フッ素樹脂を中心とした最近の耐食コーティング材料

中村 武房*

はじめに

フッ素樹脂コーティングはその優れた耐熱性、耐薬品性、電気特性等の高機能性から多くの産業を支えています。当社はフッ素樹脂を中心にいろいろな材料のコーティングを行っており、ユーザーの要求に従い加工を行っています。しかし、加工した製品に対して十分に満足していただいているケースばかりではなくコーティングの品質に関してご指摘をいただくケースが時々あります。

有機高分子（樹脂）コーティングをほどこした機器において、問題が発生した場合の原因について化学工業会化学装置材料委員会のアンケート調査では、約20%が加工不良であると指摘されており、ついで材料選定の不適切を挙げています¹⁾。加工上の問題が一方向的に施工者にある場合は論外ですが、情報不足のため仕様が現状に則していない場合が少なくありません。また、ユーザーのコーティングに対する過度の信頼から仕様の決定に問題が発生する場合も多いように感じます。

一般にフッ素樹脂コーティングは過酷な条件下で使用されているためタフなものと考えられがちですが、それほど強靱な材料ではないと考えております。その証拠にポリエチレンの機械的強度とフッ素樹脂のそれには大きな差異はありません。耐熱性や耐薬品性が優れていても必ずしもフッ素樹脂がパーフェクトな材料ということではなく、使い方を誤ればその特性を十分に発揮できない場合もあります。ユーザーの方々にコーティングを十分に活用していただくためには、材料の性質をご理解いただくことが必要と考えています。そこで今回、耐食用途でのフッ素樹脂コーティングの特性、問題点そしてその対策を中心に解説させていただき、皆様のお仕事の中でコーティングをご活用頂く際のご参考になればと思います。

1. フッ素樹脂コーティングの性質およびその適性

コーティングの目的を古典的な見方で解説すると、基材の保護（腐食防止）と表面に機能の付与の二つが挙げられます。フッ素樹脂コーティングの場合はその高機能性から両方の目的で加工が行われていることが多いと思います。

ここで、耐食用途について議論してみますと、なぜ高価なフッ素樹脂コーティングを使用されるのでしょうか。有機高分子は金属材料にくらべて酸、アルカリ、その他塩類に強く、これらの薬液に対して金属基材の保護することができます。常温付近では多くの有機高分子はほとんどの薬品に耐えられます。しかし、コーティングされた機器の使用環境は常温よりも高い場合が多く、温度が上昇すれば、薬液透過によるコーティングのはく離や溶解等のコーティングの劣化が助長されます。100°Cを越える環境では一部のスーパーエンブラを除けばフッ素樹脂以外ではほとんど使用することができません。使用温度の上昇が高価なフッ素樹脂コーティングが利用されている理由のひとつとなっています。

上述のように、耐食性を議論する場合、使用する有機高分子の耐熱性は重要です。つぎにフッ素樹脂の耐熱性について解説しますと、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）の耐熱性をもっとも良く、短時間で無負荷の条件であれば300°Cまで使用できます。PTFEについてPFA（ポリテトラフルオロエチレンパーフルオロアルコキシエーテル共重合体）、FEP（ポリテトラフルオロパーフルオロプロピレン共重合体）のパーフルオロ系が続きます。エチレンとの共重合体はそれよりも使用温度が低くなっており、ETFE（エチレンテトラフルオロエチレン共重合体）では150°C、ECTFE（エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体）では130°C程度が限界です。その他の有機系コーティングは、80°C位が限界といえます。

実際の例ですが無電解ニッケルめっきラインの浴温度は80°C以上の高温で、このラインで使用される治具等はフッ素樹脂および塩ビゾルコーティングが加工されています。この温度では樹脂の軟化による傷つきや薬液による膜の侵食が起き、塩ビゾルコーティングでは数日で表面の光沢は消え、劣化が始まります。これに対してPFAコーティングではより長い時間劣化は起こりません。しかし、フッ素樹脂コーティングを用いた場合でも高温に曝されることは大きな劣化要素であり、常温使用の場合より寿命が明らかに低下します。これは温度の上昇することで有機高分子の運動性が高まり、コーティング内部を薬液浸透速度が高まるため

〔氏名〕 なかむら たけふさ
〔現職〕 東京シリコン株式会社
R&D 推進室長
〔趣味〕 読書、テニス
〔経歴〕 東京理科大学 大学院卒
東京シリコン㈱技術部入社後現在
に至る。

平成 14.3.18 受理

Recent Corrosion Protective Coatings with Fluoropolymers and others

Takefusa NAKAMURA

* 東京シリコン株式会社

埼玉県川越市芳野台 1-103-37 (〒350-0833)

