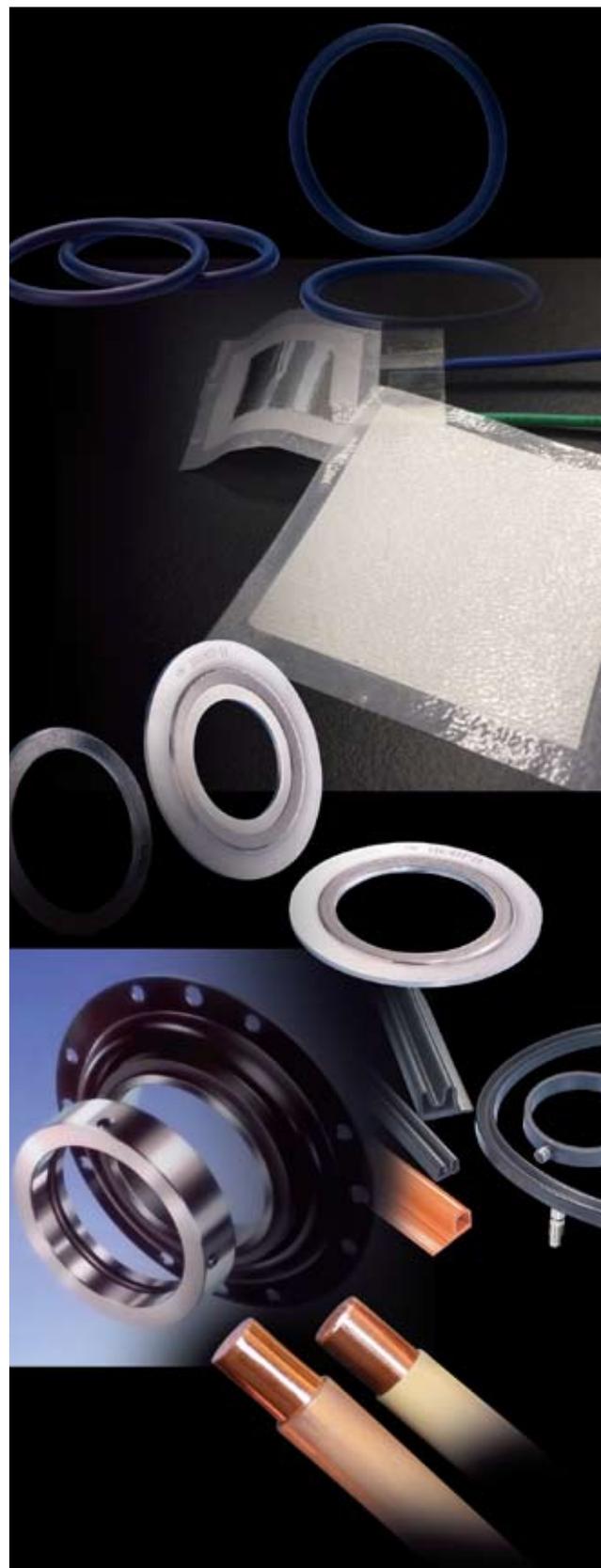
2014年 冬号

No.26 Winter 2014

【特集】

『耐熱性能に優れた製品と技術』

- **ご挨拶** 1
代表取締役社長 兼 CEO
瀧澤 利一
- **技術論文**
プラント向け高温用ガスケット 2
シール開発部 開発グループ
野々垣 肇
- **技術論文**
耐熱タイプパーフロロエラストマー FLUORITZ®-HS、
D5370(開発品)、D5575(開発品) 7
シール開発部 開発グループ
岡崎 雅則
戸田 清華
- **技術論文**
ふっ素系有機圧電材料の開発と応用 12
関西大学 システム理工学部 副学部長・教授
田實 佳郎
研究開発部 研究企画グループ
米田 哲也
- **製品の紹介**
インフラートシール® 18
シール営業本部
岡野 浩
- **製品の紹介**
ダイヤフラムシール 21
調達部
松下 正美
- **製品の紹介**
耐熱性に優れたPEEK™絶縁ワイヤー 24
機能樹脂事業部 技術部 チューブチーム
有本 優



日本バルカー工業株式会社

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

ご挨拶

日本バルカー工業株式会社
代表取締役社長 兼 CEO

瀧澤 利一



謹んで新年のご祝詞を申し上げます。

読者の皆さまには日頃より本誌をご愛読いただき洵に有難く厚く御礼申し上げます。

昨年の世界経済は、依然として不透明ななかで推移した一年となりました。欧米では財政・金融問題が断続的に発生、アジアではGDP世界第2位の中国においても成長スピードの鈍化がみられるなど、世界経済の回復は弱含みとなっています。一方日本国内では、ようやく長いデフレから脱しつつあり、また2020年の東京オリンピック開催が決まるなど、少しずつ明るさが見えてまいりました。

こうした状況のなか、当社はあらゆる変化を新たな成長へのチャンスと捉え、中期経営計画“NV・S6”を基軸に挑戦を続けております。成長分野、成長市場への積極的な事業展開と、徹底した事業の合理化を進め、CSR経営の推進、人材育成の強化により、グローバル市場で勝ち抜く企業を実現してまいります。

その実現に向け、当社ではこれまで培ったコア技術を基に、成長分野である「環境」「エネルギー」分野においては、新たな差別化技術の創出により、機能膜などの高付加価値製品の展開を図り、ふっ素樹脂の特性活用を進めています。また、成長市場である中国・ASEANに対しては、ローカルニーズに即した新製品開発を進めるとともに、シールエンジニアリングをより高め、安全・安心を実現するソフト&ハードの提供に力を入れています。本誌におきましては、よりシビアな高温環境下においても安全・安心に使用できる製品・技術をテーマに取り上げ、「耐熱性能に優れた製品と技術」特集としてご紹介させていただいております。

今後とも社会に貢献できる技術開発・製品開発を進め、お客さまに感動いただける製品・サービスをお届けいたします。同時にタイムリーな技術情報のご提供にも努めてまいります。本誌が当社製品をご理解いただく一助になれば幸いです。

最後になりましたが、今後とも一層のお引き立てを賜りますようお願い申し上げますとともに、読者の皆さまの益々のご発展を祈念いたしまして、新年のご挨拶とさせていただきます。

プラント向け高温用ガスケット

1. はじめに

ガスケットは、あらゆる産業でさまざまな流体、温度、圧力に対して長期間にわたりシールすることが要求される。仮に漏洩が発生した場合には、火災や爆発あるいは有害物質漏出による環境汚染といった問題をもたらすこともあるため、使用条件に適したガスケットを選定することが極めて重要となる。

石油精製、石油化学プラントや火力発電プラントなどでは蒸気やプロセス流体が数百度の高温になり、特に火力発電プラントにおける発電効率の向上に伴い、使用温度は上昇傾向にあるため、より耐熱性の高いシール製品が求められている。

本報ではこうしたプラントで使用されているシール製品の概要を紹介し、近年の動向についても触れる。

2. ガスケットの使用区分

プラントで使用されているガスケットは多岐にわたるが、使用温度別でFigure1のように大別される。

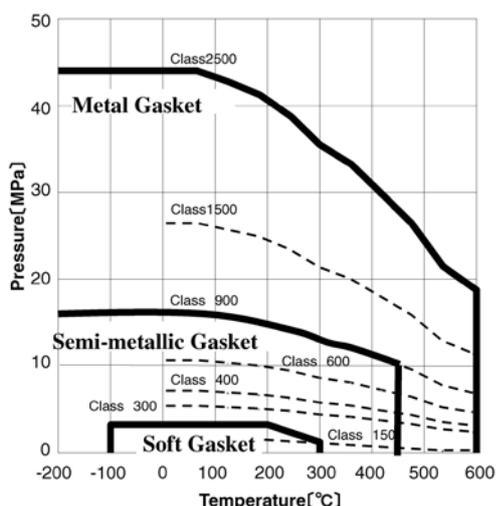


Figure1 ガスケット使用指針

高温用ガスケットの基本はメタルガスケットである。ただし、メタルガスケットは高压用途として用いられることが多い。Table1に主なメタルガスケットを示す。

Table1 メタルガスケット

名称	形状	使用圧力
レンズリング		~35MPa~
デルタリング		~35MPa
ダブルコーンガスケット		~25MPa
プレッシャーシール		~25MPa
リングジョイントガスケット		~15MPa~
のこ歯形ガスケット		~10MPa
メタル平形ガスケット		~10MPa

中温中圧～高温高圧領域に使用されるセミメタルガスケットはうず巻形ガスケット、メタルジャケットガスケットがある。300℃以下の低温低圧に使用されるソフトガスケットとしては、ジョイントシート、ふっ素樹脂系シートガスケット、膨張黒鉛シート(400℃)などがある。

プラントの運転条件をTable2に示すが、大半は500℃程度であり、これを超える場合はメタルガスケットが使用される。

Table2 プラントの主な運転条件

プラント	温度(℃)	圧力(MPa)
ナフサの熱分解	850	
火力発電 700℃級 USC	700	35
600度級 USC	620	31
超々臨界(USC)	593	24.1
超臨界	374.1	22.1
石油精製(接触分解)	470～540	
石油精製(接触改質)	450～540	0.5～3.5
アンモニア合成(Haber-Bosch法)	500	25～35
メタノール合成(低圧法)	200～300	5～10

3. 石油精製、石油化学プラント

450～500℃超までの反応領域ではうず巻形ガスケットが使用される。膨張黒鉛をフィルターにしたうず巻形ガスケットはシール性に優れ、よく利用されている。しかし、450℃を超える酸化性雰囲気(空気を含む)において使用される場合は、膨張黒鉛が酸化反応によって徐々に二酸化炭素になり消失する。そのため、450℃を超える条件の場合は、複合フィルターうず巻形ガスケットが使用される。複合フィルターうず巻形ガスケットは膨張黒鉛フィルターをシール要素とし、酸化雰囲気側に無機質紙やマイカなどの耐熱フィルターを配し、高温時の膨張黒鉛の酸化消失を耐熱フィルターで保護(酸素の供給を遮断)したもので、高温での長期シール性が維持できるガスケットである。Figure2に複合フィルターうず巻形ガスケットの構造を示す。

