

2) X線検査

熔接部の検査には、X線検査が最も効果的である。しかし最も費用が掛り、人体に有害なX線を用いるので、あまり実施されていないようである。しかし重要な部分については、この検査を行つて、熔接の良、不良を確かめてからライニング作業にかかるようにすれば、完璧である。

3) 超音波探傷器に依る検査

材料の二重板を発見する為には効果がある。

4) 特殊液に依る検査

この種の液としていろいろのものが市販されている。例えば蛍光染料を含んだ液を熔接個所に塗つて不良個所に浸込ませて、次に紫外線で検査すると、ブローホールや亀裂部が光るので、其の場所が容易に発見出来る。

6. ライニングの施工

ゴム質の選定と金属素地の設計は化学機械の使用者とライニング業者が話し合つてお互の希望を或る程度採り入れることが出来る。一般に金属素地についての設計及び検査は機械の使用者側が行うことが多いが、ライニン

グの施工はライニング業者が行うものである。しかも、ライニングした製品については肉眼検査の一種である簡単なピンホール検査を行うだけで、ライニング本来の品質、すなわち物理的及び化学的性質についての検査をしないで出荷しているのが普通である。これは非破壊試験の適当な方法がないためであるが、使用者の立場から考えると安心できない状態である。

従つて、使用者がこのように無検査に等しく製品を購入して、安心して生産を行うためには、ライニング業者の現場の作業が完全な管理状態におかれているような信用あるライニング業者に施工を依頼するより他に方法がない。

6. 運搬、組立、据付

これ等の工事は一般にはライニング業者は注意を与えるのみで、直接工事を行うことは殆んどない。すなわちライニングの知識のない人夫や職人達によつて、乱暴に取扱われることが多いと考えられる。これが原因だと思われる故障は案外多いので、この問題を等閑にふさないで運搬中や据付にライニングに不適當な作業が行われてないか、組立に無理なことをしてないか、等ライニングに知識のある機械技術者によく監督さす必要がある。

最近のフツ素樹脂ライニング

大阪金属工業 K K* 久保内 良彦

1 ま え が き

新しい歴史をもつフツ素樹脂については多くの総説が発表されているので、ここでは防蝕に最も関係をもつフツ素樹脂ライニングについて述べる。

フツ素樹脂の卓越した耐薬品性、耐熱性はライニング材料として早くから注目されて、米国では第二次大戦中原爆生産に関聯あるフツ化水素酸や6フツ化ウランの如き強烈な腐蝕性物質を取扱う装置にはこの樹脂以外に全く適当なものが見当らなかつたため、フツ素樹脂が高価であるに拘らず必要欠くべからざる耐蝕材料として使用された。最近ではこのライニングが高温においても王水や硝酸の如き強烈なる酸化剤に対して耐蝕性を有し、又非粘着性であるため耐蝕材料として、漸時工業界に普及しつつある現状である。

2 フツ素樹脂ライニングの特徴

フツ素樹脂は次の優れた特徴をもっている。

(a) 卓越した耐薬品性である。特に4フツ化エチレン樹脂(以下4フツ化と略称する)は殆んど完全に近く、高温のフツ素ガスと熔融状態のアルカリ金属以外は高温でもあらゆるものに侵されない。3フツ化塩化エチレン樹脂(以下3フツ化と略称する)は高温において特殊な溶剤にのみ膨潤するか又は溶解するが、それ以外の溶媒、有機、無機酸、塩基の溶液、酸化剤及び還元剤等には侵されない。

(b) 耐熱、耐寒性及び熱的シヨックに耐える特性が極めて良好であつて、4フツ化は常用使用温度、250°Cであるが、長時間にわたり使用しない場合は300°Cにても耐えることができる。又-100°Cで塗膜を折り曲げてもクラックを生じない。3フツ化は常用温度150°Cであるが、実際分解が起るのは300°Cである。尚-60°Cにても使用ができる。両者とも300°C前後の温度に於て急

*大阪府三島郡三島町大字一津屋700、淀川製作所

生産と技術

変によつてもクラックが生ずることがない。

(c) 非粘着性で、きわめて低い摩擦係数を示しているので、パン生地、キャラメル等、ヴィコース、及び染料等の粘着性物質を取扱う装置に使用すれば理想的である。

其他、吸水性は全々皆無で、電機的性質も極めて優秀であるから湿度の多い地方での絶縁被覆に適している。

欠点としてはこの樹脂は他に比較してはるかに高価である。このため使用範囲が制約されている。次に4フツ化の場合は被覆目的物との接着力が不十分であるため必ずプライマーを用いなければならない。

