

ふっ素樹脂ライニング製品の紹介

～既存のラインアップと開発品～

工業製品事業本部 配管・機器部品技術開発部

1. はじめに

ふっ素樹脂は、各種プラスチックの中でも特に耐熱性、低摩擦性、電気絶縁性、耐薬品性、非粘着性、耐候性など、数々の優れた特性を有しており、化学や半導体関係、医療、食品などの分野で使用されています。弊社では、長年にわたるふっ素樹脂加工技術と、新しい技術の開発によって各種ふっ素樹脂耐食ライニング製品を製造販売しています。本稿では、弊社のふっ素樹脂ライニング製品のうち、パーフロロアルコキシアルカン（PFA）を用いた製品について特長、種類および製造方法をご紹介します。

2. ふっ素樹脂ライニング製品について

ふっ素樹脂ライニングとは、配管や容器の内面にふっ素樹脂を用いて被覆する方法です。

耐熱性、耐薬品性、純粋性が求められる化学工業、製薬工業、半導体・液晶産業などで使用される配管や薬液貯蔵容器、廃液回収容器に広く使用されています。

弊社では、1950年代後半よりポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製ライニング配管の製造を開始し、国内の化学工業各社に納入を開始しました。その後、1969年にはPTFEより成形性に優れたフッ化エチレン・プロピレン共重合体（FEP）を用いた「FLUOROGREEN」、1980年にはさらに特性に優れたPFAを用いた「フロロパイピング® PFA」、1984年に「PFAシートライニング」、1997

年には半導体分野でのウルトラクリーン化に応えた「PFA-HGシートライニング（HG：ハイグレード）」「フロロパイピングPFA-HG」「SPライニング配管」を販売開始、そして現在は、本報の最後にご紹介するTOMBO™ No.9003-PFA-UGナフロンPFA-UGチューブ（UG：ウルトラグレード）（以下、UGチューブ）を使用したライニングの開発に着手しています。

2.1 ふっ素樹脂ライニング製品の分類

図1に主なふっ素樹脂ライニング製品を示します。大きく配管材料（直管、フィッティング類、バルブ類、ベッセルアクセサリ類）の「フロロパイピング®」と、大型の薬品タンクなどに施工する「シートライニング」に分類されます。

2.2 ライニング材

現在弊社のふっ素樹脂ライニング製品はPFAが中心となっています。これはPFAがPTFEと同等の連続使用温度260℃の耐熱性を有し、ほぼ全ての工業薬品に対して不活性であること、さらにライニング材料として理想的な特長を有することによります。さらにPFAは、ポリエチレンやポリプロピレンと同様な溶融成形ができるため、粉末原料を固めて焼成するPTFEと比べて、微小ボイドや過焼成・未焼成といった成形欠陥の心配がない（PTFEは溶融成形できない）という点から、ライニング材料として理想的な特長を有することによります。

表1にライニング材質とラインアップを示しま

製品	フロロパイピング PFA				PFA シートライニング	
	直管	フィッティング	バルブ	ベッセルアクセサリ	ルーズライニング	接着ライニング
TOMBO No.	9900 9930 9940 9940-HG	9931 9941 9941-HG	9933 9943	9934 9944-HG	9932-L 9942-L 9942-LHG	9932-GB 9942-GB 9942-GBHG
製品例						
主要製品	直管 エルボ (50A以下)	チーズ エルボ レデュサー クロス管	ダイヤフラムバルブ ボールバルブ ボールチェックバルブ ラインチェックバルブ	スパージャー 吹き込み管 液面計	大口径直管 (250A以上) タワー (塔)	薬液貯蔵タンク 薬液貯蔵角槽

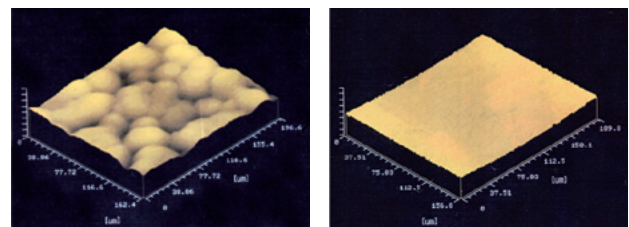
図1 ふっ素樹脂ライニング製品

表1 ライニング材質とラインアップ

ライニング材			製品		PFA シートライニング	
グレード	色調	材質	直管	フィッティング	ルーズ	接着
PFA	無着色	PFA (一般化学薬品向)	○	○	-	-
FA	茶色		○	○	○	○
PFA-HG	無着色	PFA-HG (高純度薬液向)	○	○	○	○
SP	茶色		○	-	-	-