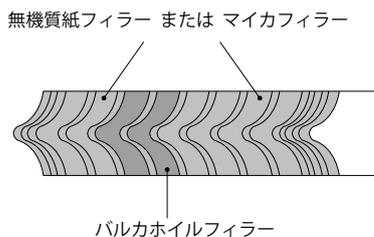


Figure2 複合フィルターうず巻形ガスケット

当社は複合フィルターうず巻形ガスケットとして、耐熱フィルターに無機質紙を用いたNo.8590Lシリーズと、マイカフィルターを用いたNo.M590Lシリーズをラインアップしている。

当社マイカフィルターは高温水蒸気雰囲気下での重量減少の原因となる補強用ガラスクロスを用いず、また、有機成分を大幅に低減することにより、優れた高温シール性を実現している。Table3にマイカフィルターの特性を、Figure3に熱サイクルシール試験結果を示す。また、高温での使用実績をTable4に示す。マイカフィルターは最大750℃まで使用可能であり、流動接触分解装置(FCC)やエチレンプラントなどの高温加熱蒸気ラインにも使用されている。

Table3 マイカフィルターの特性

フィルター	空气中 600℃×96h 加熱			
	重量減少率	形状保持性	柔軟性	耐粉体化
マイカ	1.9%	○	○	○
他社マイカ	4.8%	○	×	△
他社バミキュライト	6.0%	○	×	○

試料寸法 : JPI 300lb 2B
 加熱サイクル : 600℃×24h×20cycles
 締付面圧 : 150MPa
 内圧 : 1.5MPa (窒素ガス)
 シール試験方法 : 水没法

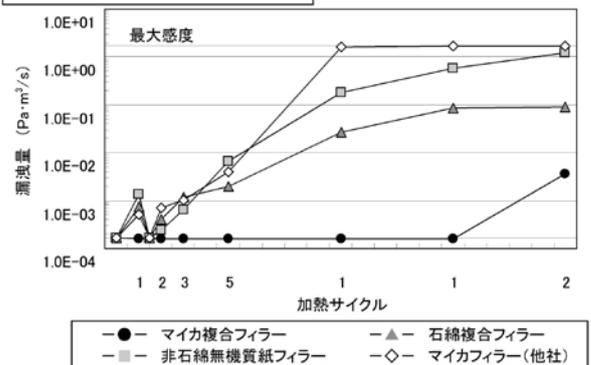


Figure3 熱サイクルシール試験結果

Table4 高温での使用実績

フィルター	設備・機器	温度	使用期間	状態
複合	RFCC設備	600℃	1年で定期交換	良好
複合	FCC設備	400～650℃	数ヶ月使用中	良好
複合	エチレンプラント	700℃	不明	良好
複合	エチレンプラント	350～500℃	4ヶ月で定期交換	良好
複合	エチレンプラント	500℃	1年10ヶ月使用中	良好
複合	ボイラー	400℃以上	11ヶ月使用中	良好
複合	無機繊維製造ライン	650℃	1年2ヶ月使用中	良好
マイカ	HTSポンプ	420℃	2～6年使用中	良好

2012年4月現在

しかし、複合フィルターうず巻形ガスケットも膨張黒鉛の酸化消失を完全に抑制することは不可能であり、時間経過とともに膨張黒鉛は消失し、いわゆる“寿命”が存在する。複合フィルターうず巻形ガスケットの寿命については、非石綿化のための緊急プロジェクトである2006年NEDO開発支援事業において、膨張黒鉛の酸化減量にArrhenius式を適用し、膨張黒鉛フィルター酸化の活性化エネルギーを測定し、その寿命予

測が可能であることを確認した¹⁾。すなわち、許容漏洩量以上の漏洩が発生する膨張黒鉛の消失量(限界消失量)が求められれば、膨張黒鉛消失の反応速度定数から算出される膨張黒鉛の消失速度によって、シール寿命を推定できる。

膨張黒鉛と酸素との反応は、反応速度は、式(1)のように酸素濃度と反応速度定数によって表される。

$$V = \frac{dW}{dt} = -kC[O_2] \quad (1)$$

V: 反応速度 W: 重量 t: 時間
k: 反応速度定数 C[O₂]: 酸素濃度

反応速度定数kは、式(2)で表され、いくつかの温度での反応速度定数を求め反応速度定数kと1/Tで整理すれば、活性化エネルギーを導くことができ、これにより、反応の律速過程の推定や任意の温度における反応速度定数を求めることができる。

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

A: 頻度因子 Ea: 活性化エネルギー
R: 気体定数 T: 絶対温度

膨張黒鉛単独での重量経時変化、及びフランジ締結したガスケットの膨張黒鉛消失減量の経時変化に Arrhenius 式を適用して、それぞれ膨張黒鉛単体、フランジ締結状態でのガスケットの膨張黒鉛の活性化エネルギーを求めた。(Table5)

Table5 膨張黒鉛消失反応の活性化エネルギー

	活性化エネルギー	
膨張黒鉛単体	Es	49.7 kcal/mol
フランジ締結状態	Ef	10.4 kcal/mol

膨張黒鉛単体の活性化エネルギーは、49.7kcal/molであり、この値は、Fullerによって導かれた膨張黒鉛の活性化エネルギー 44.2 kcal/mol²⁾や Zaghibらによる 44.9±0.5 kcal/mol³⁾とも整合するものである。一方、フランジ締結状態での膨張黒鉛消失の活性化エネルギーは、10.4 kcal/molであった。通常、拡散の活性化エネルギーは、反応の活性化エネルギーより小さく、2.9~9.6 kcal/mol程度とされる。すなわち、フランジ締結状態での膨張黒鉛の消失は、拡散律速が支配的であり、マイカファイラーによる酸素遮蔽効果がみとめられる。

次に、フランジ締結状態で膨張黒鉛の消失が進行したガスケット断面を観察したところ(Figure4)、外径側1巻き目の膨張黒鉛がほぼ消失しているのに対し、2巻き目は、ほぼ健

全であった。これより、複合ファイラーうず巻形ガスケットの膨張黒鉛の酸化消失は、ガスケットとフランジの界面に沿って進むのではなく、大気側から、膨張黒鉛1巻きごとに進んでいることがわかった。

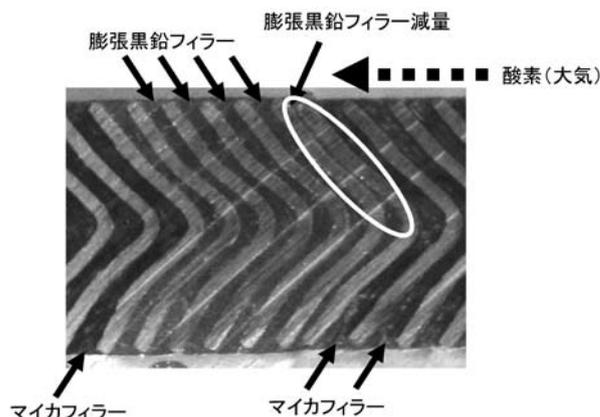


Figure4 約10%減量を生じたガスケット断面(外径側から大気侵入したケース)

こうして求めた膨張黒鉛の酸化消失速度と、膨張黒鉛の減量と漏洩量の関係からガスケットの寿命が求められる。すなわち、フランジ締結状態での膨張黒鉛消失の活性化エネルギーから対象温度での膨張黒鉛消失の速度定数を求め、膨張黒鉛消失速度を算出し、更に消失速度から、シール限界減量率となる時間を導いた。

NEDOの実証試験では、許容漏洩量を $4.7 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ とした場合のシール限界減量率67%としたとき、Table6に示したように、寿命予測結果は600℃で4.5ヶ月、450℃で約16ヶ月であった。

Table6 シール寿命推定結果例

温度	℃	600	500	450
推定寿命	month	4.5	9.8	15.7
	day	136	294	470
	h	3,260	7,066	11,272

4. 火力発電プラント他

火力発電でも現行の600℃級超々臨界(USC)ではうず巻形ガスケットが使用されている。ただし、火力発電は石油、石炭、天然ガスなどの化石資源を燃料としているため、資源の節減と二酸化炭素排出抑制の観点から、より一層の熱効率の向上が求められている。熱効率を向上させるためにはタービン入口条件の高温高圧化が必要で、特に次世代高効率発電システムとして期待される700℃級超々臨界圧発電

(A-USC)では、金属材料開発を含めた開発が国家プロジェクトとして進められている。

その他の高温領域としては、製鉄所のコークス炉や高炉、転炉などが挙げられる。これらは内圧が極めて低いため、高度なシール性は必要なく、織布ガスケットなども多く用いられている。当社ではバルカテックスガスケットとしてNo.N214、No.N314およびNo.N314に無機充填材を含浸し気密性を高めたNo.N314KSをラインアップしている。(Table7)

Figure5にN314とN314KSのシール性比較を示す。

Table7 バルカテックスガスケット

製品番号	製品概要	使用温度
No.N214	ゴム引きガラス繊維を所定の平面形状に仕上げたガスケット	400℃
No.N314	ゴム引き金属線入りセラミック繊維布を所定の平面形状に仕上げたガスケット	800℃
No.N314KS	ゴム引き無機充填材・金属線入りセラミック繊維布を所定の平面形状に仕上げたガスケット	800℃

試料寸法 : JIS 10K 100A
 加熱条件 : 400℃×15h
 締付面圧 : 20MPa
 流体 : 窒素ガス
 シール試験方法 : 水没法

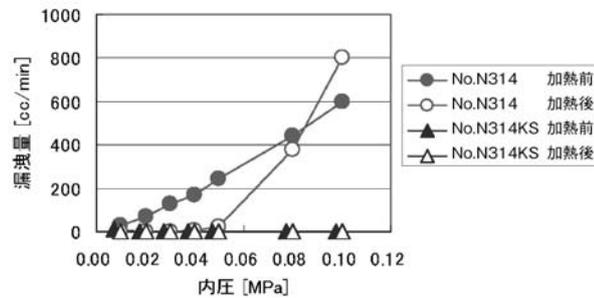


Figure5 No.N314KSとNo.N314シール性能比較

ボイラ・タービンの排熱ダクトの継手部分、ダンパ、マンホールなどにグランドパッキングが使用される例も少なくない。No. N340Mは基材に耐熱性の高いセラミックを使用しており、また、シール性向上を目的とした充填材にも無機化合物を使用しているため、耐熱性、耐薬品性に優れている。

