

Valqua Technology News

バルカー技術誌

2004年 秋号

No.9 AUTUMN 2004

●技術論文

バルフロン新ライニング材PLPシート 1
バルカー・ハイパフォーマンス・ポリマーズ株式会社
小島 泰信

●技術論文

高機能ノンアスベストシートガスケット
「ブラックハイパーNoGF300」 5
製商品開発部
黒河 真也

●技術論文

ニューバルフロン[®]融着技術の開発
(大型LCDプロセスチャンバー用絶縁フレーム) 12
バルカー・ハイパフォーマンス・ポリマーズ株式会社
樹脂製品開発部
長谷川 賢
山崎 裕之



日本バルカー工業株式会社

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

バルフロン 新ライニング材 PLPシート

バルカー・ハイパフォーマンス・ポリマーズ株式会社
小島 泰信

Valflon® PLP Sheet is a new lining sheet we developed to reduce the need for frequent washing of lined tanks and other products containing high-purity chemicals, thereby reducing the operational start-up period and cost and dramatically enhancing product life and reliability.

The chief characteristics of Valflon® PLP Sheet are its dramatically better chemical permeability and cleanliness than those of conventional PFA sheets, PTFE sheets, and modified PTFE sheets that use glass cloth as the backing material.

Key word: chemical permeability, modified PTFE, frequent washing, PTFE, PFA.

1. はじめに

半導体製造における薬液供給システムに使われる薬液タンクは、その耐薬品性と純粋性からふっ素樹脂のライニングタンクが使われている。

中でも特に薬液純度が求められている容器には、不純物混入がほとんど無いふっ素樹脂のシートを缶壁に直接貼り付けるシートライニング製のライニングタンクが主流である。

バルフロンPLPシートは従来のシートライニング製のシートに比べ表面の平滑性、薬液の耐透過性を改善し、ライニングタンクのクリーン化と長寿命化を図った新世代のライニングシートである。

2. PLPシートとは

従来薬液供給システムで使用されていたシートライニング製のタンクのライニングシート材は大半がPTFE材、一部にPFA材が使われている。

バルフロンPLPシートはこのPTFE樹脂を変性させたタイプ（変性PTFE）に、かつ比重を変化させないケミカルエッチング法による接着性付与によって製作した、ライニング用高比重シートです。

【PLPシートの特徴】

耐薬品性：PTFEと全く同じで、化学薬品や溶剤に対して腐食・溶解・膨潤劣化がある。

耐透過性：比重2.20と高比重になっている。薬液やガス透過が極端に少なくなっている。

表面平滑性：変性PTFE特有の優れた表面平滑性がある。

溶接性：変性PTFE特有の溶接棒材（PFA）との融合性が良く、優れた溶接性がある。

施工性：ガラスクロスラミネートが無いため、塑性加工が容易で、鏡板やマンホールフレアー部などの缶体との馴染みが良く、ライニング時のシート表面への傷発生が少ない。

3. 耐透過性能

当社で実施したライニングタンクに使われるシート各種の薬液透過のテスト結果を図1に示す。

同テスト結果は図3に示すような装置での実験データから導き出した各シートの透過係数を示すが、これらはそれぞれのシートの比重及びシートの厚さに反比例した。つまり、透過係数は使用される樹脂の比重と厚さに左右されることがよく判る。

ふっ素樹脂の耐薬品性は周知の通り抜群であり、その耐久性も限界が未だに判らない程抜群である。しかし、ふっ素樹脂も高分子材料であり、薬液の浸透、透過が無いわけではない。透過した薬液はやがてはライニング材と缶体を接合している接着剤を劣化させたり、缶体表面を腐食させたりし、ライニングタンクとしての寿命を縮める上に、圧力変化がある使用状況下では

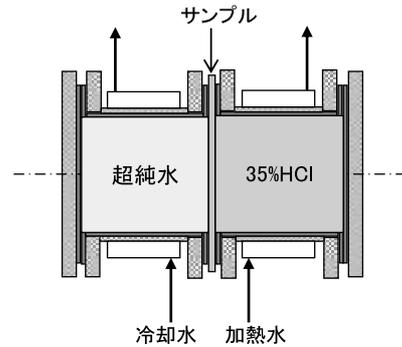


図3 薬液透過テスト

減圧時にシート側から浸透液の逆流も考えられ、内部流体の汚染の危険性が高くなる。したがって、ライニングシートの耐透過性能はライニングタンクを汚染を防ぐ、より長く使用するための最も重要な性能と言えるのである。

4. グラスバックシートの欠点

図1に示した各シートを種別に区分すると、①PFA ②PTFE ③変性PTFEの3種に分けられる。

②③が2つずつあるのは、ライニングの際にシート表面に接着性を付与する方法の違いである。

周知の通りふっ素樹脂は非粘性物質であるため、缶体との接着のために接着側表面を改質しなければならない。図内のGBとはグラスバックの略でガラスクロスシートをラミネートする方法を採ったものであり、ETとはエッチングの略でケミカルエッチングにて表面改質をしたものである。(PLPシートは前述の通り、後者のケミカルエッチング処理品である)

