

ライニングタンク（基礎編）

1. はじめに

ふっ素樹脂は、抜群の非粘着性、耐薬品性、滑り特性、電気特性、非汚染性などから幅広い分野で利用されている。

当社は、ふっ素樹脂ライニングタンクを1972年日本で製造販売を開始し、約45年が経過した。現在、台湾(1997年)、中国(2017年)、米国(2017年)で事業展開しており、海外のお客さま、日本国内のお客さま向けに、蓄積したライニング技術について、3回特集で、ライニングタンクの基礎編、応用編、将来の方向性としてまとめ、紹介する。

2. ライニング材料の種類

市場で流通しているライニング材料の種類は、ゴム、フェノール樹脂、ポリエチレン、エポキシ樹脂、塩化ビニル、ガラス(ガラス)、FRPなどの多岐にわたるが、ここでは、ふっ素樹脂と比較検討される樹脂として、塩化ビニル、ガラス、ふっ素樹脂に絞り、大まかな特徴を、Table1にまとめた。

使用範囲(温度、圧力)では、ガラスライニングが、一番適用範囲が広く、塩化ビニルライニングが、適用範囲が一番狭い。一般論として、接着剤の耐熱温度120℃以上の高温領域では、ガラスライニングが使用され、負圧仕様でもガラスライニングが選定される傾向にある。一方でガラスライニングは、割れ易い、温度衝撃に弱いという弱点があるが、ガラスライニングメーカーは、その対策材料を上市している。

ライニング材料の選定に当たっては、耐食性、汚染性、洗浄性、成型性、コストなどを考慮し、最適な材料を選定する必要がある。

Table1 ふっ素樹脂、塩化ビニル、ガラスライニングの特徴

	ふっ素樹脂	塩化ビニル	ガラス
最高使用温度	120℃ (150℃)	60～70℃	230℃
使用圧力 正圧側	缶体の強度による	缶体の強度による	缶体の強度による
負圧側	バランスタイプ	—	FV
流体	ほとんどの薬品に不活性	—	アルカリを除く薬品に適合
主な市場	半導体	水道、下水道	製薬
	化学	化学	化学
コスト	中間	安価	高価
その他	—	—	耐衝撃用材料有
			耐アルカリ用材料有
			耐熱衝撃用材料有

上記Table1のふっ素樹脂の最高使用温度、バランスタイプについては、後述する。

3. ふっ素樹脂ライニングの種類と特徴

現在ライニングに使用されているふっ素樹脂は、Table2に示す5種類があるが、それらが持つ特性からPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)とPFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)とETFE(テトラフルオロエチレン-エチレンエチレン共重合体)が使用量の大半を占めている。

この3種類のふっ素樹脂の特性を要約すると

- ① 耐薬品性に極めてすぐれている。
- ② 抜群の耐熱性を備えている。
- ③ 非粘着性である。
- ④ 電気特性に優れている。
- ⑤ 低摩擦性を有している。
- ⑥ 不燃性である。
- ⑦ 耐候性に富んでいる
- ⑧ 純粋性である。

などが挙げられるが、ふっ素樹脂は、このような個々の特性が優れていると言うだけでなく、全てを兼ね備えている点から優秀な材料と言え、多くの分野で利用されている理由でもある。ふっ素樹脂がこのような特性を示すのは、その分子

構造によるもので、Figure1に示すようにPTFEは、炭素(C)とフッ素(F)の原子で構成され、化学結合中最強のC-F結合からなり、F原子がC-C結合の周囲を緻密に覆い、C-C結合に対する攻撃を受け難い構造となっている。このため耐薬品性や低浸透性を有している。

そして、異種分子に対する分子間引力の小さいことが、非粘着、防汚特性を示す。更に原子の配列が緻密で曲がり難い直鎖状の剛直な直鎖状の構造を持ち、表面が滑らかであること、特異な結晶構造を形成して、外力により結晶及び結晶間で容易にすべりが発生し易いことなどから低摩擦特性を有している。また、分子の対象性が高く、無極性であるため非常に低い誘電率を示し、高い絶縁抵抗を有している。