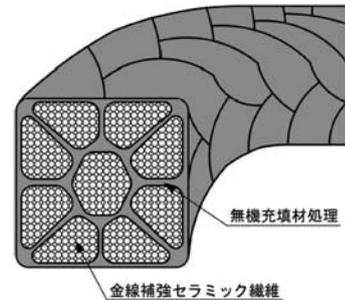


Figure6 No.N340M構成

Table8 No.N340M使用範囲

温度限界	800℃
圧力限界	0.49MPa

※ 高度の気密性が要求される箇所には適さない。

5. おわりに

今日、高温用ガスケットの主体はうず巻形ガスケットであるが、膨張黒鉛は450℃以上で酸化消失するため、複合ファイラーうず巻形ガスケットが使用されてきた。しかし、火力発電プラントをはじめ、高温化が進むことが予想され、より高度な高温仕様が要求されることも考えられる。そのため、マイカファイラーなどの耐熱ファイラーの高度化やメタルガスケットの充実など、ニーズに応じた製品開発を行っていく所存である。

6. 参考文献

- 1) NEDO平成18年度成果報告書、緊急アスベスト削減実用化基盤技術開発プロジェクト、シール材の非石綿代替製品に関する寿命推定実証技術の研究開発、2007年3月
- 2) E.L. Fuller, J.M. Okoh Kinetics and mechanisms of the reaction of air with nuclear grade graphite: IG-110, J of nuclear materials 240 (1997), 241-250.
- 3) K.Zaghib, X.Song, K.Kinoshita, Thermal analysis of oxidation of natural graphite: isothermal kinetic studies, Thermochemica Acta 371 (2001), 57-64.

(abstract)

The plant makes use of a variety of gaskets. Depending on the usage, selecting the proper sealant is of utmost importance. High temperature gaskets are primarily metallic and semi-metallic. Metal gaskets are suitable for high pressure situations. In oil refining, petrochemical, and thermal power generation plants temperatures can reach 500℃; here Spiral Wound Gaskets are largely employed. Metal gaskets are used in the case where temperatures exceed 500℃.

Although Spiral Wound Gaskets make use of an expanded graphite filler and a compound filler when temperatures exceed

500°C, deterioration and shortened service life due to oxidization has necessitated the development of resilient new fillers such as mica.

Keywords:

high temperature gaskets, Spiral Wound Gaskets, mica

(摘要)

生产装置中会用到各种各样的密封垫片,符合使用条件的垫片选型则是重中之重。

高温用密封垫片基本上是金属、半金属密封垫片,其中金属密封垫片是高压用途下的主要选择。

石油精炼、石油化学以及火力发电相关的生产装置,多数都在500°C左右,使用的主要是缠绕密封垫片。超出该条件的情况则使用金属密封垫片。缠绕密封垫片中常用到膨胀石墨填料带以及复合填料带,但是膨胀石墨的氧化消失以及由此带来的寿命问题使得云母等耐热填料带的开发变得越发重要。

关键词:

高温用密封垫片, 缠绕密封垫片, 云母



野々垣 肇 Hajime NONOGAKI
シール開発部 開発グループ

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)	$-(CF_2-CF_2)_m-(CF_2-CF)_n-(X)-$ <p style="text-align: center;">完全ふっ素化 O-CF₃ ↑ 架橋部位</p>
ふっ素樹脂 (参考)	PTFE $-(CF_2-CF_2)_m-$ PFA $-(CF_2-CF_2)_m-(CF_2-CF)_n-$ <p style="text-align: center;">O-CF₃</p>
ふっ素ゴム 2元系 (FKM)	$-(CF_2-CH_2)_m-(CF_2-CF)_n-(X)-$ <p style="text-align: center;">↑ CF₃ ↑ 水素原子含有 架橋部位</p>
シリコンゴム (VMQ)	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \\ -(Si-O)_m-(Si-O)_n- \\ \quad \\ CH_3 \quad CH=CH_2 \end{array}$ <p style="text-align: right;">← 架橋部位</p>
ニトリルゴム (NBR)	$-(CH_2-CH=CH-CH_2)_m-(CH_2-CH)_n-$ <p style="text-align: center;">↑ 架橋部位 CN</p>
エチレンプロピレンゴム (EPDM)	$-(CH_2-CH_2)_m-(CH_2-CH)_n-(CH_2-CH)_1-$ <p style="text-align: center;"> ↑ CH₃ 架橋部位</p>

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。

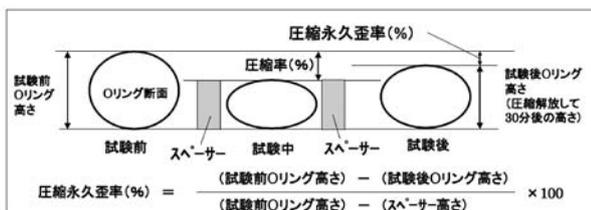


Figure1 圧縮永久歪率の測定方法、及び算出方法

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)

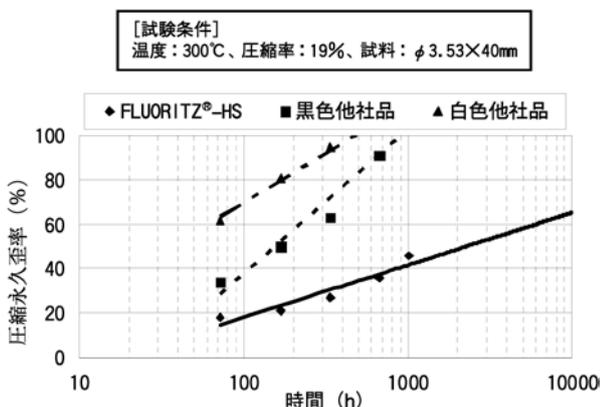


Figure2 圧縮永久歪率測定結果

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。

Table3 FLUORITZ®-HSの基本特性

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、変形に対する追随性が良

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

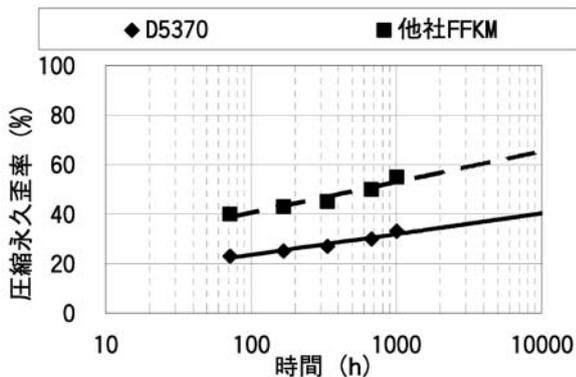


Figure3 D5370 及び他社 FFKM の圧縮永久歪率

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

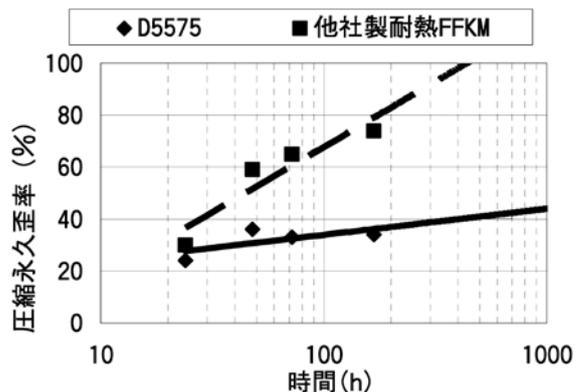


Figure4 D5575 及び他社 FFKM の圧縮永久歪率

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必要がある。



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

ふっ素系有機圧電材料の開発と応用

1. はじめに

近年、フレキシブル性を特徴とする有機圧電材料の開発が盛んに行われている。薄膜大面積化が可能という特徴を生かし、ウェアラブルエレクトロニクスを始めとする、種々の用途への展開が想定されている。しかし、圧電特性、耐熱性の点では、既存のセラミックス系圧電材料に及ばない点があることも事実である。

本報では、当社が開発した従来にない高い圧電特性を示し、かつ、耐熱性に優れたふっ素系有機圧電材料の特徴を紹介する。当社は、多孔性ふっ素材料を用い、構成材料、多孔構造、気孔率などの因子を制御することによって、以下に示すような優れた特性を有する有機圧電材料を開発することができた。

- (1) 高い圧電特性 $d_{33} > 100$ pC/N (優れた応答性)
- (2) 優れた高温・高湿耐久性
- (3) 軽量・フレキシブル、良好な形状追従性

圧電材料は、Figure 1 に示すように、セラミックス系とポリマー系に大別され、主な材料としては、前者はチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が、後者はポリふっ化ビニリデン(PVDF)が知られている。

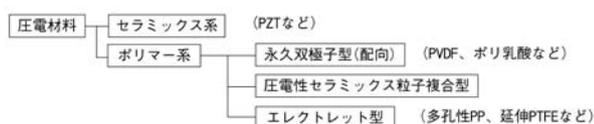


Figure 1 代表的な圧電材料の分類

ポリマー系では、PVDFと圧電メカニズムが異なる各種構成の材料があり、高圧電率化などの特性向上が検討されてきたが、未だセラミックス系材料の圧電特性や耐熱性に及ばないのが実情である。

以下に各材料について現状とその課題を述べる。

1880年にキュリーらが石英やロッシェル塩などへの応力負

荷により、電気分極が生じるという圧電効果を検証したことから圧電材料の実用的な利用が始まった。主に、PZTをベースとしたセラミックス系材料が知られており、各種圧力センサーや超音波振動子などとして広く用いられ、長い使用実績もあり信頼性の高い材料であるといえる。