3 フツ素樹脂デイスパージョン

フツ素樹脂をライニングに応用する場合にシートまたはフィルムを張りつける方法と塗装法がある。張り付ける方法は適当な溶剤や接着剤がないので実用化されていなかったが、最近種々な方法が考えられて可能になつて

きた。(後述のフツ素樹脂ライニングの項参照)

現在は殆んど塗装法によつてライニングが施されている。即ちフツ素樹脂の微粒子を水又は揮発性分散剤に懸濁させて所謂デイスパージョンの形にする。これを目的物にスプレー又は浸漬によつて塗布し、分散剤を蒸散せしめたる後焼付を行い、個々の樹脂粒子を溶融せしめて均一のフィルムとして目的物に融着させる方法である。この場合 S.D. (S.D. 大阪金属工業の製品で Single coat Dispersion の意である) 以外のデイスパージョンは一度に厚く塗ると、マツドクラック(泥土を乾燥したときのような微亀裂)を生ずるので、所要の厚さにするには薄い層として操作を数回繰り返さねばならない。

4 3フツ化デイスパージョン

現在市販されているもの及び各製品の樹脂含量其他のデータを次に掲げる。

第 1 表

| 商品目 (メーカー) | 品 種 | 樹脂含有 量 (%) | 分 散 剤 | 平 均 粒 子 径 | 稀 釈 剤 | 塗 装 法 | 備 考 |
|--|--------------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------|--|--------------------------|-------------|
| kel-F (M.W. Kell ogg Co.) | ① N-1 | 35% | キシロール系 | 1-20 μ | キシロール アセトン又は 醋酸アミル " " " " | 浸 漬 スプレー | ワックス入り " |
| | ② N-2 | 40% | 醋酸アミル | " | | | |
| | ③ NW-25 TR | 38% | キシロール又は其 他 | " | | 下塗用 スプレー | |
| | ④ プライマ ー NP-25 | 40% | " | " | | | |
| ダイフロン Daiflon 大阪金属 | ① S. D. Single Coat Dispersion | 40% | アルコール系 | 20-30 μ | メタノール又はブ タノール | スプレー 浸 漬 | |
| | ② D. D. | 20% | シンナー系 | 1-20 μ | シンナーメタノ ール | スプレー | |
| Hostaflon Farbwerte Höchst A. W. | | | { ブタノール トルオール キシロール | 0.2- 0.8 μ | { ブタノール トルオール キシロール | スプレー | |
| Polyfluorone (Acme Co.) | プライマー140 デイツプ用 スプレー用 | — 35% 22% | アクメ社製塩化炭 化水素 | 平均 3 μ | { アセトン トルオール又は メチールイソ ブチルケトン | { 下塗用 デイツプ スプレー | |
| Fluoro Thene (Baklite Co.) | | 20% | キシロール系 | — | キシロール トリメチル ベンゼン | スプレー | |

被覆目的物は焼付温度で軟化しないもの、又化学変化を起さないものは、すべてライニング加工が可能である。例えば鉄鋼、鉛、錫、銀、亜鉛、アルミニウム等、ただし銅及び銅合金は焼付の際、接着性のない脆い酸化

銅の被膜を生ずるので加工することが出来ない。しかしメッキするか又は窒素気流中で焼付を行えば加工することが出来る。目的物の大きさについては小なるものは小径注射針の如きものでも内部に加工することが出来るが

大きなものは焼付炉の収容力如何によるもので米国ではタンク車のタンクでも加工が出来る。我国にては現在径2.5m長さ3m程度のものは(タンク)加工ができるようになった。

鋳鉄や鉄鋼の熔接部は表面を完全に平滑にしておかねばならない。特に鋳鉄の場合は組織が粗であるのと、表面の微細な孔に樹脂が入り込まず所謂“橋架け”の状態に粒子がのつているにすぎぬので、焼付けのとき鋳造の際包含しているガスが孔の内部から出てフィルム発泡の原因となり、又剝離の誘因となる。熔接部分は平滑に研磨してスラッグ・ブローホール等を除き、又鋭角部分にはすべて丸みをつける。

元来フツ素樹脂の接着は機械的のものであるから、必ずサンドブラストをかけて表面を粗にしておく。使用する砂は清浄なものを使わないと焼付の場合、塗膜が発泡したり着色したりすることがある。又油脂類其他の不純物は完全に取除いておくべきである。鉄錆は接着力を著しく低下せしむるとともに樹脂を分解する触媒になるので、鉄材加工の場合は防錆処理、例えば A. C. P. 処理(磷酸)被膜を行うことが望ましい。