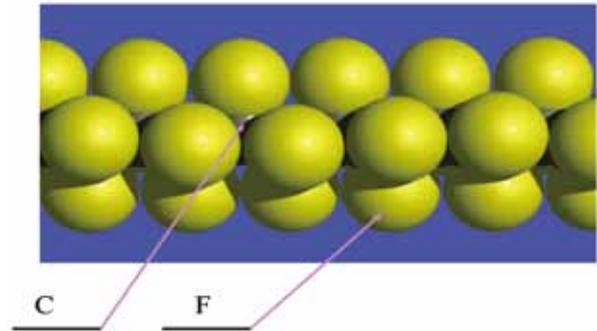


Figure1 PTFE分子構造図

Table 2 ライニングに使用されるフッ素樹脂の特性一覧表

△：使用可能 ○：すぐれている
◎：非常にすぐれている ●：◎よりすぐれている

特 性	単 位	ASTM試験法	PTFE	PFA	FEP	ETFE	PVDF	
構 造 式			$-(CF_2-CF_2)-n$	$-(CF_2-CF_2)-m$ $-(CF_2-CF)-n$ OR CF_3	$-(CF_2-CF_2)-m$ $-(CF_2-CF)-n$ CF_3	$-(CF_2-CF_2)-m$ $-(CH_2-CH_2)-n$	$-(CF_2-CH_2)-n$	
物理的	融 点	℃	327	310	260	270	156-170	
	比 重	—	D792	2.14-2.20	2.12-2.17	2.12-2.17	1.75-1.78	
機 械 的	引 張 強 さ	MPa	D638	27.4-34.3	24.5-34.3	21.6-31.4	34.3-43.1	
	伸 び	%	D638	200-400	300	250-330	80-300	
	圧 縮 強 さ	MPa	D695	11.8	16.7	15.2	66.6-96	
	衝 撃 強 度 (ア イ ゾ ッ ト)	J/m	D256A	160	破壊せず	破壊せず	160-374	
	硬 度 (ロ ッ ク ウ ェ ル)	—	D785	—	—	—	R77-83	
	硬 度 (シ ョ ア)	—	D2240	D50-55	D60	D55	D75-77	
	曲 げ 弾 性 率	MPa	D790	550	660-690	650	2000-2480	
引 張 弾 性 率	MPa	D638	400-550	—	340	1310-1500		
	動 摩 擦 係 数	—	0.69MPa 3m/min	0.10	0.2	0.3	0.39	
熱 的	熱 伝 導 率	W/(m·K)	C177	0.25	0.25	0.25	0.10 ~ 0.13	
	比 熱	J/(g·K)	—	1.0	1.0	1.2	1.4	
	線 膨 張 係 数	$10^{-5}/^{\circ}C$	D696	10	12	8.3-10.5	7-14	
	ボ ール プ レ ッ ヶ ー 度	℃	—	180	230	170	—	
	熱 変 形 温 度	℃	—	55	50	50	87-115	
	1.81MPa	℃	121	74	72	104		
	0.45MPa	℃	260	260	200	150-180		
電 気 的	体 積 抵 抗 率	$\Omega-cm$	D257 (50% RH, 23℃)	$>10^{18}$	$>10^{18}$	$>10^{18}$	$>10^{16}$	
	絶 縁 破 壊 の 強 さ (短 時 間)	kV/mm (3.2mm厚)	D149	19	20	20-24	16	
	誘 電 率	60 Hz	—	D150	<2.1	<2.1	2.1	2.6
		10^3 Hz	—	D150	<2.1	<2.1	2.1	2.6
		10^6 Hz	—	D150	<2.1	<2.1	2.1	2.6
	誘 電 正 接	60 Hz	—	D150	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.0006
		10^3 Hz	—	D150	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.0008
10^6 Hz		—	D150	<0.0002	0.0003	<0.0005	0.005	
耐 アーク性	s	D495	>300	>300	>300	75		
耐 久 性 其 他	吸 水 率 24h	%	D570	<0.01	<0.03	<0.01	0.029	
	燃 焼 性 質 3.2mm厚	—	(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0	
	限 界 酸 素 指 数	—	D2863	>95	>95	>95	30	
	直 射 日 光 の 影 響	—	—	なし	なし	なし	なし	
	酸	—	—	●	●	●	◎	
ア ル カ リ	—	—	●	●	●	◎		
溶 剤	—	—	●	●	●	◎		