一般的にセラミックス系材料は脆いために加工性が悪く、大面積かつ薄膜材料として、成形・加工するのが困難である。また、PZTには環境負荷の大きい鉛が含まれているが、代替材料がないためにEUにおいてもRoHS指令に対して適用免除の対象となり継続して使用されているのが実情である。このような背景から、近年では鉛フリー材料の研究も多数報告されている。

これに対し、大面積かつフレキシブル性を有する圧電材料として、PVDFに代表される有機圧電材料がある。これら有機圧電材料は、基本的に鉛を含まないことから環境に配慮した材料といえる。

永久双極子型圧電材料は、1969年に河合がPVDFを一軸延伸することによって得られるβ型結晶が自発分極を示す結晶構造を有し、さらに、コロナ分極処理を施すことによって圧電特性を示すことを明らかにして以来、種々の研究開発がなされてきた¹⁾。この方法は、以下に述べる圧電性セラミックス粒子複合型とは異なり、圧電特性の発現を圧電性セラミックス粒子に頼らないために、ポリマー材料が本来有する柔軟性を損なうことなく大面積の材料を比較的容易に作製できるという点でメリットがある。更に、圧電性を示すβ型結晶の割合を高め、熱的な安定性の向上と未延伸で圧電性を発現するものとして、ふっ化ビニリデン(VDF)と三ふっ化エチレン(TrFE)の共重合体に関する検討がなされてきた²⁻³⁾。これらPVDF系材料は、圧電特性ではセラミックス系には及ばないものの、既に圧力センサーや超音波振動子として活用されている。しかしながら、これらPVDF系材料はPZTと比較すると圧電特性が小さく、また焦電性を有するという問題から用途が限定されていた。

近年では、ポリ乳酸の延伸膜もその分子構造から圧電性

を示すことが明らかにされ実用研究が進み³⁻⁴⁾、各社からその成果が相次いでリリースされている⁵⁻⁶⁾。ポリ乳酸を利用した圧電材料は分極処理を必要とせず、また、ずりの圧電特性および高い透明性を有していることが特徴であり、主に電子デバイスへの応用が検討されているホットな材料である。

一方、柔軟なゴム材料に圧電性セラミックス粒子を配合して圧電材料として利用する検討がなされている。ゴムの柔軟性を活かすためには、配合する圧電性セラミックス粒子をより少量にする必要があるが、高い圧電特性を発現させるためには、逆に多量のセラミックス粒子を配合する必要があるものの、柔軟性が失われる。間々田らは、このトレードオフの関係を両立させるために、圧電性セラミックス粒子をゴム中で配向させる方法を検討し、圧電特性 d_{33} が85pC/Nまで向上することを報告している⁷⁾。しかしながら、圧電性の発現にはPZTなどのセラミックス材料を用いていることから鉛フリーではない。

更に、多孔構造を有するポリマー材料がエレクトレット性の圧電特性を示すことがS. Baureらによって示された⁸⁻⁹⁾。その後、フィンランド国立技術開発センター (VTT) が、多孔性を有するポリマー材料が非常に大きな圧電特性を示す事を見出し、その値がPVDF系材料の特性を凌駕し、PZTに迫る事を見出した。これは、多孔部分に電荷をトラップすることによって、多孔部分が巨大な双極子として振る舞うエレクトレット型圧電材料として機能するものである。近年ではEMFIT社がこの技術を利用して、多孔性ポリプロピレンをベースとした材料を開発し、主に医療・介護の分野で感圧センサーとして製品化している¹⁰⁾。ポリプロピレンがベースであるために耐熱性が50℃程度と低く、使用用途が限定されるものの、近年では、耐熱性を改善する取り組みも進められている¹¹⁾。

Table1に上述の代表的な圧電材料について主な特徴を示した。

Table1 代表的な圧電材料の特徴比較

	代表例	圧電メカニズム	圧電率 d_{33} (pC/N)	耐熱温度	柔軟性	大面積化
無機系	PZT	強誘電型	100~600	> 300℃	△	△
	PVDF	強誘電型	~40	< 80℃	○	○
有機系	多孔性PP	エレクトレット型	100~170	< 50℃	○	○

有機圧電材料は、セラミックス系にはない柔軟性や大面積化の点でメリットがあるが、圧電特性や耐熱性に関してはセラミックス系材料に及ばず、広く普及するには至っていない。

有機圧電材料に関する上記の実情を鑑み、当社は耐熱

性に優れたふっ素系材料を用いた有機圧電材料の開発を行い、既存の有機圧電材料にはない高い圧電特性と耐熱性の向上を達成できた。これにより既存のセラミックス系圧電材料からの代替およびフレキシブルなデバイスへの応用など、新たな用途開拓が可能となったと考えている。

2. 開発品の特長

今回開発したふっ素系有機圧電材料の主な特長は以下の通りであり、それぞれの特長について詳細を述べる。

- (1) 圧電特性 d_{33} が100pC/N以上(応答性に優れる)
- (2) 優れた高温・高湿耐久性
- (3) 軽量・フレキシブル、良好な形状追従性

2-1) 圧電特性

今回開発したふっ素系有機圧電材料は、多孔性エレクトレット型圧電材料である。多孔性エレクトレット型としては、既に多孔性PPや延伸PTFEを利用した検討¹²⁾がなされているが、Table1に示すように、セラミックス系なみの特性を持つものがなかった。

当社は、種々検討を進める中で、多孔性ふっ素材料を用い、材料構成、多孔構造、気孔率などの種々の因子を制御することによって、セラミックス系なみの特性を発現させることが可能である事を見出した。

Figure2に開発品と既存品の特性を比較した。

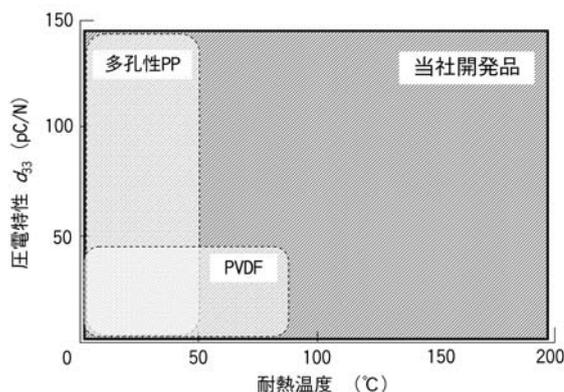


Figure2 開発品と従来品の特性比較(圧電特性・耐熱温度)

ふっ素系材料の代表的な材料であるPVDFは80℃程度の耐熱性があるが、圧電特性 d_{33} が約40pC/Nと低い。一方、多孔性PPは圧電特性 d_{33} が100pC/N以上であるのに対し、耐熱性が50℃以下と低い。多孔性の延伸ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、耐熱温度は高いものの、圧電特性 d_{33} が約50 pC/Nである。当社の開発品は、低温(-30℃)、

常温および200℃暴露後に圧電特性 d_{33} が100pC/N 以上あることを確認している。

高い圧電特性 d_{33} を持つということは、厚さ方向への微小な変形量に対して、良好な応答性が期待でき、非常に小さな隙間への挟み込みによる高感度センシング用素子などとしての活用が可能となる。

2-2) 高温特性

Figure3に高温条件に暴露後の圧電特性の測定結果の一例を示す。

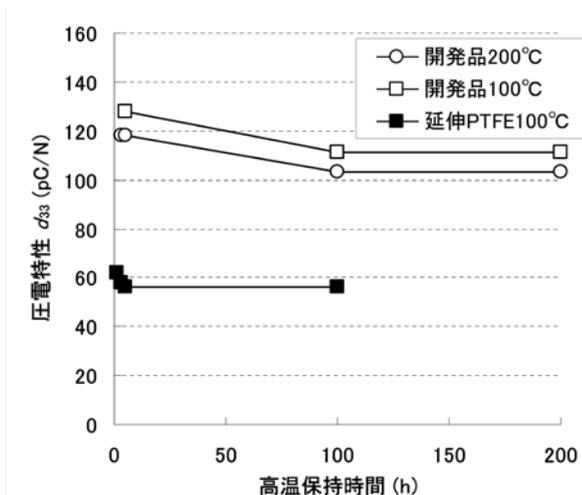


Figure3 高温試験後の圧電特性の変化

当社開発品と、当社の延伸PTFE膜を利用したサンプルに対してコロナ分極処理した後、100℃、200℃の恒温槽に所定時間保管し、その後、常温に戻して圧電特性を測定した。

開発品は、200℃暴露後も圧電特性 d_{33} が100pC/N 以上の値を示したが、延伸PTFE膜を利用したサンプルは約60 pC/Nまで低下した。

この結果から、ふっ素系多孔性材料では、多孔構造の各種因子を制御することによって、特に高温条件下でも高い圧電特性を保持することが可能であることが分かった。

2-3) 高温高湿特性

エレクトロニクス分野や自動車分野での用途を想定した場合、高温高湿条件に対する耐久性が求められる。一般的に、多孔構造のエレクトレット型圧電材料の場合は、内部に保持した電荷は環境中の水分の影響によって容易に減衰すると考えられている。これに対し当社開発品は、撥水性を有するふっ素系材料のみで構成しており、湿度に対して一定の耐久性を確保できた。

Table2に85℃ /85% RH/200hの耐久性試験を実施した結果を示す。

試験方法	試験条件	試験後圧電特性 d_{33} (pC/N)
高温高湿保管	85℃ /85% RH/200h	130~180
常温乾燥保管	RT/25% RH/200h	170~200

常温の乾燥条件で保管したサンプルは、200h 後に圧電特性 d_{33} が170~200pC/Nであった。一方、85℃ /85% RH/200hの高温高湿暴露後であっても圧電特性 d_{33} が130~180pC/Nの値を保持しており、常温乾燥条件と遜色ない良好な値を示した。このことから、当社開発品は、長時間の高温高湿暴露後も、高い圧電特性を保持可能であることが示唆された。

3. 使用例

3-1) 応答性制御の例

開発品を用いて、シート厚みが異なる2種類の圧電シート(サンプルA, サンプルB)を作製し、外部応力に対する応答性挙動を観察した。その結果をFigure4及びFigure5に示す。3センチ角の圧電シートの厚み方向にロードセルによって荷重を負荷し、生じる電荷量の変化を計測して評価した。