す。弊社のPFAライニング材は一般化学薬品向けとしてPFA，半導体用途に代表される高純度薬液用にはPFA-HGを使用しています。それぞれの材質に対し無着色品（白色）と茶色に着色したものがあり，PFAを茶色に着色したFAグレードが配管材料，シートライニング用として最も多く使用されています。

PFA-HGは球晶の成長をコントロールし，図2に示すように樹脂表面を平滑にすることで，洗浄性を向上させるとともに薬液透過を低減させたPFAです。PFA分子中の末端基が図3に示すように完全にふっ素化されているため，より化学的に安定しており，ふっ素イオンの溶出が少なく，通常のPFAと比較して耐薬品性（寿命）の向上が可能です。耐薬液透過性も通常のPFAの約1/2であり，塩酸，ふっ酸などの薬液透過の多い薬液による外装管腐食の抑制に効果があります。またライニング厚みを増し，さらに薬液透過を抑えたSPグレードもあります。



PFA (Rmax : 0.8 μm) PFA-HG (Rmax : 0.2 μm)

図2 表面のイメージ図

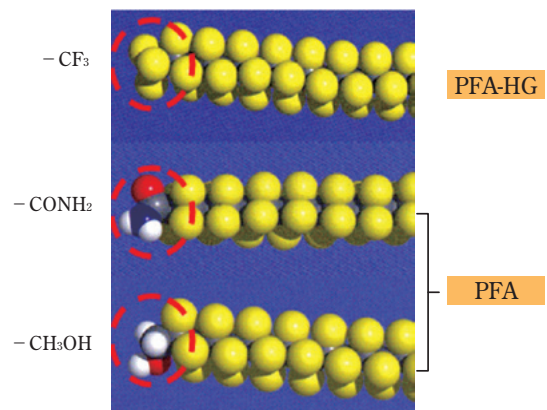


図3 分子構造（末端基）

3. 各種ライニング製品の概要

3.1 フロロパイピング®

「フロロパイピング®」の製法には直管（50Aサイズ以下のエルボを含む）製造時に用いるチューブ引込みと、クロス管やレデューサーなどの複雑な形状に対応するトランスファー成形があります。

3.1.1 製造方法

1. チューブ引込み

図4に示すように金属製外装管にPFAチューブを引込む方法で製造しています。図4の②に示すチューブ引込み時にライニング材を絞込みことでチューブの熱膨張収縮を抑え、かつ外装管との密着を高めることで耐負圧性を持たせています。

2. トランスファー成形

クロス管やレデューサーなどのフィッティングは、図5に示すように、あらかじめPFAの溶融温

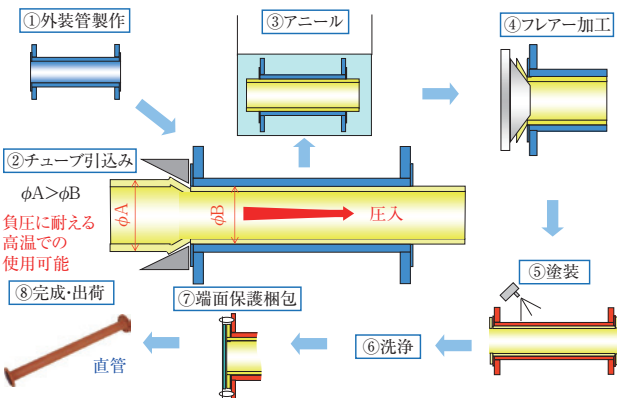


図4 直管の製造工程（チューブ引込み）

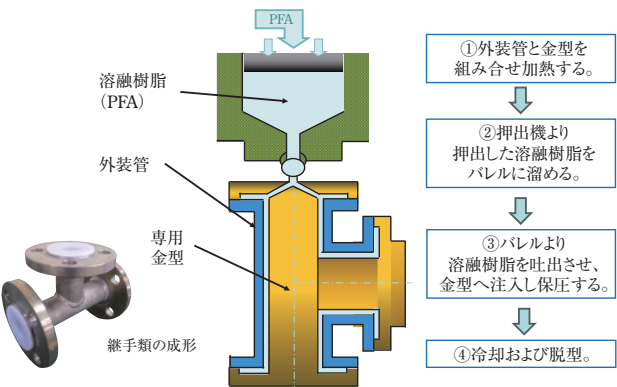


図5 トランスファー成形

度以上に加熱した金属製外装管金型に溶融したPFAを注入するトランスファー成形により製造されます。この成形法により、複雑形状でも外装管内に継ぎ目のない耐久性に優れたライニングを施すことができます。