なお、PFAは、PTFEの欠点である加工性を改善した熱溶融タイプの樹脂であり、極限では若干の差は見られるが、PTFE同等のふっ素樹脂と言ってよい。

4. ふっ素樹脂シートライニングとコーティングとロトライニング(回転成形)の違い

ライニングとは、“裏張り”の意の通り、予め別に用意された容器や配管の内側に裏張りする工法である。

ふっ素樹脂シートライニングとコーティングとロトライニング(回転成形)は、製法により特徴が変わってくる。その違いをTable3にまとめた。

ふっ素樹脂シートライニングについては、後程詳しく述べる。

コーティングは、焼成温度の違いにより、大きく2種に識別でき、非粘着用途(炊飯釜、フライパンなど)の時、融点まで焼成温度を上げていないため、樹脂面にピンホールが存在する。

耐食用途の時は、コーティング材料の融点以上で焼成を実施し接液面には樹脂膜を形成させるため、ピンホールは無い。

本報では、耐食用途のコーティングのみを扱うこととする。

また、コーティングは、膜厚を厚くすることに限界があり、同一条件下での、長寿命という点では、ふっ素樹脂ライニングとロトライニング(回転成形)より劣る。

コーティングで膜厚を厚くするには、複数回の吹付けと焼成工程を繰り返すが、初回に吹付けた膜は、数回の熱履歴を受けることにより剥がれ易くなるため、3回程度が限界と言われている。

ロトライニング(回転成型)は、缶体の脱脂・空焼き後、製品となる缶体の内径側に所定量(膜厚と表面積から算出)の樹脂を投入し、缶体を2軸に回転させながら外部より融点以上の温度で加熱する。樹脂は、溶融している状態で回転させられることにより、缶体内面を覆う。均一な樹脂層が出来るまで充分に回転・加熱し、缶体を回転させながら冷却する。本製法は、ふっ素樹脂の中でも溶融系のPFA、FEP、ETFEなどでしか製造することは出来ない。

ペーパー管などの複雑な形状を製造するのに適しており、厚みも都度調整することも可能である。

以上のように、コーティングとロトライニングは缶体内で金属面に密着した状態で冷却されるために十分な樹脂の収縮が出来ず樹脂内に歪(残留応力)が生じ、厳しい仕様条件下ではトラブルの原因となる。

また、別工程で成形されたシートを用いるシートライニング

に比べると樹脂密度は低く、製品寿命を短くする原因となっている。

Table3 ロトライニング、コーティング、シートライニングの特徴

	ロトライニング (回転成形)	コーティング	シートライニング
製法	機械にセットし 2軸に回転	吹付→乾燥 →焼成→冷却	接着剤による 張り付け
被熱による金属の 選定	約380℃	約380℃	200℃以下
特徴	膜厚調整が可能。 密閉状態に出来ること。 複雑な形状が可能。	素地の仕上げに 注意が必要。 膜圧が薄い時、 素地の状態がそ のまま塗装面に 出る。	膜厚が均一。 複雑な形状は、 不向き。
大きさ	電気炉の大きさ の制約あり	電気炉の大きさ の制約あり	各国の道路輸送 の大きさまで
膜厚	一番厚く出来る	約 30μm~1 mm	2T~4T
寿命	中間	短い	長い

5. ふっ素樹脂シートライニングの耐熱性と耐薬品性

耐熱性

ふっ素樹脂シートライニングの耐熱温度について当社の基準は、以下の2通りである。

120℃：接着ライニング(接着剤の耐熱温度による)

150℃：ルーズライニング(PFA溶接の耐熱温度による)