この表面改質の違いによって何故透過係数が異なるのかは図2に示すとおりライニングシートになった際の比重に差が生じるからである。

GB加工をするシート素材そのものはET加工品同様に元々比重の高い優れたシートであるのだが、GB加工の際にその比重を低下させてしまうからである。

GB加工は図4に示すとおり、PTFEシート表面に溶解性の高いPFA層を極僅かに設け、このPFA層にガラスクロスシートを埋め込む方法で形成される。

PTFEとPFAは熔融結合であるため両者を結合させる場合は双方の融点以上に加熱圧着し、その後は形状維持のため速やかに冷却させ固化させなければならない。

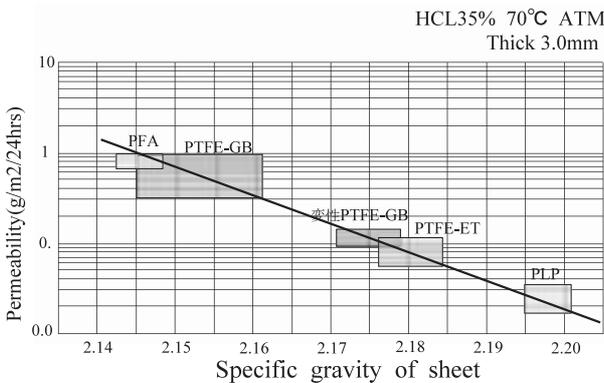


図1 ライニングシート材質別透過量

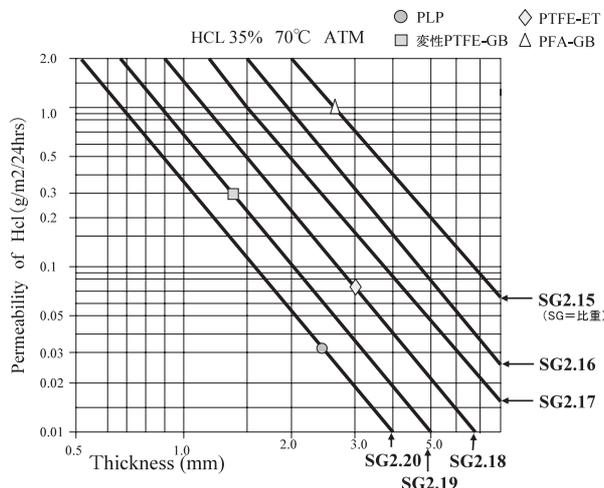


図2 ライニングシート比重・厚さ別透過量

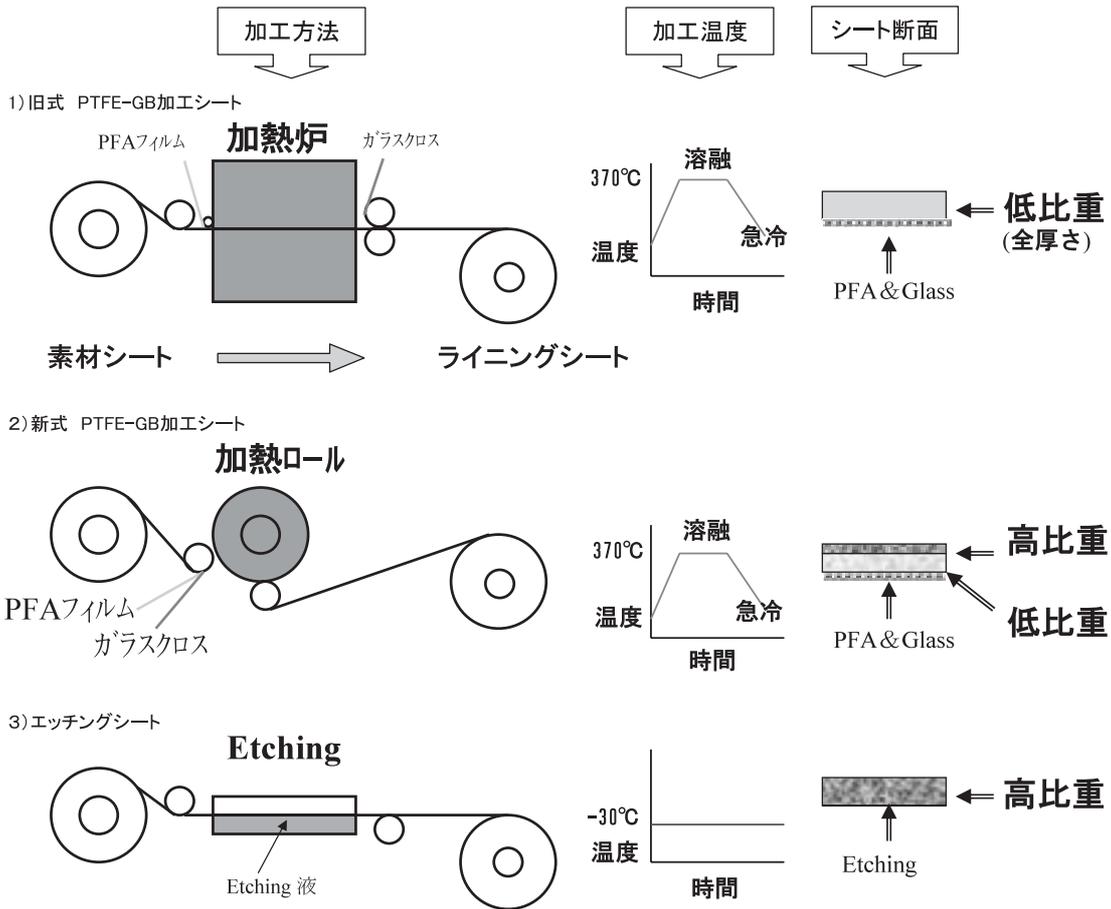


図4 ライニングシート接着面改質方法

元々高比重（高結晶化）であった材料の一部あるいは全ては加熱溶融により結晶が解かれ、その後の急冷により結晶化が進まずに低比重（低結晶化）になり、本来保有していた高比重という高機能を失ってしまう。一方、ET加工はケミカル処理での表面改質であるためシートそのものの比重を変えてしまうような高温処理はなく本来の機能は維持される。

図5に変性PTFEのGB加工品とET加工品（PLPシート）の断面図を示す。

GB加工品の図中の下部がガラスクロスであり、母材

シートのクロス側約半分の変色して見える部分がGB加工により低比重化した部分である。

図5に示すGB加工品はラミネート側のみを加熱する方法（新式の加熱ロール方式）で得られたGBシートのため母材シートの約半分程が低比重化しているが、市場には母材シート全てを加熱してラミネートする方法（旧式の加熱炉方式）を採っているメーカーもあり同製法シートでは母材全てが低比重化して、耐透過性能を大幅に低下させることになる。