塗装はスプレー法が最も一般的に応用されている。フツ素樹脂は熔融粘度が高いので流動し易くするためあまり高温で焼付けると、分解してくるので焼付は樹脂の粒子がかろうじて熔融軟化し個々の粒子が焼結する程度の温度で操作すべきである。塗装の良否は製品の仕上げ状態に直接に影響するので、スプレー塗装技術はかなり熟練を要する。

スプレーガンは一般塗装のものでよいが、目的物の形成、大きさ等により適当なものを選ぶべきである。吹付けの場合、ノズルと塗装面との距離、スポットの拡り、吹

付け圧力、及び吹付け角度等は仕上りの良否に影響するので予め実験的に最適条件を定めることが必要である。普通吹付圧は 1kg/cm^2 以内で、ノズルと目的物との距離は $10\sim 20\text{cm}$ 程度、塗面になるべく垂直に吹き付けるようにして縦横交互にスプレーを行うようにする。

塗装面が潤い過ぎると“サツギング”が起り、粒子が流れて縞状に附着し、又あまりに乾燥し過ぎた状態の粒子が表面に附着しても平滑な塗膜は得られない。

浸漬法による塗装は目的物をデイスパージョン中に浸漬することによつて塗装出来るもので連続加工に適した方法である。液の粘度、目的物の引上速度により厚みを調節する。フツ素樹脂は比重が大きいため粒子は沈降し易く、いづれの塗装の場合でも常に攪拌、又は振盪しつつ行うように注意すべきである。kel-F デイスパージョンの場合は塗装後室温に放置しておいても分散剤が乾燥するが、S. D. の場合は 150°C 前後に被塗装物を加熱して分散剤の乾燥を行う。この場合温度をあまりに急激に上げると、発泡したり塗膜が剝離したりするので注意すべきである。この乾燥操作において分散剤は白煙を上げつつ逸散し被覆目的物の表面上に白色の樹脂微粒子のみが残る。この微粒子は未だ接着力は殆んどないから剝離しないように注意せねばならない。

かくして分散剤を逸散させたものは炉中で焼付けるが用ゆる炉は熱風強制循環式の電気炉又はガス炉がよく重油炉は不適である。尚被覆目的物自体の温度分布を均一にすることが必要で、炉内温度の変動をさけ精密温度制御が肝要である。kel-F では炉内の部分的温度差は $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内で時間的溫度差は $\pm 6^\circ\text{C}$ としている。

次に各メーカー指定の焼付け温度、時間その他のデータを示す。

第 2 表

| 商 品 名 (メーカ) | 一回でつけうる厚さ (仕上りフィルムとして) | 焼 付 温 度 $^\circ\text{C}$ | 焼 付 時 間 (毎 回) | 最 終 回 焼 付 時 間 |
|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|--|
| S. D. (大阪金属工業) | $0.1\sim 1.0\text{mm}$ | $260\sim 280^\circ\text{C}$ | — | 8~15時間 |
| Kel-F Kellogg Co. | $< 0.05\text{mm}$ | $250\sim 270^\circ\text{C}$ | $\frac{1}{2}\sim 1$ 時間 | 16時間(毎回焼付時間の計) 250 $^\circ\text{C}$ のとき9時間(“) 270 $^\circ\text{C}$ のとき |
| Hostafilon Höchst Farbwerke | $0.01\sim 0.012\text{mm}$ | $285\sim 300^\circ\text{C}$ | 15~20分 | — |
| Fluoro Thene Bakelite Co. | $0.003\sim 0.025\text{mm}$ | 274°C | $\frac{1}{2}\sim 3$ 時間 | — |
| Polyfluorone Acme Co. | $0.1\sim 0.25\text{mm}$ | $250\sim 270^\circ\text{C}$ | 4~20分 | 2時間 |

註・焼付温度とは被覆目的物自体の温度。 焼付時間とはこの焼付温度に目的物が到達してからの時間。

生産と技術

表中S.D.は1回の塗装で仕上げることができる。フィルムの厚さは約1%までは厚くつけてもマツドクラックは生じない。従って普通1回の操作で所要の厚みのフィルムができるので、毎回焼付時間は空欄となっている。Hostaflon, Fluoro Theneの最終焼付時間は発表されていないので、空欄となっているが、大体8時間程と思われる。