Figure4に示したように、圧電シート厚みを制御することによって、応答性が大きく変化することが分かった。サンプルAは応力に対する電荷量変化の立ち上がりが急峻であり、高感度のセンシングが可能であると想定される。一方、サンプルBは約0.1N/cm²付近に屈曲点があり、0.1N/cm²以下の応力域では、サンプルAと同様に電荷の変化量が大きいため、微小応力に対応したセンシング材料として適用可能と想定される。0.1N/cm² 以上では広い応力域に対応したセン

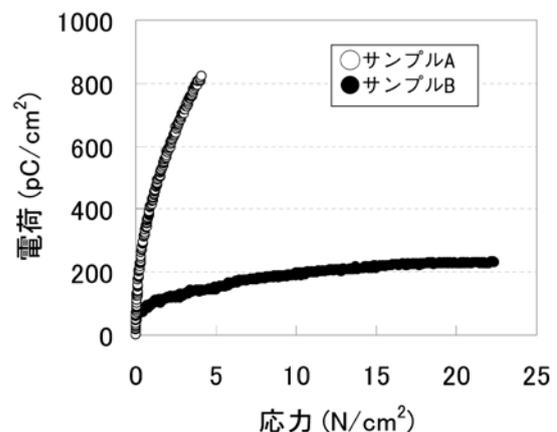


Figure4 構造による応答性の違い(0~20N/cm²)

サーとして利用可能と想定され、例えば、大きな衝撃力を検知するセンサー用途、トラフィックセンサーのような重量検知センサーなどに利用できるものと考えられる。

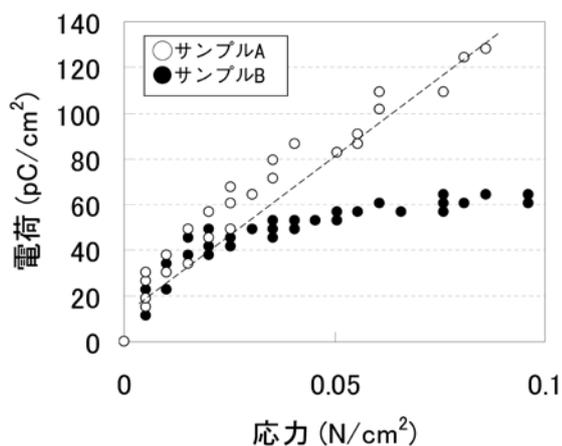


Figure5 低応力域での応答性挙動

更に、Figure5に示すように $0.1\text{N}/\text{cm}^2$ までの微量応力域について詳細に確認すると、サンプルAはサンプルBよりも、特に微小応力域においてリニアに近い挙動でより大きな電荷量変化を検出可能である事がわかった。従って、サンプルAは微小応力下の高感度センシングに特に有効に活用可能であると想定される。例えば、バイタルデータなどの微小振動のモニタリングや装置の異常振動感知センサーとしての利用が想定される。

今回は、シート厚みの異なるサンプルAおよびサンプルBの2種類のみ挙動を示したが、多孔構造、気孔率、厚さなどの因子を制御することによって、種々の応答性を有する圧電シート的设计・ラインナップが可能である。

3-2) 測定事例

Figure6～Figure8に実使用で想定される種々の応力や振動に対する応答性を観察した結果を示す。

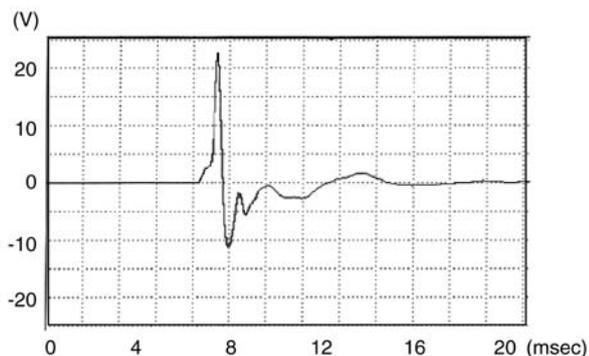


Figure6 衝撃力に対する応答性

まず、衝撃力検知などを想定し、直径17mm、重量180gの金属製棒を圧電シートの上から20cmの所から自由落下させた際の衝撃力に対する応答性をFigure6に示した。

この実験から、開発品は大きな衝撃力に対して±数十ボルト程度の良い応答性を示すことが分かった。

次に、手首の脈動部分に圧電シートを密着させて巻き付けその応答性を計測した。計測結果をFigure7に示す。

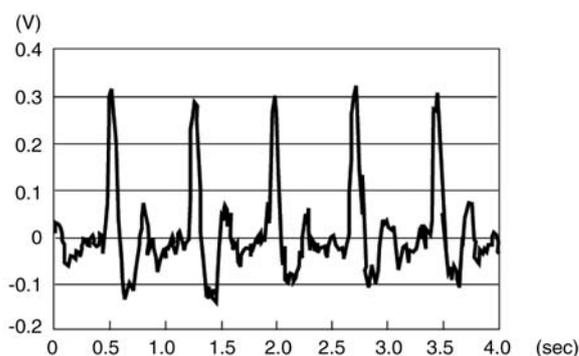


Figure7 微小振動に対する応答性(脈拍)

当社開発品は、脈動を鮮明に再現することが可能であることが分かった。このような微小な振動に対しても優れた応答性を示すのは、開発品の圧電特性 d_{33} が大きく高感度であることに加え、フレキシビリティが高く形状追従性に富むことが要因であると考えている。

また、携帯電話のバイブレーション振動を計測した結果をFigure8に示した。

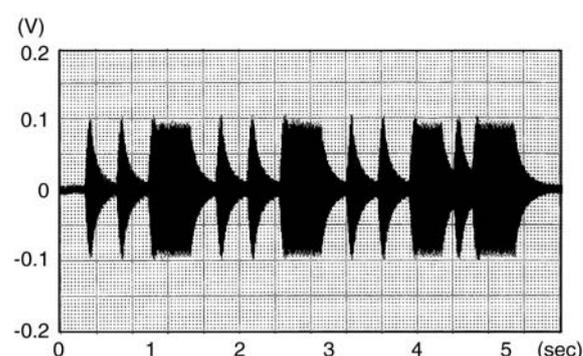


Figure8 携帯電話バイブレーション測定の一例

バイブレーションのような比較的周波数の高い振動に関しても、振動パターンを含め再現性よく検出できることが分かった。

以上の結果から、当社開発品は、前述したように高温高湿に対する耐久性を有し、かつ、従来のエレクトレット型圧電材料なみの高いセンシング性能を示すことが分かった。

4. まとめ

従来にはない、高い圧電特性と耐熱性および耐湿性、フレキシブル性に優れたふっ素系有機圧電材料の開発を行った。多孔性ふっ素樹脂をベースとした材料において種々の構成に関して検討した結果、以下の特徴を示す有機圧電材料を開発することができた。

- (1) 圧電特性 d_{33} が 100pC/N 以上である。
- (2) 200°C に対する高温耐久性を有する。
- (3) 85°C /85% RH/ 200h 高温高湿に対する耐久性を有する。
- (4) 多孔構造、気孔率、厚さなどの因子を制御することによって、応力に対する応答性を制御することが可能である。
- (5) 衝撃力のようなより大きな応力から、脈動のような微細な振動挙動まで、幅広い応力に対する応答性を有する。

5. おわりに

今回開発したふっ素系有機圧電材料は、高い圧電特性、耐熱性、耐湿性を持つことが明らかとなった。このような特長を活かし、今後は、プラント分野、輸送機器分野、ヘルスケア分野、電子機器分野など幅広い用途への展開を視野に検討する予定である。

これまででは、主にセンシング用途での利用を想定した評価を行ってきた。これは、変形を電気に変換する機能(正圧電現象)を利用していることから、今後は振動を利用したエネルギーハーベスト(環境発電)への展開も考えられる。また、圧電材料は、逆圧電現象として電気によって変形を生じさせることも可能であるため、アクチュエーターとしての展開も考え

られる。

本報で紹介した測定データは開発品の一例を示したものである。なお、本開発品は特許出願中である。

6. 参考文献

- 1) H. Kawai, Jpn J. Appl. Phys., vol. 8 pp. 975-976(1969)
- 2) T. Furukawa, Phase Transitions: A Multinational Journal, vol. 18, 3-4, pp. 143-211 (1989)
- 3) E. Fukada, Jpn. J. Appl. Phys., 37, pp.2775-2780 (1998)
- 4) T. Yoshida, K. Imoto, T. Nakai, R. Uwami, T. Kataoka, M. Inoue, T. Fukumoto, Y. Kamiura, A. Kato, Y. Tajitsu, Jpn. J. Appl. Phys., 50, (2011) 09ND13.
- 5) 村田製作所技術広報誌 metamorphosis 16号(2012)
- 6) 帝人、関西大学、プレスリリース資料(2012年9月6日付)
- 7) S. Mamada, D. Sato, N. Yaguchi, M. Suzuki, M. Hansaka, RTRI REPORT, vol. 25, No. 10, pp. 39-44 (2011)
- 8) G. S. Neugschwandtner, R. Schwodiauer, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, Appl. Phys., A 70, pp. 1-4 (2000)
- 9) S. Bauer, Piezo, Pyro, and Ferroelectrets, IEEE Trans.Diel.Elec.Insl., 13 (5), pp. 953-962, (2006)
- 10) EMFIT 社ホームページ, www.emfit.com
- 11) P. Mika, et. al., Key Eng. Mater., vol. 538, pp. 65-68 (2012)
- 12) S. Kaimori, J. Sugawara, Y. Tajitsu, Polymer Preprints, Japan Vol. 61, No. 1, p.1296 (2012)

(abstract)

A new polymer piezoelectric film with a high piezoelectric coefficient (d_{33}) has been developed showing excellent high-temperature/high humidity stability. The film is made of a porous fluoropolymer and can be formed into various sizes and shapes. The high d_{33} coefficient showed more than 100 pC/N.