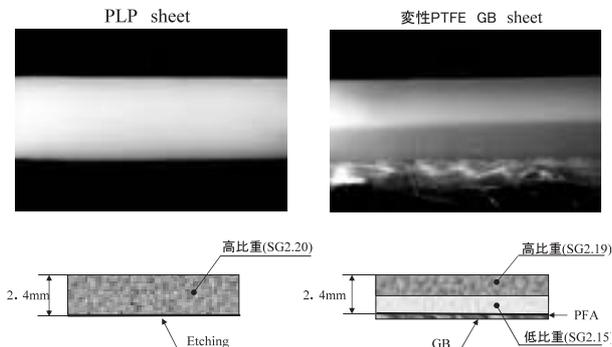


図5 シート断面写真および略図

5. その他の性能

(1) 接着特性

図6にエッチングシートとGBシートの比較を示す。

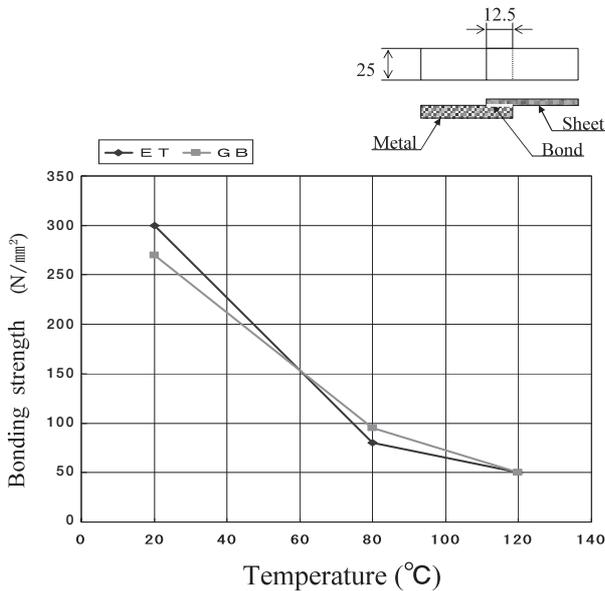


図6 接着強度の比較

(2) 表面平滑性

表面粗さの測定一例

PLPシート : Ra 0.05~0.06

PTFEシート : Ra 0.08~0.10

(3) 洗浄性

図7に洗浄時のパーティクル量の比較を示す。

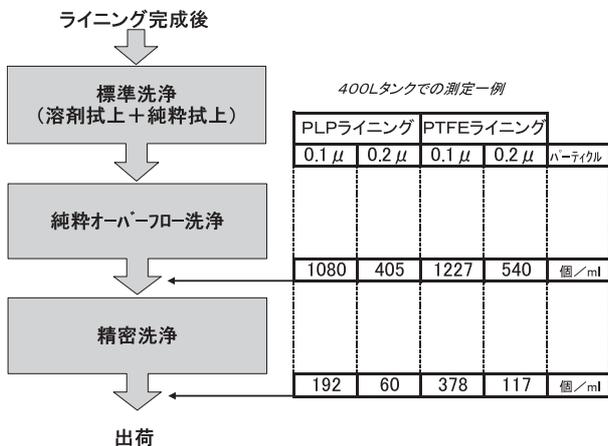


図7 洗浄性の比較

(4) 溶接性

図8に各種ライニングシートでの溶接強度と温度の関係を示す。

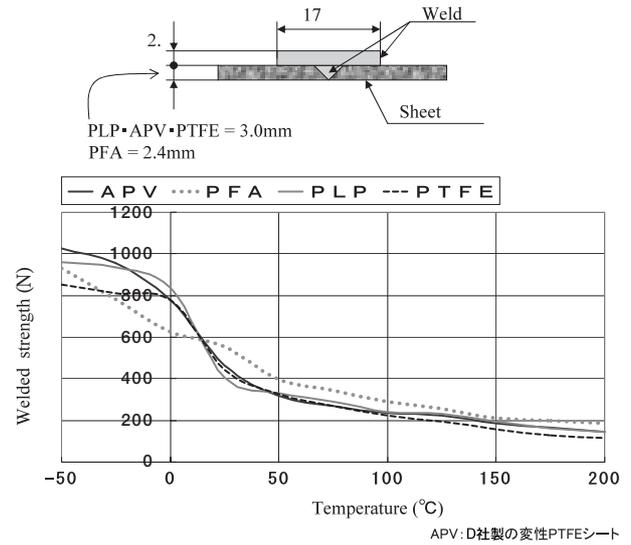


図8 溶接強度の比較

(5) 施工性

エッチングシートの場合、図9に示す様なタンク鏡部のシートを前もって癖付け加工ができる。

この加工により、鏡部の溶接ラインはGBシート品に比べ極めて短い。

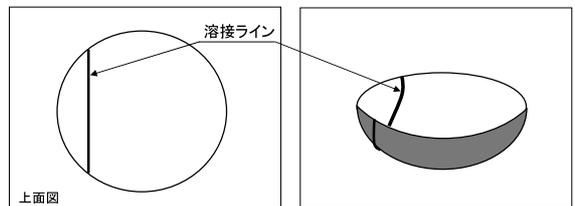
鏡部シートの癖付け加工品 (VQ)

タンク内面側

接着面側 (エッチング色と接着剤色が見える)



タンク径がφ1200mmを超えるとシートのつなぎ合わせとなる(VQ)



他社品は鏡部切り貼り工法

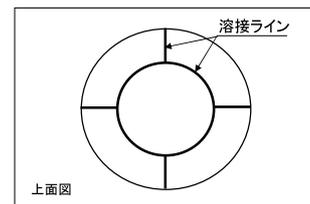


図9 ライニング施工性

高性能ノンアスベストシートガスケット 「ブラックハイパーNo.GF300」

製商品開発部
黒河 真也

The regulation on asbestos products has been tightened up within and outside Japan in consideration of the bad influence to the human health. The compressed asbestos fiber sheet (CAF) has been used for years in the field of oil-refining industry, the chemical industry and so on. Recently in response to the tendency of asbestos elimination, the non-asbestos compressed fiber sheet (CFS) has been partially adopted as CAF substituted. However, it was impossible to substitute CFS for CAF perfectly because of CAF's relatively lower heat resistance. We developed the Black Hyper No. GF300 as a new product which substitutes for the CAF. The Black Hyper No. GF300 mainly consists of Graphite and PTFE, and it is the non-asbestos sheet which has the outstanding heat resistance and chemical resistance. In this report, we introduce the characteristics of the Black Hyper No. GF300.

Key word: asbestos, Graphite, PTFE, non-asbestos, heat resistance, chemical resistance

1. はじめに

近年の非石綿化の流れを受けて、我々ガスケットメーカーでは石綿ジョイントシートや石綿うず巻き形ガスケットを代替すべく、ノンアス[®]製品を順次上市してきた。

そのうち、うず巻き形ガスケットやメタルジャケットガスケットなどのセミメタリックガスケットでは、石綿製品と同等の性能を有する製品が開発・販売されており、市場でも多くの実績を上げつつある。

一方、シートガスケットでは、各ガスケットメーカーより、石綿ジョイントシートを代替すべく、耐熱性有機繊維や無機繊維などを配合したノンアスベストジョイントシートが上市されているが、ゴム成分の熱硬化現象が顕著であるため、100℃以上では、ガスケット厚さや初期締付面圧など、使用上の制限を設けており、高温域での使用実績は多くないのが実状である。また、ノンアスベストジョイントシート以外のシートガスケットとしては、膨張黒鉛シートガスケットやフッ素樹

脂シートガスケットが各社からラインアップされているが、取扱性に難があることや応力緩和が大きいなど、それぞれに問題を有しており、石綿ジョイントシートを置き換える製品にはなっていない。

本報では、石綿ジョイントシート代替が期待される製品として、上述したノンアスベストシートガスケットのウィークポイントを改善し、高温域での使用を可能にした『ブラックハイパー』GF300について、その特徴及び特性を紹介する。

2. 非石綿化の動向

近年、人体に対する石綿の悪影響を考慮し、諸外国では石綿製品に関する規制が強化されてきた。欧州では、2005年には石綿含有製品の販売および新規使用の禁止、2010年には交換部品を含む全面使用禁止を、1999年に決定している。また、米国では、石綿製品の法的規制は存在していないものの、石綿訴訟が活発で

あり補償問題が各メーカーの経済負担を大きくしていることなどから、実質的に石綿は使用されていない。このような石綿規制の動きは、オーストラリア、ニュージーランド、チリ、アルゼンチン、ブラジルなど各国にも広がりつつある。このため、世界レベルで石綿の使用量は激減してきている状況である。

こうした流れの中、日本では、労働安全衛生法施行令が改正され、2004年10月以降、10品目（1. 石綿セメント円筒、2. 押出成形セメント板、3. 住宅屋根用化粧スレート、4. 繊維強化セメント板、5. 窯業サイディング、6. クラッチフェーシング、7. クラッチライニング、8. プレーキパッド、9. プレーキライニング、10. 接着剤）を対象として、石綿を1%以上含有する製品の製造、輸入、譲渡、提供、使用が禁止された。今回の規制では、シール材は規制対象外であるが、今後、対象製品の見直しが行われる可能性はある。

あわせて、2004年2月には厚生労働省より各ユーザー業界団体に宛てて、石綿製品の代替に関するスケジュールについての調査が行われており、非石綿製品への移行は加速していくものと予想される。

また、規制に至らない場合も、石綿の流通量の減少に伴い、石綿の供給不安や価格の高騰、石綿品質の低下など、多くのリスク要因が存在している。

3. ブラックハイパーNo.GF300の特徴

ブラックハイパーNo.GF300は、独自のコンセプトと新規の特殊加工技術を導入し、黒鉛とPTFEを主要構成材料とした耐熱性、耐薬品性に優れたノンアス[®]シートである。

ゴムバインダーを用いていないので、熱硬化に伴う

割れや経時劣化が生じないことが最大の特徴である。

(1) コンセプト

○材料劣化からの解放

熱硬化や経時劣化の要因となるゴムを含んでいないため、材料的な劣化を起こさず、従来のノンアスベストシートガスケットの使用が困難であった100℃以上の高温領域（最高使用温度300℃）での使用が可能となった。