3.2 PFAシートライニング

シートライニングは、大型の薬液タンクなどの内壁にPFAシートを用いてライニングを施します。ルーズライニングと接着ライニングがあります。

3.2.1 製造方法

1. ルーズライニング

ルーズライニングは、タワーなどの短管を組み合わせた単純な形状のライニングに用いられる、缶体とは接着しないライニングです。図6に示すように、胴部に溶接したPFAシート(3mm厚み)を、ノズル部にはチューブをそれぞれはめ込み、溶接でつないで製造します。

2. 接着ライニング

接着ライニングは、PFAシート（3mm厚み）の片面にガラスクロスを熱融着したライニング素材（PFA-HG）（図7）を接着剤で缶体に貼り付け、シート同士の継ぎ目をPFA-HG溶接棒で溶接して

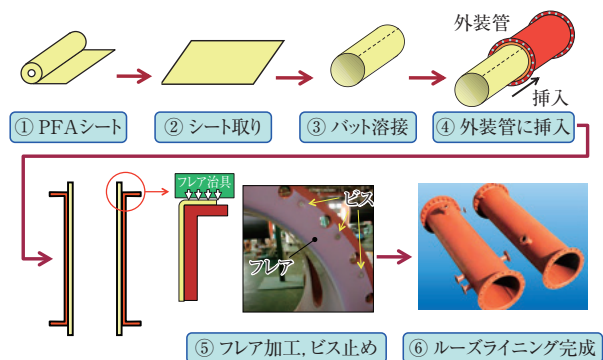


図6 ルーズライニングの製造工程

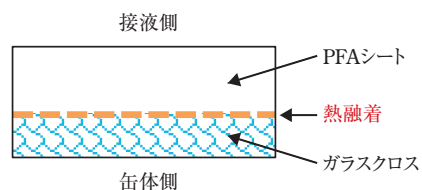


図7 PFA-HGの構造概略図

製造します。図8に接着ライニングタンクの内部を示します。大型のタンクでもライニング材の自重による脱落がありません。

3.2.2 特性 (溶接部分の強度)

2.2でも述べたシートライニングでは必須となる溶接部の強度について説明します。今回はライニング素材として一般的に用いられる変性PTFEと比較しました。図9にライニング素材のモデルとしてPFA同士とPTFE同士を溶接し引張試験を

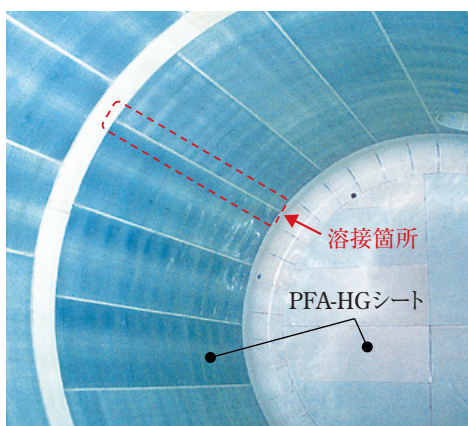
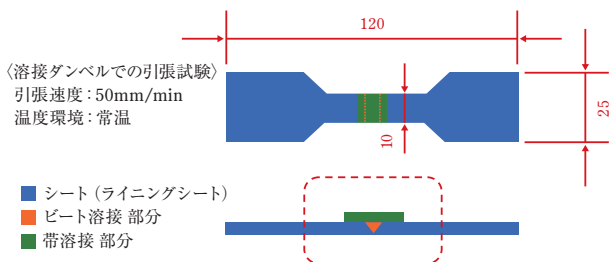
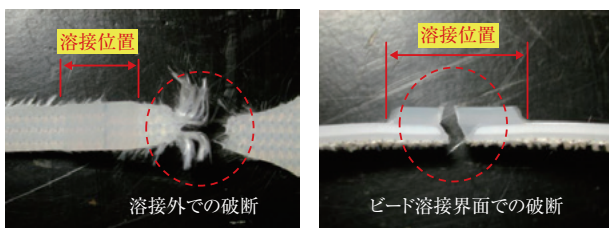