ルーズライニングはライニング配管のようにライナーと缶体を接着しない施工方法であるため、限られた条件下での使用となる。また、このルーズライニングを利用し負圧に耐えられるように工夫されたものがルーズライニングのバランスタイプとなる。これは、ベントホールから真空引きしライナーの陥没を防止する手法であり、120℃~150℃の高温域、負圧での使用条件下でよく用いられる。

耐薬品性

酸・アルカリ・溶剤がPTFEに重量増加に及ぼす影響についてTable4に示す。ほとんどの工業薬品、溶剤に対して不活性であり、極めて優れた耐薬品性を有するが、例外的に次の薬品には反応を示す。

- ① 溶融状態のアルカリ金属(ナトリウム、カリウム、リチウムなど)は、ポリマーからFを奪い取る。
- ② 高温下でのふっ素ガス、三ふっ化塩素などと反応する。
- ③ 80%NaOH、KOH、B₂H₆のような金属水素化合物、塩化アルミニウム、アンモニアなどが高温になると浸食が見られる。
- ④ 加圧下、250℃の硝酸に徐々に侵される。

使用される流体や何をもって使用不可能かの判断により、その使用可能温度は、どのようにでも設定出来るが、一般的な解釈は、以下の通りである。

ETFEは、これら以外の薬品でもストレスの加わった状態においてはクラックが発生する場合がある。また、PVDFは、全体的に耐薬品性は劣り、特に極性の強い溶剤には、侵される。

Table4 化学的性質

a) 酸、アルカリの影響

酸、アルカリのテフロン® PTFE重量増加に及ぼす影響

試薬	濃度	暴露温度℃	浸せき時間	重量増加%
塩酸	10%	25	12ヶ月間	0
		50	12ヶ月間	0
		70	12ヶ月間	0
	20%	100	8時間	0
		200	8時間	0
		25	12ヶ月間	0
硝酸	10%	70	12ヶ月間	0.1
		25	12ヶ月間	0
硫酸	30%	70	12ヶ月間	0
		100	8時間	0
		200	8時間	0.1
		25	12ヶ月間	0
水酸化ナトリウム	10%	70	12ヶ月間	0.1
		25	12ヶ月間	0
	50%	100	8時間	0
		200	8時間	0
水酸化アンモニウム	10%	25	12ヶ月間	0
		70	12ヶ月間	0.1

- ・これ等は、実質的に平衡に達した時の値。暴露時間を更に伸ばしても、値が著しく増加する事は、ないであろう。
- ・0.2%以内の重量変化は、実験誤差範囲内である。
- ・試薬の沸点以上の試験は、密閉した容器内で行われたので、その圧力はその温度の蒸気圧におけるものである。

b) 溶剤の影響

溶剤のテフロン® PTFE重量増加に及ぼす影響

溶剤	暴露温度℃	浸せき時間	重量増加%
アセトン	25	12ヶ月間	0.3
	50	12ヶ月間	0.4
	70	2週間	0
ベンゼン	78	96時間	0.5
	100	8時間	0.6
	200	8時間	1.0
四塩化炭素	25	12ヶ月間	0.6
	50	12ヶ月間	1.6
	70	2週間	1.9
	100	8時間	2.5
	200	8時間	3.7
エチルアルコール (95%)	25	12ヶ月間	0
	50	12ヶ月間	0
	70	2週間	0
	100	8時間	0.1
	200	8時間	0.3
酢酸エチル	25	12ヶ月間	0.5
	50	12ヶ月間	0.7
	70	2週間	0.7
トルエン	25	12ヶ月間	0.3
	50	12ヶ月間	0.6
	70	2週間	0.6

- ・これ等は、実質的に平衡に達した時の値。暴露時間を更に伸ばしても、値が著しく増加する事は、ないであろう。
- ・0.2%以内の重量変化は、実験誤差範囲内である。
- ・試薬の沸点以上の試験は、密閉した容器内で行われたので、その圧力はその温度の蒸気圧におけるものである。