Due to its large, stable d_{33} coefficient, the film has shown that it can be used with flexibility as a highly sensitive sensor for detecting pressure, vibration, and biological vital signs, etc. Furthermore, film maintained integrity at more than 100 pC/N despite exposure to conditions of 200°C/200h and 85°C/85%RH/200h. These results indicate that this porous fluoropolymer based piezoelectric film can be used under high temperature/high humidity conditions.

Keywords:

piezoelectric film, high piezoelectric coefficient (d_{33}), excellent high-temperature/high humidity stability, flexibility, highly sensitive sensor

(摘要)

開発了一种在高温高湿环境下具有高压电率(d_{33})的新型有机薄膜压电材料。这种有机压电薄膜由多孔性氟系树脂构成,可以加工成各种尺寸和形状。该有机薄膜的压电率有100 pC/N以上,因此可以作为柔软性高感度元件使用(例:压力传感器,振动传感器以及生物传感器等)。特别是在200°C/200 h,或85°C/85%RH/200 h条件下暴露以后,压电率能够维持在100 pC/N以上。由此可见,这种由多孔性氟系材料为基本成分的有机压电薄膜,在高温高湿环境下具有良好的应用可行性。

关键词:

高温高湿环境,高压电率,有机薄膜压电材料,柔软性,高感度压力传感器

‘No Photo’

田實 佳郎

関西大学 システム理工学部

副学部長・教授



米田 哲也 Tetsuya KOMEDA

研究開発部 研究・企画グループ

インフラートシール®

1. はじめに

インフラートシール®はスライドドアやゲートなどの可動部分の隙間を有する個所に多く用いられているシール材で、内圧を供給することにより膨張し、シール相手面に対してコンタクトしてシールする特徴を有している。本報においては、より多くのお客様にご使用頂けるよう、製品紹介を行う。

2. インフラートシール®とは

インフラートシール®は補強布入りのゴム、またはゴム単体によって構成された中空状で、使用方法、使用条件、使用目的によって円形状、額縁形状のエンドレス、及び直線形状に成形したシール材である。

一般的なパッキン・ガスケット(O-RING、配管フランジガスケットなど)はシール材を圧縮した際に発生する反発力でシール性を付与させるが、インフラートシール®は中空部分に圧力を印加してシール材自体を膨張させ、印加した圧力で接触面圧を発生させ、流体のシールを行う画期的な構造のシール材である。(Figure1)

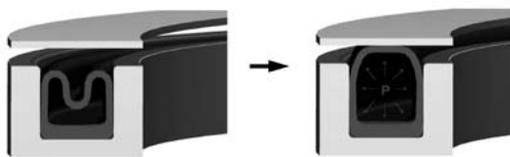


Figure1

インフラートシール®はその構造上、シール材としてだけでなく、パワーアクチュエータ、ハンドリングシステム、エアチャックなどにも適用が可能である。(Figure2)

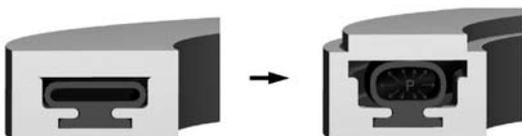


Figure2

3. インフラートシールの特徴

インフラートシール®はそのユニークな機構により以下のような特徴を有しており、従来のシール材とは異なる特性を活かして、機器・装置の設計が可能となる。

3-1) 面圧付加機能

従来のパッキンのように外力によって締め付ける(圧縮する)必要が無く、インフラートシール®自体が膨張しシール面に対して面圧を発生させることが出来る。この機能により、シール材を外力で圧縮する必要が無く、シール面の隙間を保ったままで扉やシャッターを開閉させることができ、大きな駆動力や複雑な機構が不要となる。

3-2) シール面を選ばない

自らが膨張してシール面に接触する構造で変位量が大きいため、従来のシール材(O-RINGなど)ではシール性能に影響が発生するようなシール面(扉やシャッターなど)に多少のうねりや凹凸(滑らかなもの)がある場合でも、良好なシール性能を発揮する。また、シール面が圧力や動きによって変動した場合でも、許容ストローク範囲内であれば追従が可能である。

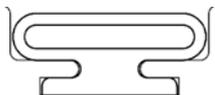
3-3) クリープ耐性

圧縮タイプのガスケット、パッキンと異なり、インフラートシール®はクリープ現象が発生せず、クリープ(圧縮永久歪み)に起因するシール性能の経時変化が起こらず、増締めは不要である。

4. 断面構造について

インフラートシール®は内部の中空部分に圧力を供給して膨張させるシール部品である。標準品(標準断面)には①反転タイプと②膨張タイプがあり、各々の断面構造で膨張す

Table1 断面のタイプと特徴

断面のタイプ	反転タイプ	膨張タイプ
断面構造 (形状)		
膨張の メカニズム	シール中央の凹部が中空部分への供給圧力によって反転し膨張する。 膨張は両肩部分より中央の凹部の膜が転動するようにせり出す。 膨張過程では中央の凹部が残ったままシール相手面に接触する。	供給圧力によって扁平な膜が膨らみ断面が円形状に変形する。 膜の中央部(断面上部の中心)がせり出すように膨張する。
メリット	必要なストロークに対して幅寸法が小さくできる。 (設定する隙間寸法に対して溝及びシール材の幅方向の寸法がコンパクトになる。)	シール面の変動許容範囲が広い。 (隙間ゼロから最大までの間で変動しても使用可能である。) 膨張過程に於いてシール相手面と擦れることがない。
デメリット	隙間の変動に対しての許容範囲が狭い。(断面寸法で使用可能な隙間が限定される。) 膨張過程に於いてシール相手面と擦れが発生する。	必要なストロークに対して幅寸法が大きくなる。 (設定する隙間寸法に対してシール材の幅及びリテーナを使用する構造であるが故に幅方向の寸法が大きくなる。)

るメカニズムと特徴が異なり、各々にメリットデメリットがある。概ね反転タイプと膨張タイプの特性は相反することが多い傾向にある。(Table1)

5. ラインアップ

5-1) サイズのラインアップ

インフラートシール®は断面構造で反転タイプと膨張タイプの2タイプ、断面サイズでタイプA~タイプGまでの合計7サイズをラインアップしている。(Table2)

本報では、断面サイズと適用可能なクリアランスサイズの紹介をする。インフラートシール®のラインアップはクリアランスサイズを基本としており、お客様で設計される装置のクリアランスに応じて選定することが出来る。

5-2) 材質のラインアップ

インフラートシール®は標準ゴム材質としてEPDM、CR、NBR、VMQを準備しており、このゴム膜をポリアミド、またはアラミドの繊維(織布)で補強する。圧力供給口金材質はSUS304が基本であるが、標準外として他の金属材質でも製作可能である。インフラートシール®は中空を形成するためにエンドレス加工部(継ぎ目)にゴム製の芯を挿入して製造する。このゴム製の芯はNBR、EPDM、FKMで成形された物で、本体材質に応じて当社にて設定する。Table3にゴム材質と補強布材質のラインアップについて紹介する。

Table2 サイズのラインアップ

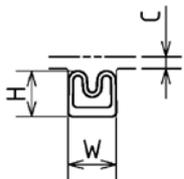
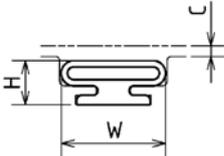
断面タイプ	断面形状	サイズ	
		タイプ	寸法
反転タイプ		タイプA	W: 15mm H: 12.5mm C: 0~1.0mm
		タイプB	W: 20mm H: 19mm C: 1.0~5.0mm
		タイプC	W: 25mm H: 24mm C: 5.0~8.0mm
		タイプD	W: 35mm H: 34mm C: 8.0~12.0mm
膨張タイプ		タイプE	W: 30mm H: 16mm C: 0~5.0mm
		タイプF	W: 50mm H: 21mm C: 0~12.5mm
		タイプG	W: 80mm H: 28mm C: 0~25.0mm

Table3 材質のラインアップ

ゴム材質 材料記号		EPDM H0060	CR J0060	NBR B0060	VMQ E1460	ポリアミド	アラミド
使用可能温度範囲		-10～ 150℃	-25～ 100℃	-20～ 80℃	-40～ 200℃	-40～ 100℃	-40～ 200℃
特徴	引き裂き抵抗	○	◎	○	×	/	
	伸張性	◎	◎	○	△		
耐性	耐油性	×	○	◎	○		
	耐燃料油性	×	△	○	×		
	耐候性	◎	◎	×	◎		
	耐オゾン性	◎	○	×	◎		
	耐放射線性	○	○	○	△		
	耐酸性	○	△	△	×		
	耐アルカリ性	◎	○	△	△		
耐水蒸気性	◎	×	×	△			

6. おわりに

本報ではユニークな機構を有する当社のインフラートシール[®] 標準品を紹介した。本報によりインフラートシール[®] が広く認知され、お客様各位のお役に立てば幸いである。

7. 参考文献

1) 上田 彰, バルカー技術誌, No.17, 8-15 (2009)

(abstract)

This technical report describes the function and the performance of our unique InflateSeal product. O-rings typically experience sealing difficulties due to large distortions and curves in sealing surfaces. Our InflateSeal product is the best solution for solving such situations. In this report, we introduce some examples of how InflateSeal is used, as well as its basic performance.