図8 接着ライニングの施工状況



	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)	破断位置
PFA (HG)	17.9	138	溶接外
PTFE (変性)	15.4	158	溶接界面



PFA溶接破断写真

PTFE溶接破断写真

図9 溶接強さ測定結果

行った結果を示します。結果はPFAの溶接のほうがPTFEの溶接よりも強度が高いことがわかります。PTFEの破断部は溶接部の溶接界面で破断が生じています。対してPFAの溶接は溶接棒も同じPFAであることから、母材と溶接部が一体化しており、破断箇所も溶接箇所以外のところで破断が生じていることがわかります。これはPTFE同士の溶接はPTFEが熱溶融特性を持たないため、溶接棒に異材であるPFAを用いることに起因します。したがって、製造に溶接工程を伴うシートライニング材としてはPFAが優れているということになります。

4. UGチューブを用いたライニング (開発品) のご紹介

4.1 概要

弊社では2020年にUGチューブを上市しました (上市サイズ:4.35×6.35, 7.52×9.52)。UGチューブは従来のPFAチューブと異なる分子形態を持つPFA原料を用いることで、PFA-HGに対して耐薬液透過性、内面平滑性を向上させたチューブです。またPFA-HGと比較し液切れ性にも優れます。これまで高純度薬液用のライニング材にはPFA-HGを使用していましたが、今回新たにUGチューブを用いたライニングを開発中です (図10)。形状はチューブ引込み品である直管、45°エルボ、90°エルボとなり、口径は15A, 20A, 25Aを予定しています。



図10 UGライニング写真

4.2 特性評価

4.2.1 表面粗さ

サンプルの内表面を走査型白色顕微鏡で観察しました（観察範囲：50 μm × 50 μm）。それぞれの観察データの凹凸情報から、内表面積（A1）および投影面積（A0）を求め、A1がA0よりも何パーセント大きいかを算出しています。観察結果を図11に示します。PFA-UGの表面積の増加率（sdr）はPFA-HGと比べ約1/3であり、表面積が小さく内面が平滑であることがわかります。図11の観察画像を比較するとPFA-HGはチューブ内表面にPFA球晶が確認されました。一方、PFA-UGでは内表面にPFA球晶が確認されず、球晶同士の境界がないため、内表面が平滑であることがわかります。

4.2.2 液切れ評価

直管形状のライニングを半割しPFA部分を取り出しサンプルとしました（図12）。抜き取ったチューブに傾斜をつけ設置し、そこに着色したイソプロピルアルコール（IPA）を流し、液切れ性を

を比較しました。IPAを流した後の様子を図13に示します。従来のPFA-HGと比較し、PFA-UGは液残りが少なく液切れ性に優れることがわかります。

4.2.3 塩酸洗浄試験

作成した直管形状のライニング管を36%塩酸で満たし、室温で16日間静置しました（図14）。その後純水により内部を洗浄し、排出液のpHを測定しました。pHが中性になるまで洗浄を繰り返

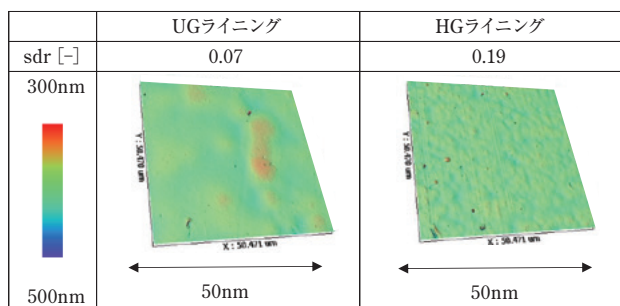


図11 各チューブの表面積の増加率（sdr）と観察画像

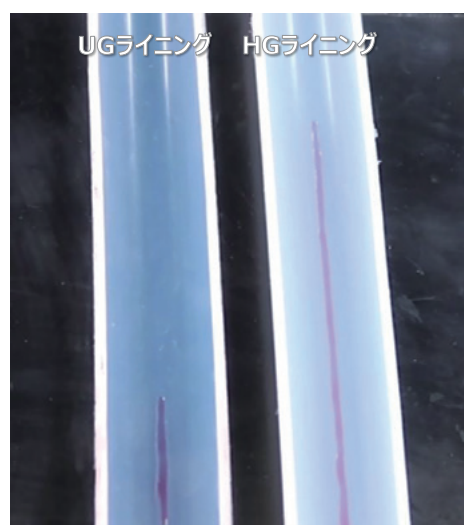


図13 液切れ試験写真

試験方法

- ①配管に濃塩酸を入れる。
ゴムOリングとPTFEシートでシールし静置する。
- ②濃塩酸を排出する。
- ③濃塩酸と同量の純水を入れる。
- ④純水のpHを測定する。
- ⑤純水を排出する
- ⑥pHが中性付近で一定になるまで③～⑤を繰り返す。