です。ここで使用される薬品が、基材を腐食させるもの、浸透性の高い有機溶剤である場合またコーティング側が基材よりも温度が高い温度勾配等の劣化を加速される因子がありますと、さらに短い時間ではく離等が起こります。このような場合は材料選定時に十分な安全係数を考慮する必要があります。

つぎに各種フッ素樹脂の種類別の物性、特徴および応用用途を表-1に記載します。

① PTFE コーティング

フッ素樹脂は一般に金属などの基材に付着しません。そのため、接着コートとしてプライマーコート（多くはPTFEとポリアミドイミドからなる水系分散塗料）を使用し、その上にトップコートを加工します。トップコートは顔料を含まないクリアコートと少量の顔料が添加されたエナメルコートがあり、いずれも水系分散塗料です。トップコートとプライマーコートを合わせた膜厚は30 μm 前後です。焼成温度は高く、380～430 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で行われます。そのため加工できる基材は金属やセラミックス等の耐熱性のあるものに限られます。調理器具等を中心とした非粘着用途に使用され、高温特性が優れていることから、グリル調理用にはほとんどPTFEが使用されています。PTFEは材料としては高温でも薬液に侵されませんが、上述のように薄膜であること、コーティング膜中の多数のボイドにより、耐食用途には使用されることはほとんどありません。

PFAやFEP等と複合化によりボイドの形成を抑え、耐食性が改善された塗料系もあります。しかし、耐食コーティングとはほど遠く、煮炊き用調理器具に使用されるのにとどまっています。成型品は耐食環境で多く使用されますが、コーティングはそのような環境では使用できません。以下に説明するフッ素樹脂とは明らかに使い方は異なっていることを留意してください。

② PFA コーティング

PFAはテトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体で、PTFEの熔融流動性を改善したものです。PTFEコーティングと同様にプライマーコートとトップコートからなり、トップコートは水分分散塗料と粉体塗料があります。膜厚は20～1000 μm の範囲で加工されており、平面部であれば60 μm 以上でピンホールのないコーティングを形成します。焼成温度は380 $^{\circ}\text{C}$ 付近で、加工基材は金属やセラミックス等の耐熱性のある基材に限られます。PFAは非粘着性および耐食性がともに優れており、非粘着用途、耐食用途に使われています。最も高温で使用できる耐食コーティングといえ、150 $^{\circ}\text{C}$ 以上では多くの場合PFAが用いられます。また、侵される薬液がほとんどないことから、もっとも過酷な環境で使用される機器に対するコーティングには、このPFAが使用されることが多いと思います。しかし、材料単価が高く、また、比重が2以上あることから、膜厚あたりで比較すると他の材料にくらべて非常に高価なコーティングで、広範な用途で使用するための弊害になっていると思います。

③ FEP コーティング

FEPはテトラフルオロエチレンと6フッ化プロピレンの共重合体で、PFA同様熔融流動性が優れています。PFAにくらべて、融点が30 $^{\circ}\text{C}$ 位低く、それにしがつて使用温度も若干低くなります。塗膜形態はPFAに類似し、用途もPFAに準じてい

ます。FEPは水蒸気バリア性が優れているとの理由で水を使う用途に使用されている例もあります。また、FEPは透明性が優れており、紫外線領域まで高い光透過性を有しています。このことからガラスの上に透明なプライマーを使用してFEPを加工し、液面計や覗き窓に撥液性と耐食性を併せ持つコーティングとして加工されています。

④ ETFE コーティング

プライマーレスで加工する 경우가多く、100 μm 以上の比較的厚膜で加工され、耐食用途に使用されています。電気絶縁性と機械的強度が優れていることから、ケーブルの被覆等に多く使用されています。100 $^{\circ}\text{C}$ 以下では先述したPFA等にくらべて機械強度が優れていて、よりタフな用途に使用されています。

しかし、非粘着性、耐薬品性等はPTFE、PFA、FEP等のパーフロロ系にくらべて劣っており、どちらかという、低温環境下での耐食用途を中心に使用されています。

⑤ ECTFE コーティング

一部液状化されているコーティング材料もありますが、一般にはトップコートもプライマーコートも粉体塗料で、耐食用途を中心に使用されています。1コート当たり加工できる膜厚が厚く、PFAなどにくらべて少ないコート回数で厚膜加工が可能です。欧米では数多く活用されており、ヨーロッパから輸入される機器にはECTFEが加工されているものが数多くあります。超純水装置、半導体製造工場のダクト、水酸化ナトリウムのライン、製薬設備、めっき装置等の多くの用途で使われています。国内では以前から紹介されていたにもかかわらず、実施例はあまり多くありませんでした。最近、輸入品の再加工として加工されるケースが多くなっています。性質はETFEコーティングに似ていますが、耐熱性および耐薬品性でETFEに劣る部分もあります。機械的強度はETFE同様高く、非常にタフなコーティング材料です。