○良好なハンドリング性の実現

柔軟なPTFEをバインダーとして配合することで、従来の膨張黒鉛シートの欠点である脆さや傷つきやすさを解消した。

(2) 製作寸法

JIS規格品、JPI規格品、その他各種寸法打ち抜き品

最大外径：φ1,235mm

呼び厚さ：1.0、1.5、2.0、3.0mm

色 調：ブラック（プリントカラー：ホワイト）

(3) 用途・適用流体

表1 ブラックハイパーGF300の用途例、適用流体例

| | |
|------|---|
| 用途 | 従来石綿ジョイントシートが使用されてきた、石油精製、化学、船舶、など各種産業の配管フランジ、弁ガスケット、各種機器の接合面ガスケットなど 特に100℃以上の温度条件下での用途に最適 |
| 適用流体 | 水、海水、熱水、水蒸気、空気、酸（熱濃硫酸、濃硝酸等酸化性酸を除く）、アルカリ、塩類水溶液、油類、アルコール、脂肪族・芳香族系溶剤とその蒸気など |

(4) 設計資料

m、y値は、JIS B 8265付属書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る。

表2 ブラックハイパーGF300のガスケット係数

| 厚さ [mm] | m | y [N/mm ² {kgf/mm ² }] |
|---------|------|--|
| 3.0 | 2.00 | 11.0 {1.12} |
| 1.5 | 2.75 | 25.5 {2.60} |



(5) 使用可能範囲

表3 ブラックハイパー-GF300の使用温度、圧力

| | |
|--------------|----------|
| 製品名 | ブラックハイパー |
| 製品番号 | No.GF300 |
| 使用温度 [°C] | -200~300 |
| 最高使用圧力 [MPa] | 3.5 |

注1) 使用温度、最高使用圧力は、それぞれ個別の使用限界を示す。
 注2) 流体区分により、使用温度、最高使用圧力は異なる。(図1参照)

4. ブラックハイパーNo.GF300の特性

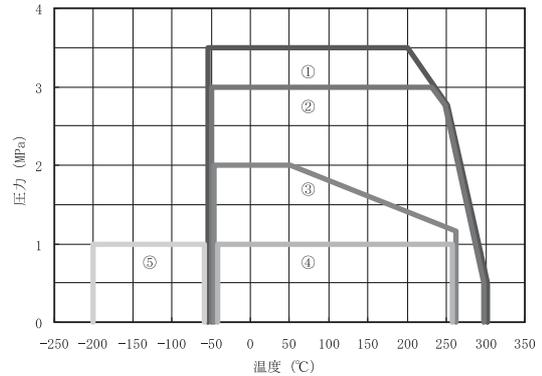
(1) ガasket一般物性

表4に、ブラックハイパーNo.GF300の物性を示す。応力緩和特性は、石綿ジョイントシートに比べても小さく、高温下でも長期間使用できることを示す。また、耐油性および耐燃料油性については、ゴムバインダーを使用しないことにより、石綿ジョイントシート以上に優れた特性を有している。

一方で、柔軟性は石綿ジョイントシートより劣り、ジョイントシートのように円筒に丸めての運搬は難しいが、使用上の問題ないと考えられる。

表4 ブラックハイパー-GF300の物性値

| 項目 | | ブラックハイパー | | 項目 | | ブラックハイパー | | 石綿ジョイントシート | |
|-------------------------|-------|----------|---------|----------------------------|---|----------|---------|------------|--|
| | | No.GF300 | No.1500 | | | No.GF300 | No.1500 | | |
| 厚さ | mm | 1.5 | 1.5 | 耐燃料油<JIS燃料油 B RT×5h> | | | | | |
| 常態試験 | | | | 厚さ増加率 | % | 0.7 | 14.5 | | |
| 圧縮率(34.3MPa) | % | 7 | 9 | 重量増加率 | % | 3.3 | 9.4 | | |
| 復元率(34.3MPa) | % | 52 | 61 | 応力緩和率<ASTM F-38 締付20.6MPa> | | | | | |
| 引張強さ(横方向) | MPa | 9.7 | 28.4 | 100°C×22h | % | 15.7 | 31.0 | | |
| 柔軟性(縦方向) | 厚さの倍数 | 36 | 11 | 200°C×22h | % | 34.4 | 39.7 | | |
| 密度 | kg/m³ | 2,030 | 1,880 | 200°C×96h | % | 37.4 | 46.6 | | |
| 耐油<IRM903 OIL 150°C×5h> | | | | 200°C×168h | % | 39.4 | 52.8 | | |
| 引張強さ減少率 | % | 4.2 | 26.8 | 応力緩和率<社内トルク法 締付14.7MPa> | | | | | |
| 厚さ増加率 | % | 0.5 | 20.1 | 300°C×15h | % | 50.0 | 46.3 | | |
| 重量増加率 | % | 3.0 | 24.9 | 物性値はすべて測定値例であり、規格値ではありません。 | | | | | |



備考
 ガスシールの場合は、ガスケットペーストを内径断面に塗布の上、締付面圧を34.3MPa程度とすることを推奨いたします。ガスケットペーストを接面に塗布する場合、圧壊しやすくなるため、締付に注意してください。

図1 ブラックハイパー-GF300の使用可能領域

引張強さについては、GF300は石綿ジョイントシートの約1/3と小さく、後述する圧壊特性に影響を与えており、フランジとの接触面にペーストを塗布する場合は締め付けに注意が必要である。

(2) 圧縮復元特性

図2にブラックハイパーNo.GF300の圧縮復元曲線を示す。GF300は、石綿ジョイントシートと比較して、

やや硬い傾向があるが圧縮率の違いは約2%であり、実用上問題ないレベルといえる。

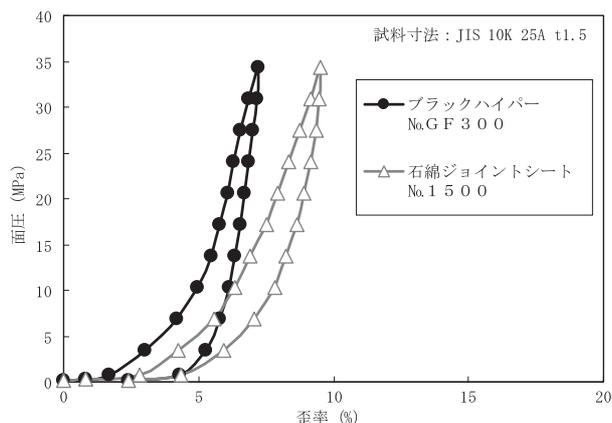


図2 ブラックハイパーGF300の圧縮復元曲線

(3) 常温シール特性

(3)–1 常温ガスシール特性

ブラックハイパーNo.GF300の常温ガスシール特性を表5に示す。GF300の常温シール特性は、石棉ジョイントシートと同等で、シートガスケットとして十分な特性を有している。

但し、ガスシールの場合は、石棉ジョイントシートと同様、ペーストの使用が望ましい。その際は、内径断面への塗布が推奨される。

表5 ブラックハイパーGF300の常温ガスシール特性

| 試料 | バルカーシールペースト塗布箇所 | | |
|-------------------|-----------------|-------------|-------------|
| | 塗布なし | ガスケット内径断面 | ガスケット端面 |
| | 面圧 34.3MPa* | 面圧 30MPa | 面圧 20MPa |
| ブラックハイパーNo.GF300 | 漏洩 検出せず | 漏洩 検出せず | 漏洩 検出せず |
| 石棉ジョイントシートNo.1500 | 漏洩 検出せず | 漏洩 検出せず | 漏洩 検出せず |