焼付けが終れば急冷せねばならない。元来弗素樹脂は結晶性高分子で、焼付け後急冷すると非結晶性の弾力ある強靱透明のフィルムをうる。徐冷すると結晶性の硬い脆い、不透明のフィルムとなる。中間焼付けは自然冷却でよいけれども、最後の焼付けは急冷した方が薬品に対し非浸透性も向上し強靱なフィルムを得るので、必ず注水するか又は水中に投入して急冷を行う。

次表は必要なライニングの厚さを示す。

第3表

| 使用目的 | 耐 蝕 | 非粘着 | 絶 縁 | 撥 水 | 耐熱 |
|---------------|----------------------------|-----|--------------|--------------|------|
| 必要塗膜の厚さ mm | 普通0.25 苛酷条件 下0.3-0.5 | 0.1 | 0.15- 0.2 | 0.05- 0.1 | 0.05 |

(註 4フツ化、3フツ化に共通)

ピンホールテスト

一般に行われているスパークテストでは微細なピンホールを見落とし勝ちであるから直流回路で抵抗を測定する。通常 D.C.500Vを使用し、表面活性剤を加えた3%の食塩水に長時間浸漬し、被覆された素材を陰極としてミリアンメータの針の振れで測定する。指示抵抗 $5 \times 10^6 M\Omega$ 以上を合格とする。たとえ1個のピンホールでも全被覆を無価値なものにするので、このテストは充分厳格に行うべきである。

5 4フツ化デイスパージョン

4フツ化の耐薬品性は3フツ化に優っているが、ライニング塗膜とした場合、薬品の非浸透性は3フツ化に劣っている。これは4フツ化の流動性が殆んどないことに原因するであろう。従ってこのライニングは耐蝕性よりむしろ非粘着性の目的に広く利用される。4フツ化デイスパージョンの各種のデータは第4表の如く、必ず先ずプライマーを施し接着力を与えておく、被覆目的物の前処理は3フツ化の場合と略同じであるが、サンドブラストは一層細かい砂で低圧で行う、焼付け温度は360~400°Cである。又焼付け後冷却することも同様である。

4フツ化デイスパージョンはかなり不安定であり激しく攪拌すると樹脂粒子の不可逆的沈澱を起し、又長期の保存も困難である。

第4表 4フツ化デイスパージョン (テフロン)

| 名 称 | レジン含量 % wt | ヴィヒ クル | 使用法 | 貯蔵可能期間 | 希釈剤 | 一回でつける 塗膜の厚さ (%) | 焼付温度 | 焼付時間 |
|----------------------|---------------|-----------|--------------|--|-----------------|------------------------|---------------|--------------|
| 鋼 プラスマー アルミプラスマー | 46 48 | 水 | スプレー 又は浸漬 | 5°Cで10ヶ月 20~27°Cで 1ヶ月 20~27°Cで 1ケ年 開罐したものは耐酸容器に 保存 | 水或は アセト ン | 0.01 | 360~ 400°C | 毎回 18-22分 |
| ワンコートエナメル (上塗り専用) | 48 | | | | | 0.025 | | |
| 透明仕上げ用 | 48 | | | | | 0.025 | | |
| 青 色 | 48 | | | | | 0.025 | | |
| 黄 色 | 48 | | | | | | | |
| 緑 色 | 48 | | | | | | | |
| 白 エナメル | 45 | | | | | | | |
| 灰 エナメル | 45 | | | | | 0.05 | | |
| 赤 エナメル | 42 | | | | | | | |
| 黒 エナメル | 41 | | | | | | | |

6 フツ素樹脂シートの 張付けライニング

4フツ化、3フツ化のフィルム、シートを直接金属面

に完全に密着せしめる接着剤は未だ発見されていないので張付けライニングは未だ実用化されていない。しかし最近接着に関し色々な方法が研究され、米国 Dupont 社は Teflon の表面処理を施し接着させる新しい方法を発

見し Teflon を他の化学装置、容器等にライニングすることが可能となつた。この方法は液体アンモニアに対し1%の金属ナトリウムを溶解した溶液に（この場合水分の混入しないように注意せねばならない）Teflonを浸漬して、引上げると過剰のアンモニアは気化する。必要によつては冷水で洗い表面の水酸化ナトリウムを除去する。この Teflon の表面は褐色を呈するが、その性質はこの処理によつてあまり影響はない。この処理で接着力が向上してくるので他の接着剤（例えばエポキシ樹脂の如きもの）で目的物に張付けることが出来る。⁶⁾ ⁷⁾ 又英国では4フツ化フィルム（Fluon）の接合の接着剤は未だ良いものがないので400°Cで150lb/in²数秒加圧して熔着している。又最近4フツ化（Fluon）分散塗料が進歩しスプレー、又は浸漬したものを炉内又は赤外線加熱してライニングを施している。次に Kellogg 社では3フツ化（Kel-F）を片面コートしたガラス布をエポキシ樹脂で張付ける方法が研究されている。シートの接合部はKel-Fを含浸せしめたガラステープを用いて電熱器で熔着し目張する方法が用いられている。