※テフロン® 実用ハンドブック 三井・デュボンフロケミカル(株)¹⁾

耐薬品性を樹脂別に比較すると、

PTFE=PFA>FEP※>ETFE>PVDF

※FEPのライニングは少ない。

施工別に比較すると、

シートライニング>回転成形>コーティング

また、耐食の観点から最高使用温度を判断すると、

コーティング製品：80～100℃

ETFE回転成形：100℃

PFA回転成形：120℃

PTFE・PFAライニング品

接着ライニング：120℃ (接着剤限界)

ルーズライニング：150℃ (溶接接合品)

※特殊な薬液仕様はこの限りではない。また、長期での寿命差は別途ある。

6. ふっ素樹脂シートライニングの工程

ふっ素樹脂シートライニングの大半は、接着ライニング工法が採用されている。

ふっ素樹脂は、非粘着であり、接着剤をふっ素樹脂表面に塗布しても弾いてしまい缶体と接着することは出来ないため、予め接着表面を表面改質する必要がある。表面改質する方法は、①化学的処理(以下表面処理という) ②ガラスバックングシート ③プラズマエッチングなどがあるが、ライニングシートに採用されるのは、主に①、②である。

表面処理は、金属ナトリウムをアンモニア溶液またはナフタレン溶液に溶かし、本溶液で表面のエッチング処理を行う。ナトリウムイオンとふっ素分子を反応させNaFを生成し、カーボン層を表面に析出させる。表面処理後の接着面は、黒褐色となり非粘着性を失う。カーボン層—(接着剤)—金属の接着構造となる。

ガラスバックングシートは、PFAシートを融点以上まで加熱し、ガラスクロスシートを圧入し、冷却して一体化するラミネート製法である。PTFEシートの場合はPTFEの熔融粘土が高く、前述の圧入が出来ないため、PFAフィルムを介在させてラミネートを行う。