*ガス系流体の推奨締付面圧

●試験方法

圧縮試験機により、ガスケットに所定面圧を与えた後、窒素ガス内圧1.0MPaを負荷し、10分放置後、石鹸膜流量計により漏洩測定を行った。

●試験条件

- 試験寸法 : JIS 10K-25A、t1.5mm
- 圧縮方法 : 圧縮試験機
- フランジ面粗度 : Ra=5.7μm、Rz=22μm (中心値)
- 試験流体 : 窒素ガス (内圧1.0MPa)
- 漏洩検出方法 : 石鹸膜流量計
- 測定感度 : $1.7 \times 10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ (0.1cc/min相当 : 測定感度未満を検出せずとする)

(3)–2 常温液体シール特性

ブラックハイパーNo.GF300の常温液体シール特性は、既存の石棉ジョイントシートと同性能であり、十分なシール性能を有している。

表6 ブラックハイパーGF300の常温液体シール特性

| 試料 | バルカーシールペースト塗布箇所 |
|-------------------|-----------------|
| | 塗布なし |
| | 面圧14.7MPa相当* |
| ブラックハイパーNo.GF300 | 漏洩検出せず |
| 石棉ジョイントシートNo.1500 | 漏洩検出せず |

*JPI-7S-81-96参考2の最小締付圧力

●試験方法

ボルト締めによりガスケット面圧14.7MPaを与えた後、水圧5.1MPaを負荷し、10分放置後、濾紙をガスケット外周部に接触させ、濡れを観察することにより漏洩の有無を確認した。

●試験条件

- 試験寸法 : JIS 10K-25A、t1.5mm
- 圧縮方法 : ボルト締結
- フランジ面粗度 : Ra=2.4μm、Rz=12μm (中心値)
- 試験流体 : 水道水 (内圧5.1MPa)
- 漏洩検出方法 : 濾紙による漏洩水の検出

(3)–4 熱サイクルシール特性

熱サイクルシール特性はガスシール、液シール共に図3の加熱サイクルパターンを負荷して、シール性能を確認した。

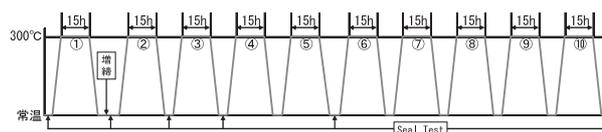


図3 加熱サイクルパターン

(4)ー1 熱サイクルガスシール特性

ブラックハイパーNo.GF300の熱サイクルガスシール特性は、最高使用温度300℃での加熱サイクルを负荷した場合も良好であった。

表7 ブラックハイパーGF300の熱サイクルシール特性

| 試料 | | ブラックハイパー No.GF300 | | 石綿ジョイントシート No.1500 | |
|----------------|--------|----------------------|------|-----------------------|------|
| 温度 [°C] | | 300 | | | |
| 内圧 [MPa] | | 0.5 | 1 | 0.5 | 1 |
| 加熱 サイ クル | 加熱前 | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 1 cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 2 cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 3 cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 5 cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 10cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal |

●試験方法

ガスケットをフランジ間に装着、ボルト締結し、図3の加熱サイクルを与え、常温時に内部流体を導入し、10分放置後漏洩を検出した。

●試験条件

- 試験寸法 : JIS 10K-25A、t1.5mm
- 圧縮方法 : ボルト締結
- 締付面圧 : 34.3MPa相当
- フランジ面粗度 : Ra=2.4μm、Rz=12μm (中心値)
- 試験流体 : 窒素ガス (最高内圧1.0MPa)
- 漏洩検出方法 : 水没法
- 測定感度 : 1.7×10⁻⁴Pa・m³/s (0.1cc/min相当 : 測定感度未満をSealとする)

(4)ー2 熱サイクル液体シール特性

ブラックハイパーNo.GF300の熱サイクル液体シール特性は、最高使用温度300℃での加熱サイクル負荷後も良好であった。

●試験方法

ガスケットをフランジ間に装着、ボルト締結し、図3の加熱サイクルを与え、常温時に内部流体を導入し、10分放置後濾紙をガスケット外周部に接触させ、濡れを観察することにより漏洩の有無を確認した。

●試験条件

- 試験寸法 : JIS 10K-25A、t1.5mm
- 圧縮方法 : ボルト締結フランジ

表8 ブラックハイパーGF300の熱サイクル液体シール特性

| 試料 | ブラックハイパー No.GF300 | | | 石綿ジョイントシート No.1500 | | |
|----------------|----------------------|------|------|-----------------------|------|------|
| | 温度 [°C] | 300 | | | 300 | |
| 内圧 [MPa] | 0.5 | 1 | 1.5 | 0.5 | 1 | 1.5 |
| 加熱 サイ クル | 加熱前 | Seal | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 1 cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 2 cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 3 cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 5 cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal | Seal |
| | 10cyc. | Seal | Seal | Seal | Seal | Seal |

- 締付面圧 : 14.7MPa相当
- フランジ面粗度 : Ra=2.4μm、Rz=12μm (中心値)
- 試験流体 : 水道水 (最高内圧1.5MPa)
- 漏洩検出方法 : 濾紙による漏洩水の検出

(5) 圧壊特性

(5)ー1 ペーストを塗布しない場合・内径断面にのみペーストを塗布した場合の圧壊特性

ブラックハイパーNo.GF300が締付時に圧壊が発生する面圧は、t1.5にて98.0MPa以上、t3.0にて73.5MPa以上である。石綿ジョイントシートと比較すると、圧壊面圧は低くなっているが、ガスシールに推奨されるガスケット面圧34.3MPaの2倍以上の面圧に耐えうる圧壊特性を有している。

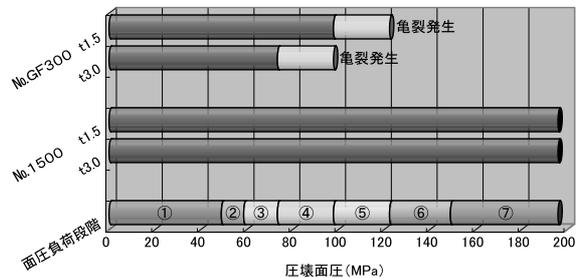


図4 ペーストなしの場合・内径断面にのみペースト塗布の場合のGF300圧壊特性

●試験方法

ガスケットをフランジ間に装着し、圧縮試験機にて所定面圧に相当する荷重を负荷後、取り出し亀裂・異常変形の有無を確認した。亀裂等なければ一段階上の面圧を负荷し、発生していればその面圧を圧壊面圧と

した。

●試験条件

- 試験寸法 : 外径100×内径64mm
 フランジ面粗度 : Ra=5.7μm, Rz=22.0μm (中心値)
 面圧負荷段階 : ①49.0MPa、②58.8MPa、
 ③73.5MPa、④98.0MPa、
 ⑤122.5MPa、⑥149.0MPa、
 ⑦196.0MPa
 使用ペースト : バルカーシールペースト