⑥ PVDF (ポリフッ化ビニリデン) コーティング

PVDFは成型品やシートライニングが主流で、現在耐食目的でコーティングされるケースは少なくなっています。強度的にメリットがあり、ボルト等のコーティング例もありますが、他の材料との競合から実施例が少なくなっていると思われます。

PVDFは外装塗料としての用途が多く、ルミフロン系等とあわせて外装用のフッ素樹脂コーティングとして良く眠にしていると思います。今後、強度面での優位性を中心に用途開発を行えば新たな市場を見いだせるのではないかと思います。

これまでの説明でフッ素樹脂コーティングの概略をご理解いただいたのではないかと思います。フッ素樹脂コーティングは他の有機樹脂コーティングにくらべ高価で、かつ比重が2倍近くあるため、他の材料と比較して割高感があると思います。したがって、複合的な機能が求められている以外は他の材料では使用できない場合に使用されています。

フッ素樹脂コーティングの失敗事例も数多くあります。これはフッ素樹脂コーティングが劣っているのではなく、使用環境がきびしいことに起因します。同じ条件で他の樹脂コーティングを使用すればもっと短時間で劣化が起きることをご理解ください。

フッ素樹脂コーティングの劣化状況について解説をしたいと思います。耐食用途での劣化形態は以下の二例になります。

表-1 各種フッ素樹脂の性質、特徴、応用用途

項 目	単 位	PTFE	PFA	FEP	ETFE	ECTFE	PVDF
名 称		ポリテトラフルオ ロエチレン	テトラフルオロエ チレンパーフルオ ロアルキルエーテ ル共重合体	テトラフルオロエ チレンヘキサフル オプロピレン共 重合体	エチレン/テトラ フルオロエチレン 共重合体	エチレン/モノク ロトリフルオロ エチレン共重合体	ポリフッ化ビニリ デン
特 徴		優れた非粘性 摩擦係数が小さい 難溶融性（ポイド が存在） 優れた耐薬品性 高い電気絶縁性	優れた非粘性 優れた溶融流動性 優れた耐薬品性 高い電気絶縁性	優れた非粘性 優れた溶融流動性 優れた耐薬品性 高い電気絶縁性	優れた機械強度 優れた溶融流動性 優れた溶融流動性 高い電気絶縁性	優れた機械強度 優れた溶融流動性 優れた溶融流動性 高い電気絶縁性	優れた機械強度 優れた溶融流動性 優れた溶融流動性 高い電気絶縁性
応用用途		離型用途が多い フライパン等の調 理器具 ヒートロール	離型用途と耐食用 途 ヒートロール 反応容器や治具 （化学プラント， メッキ） 調理器具	離型用途と耐食用 途 反応容器や治具 （化学プラント， メッキ）	耐食用途が多い 反応容器や治具 （化学プラント， メッキ）	耐食用途が多い 反応容器や治具 （化学プラント， メッキ）	耐食用途が多い 反応容器や治具 （化学プラント）
標準焼成温度	°C	380～427	380	380	300	260	250
鉛筆引っかき値（常温）		HB～H	H	H～B	6 H	6 H	—
鉛筆引っかき値（150°C）		F	2 B	3 B	6 B	6 B	—
融点	°C	327	310	275	270	245	156～178
比重		2.13～2.20	2.12～2.17	2.15～2.17	1.73～1.74	1.68～1.69	1.75～1.78
引張り強さ	MPa	20～35	25～35	20～30	38～42	41～48	25～60
伸び	%	200～400	300～350	250～330	300～400	200～300	200～430
圧縮強さ（10 %）	MPa	10～15	15～20	14～19	40～50	35～40	31～51
ロックウェル硬さ	R スケール	20	50	50	50	50	80
ショアー硬さ	D スケール	50～55	62～66	60～65	67～78	53～57	75～77
熱変形温度 1.81 MPa 0.45 MPa	°C	55 120	47 74	50 72	74 104	77 116	115 130
線膨張係数	10 ⁻⁵ /°C	10	12	9	6	8	14
体積固有抵抗	Ω・cm	>10 ¹⁸	>10 ¹⁸	>10 ¹⁸	>10 ¹⁸	>10 ¹⁵	>10 ¹⁴
吸水率	% (24 h)	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.04
摩擦係数（静） （動）	1 kg 荷重	0.12 0.08	0.12 0.08	0.12 0.08	0.20 0.21	0.15 0.65	— —
テーパー摩耗量	mg	8～11	14～26	13～39	9.4	8.4	—