7 フツ素樹脂ライニングとしての応用

耐蝕性ライニングとしては3フツ化が現在の有機ライニング材料中最高の性能をもっている。耐熱性ではガラスライニングに劣るが、強アルカリやフツ化水素酸等に耐えるので独特の用途がある。吸水性は4フツ化、3フツ化共に零で、しかも電氣的性質も優秀であるから我国の如く湿気の多い所の絶縁被覆に適當している。又4フツ化の特性である非粘着性及び低摩擦性は今後一層広く利用され大なる効果をもたらすものと信ずる。

フツ素樹脂の応用面は広範囲に亘つているが分類すれば次表の通りである。

化学工業関係：タンク、反応釜、漂白塔、ポンプ、バルブ、パイプ、蒸溜器、熱交換器等の内面加工。フロート、ポンプ等のコーティング。

電気工業関係：裸電線その他電導体の絶縁用、一般絶縁度向上のための被覆加工。例えば絶縁テープ、ステーター、トランスフォーマー、リーレなどの絶縁用。

成型用：ベローズ、薄肉パイプ、実験用具硝子ラミネート等。

8 フツ素樹脂ライニング工業の将来

フツ素樹脂ライニング工業は欧米の実状をみても原子力工業、石油工業のみならず諸般の工業の発展に相呼応して伸展している。最近3フツ化樹脂の生産の大部分はライニングに向けられているといわれている。しかるに他の樹脂に比較して優秀なる特性を持つているに拘らず

ライニング加工が困難性があり、又複雑、面倒な点で之等を改良するため種々の研究が進められている。即ち耐薬品性、耐熱性を持ついろいろの樹脂を4フツ化樹脂と均一に混合して用いることが目下問題となつている。この樹脂にはゴムラテックスや、エポキシ樹脂がある。即ち4フツ化ディスパージョンを水中に懸濁させて、これらの物質を混合する。若し混合しない場合はアセトンやアルコール等の如き相互に溶解するものを添加して使用する。しかしこの方法が広く利用せられない理由は Teflon 粒子が沈降する傾向があるためである。之を防止するため目下電解質や樹脂の粒度、其他の影響について研究中といわれている。

又 Poly-FFP (Tetrafluoroethylene-hexa-fluoro Propylene "Copolymer") の如きものからなる新しいテフロンレジ、エナメル、ペンキ等が目下研究されている。いずれ新しいライニング材料が出現することと思う。

一方3フツ化樹脂では Kellogg 社がエポキシタイプの耐熱、耐蝕性の共重合体に基いた一連のプライマーを発表した。³⁾この改良されたプライマーを使用すれば、金属被覆物に対する Kel-F の接着力が一段と向上してきた。更に3フツ化樹脂と塩化ビニリデン又は弗化ビニリデンとの共重合物は今までの如き高温焼けを必要としない一連のラッカー、ペイント用として期待されている。すなわちこれを適当な溶剤に溶かしたものは、単に空気乾燥するか或は94°Cの低温で焼付けることによつて耐蝕性の塗膜を作ることが出来る。この空気乾燥によつたものは耐薬品性は良好であるが硬さの点で難点がある。又94°Cに加熱焼付けを行つたものは溶剤に対して弱いが他の性質は3フツ化樹脂と同等であるといわれている。

あ と が き

以上フツ素樹脂ライニングの概要について述べた。最近わが国において勃興しつつある原子力工業、石油化学工業等の装置についての防蝕の問題が大きくなりあげられている際、この特殊的性質を持つフツ素樹脂の果たす役割は大なるものあることを信ずるものである。

文 献

- (1) 弗素樹脂研究会編：弗素樹脂
小島：高分子【5】177 ('56)
揖取：電気化学【6】252 ('56)
- (2) 白石：金属表面技術【6】249 ('56)
松井：色材協会誌【8】298 ('56)
Bartcnak, G : mod. plastics, 127 Sep ('56)
大阪金属工業：資料ダイフロン ('56)
ダイフロン、レポート No.9. No.14
- (3) Material and Methods【42】90 ('55)