(5)ー2 フランジガスケット接面にペースト塗布した場合の圧壊特性

フランジガスケット接面にペーストを塗布した場合、ブラックハイパーNo.GF300に圧壊が発生する面圧は、t1.5にて58.8MPa以上、t3.0にて49.0MPa以上であり、これら以下の面圧では圧壊を生じなかった。通常の使用においてはこれら以下の面圧で使用されることから、ペーストを塗布したとしても使用上圧壊が問題になる可能性は低いと思われる。

ただし、ガスシール性能を向上させるためにペーストを使用する場合は、内径端面に塗布することが望ましい。フランジガスケット接面に塗布する場合は、片締めや締め過多に注意が必要である。

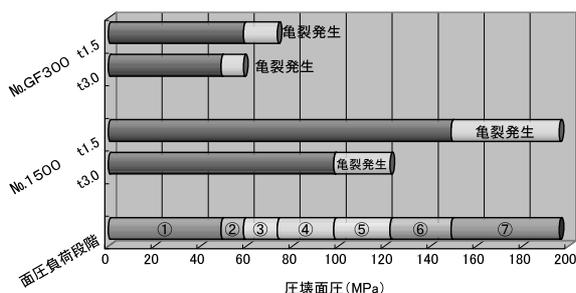


図5 フランジガスケット接面にペースト塗布した場合のGF300圧壊特性

(6) 高温硬化割れ特性

ブラックハイパーNo.GF300では、300℃×24時間の加熱によっても硬化現象が生じておらず柔軟性を保持していた。これは、熱劣化の要因となる、ゴムバインダーを含んでいないことによる。

一方、石綿ジョイントシートおよびノンアスジョイントシートでは加熱による硬化現象が顕著に見られることから、熱硬化現象に関してブラックハイパーNo.GF300が優位にあることが確認された。

表9 ブラックハイパーGF300の高温硬化割れ特性

| 試料 | | ブラックハイパー No.GF300 | ノンアスジョイントシート No.6500 | 石綿ジョイントシート No.1500 |
|----|-------|----------------------|-------------------------|-----------------------|
| 円 | φ 60 | ○ | × | × |
| | φ 90 | ○ | × | × |
| 直 | φ 120 | ○ | × | × |
| | φ 150 | ○ | × | ○ |

●試験方法

加熱後の試料をφ60、φ90、φ120、φ150の円筒に半周巻きつけ、割れ発生の有無を確認した。(○割れなし、×割れ発生)

●試験条件

- 試験寸法 : 長さ100mm、幅20mm、厚さ1.5mm
 (長手方向が繊維方向と直角になるよう試料作製)
 加熱条件 : 300℃、24時間

(7) 溶出ハロゲンイオン濃度測定

ブラックハイパーGF300の溶出塩化物イオン濃度は、防食タイプである石綿ジョイントシート(1500AC)よりも低濃度であった。GF300はPTFEを主要構成材料のひとつとしているが、フッ化物イオンの溶出は少なく、塩化物イオンとの合計でも35ppmと実使用上問題ないと考えられる水準である。

表10 ブラックハイパーGF300の溶出ハロゲンイオン

| イオン種 | 単位 | ブラック ハイパー No.GF300 | 石綿ジョイントシート | |
|-----------------------------|-----|--------------------------|------------|-----------|
| | | | No.1500 | No.1500AC |
| Cl ⁻ (塩化物イオン) | ppm | 13 | 343 | 35 |
| F ⁻ (フッ化物イオン) | ppm | 22 | 1未満 | 1未満 |

上記特性値はすべて測定値例であり、規格値ではありません。

●測定条件

- 抽出条件 : 100℃、2時間
 測定機器 : イオンクロマトグラフ (DX-500型、DIO NEX 社製)

(8) 耐芳香族系溶剤性

既存の石綿ジョイントシートは、含有するゴムの耐薬品性の問題から、ベンゼンなどに代表される芳香族

系溶剤には基本的に使用不可（条件により使用可能）としている。

これに対し、ブラックハイパーNo.GF300は、ゴムバインダーを含んでいないため、耐溶剤性に優れている。表11のデータでも、浸漬後の厚さ増加率・重量増加率ともに極めて小さく、芳香族系溶剤に耐性を有していることがわかる。

表11 ブラックハイパー-GF300の耐芳香族系溶剤特性

| 溶剤 | 項目 | 単位 | ブラックハイパー | 石綿ジョイントシート |
|------|-------|----|----------|------------|
| | | | No.GF300 | No.1500 |
| ベンゼン | 厚さ増加率 | % | 1.1 | 40.6 |
| | 重量増加率 | % | 3.4 | 23.8 |
| トルエン | 厚さ増加率 | % | 1.3 | 42.3 |
| | 重量増加率 | % | 3.9 | 25.9 |
| キシレン | 厚さ増加率 | % | 1.3 | 38.4 |
| | 重量増加率 | % | 4.0 | 25.1 |

上記特性値はすべて測定値例であり、規格値ではありません。

●測定条件

浸漬時間：24時間
試料厚さ：t1.5mm

(9) 低温シール特性

表12 ブラックハイパー-GF300の低温シール特性

| 温度 [°C] | 内圧 [MPa] | ブラックハイパー | ノンアス | 膨張黒鉛 |
|------------|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | No.GF300 | ジョイントシート No.6500 | シート No.VF-35E |
| | | 漏洩量 [Pa・m³/s] | | |
| 常温 | 2.5 | 1.2×10 ⁻⁴ | 1.5×10 ⁻⁴ | 3.4×10 ⁻⁴ |
| | 4.0 | 3.7×10 ⁻⁴ | 2.9×10 ⁻⁴ | 8.9×10 ⁻⁴ |
| -50°C | 2.5 | 2.0×10 ⁻⁵ | 1.0×10 ⁻⁴ | 4.1×10 ⁻⁵ |
| | 4.0 | 6.1×10 ⁻⁵ | 2.4×10 ⁻³ | 3.9×10 ⁻⁴ |
| -196°C | 2.5 | 1.0×10 ⁻⁴ | — | 2.0×10 ⁻⁵ |
| | 4.0 | 1.2×10 ⁻⁴ | — | 2.5×10 ⁻⁴ |

上記特性値はすべて測定値例であり、規格値ではありません。

ブラックハイパーNo.GF300の低温特性は良好であり、最低 -196°Cにて常温と同じシール性能を保持していた。これは低温シール性に優れているといわれる膨張黒鉛シートと同水準である。

●試験方法

ガスケットをフランジ間に装着、ボルト締結し、低温槽あるいは液体窒素槽に浸漬し、フランジ温度が安定した後、圧力降下法にて漏洩量を測定した。

●測定条件

試験寸法 : JIS 10K-25A、t1.5mm
締付面圧 : 40MPa相当
フランジ面粗度 : Ra=2.4 μm、Rz=12 μm (中心値)
試験流体 : ヘリウムガス

5. おわりに

本報では、シートガスケットのノンアス化の切り札との位置付けで製品化した、ブラックハイパーNo.GF300を紹介してきた。ご紹介してきたように、この製品は、熱硬化および経時劣化が生じないといった、既存のノンアスベストシートガスケットにはない特長を持ち合わせ、これまで、ノンアス化の最大の懸案であった100°C以上での使用を可能にしたノンアスシートガスケットである。