Keywords:

InflateSeal, distortions and curves in sealing surfaces

(摘要)

在这份技术报告上, 对本公司独自开发的产品【充气密封件】的技能和性能进行了说明。对于不平整的表面、以及弯曲的表面, 如果使用O型圈来进行密封的话会很困难。在这种情况下, 【充气密封件】是最佳的密封产品, 在报告书上介绍了其基本的性能和使用举例。

关键词:

充气密封、不平整的表面、弯曲的表面



岡野 浩 Hiroshi OKANO
シール営業本部

ダイアフラムシール

1. はじめに

近年、産業界の急速な技術発展に伴い、広い分野で液体や気体などの流体を扱う回転機器にとって、軸受と共にシールが必要不可欠な構造部品となっている。各種流体機器に採用されているシールには数多くの種類があるが、メカニカルシールを始め、オイルシール、グランドパッキンなど各種機器に適合したシール方式が選定され、使用されている。

しかし、これらのパッキンは機器のパッキン装着部の精度不良によるトラブルの発生が少なくない。回転機器は高速回転の場合、その性質上、構造、設計などに留意され、高精度に保持されているが、低速回転機器、特に長尺軸を使用した機器においては、高精度とは言い難いものがある。

そこで、低速回転機器で軸封部精度が低いという、シールにとっては過酷な条件下に最も適していると言える「ダイアフラムシール」について紹介する。

2. ダイアフラムシールの構造と特長

ダイアフラムシールはFigure1に示すように、ゴム製の「ダイアフラム」に「シートリング」が挿入された非回転部品と、「Oリング」(シャフトパッキン)が装着された「シールリング」に軸固定用の「セットボルト」が使用されている回転部品で構成され、一般のメカニカルシールと比較し、簡単な構造になっている。

ダイアフラムは、機器内流体の漏洩防止用ガスケットとシートリング挿入部のシールを兼ね、更に機器内の流体圧力を利用してシートリングの密封端面に面圧を与える機能を持っている。

シールリングはシートリングの相手摺動面であると同時に、回転軸からの漏洩を防止するOリングが装着されている。

ダイアフラムシールは、スプリングを持たないアウトサイド形(摺動面の内周から外周方向へ向かって漏れようとする流体をシールする形式)であり、一般のメカニカルシールと比較す

れば、次のような特長がある。

- (1) 構造が簡単で構成部品が少なく、管理、保守が容易である。
- (2) ダイアフラムはゴム製で柔軟性に富み、シートリングの追従性が優れているため、軸ぶれ、取り付け面と軸芯との直角度、芯ずれ、振動など機器精度の誤差にシール性能が左右されにくい。
- (3) 機器への装着位置は、大気側のシールリングにより容易に調整でき、装着に特殊な技術を必要としない。
- (4) 外向流れ形(アウトサイド形)構造で、大気側で部品の全体が観察でき、シール寿命、部品の不具合などによる取り替え時期の把握が容易である。
- (5) 機器フランジなどに直接取り付けができ、特別なスタフリングボックスを必要としない。
- (6) 構成部品が少なく、構造が簡単なため、装着長さが短い。
- (7) 内圧を利用して摺動シール面に面圧を与える構造で、多少の装備位置の誤差も吸収できる。(長尺軸を使用している場合、温度差による回転軸の伸縮も許容範囲内で吸収可能)
- (8) 端面シール構造であるため、回転軸を摩耗させることがない。

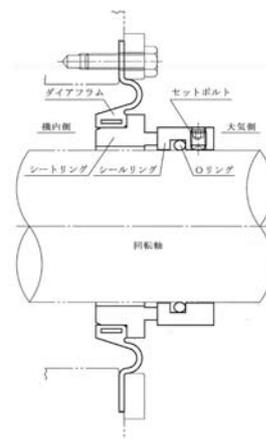


Figure1 ダイアフラムシール断面構造

3. ダイアフラムシールの適用機器

ダイアフラムシールはその構造上、軸ぶれ、あるいは非回転部品の密封端面が軸芯に対して直角に装着するのが困難な機器であっても、摺動材は偏摩耗することがなく、良好なシール効果を長期間発揮することができる。また、流体圧力による受圧面積が非常に大きなアンバランス形のシールであるため、低速回転で流体圧力が低い機器に適している。

Table 1 取付機器の要求精度 単位: mm

機種 項目	ダイアフラムシール	メカニカルシール	船用メカニカルシール標準 (日本船用工業会)
軸ぶれ	3以下	$\sqrt{\text{軸径}/120}$ 以下	$\sqrt{\text{軸径}/120}$ 以下
偏心度	1以下	0.127以下	—
直角度	1.5以下	$\sqrt{\text{軸径}/120}$ 以下	$\sqrt{\text{軸径}/120}$ 以下
軸方向の動き	1以下	0.2以下	0.5以下

ダイアフラムシールは、以上のような特性を有効に生かして、様々な産業分野で広く使用されている。

次に示すのは、ダイアフラムシールが採用されている機器の代表例である。

- 液体シール用ダイアフラムシールの適用機器
船尾管、洗浄機、攪拌機、メッキ槽、染色機器など
- 粉体、気体シール用ダイアフラムシールの適用機器
スクリーフィーダー、ロータリーバルブ、乾燥機、攪拌機、ミキシング機器など

一例として、某社のスクリーフィーダーに採用されたダイアフラムシールについて紹介する。(Figure3)

このスクリーフィーダーは、低圧、低速回転でシール流体が粉体であり、設置当初軸封にグランドパッキンが使用されていたが、約3ヵ月程度で漏洩が多くなり、パッキン及び軸スリーブの新規製作、交換などを頻繁に行いながら使用していた。漏洩の原因は明らかではないが、軸ぶれが0.1mmから大きなもので1mmもあり、グランドパッキンの軸への追従性が限界を超えていたことと、流体が粉体状の物質であったことなどから、パッキン、スリーブなどが早期に摩耗したことも原因になったのではないかと考えられている。

そのような状況から、ダイアフラムシール方式に改造後、軸封部からの漏洩はほとんどなくなり、寿命も短いもので1年、長いもので2年以上の使用に耐えている。

寿命のばらつきに大きな変化があるのは、仕様条件やそれぞれの機器の精度誤差によると考えられ、特に軸ぶれによる影響を受けていることが推定できる。

また、某社の樹脂製フィルムの洗浄装置においては、当初

フィルムの搬送ローラーの軸シールとして、グランドパッキンが採用されていたが、軸ぶれが大きく1~2ヶ月で漏洩が発生し、頻繁にパッキンと軸スリーブの交換を余儀なくされていた。ダイアフラムシールを採用してからは1年以上の使用に耐えており、シール交換にかかるコストを大幅に低減することが可能となっている。

このように、従来短寿命であったシール方式をダイアフラムシールに改造したことで、シール寿命が延長された事例は数多くあり、好評を頂いている。



Figure2 ダイアフラムシール外観

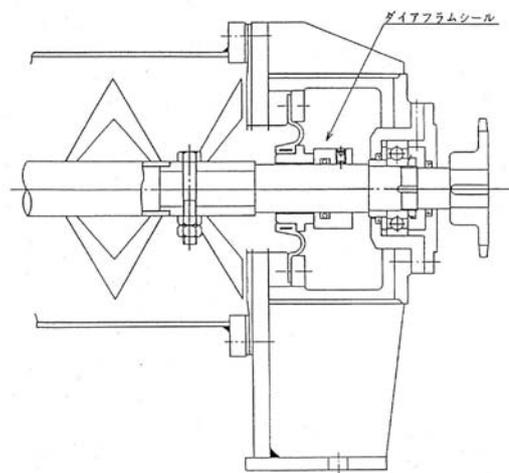


Figure3 スクリューフィーダーへの装着例

4. おわりに

軸シールを必要とする回転機器は、今後ますます高度なシール性能が要求され、機器構造も複雑、高精度化する傾向にあると考えられる。

しかし、構造上、経済上など様々な事情で高精度を保持することが困難な機器も数多く存在している。ダイアフラムシールは、こうした機器に適応したシール方式の一つとして、シール性能を充分発揮できるものであり、さらに広範囲な分野にも提供していきたいと考えている。

(abstract)

The diaphragm seal is the optimal seal system to be used under the severe condition where the precision of the shaft seal part of the low-speed rotating equipment is low.

Flexibility of the diaphragm ensures excellent tracking performance of the seat ring. The diaphragm seal is suitable for use in the equipment that has relatively high shaft runout, squareness between the mounting surface and the shaft center, misalignment and vibration.

The outside type diaphragm seal without spring uses fluid pressure to apply contact pressure, having a simple structure compared to general mechanical seals. It is easy both to attach to the equipment without specialized technique and to handle.

The diaphragm seal has not only the end-face seal structure as with the general mechanical seals, but also the characteristics to prevent wear of the rotary shaft.

There are plenty of cases where the seal life span is lengthened by converting the conventional short-lived seal system into the diaphragm seal system with such characteristics. Thus the diaphragm seal is highly appreciated in a wide range of fields.

Keywords:

diaphragm, flexibility, tracking performance, outside type, simple structure, end-face seal

(摘要)

隔膜密封是在低速旋转机器轴封部精度低等苛刻的密封条件下最佳的密封方式。

隔膜的柔韧性使密封圈具有优良的追随性，尤其适用于轴抖动、安装面与轴芯的垂直度、偏芯、振动等较大的机器。

隔膜密封为外密封形，不带弹簧，是利用流体压力对表面施加压力的密封方式，与普通机械密封相比，结构简单，安放于机器上时无需特殊技术，易于操作。

此外，因为采用了与普通机械密封相同的端面密封结构，所以具有不磨损旋转轴的特点。

在实际应用中，有很多将现有使用寿命短的密封方式改进为隔膜密封方式后，延长了密封使用寿命的实例，在广泛领域获得了高度评价。

关键词:

隔膜、柔韧性、追随性、外密封形、结构简单、端面密封



松下 正美 Masami MATSUSHITA
調達部

耐熱性に優れたPEEK™絶縁ワイヤー

1. はじめに

当社は米国ZEUS社(ズース社)と2009年にアライアンス契約を締結し、PEEK熱収縮チューブ(PEEKshrink®)の販売権を取得した。更に、本年からPEEK™絶縁ワイヤーも販売開始することとなった。

本報では、ZEUS社の持つ多くのラインアップより、電気、自動車、航空宇宙などの最先端分野で優れた特徴をもったPEEK™絶縁ワイヤーを紹介する。

2. 特長

熱可塑性樹脂の中で、スーパーエンジニアリングプラスチックとして高い性能を持ち、広く認められているPEEK(ポリエーテルエーテルケトン)は、非常に高い耐熱性と剛性を備え、電気的特性や耐薬品性に富む素材である。PEEK™絶縁ワイヤーは、PEEKを絶縁部として線材と同時に押出被覆した製品である。