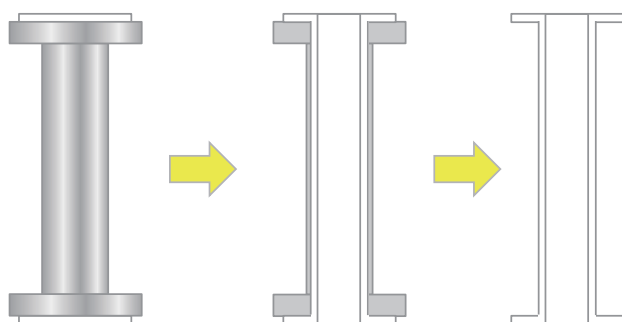


図12 液切れ試験用サンプル

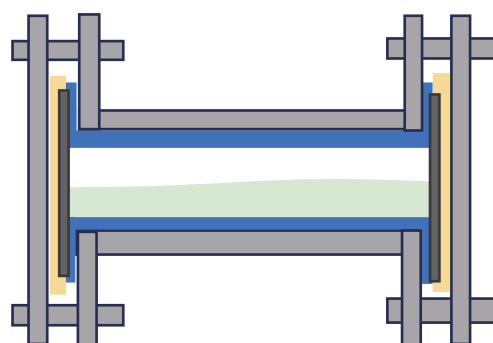


図14 塩酸洗浄の試験手順

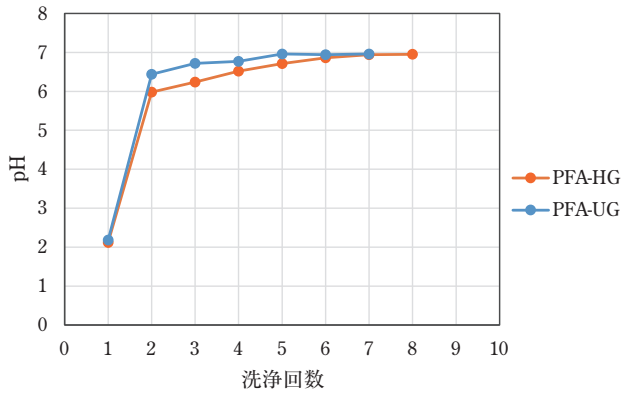


図15 塩酸洗浄試験結果

しました(図15)。従来のPFA-HGと比較してPFA-UGは少ない回数で塩酸が洗い流されています。また、初回の洗浄からpH値に差が出ており、洗浄性に優れていることがわかります。

4.3 まとめ

弊社で開発中のライニングは従来のPFA-HGライニングよりも液切れ性に優れることから、バッチ生産のため洗浄性を求められるレジスト液市場での効果が期待されます。また、今後のニーズによっては継手類やホースなどへの横展開を実施し、半導体高純度薬液市場への展開も検討しています。また、半導体分野を中心にクリーン性に対する要求は年々高度化しています。こうした市場

要求に対応するため、弊社では清浄度向上に向けた取り組みを継続的に進めてまいります。今後ともお客さま各位の声を製品の開発と改良に反映させていく所存ですので、ご意見、ご要望をお聞かせいただければ幸いです。

5. おわりに

本稿では、弊社のふっ素樹脂ライニング製品について概要と開発品をご紹介させていただきました。今後もお客さまのニーズに対応し、より純粋性、耐久性の高い製品を目標に新たな技術・品質向上を目指していく所存です。本製品に対するお問い合わせは工業製品事業本部 配管・機器部品技術開発部までお願いいたします。

注：弊社の一部ライニング製品は「外国為替及び外国貿易法」に定める規制貨物に該当する場合があります。該当する場合は、輸出に際して同法に基づく輸出許可が必要です。

- *「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。
- *「フロロパイピング」はニチアス(株)の登録商標です。
- *本稿の測定値は参考値であり、保証値ではございません。