今後、国内外ともに、石綿製品の規制は強化されることが予想され、環境問題、企業コンプライアンスの観点からも、ノンアスベスト化は避けられないものと考えられる。

現時点では、石綿ジョイントシートの供給に問題はないが、変化に際しての混乱がないよう、早期にノンアスベストシートガスケット使用の目途をたてられることをお勧めしたい。

当社の、ブラックハイパーNo.GF300をはじめとする各種のノンアスベスト製品が、ノンアス化をスムーズに進めることと確信している。また、そのための様々なサポートを行っていく所存である。

6. 参考文献

山中幸、黒河真也, 環境に優しいシール技術 新しいノンアスベストシートガスケット, プラントエンジニア, Vol.36, No.2, Feb., 2004

ニューバルフロン[®]融着技術の開発 (大型LCDプロセスチャンバー用絶縁フレーム)

バルカー・ハイパフォーマンス・ポリマーズ株式会社
樹脂製品開発部
長谷川 賢
山崎 裕之

New Valflon[®] is a next generation modified PTFE with high reliability which has both excellent physical properties - heat stability, chemical resistance, uncohesion, and low friction- and good machining performance -weldability same as conventional Valflon[®] PFA. Furthermore, New Valflon[®] has better creep resistance and flexural fatigue than conventional Valflon[®] PTFE.

This time, applying the self melt bonding, we established the technology which enables to manufacture the large frame material over 1500 mm x 1500mm for the LCD process chamber insulation frame.

Key word : modified PTFE, creep resistance, flexural fatigue and self melt bonding

1. はじめに

従来製作されていた融着製品は、ニューバルフロン[®]中空容器としてサイズ：1 l ~ 20 l の物であった。

この製品の特徴としては、

- (1) 融着部は目視での判別は困難
- (2) 融着部強度は母材と同一
- (3) 溶接と異なり接合部の隙間が無い、薬液のしみ込みが無い
- (4) 従来PTFEに比べ溶出イオンが少なく耐薬液透過性に優れている
- (5) 角形、丸形等の任意形状の製作が可能等が上げられる。

しかし、これ以上の大型融着品については、融着の再現性が悪い、融着後の寸法のバラツキが大きい、未融着部が多く発生する等の問題が生じていた。

そのため基礎データ測定を元にして融着方法の再検討を行い、寸法安定性の良い融着用素材及び素材保持・加熱方法を確立させた。

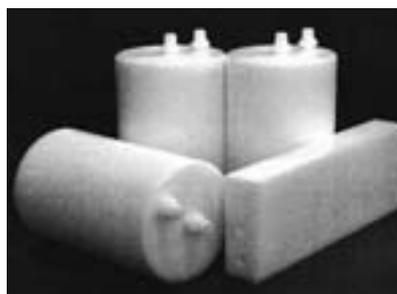


写真1 ニューバルフロン[®]中空容器中央部分で融着されている

2. 融着性能

(1) 引張強度

ニューバルフロン[®]の融着特性を引張強度において母材、溶接と比較する。

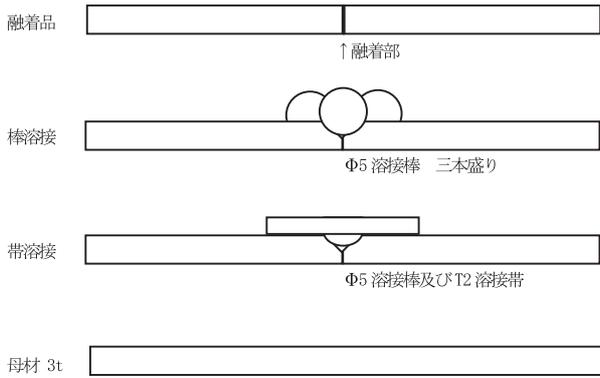
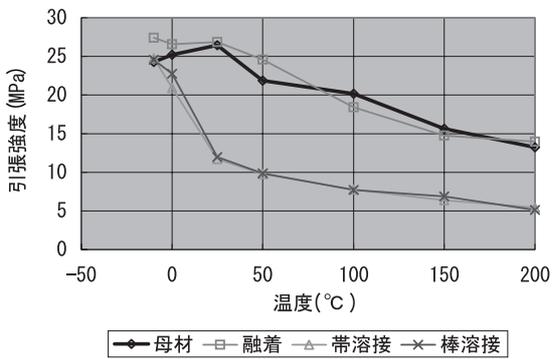
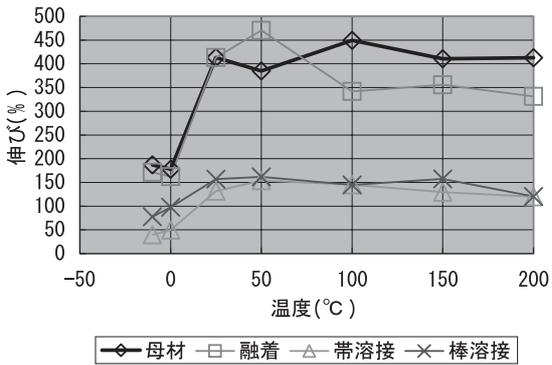


図1 引張強度用試験片図解



グラフ1 ニューバルフロン®引張強度



グラフ2 ニューバルフロン®伸び

ニューバルフロン®の融着の引張強度と伸びは、広い温度範囲で母材とほぼ同等の特性を示している。溶接と比較して2～3倍の数値を有している。

(2) ヘリウムリーク特性

融着品のヘリウム透過漏洩量を測定し、従来のバルフロン®と比較検証する

試料サイズ：Φ85×t1.0

有効径：Φ24

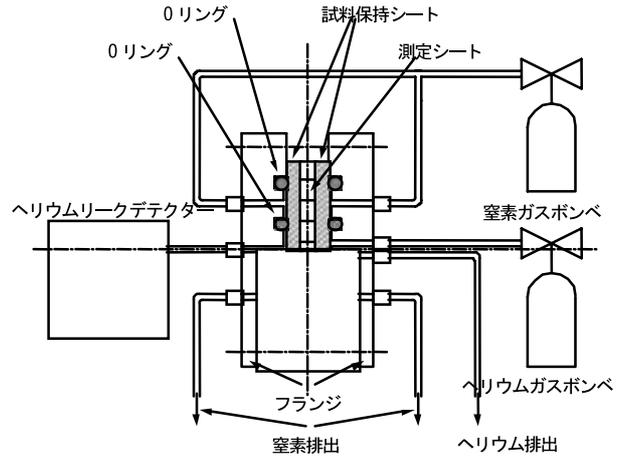
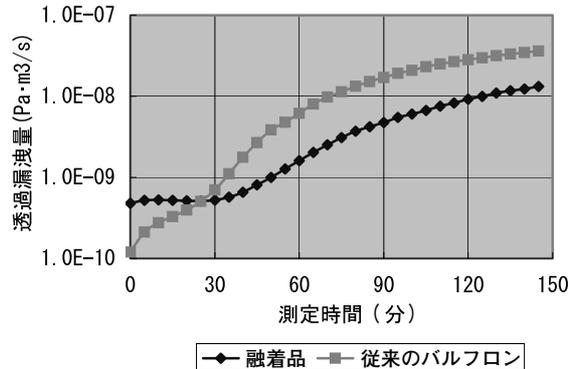