ふっ素樹脂シートライニングの工程をFigure2に示す。

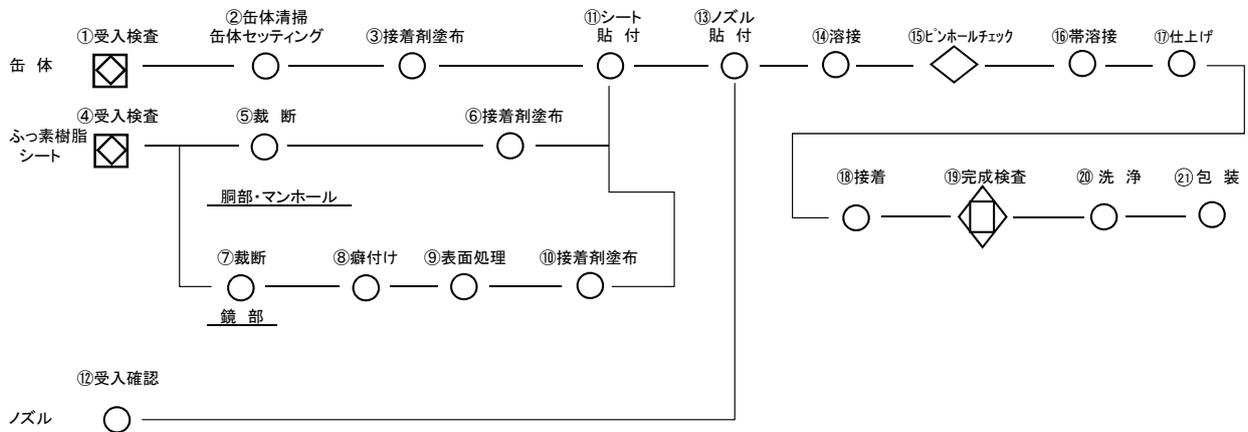


Figure2 ライニング工程

- ① 缶体受入検査：缶体完成後の検査。特にノズルなどの取り合い位置、方向の確認は重要である。内面のブラストは、検査完了後実施する。
- ② 缶体清掃：接着剤を塗布する面の清掃は、接着力に影響を与えるため、重要である。
- ③ 接着剤塗布：缶体に接着剤を塗布する。
- ④ ふっ素樹脂シートの受入検査：書類確認。
- ⑤ ふっ素樹脂シートの裁断：所定の大きさに裁断する。
- ⑥ ふっ素樹脂シートへの接着剤塗布。
- ⑦ 鏡部の裁断：鏡部の端部を裁断する。
- ⑧ 鏡部の癖付け：真空成型により癖付けする。
応用編で詳細を紹介する。
- ⑨ 鏡部の表面処理
- ⑩ 接着剤塗布
- ⑪ 缶体にライニングシートを貼り付ける。
- ⑫ ノズルの受入検査：所定の寸法に仕上がっているか検査する。
- ⑬ ノズル貼り付け：ノズルを缶体に貼り付ける。
- ⑭ 溶接：溶接で接合する。(手動)
- ⑮ ピンホールチェック：溶接欠陥が無いかを検査する。
- ⑯ 帯溶接：(ロボット溶接 応用編で詳細を説明する)
- ⑰ 仕上げ：フランジ部の溶接部を中心にシール面を仕上げる。
- ⑱ 接着：缶体とライニングシートを貼り付ける。
- ⑲ 完成品検査：社内基準の検査を実施する。
- ⑳ 洗浄、梱包、出荷。

分な時間を取るよう工期を設定している。

7. ふっ素樹脂ライニングタンク設計上の注意点

以下にライニングタンク設計上の注意点を説明する。

ふっ素樹脂ライナーを金属のバリ、溶接により損傷しないこと、接着力を保持するための角Rの取り方が、金属タンクだけの施工と大きく違う点である。

7-1) タンクの種類

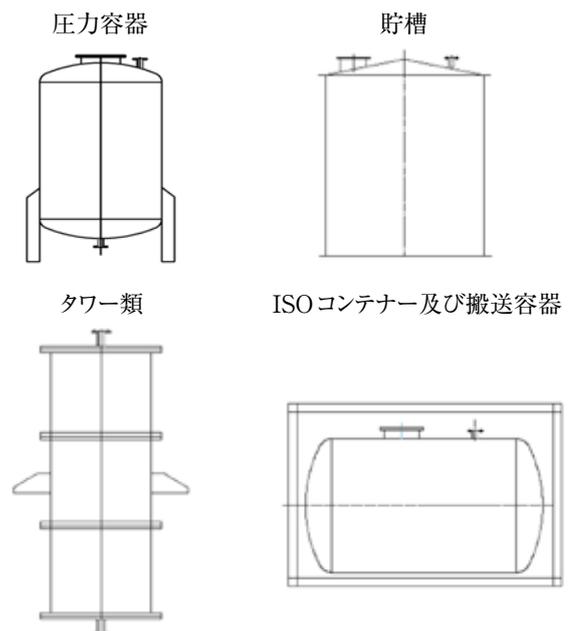


Figure3 タンクの種類

本工程で特に品質について重要なのは、溶接工程である。溶接工数は、長さ比例関係にあり、この工程には、充

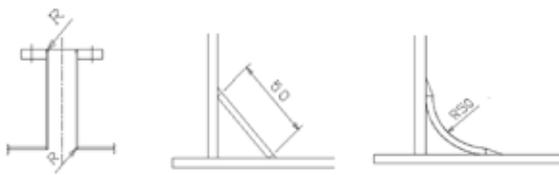
7-2) 製作範囲

金属の缶体設計製作手配、及びタンク内面のふっ素樹脂シートライニングを実施する。

缶体が第一種压力容器や第二種压力容器、消防法などに該当する場合は、ライニング前に所管官庁の検査を受験する。

7-3) ライニング設計の概要

- ・ 胴（胴体）と上蓋部、及び胴と胴で分割された場合は、フランジ接続を原則とする。
- ・ ライニングタンクは一般的な金属タンクとは異なり、ライニング施工面は、なだらかで凸部や凹部が無いことが必要である。タンク内面側の金属溶接ビードは、平滑である必要がある。
- ・ 施工面の凸角となる部位はR状に、凹角については斜めの面や大Rを配する必要がある。また、ノズルの角Rについては各サイズでR3～R5の基準がある。