The chemical construction of PEEK

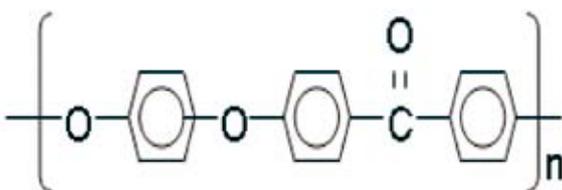


Figure1 PEEKの分子構造

PEEK™絶縁ワイヤーは、260℃の環境下で連続使用が可能で、優れた耐摩耗性と耐薬品性、および絶縁耐力を備えている。

また、ピンホールレスで長期間にわたって素材の特性を維持できる。

PEEK™絶縁ワイヤーは、特に厳しい環境下での使用を念頭に設計されており、高い信頼性が求められるモーター、

発電機または変圧器などの磁気ワイヤーや巻線などで使用されている。

また、電気電子、石油掘削機器、自動車、航空宇宙産業においても幅広く使用されている。

製品(PEEK™絶縁ワイヤー)の特長:

- PEEK熱収縮チューブ(PEEKshrink®)を使用することでPEEK™絶縁ワイヤーとの接続が可能
- ASTM B-3による焼きなまし、ソリッドまたはラウンド裸銅線
- AWG4からAWG32までの幅広いラインアップ
- 絶縁部の肉厚範囲 0.025mmから0.381mm
- 押出工程内に100%のACスパーク検査を実施
- 丸線、角線、平角線など、多様な形状に対応可能
- 銀およびニッケルメッキなど、ご指定のワイヤーに対応可能

絶縁部(PEEK)の特性:

- 耐熱性: 連続使用温度260℃、融点340℃、分解温度約500℃で非常に耐熱性に優れている。
- 難燃性: PEEKの酸素指数値38で、難燃性に優れている。
- 機械特性: 常温での引張強度100MPa、250℃での引張強度10~15MPaであり、高温でも十分な強度を有している。
- 電気特性に優れている。
耐電圧105KV/mm 誘電率(at60Hz) 3.2
体積固有抵抗 $4.9 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$ 表面抵抗 $2 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$
- 耐薬品性に優れている。(濃硫酸は使用不可)

3. 用途

電気電子、石油掘削機器、自動車、航空宇宙およびその他の産業で使用されるアクチュエータ、発電機、モーター、及び変圧器用のコイル用電線などに使用されている。

4. 製品仕様

絶縁部 (PEEK 部) の肉厚は、要望に応じて、下表に基づき用意可能である。

Table1 寸法 (銅線外径、及び絶縁部肉厚)

サイズ AWG	銅線外径		絶縁部 肉厚:mm	サイズ AWG	銅線外径		絶縁部 肉厚:mm
	inch	mm			inch	mm	
4	0.2043	5.189	0.025~ 0.381	19	0.0359	0.912	0.025~ 0.381
5	0.1819	4.620		20	0.0320	0.813	
6	0.1620	4.115		21	0.0285	0.724	
7	0.1443	3.665		22	0.0253	0.643	
8	0.1285	3.264		23	0.0226	0.574	
9	0.1144	2.906		24	0.0201	0.511	
10	0.1019	2.588		25	0.0179	0.455	
11	0.0907	2.304		26	0.0159	0.404	
12	0.0808	2.052		27	0.0142	0.361	
13	0.0720	1.829		28	0.0126	0.320	
14	0.0641	1.628		29	0.0113	0.287	
15	0.0571	1.450		30	0.0100	0.254	
16	0.0508	1.290		31	0.0089	0.226	
17	0.0453	1.151		32	0.0080	0.203	
18	0.0403	1.024					

5. 製品特性

以下に示す Table2, 3の製品特性は、特定サイズでの参考値であり、機能を保証するものではない。また、PEEK™ 絶縁ワイヤーには米国 NEMA 規格 (National Electrical Manufacturers Association) で定められた値が無い場合、ここでは NEMA MW1000 基準で MW-16C (240℃) の最高温度に基づいている。

Table2 製品特性 (ASTM 規格)

ASTM PEEK 絶縁ワイヤー試験 (参考値)				
特性	規格	単位	結果	測定対象品
抵抗性試験	B3	Ωlb/mile ²	859	AWG8 絶縁部厚み 0.008inch (0.203mm)
絶縁破壊電圧	D149	KV RMS,60Hz	25	
比誘電率	D150	—	2.72	
散逸係数	D150	%	0.14	
DC 抵抗	D257	TΩin	2.72	

(abstract)

Regarded by many as the best performing thermoplastic, PEEK has amazing strength, heat resistant properties and is able to withstand intense pressure and caustic fluids. Zeus PEEK™ Insulated Wire results from the extrusion of PEEK over copper wire.

PEEK Insulated Wire has a high continuous operating temperature, excellent abrasion and chemical resistance, and dielectric strength. Material properties are maintained in long, continuous lengths without pinholes.

Designed specifically for use in challenging environments, typical applications include magnet and winding wire for motors, generators and transformers. PEEK Insulated Wire is currently used in petroleum, automotive, aerospace and electrical industries.

Table3 製品特性 (NEMA 規格)

NEMA PEEK 絶縁ワイヤー試験 (参考値)			
特性	基準	結果	測定対象品
接着性と柔軟性	フィルムコーティングに目に見える亀裂なきこと	無し	AWG18 絶縁部厚み 0.0015inch (0.0381mm)
熱衝撃	280℃でフィルムコーティングに目に見える亀裂なきこと	無し	
絶縁破壊	常温 260℃	最低 5700VAC	
導通チェック	漏電 10 回以下	0 回	

6. おわりに

2011年に掲載した PEEK 熱収縮チューブ (PEEKshrink®) や、今回紹介した PEEK™ 絶縁ワイヤーなどの ZEUS 高性能チューブは、電気・通信・機械・航空宇宙などのあらゆる分野で使用されている。そして、この間に蓄積された 45 年を超える高分子化学における経験を活かし、高水準の品質管理の下で生産された製品を世界に提供し続けている。

また、極細径・極薄肉・異形断面・後加工・機能付与 (帯電防止、着色他) などの顧客要求に合わせた対応を得意としている。

お客さまのお持ちのアイデアを実現するために、是非とも当社にご相談頂き、また、一緒に開発に取り組むことによって、お客さまの抱える困難な課題解決に貢献していきたいと考えている。

7. 参考文献

- 1) 齊藤学 バルカー技術誌 No.20 19-20 (2011)

Keywords:

amazing strength, heat resistant properties

(摘要)

在热塑性树脂中，作为超级工程塑料的PEEK，拥有非常优异的性能，被广泛使用。它拥有惊人的强度，耐热性能和耐腐蚀性。Zeus 的PEEK绝缘电缆是通过与被包裹的铜芯同时挤出成型的方法制造的。

PEEK绝缘电缆可以在260℃高温下连续工作，拥有优良的耐磨性、耐化学性以及绝缘性。在无微孔的同时，还能长时间的保持材料的性能。

PEEK绝缘电缆在开发时，就是设计为在最严酷的环境下使用。被应用于对可靠性要求非常高的电机，发电机和变压器的电磁线和卷线。此外还被广泛应用于石油，汽车，航空和电子行业。

关键词:

惊人的强度，耐热性能

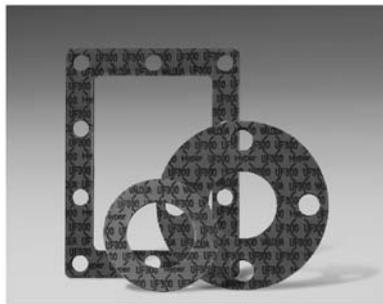


有本 優 Masaru ARIMOTO

機能樹脂事業部 技術部 チューブチーム

地球に、そして人にやさしいモノづくり……

バルカー シートガスケット



ユニバーサルハイパー®(UF300)

薬液ラインにおけるガスケットの統合を可能にするシートガスケットです。

高温・長期安定性に加え、耐薬品性を向上させたことにより、適応流体が大幅に広がりました。

強酸、強アルカリ、どちらのラインにもご使用いただけます。



ブラックハイパー®(GF300)

多くの実績に裏付けされた信頼性と、高いコストパフォーマンスで定評のあるシートガスケットのベストセラーです。

■UF300・GF300 共通

●使用温度範囲:-200~300℃ ●最大圧力:3.5MPa
※カタログ、技術資料の注意事項をご参照下さい。



〒141-6024 東京都品川区大崎2-1-1
ThinkPark Tower 24F
TEL.03(5434)7370(代) FAX.03(5436)0560(代)
<http://www.valqua.co.jp>

VALQUA 日本バルカー工業株式会社

■本社(代)	☎(03)5434-7370	Fax.(03)5436-0560
■大阪事業所	☎(06)6443-5221	Fax.(06)6448-1019
■M・R・Tセンター	☎(042)798-6770	Fax.(042)798-1040
■奈良事業所	☎(0747)26-3330	Fax.(0747)26-3340

●札幌営業所	☎(011)242-8081	Fax.(011)242-8082
●仙台営業所	☎(022)264-5514	Fax.(022)265-0266
●日立営業所	☎(0294)22-2317	Fax.(0294)24-6519
●京浜営業所	☎(045)444-1715	Fax.(045)441-0228
●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
●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
●四日市駐在所	☎(059)353-6952	Fax.(059)353-6950
●宇部駐在所	☎(0836)31-2727	Fax.(0836)32-0771
●熊本駐在所	☎(096)364-3511	Fax.(096)364-3570
●大分駐在	☎(097)555-9586	Fax.(097)555-9340

VALQUA TECHNOLOGY NEWS

冬号 No.26 Winter 2014

発行日・・・2014年1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 FAX.03-5436-0560
制作・・・株式会社千修プリコム

グループ会社 国内販売拠点

■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	●本社・東京営業所	☎(03)5434-7520	Fax.(03)5435-0264
	●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)5510-2177	Fax.(03)3591-5377

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

※VALQUAの登録商標はVALUEとQUALITYを意味します。 ※本誌の内容は当社のホームページにも掲載しております。
※許可なく転載・複製することを禁じます。