図2 ヘリウムリーク試験装置



グラフ3 融着品と従来品の透過漏洩量

表1 融着品と従来品の透過漏洩量及び透過係数

| | 透過漏洩量 Pa·m³/s | 透過係数 Pa·m³·m/s·Pa·m² |
|-----|----------------------|-------------------------|
| 融着品 | 2.7×10 ⁻⁸ | 7.8×10 ⁻¹³ |
| 従来品 | 5.0×10 ⁻⁸ | 2.1×10 ⁻¹² |

融着品は、従来品の透過漏洩量を若干下回る良好な特性を有しており、融着界面からのHeリークは確認されなかった。

3. LCDプロセスチャンバー絶縁フレームの製作

実際の絶縁フレーム製作を以下に示す。部品形状400mm×275mm×t15mmのL字形素材を四つそれぞれ突き合わせて写真2の大型額縁状素材を融着した。更にこの素材を切削加工し写真3のLCDプロセスチャンバー絶縁フレームを製作した。



写真2
融着した大型額縁状素材各辺の中央四カ所で融着
寸法 800mm×550mm×t15mm



写真3
切削加工して完成したLCDプロセスチャンバー絶縁フレーム
寸法 760mm×500mm×t10mm

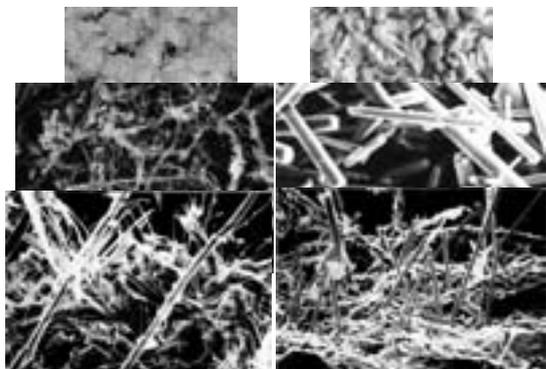
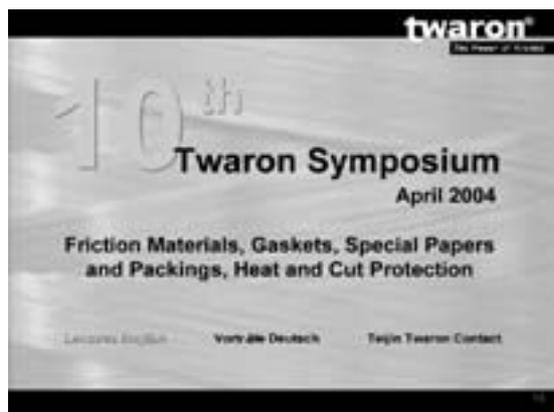
従来のフレームは1500mm角一ヶ押し成形板から製作しており、これをを超える2000mmクラスの製品は製作できなかった。しかし、本融着法を用いれば製作可能となり、製品の寸法変化にも迅速に対応が可能となった。

液晶製造装置は世代毎に大型化しており、現状PTFE絶縁フレームについても2000mmクラスの製品が採用されている。

融着工法を採用した製作実績も3000mm角クラスに至るものとなっている。

〈参考文献〉

- (1) 技術資料 97FO98-0 バルカー[®] ニューバルフロン[®] EX1, EX2



繊維の拡大写真

4月22、23日ケルン（ドイツ）でアメリカ、ドイツ、デンマークなど世界よりアラミド繊維を使用した製品についてのシンポジウムが開催された。当社の五十嵐CTOと小池研究員が「パッキン、ガスケットにおけるアラミド繊維の応用展開」について講演し、好評の中、終了した。

| Sitzung für Reibbeläge, Dichtungen, Papiere, Packungen | |
|--|---|
| 9:00 Uhr | Untersuchungen an Spezialpapieren aus hochfibrillierter Twaron Pulpe Wolfgang Zurling, TEIJIN TWARON GmbH, Deutschland |
| 9:30 Uhr | Anforderungen an einen Bremsbelag von heute Wolfgang Krammer, Krollsteine Braking Friction Aps, Dänemark |
| 10:00 Uhr | Das Kalendernverfahren bei Fokus moderner Analysemethoden Dr. Jürgen Röhre, TEIJIN TWARON GmbH, Deutschland |
| 10:30 Uhr | Dichtungen auf Basis von p-Aramid Makoto Yamashita, P.T.E., Nippon Tokai Ind. Co. Ltd., Japan |
| 11:00 Uhr | Kaffeepause |
| 11:30 Uhr | Stapelherstellungsmaschinen - Der Spezial, als Automatenhersteller zu liefern Erik Schwab, Berg Wärsel Automotive, USA |
| 11:50 Uhr | Analysemethoden für Reibbeläge Dr. Michael Schmidt, TEIJIN TWARON GmbH, Deutschland |
| 12:20 Uhr | Moderne Faser- und Spezialmaschinen in der Herstellung hochfibrillierter Packungen und Dichtungen Rolf Peyer, August Heusinger Maschinenfabrik GmbH & Co. KG, Deutschland |

超薄型(80 μ m) ポリイミドフィルムヒーター

1. 優れたフレキシビリティ
2. 優れた熱応答性と省エネルギー性
3. 使用温度最大: 200 $^{\circ}$ C

販売元: バルカーハイパフォーマンスポリマーズ(株)
製造元: 昭和鉄工(株)

| 〔事業所名〕 | 〔電話番号〕 | 〔FAX番号〕 |
|--------|------------------|-----------------|
| 本 社 | (03) 5352-3421代 | (03) 5352-3436代 |
| 東京事業所 | (03) 3560-0701代 | (03) 3560-0727代 |
| 大阪営業所 | (06) 6443-5221代 | (06) 6448-1019 |
| 仙台営業所 | (002) 264-5514代 | (022) 265-0266 |
| 福島営業所 | (0240) 34-2471代 | (0240) 34-2473 |
| 日立営業所 | (0294) 22-2317代 | (0294) 24-6519 |
| 豊田営業所 | (0566) 77-7011代 | (0566) 77-7002 |
| 名古屋営業所 | (052) 671-6251代 | (052) 682-7264 |
| 京滋駐在所 | (077) 581-3201代 | (077) 514-3346 |
| 岡山営業所 | (086) 460-1181代 | (086) 460-1182 |
| 松山営業所 | (089) 974-3331代 | (089) 972-3567 |
| 北九州営業所 | (093) 5352-4181代 | (093) 531-4755 |
| 中国営業所 | (0827) 81-0230代 | (0827) 81-0250 |
| 宇部駐在所 | (0836) 31-2727代 | (0836) 32-0771 |
| 長崎営業所 | (095) 861-2545代 | (095) 862-0126 |
| 九州営業所 | (096) 364-3511代 | (096) 364-3570 |
| 大分駐在所 | (097) 555-9586代 | (097) 555-9340 |
| 甲府駐在所 | (055) 242-0018代 | (055) 242-0018 |

VALQUA TECHNOLOGY NEWS

秋号 No.9
Autumn 2004

発行日・・・2004年10月15日
編集発行・・・日本バルカー工業株式会社 東京事業所
〒107-0052
東京都港区赤坂1丁目9番13号
三会堂ビルディング5階
TEL:03-3560-0708
FAX:03-3560-0730
E-mail:y-tsuda@valqua.co.jp
制作・・・(株)帆風

日本バルカー工業株式会社



VALQUAの登録商標はVALUEとQUALITYを意味します。

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

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。