ノズル凸角の例

底部の凹角の例

Figure4 コーナー凸凹部の施工例

- ・ 缶体にベントホールの設置が必要となる。タンク内の薬液がライニング材を透過し、ライニング材裏に溜るガスの排出口としての機能と、ライニングが破損した場合の漏洩検知穴としての機能を有する。
取付位置及び数量については打ち合わせによる。
- ・ 鏡板は原則として、 $\phi 500 \sim \phi 2000$ までは10%皿形鏡板を使用する。
その他の形状及び大きさの缶体は別途打ち合わせとなる。
- ・ タンク内に人が入り施工するため、本体フランジでの開口若しくは、 $\phi 500$ 以上のマンホール設置が必要である。
また、 10m^3 以上のタンクでは、マンホール2個の設置を標準としている。
- ・ タンク内部の構造は単純な構造とし、バフフルやサポートを取り付ける場合は、打ち合わせによる。
- ・ 缶体内にノズルの金属パイプを突き出した形状はシートライニングでは不可なため、前述のノズル凸角の例で図示する形状である必要がある。
また、ノズルの高さは缶体外面から100mmを標準としている。

- ・ ノズルフランジ面のライニングは、施工の都合上から全面座ライニングでは無く、ボルト内側でのシール座形状が基本である。
- ・ ライニング施工はターニングローラー上での施工が基本となるため、ノズルや付属物が回転で干渉してしまう場合は、設置場所の移設をお願いする場合がある。

8. ふっ素樹脂シートライニング容器の取り扱い上の注意点

1. 使用温度は、反応熱、希釈熱を含み120℃以下でご使用のこと。(120℃を越える場合は、別途打合せのこと)
2. 原則負圧では使用できない。
負圧で使用の場合は負圧対策が施された容器でなければならない。
よって、容器内液を抜く際は加圧廃液またはベントの開放など容器内が負圧にならない操作が必要である。
また、加温状態で使用する場合は、温度が常温に下がるまでは加圧状態またはベントの開放が必要である。
3. ライニング後の塔槽への溶接は、絶対に避けること。
また、付近で溶接作業を行う場合は、火花がライニング面に飛散しない様に防炎布などで覆いをするか、溶接施工場を移転するなど対策を講じること。
4. ①ライニング機器の接合フランジ部には、バルフロンジャケットガスケット(No.N7030-T5N、No.N7035-T5N、No.N7031-T5N)を推奨する。
②ガスケット締付面圧(推奨値)14.7～19.6MPaの範囲で管理し、数回に分け均一にボルトを締め付けること。
この際、面圧29.4MPaを超えるとガスケット及びフレア部分が破損する恐れがある。
③バルフロンジャケットガスケットNo.N7030-T5N、No.N7035-T5Nのガスケット係数は $m=3.5$ 、
最小締付圧力 $y=14.7\text{N}/\text{mm}^2$ である。
④ガスケットの初期締付面圧は、フレア部を含めて応力緩和が生じるので、下記の時期に必ず増締めを実施のこと。
 - ・ 初期締付後3～4時間後
 - ・ 運転に入る前
 - ・ 特に温度勾配のある再運転開始時
- ⑤ボルトには、スプリングワッシャーを併用すること。

9. おわりに

当社のライニングタンク製品は20年以上使用されている製品が多くあり、性能と寿命からみれば、決して高価であるとは言えない。

次号応用編では、当社のライニング施工の特徴、薬液透過はどのような仕組みで起こるのか、その対策として有効なことは何かを中心に紹介する。

10. 参考文献

1) テフロン®実用ハンドブック 三井・デュポンフロロケミカル(株) 2001年版

※「テフロン®」は米国ケマーズ社の登録商標。



菊川 智志
機能樹脂PM付



岩田 敦利
研究開発本部
第2商品開発部