表-2 コーティング用フォートロン KPS とフッ素樹脂の物性

項 目	単位	フォートロン KPS	PFA	PTFE	FEP	ETFE	PVDF
比重	—	1.35	2.15	2.20	2.15	1.74	1.78
吸水率 (23°C, 24 Hr)	%	0.02	—	0.01	—	—	0.03
引っ張り強さ	MPa	90	27	24	23	49	54
引っ張り伸び	%	13	300	440	300	430	250
曲げ強さ	MPa	110	56	13	16	20	61
曲げ弾性率	MPa	3700	660	590	660	900	2200
アイゾット衝撃強さ (ノッチ付き)	J/m	30	NB	NB	NB	NB	NB
ロックウェル硬さ	M スケール	89	—	50	—	—	75
熱変形温度 (1.82 Mpa)	°C	108	47	55	50	67	100
線膨張係数 (流れ方向)	$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	2.6	12.0	10.0	9.0	9.4	7.0
(直角方向)	$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	6.9	—	—	—	—	14.0
絶縁破壊強さ	MV/m	15	20	19	22	18	10
体積固有抵抗	$\Omega \cdot \text{cm}$	$> 10^{16}$	$> 10^{18}$	$> 10^{18}$	$> 10^{18}$	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$

①薬液が浸透し、プリスターの発生や基材の腐食が起きるケース；フッ素樹脂はほとんどの薬品に侵されませんが、薬液は浸透します。膜自体には大きな物性低下がなくとも薬液浸透による基材腐食や膜はく離によってコーティングが使用できなくなります。一般に膜厚を厚くすることで寿命を延ばせますが、フッ素樹脂も有機材料であり、有機材料の場合、薬液浸透を止めることはできません。コーティング側が基材よりも温度が高い場合は膜厚を少々厚くしてもその効果はあまり期待できません。基材の保温や加熱による対策や基材の耐食性を高いものにするこのほうが効果的と思います。

②外的因子によりコーティングが傷つき劣化するケース；ETFEやECTFE等の比較的高強度なものを含めてもフッ素樹脂は柔らかく、容易にコーティングに傷つきが発生します。また、コーティングの摩滅により劣化する場合もあります。これらの原因で発生した傷から薬液が浸透し膜はく離を起こすことがあります。

フッ素樹脂は他の有機材料系コーティングに見られるコーティングの溶解等を原因とする劣化はほとんど発生しません。いい換えればコーティング中の薬液の浸透と傷つきを改善すれば、耐食用途での耐久性を改善できることになります。高温で使用でき、フッ素樹脂に準ずる耐食性がある、傷つきや薬液浸透を抑えられれば、より寿命が長い耐食コーティングが得られることが考えられます。現在、幾つかの問題を有する開発中の材料系で新しい可能性があり、以下に若干説明させていただきます。

2. フッ素樹脂コーティングの欠点を補う可能性のあるコーティング系

2.1 PPS コーティング

ポリフェニレンサルファイド樹脂 (PPS) はフィリップス石油が開発したスーパーエンブラの一つで歴史的にも古い材料です。現在、国内では東レ、呉羽化学工業、東ソー、大日本インキ化学工業等が製造しており、わが国は世界有数の PPS 生産国です。

PPS は架橋する性質を有する熱可塑性樹脂で、熱変形温度が高く、高温用途に適しています。機械的強度はフッ素樹脂と比較しいちじるしく高い値を有しています。また、耐薬品性に関しては、フッ素樹脂には劣りますが、高温下で一部の酸化性の酸以外は、ほとんどの薬品に侵されません。さらに水蒸気透過性が非常に小さいという特徴があります。これらの性質からフッ素樹脂コーティングでは短時間で劣化する環境で活用できることを期待しています。

PPS はコーティングへの応用も古くから検討されていますが、あまりうまく行っていないようです。世界的に見ても PPS 単体でのコーティングを行っているケースは非常に少ないです。応用事例は温水の配管等がありますが、それほど使用されていないようです。その原因としては以下のことが挙げられます。

- ①きれいな面状態が得られる加工がむずかしい。
- ②十分な付着が得られにくい。
- ③焼成温度が高く加工できる設備を有しているコーターが少ない。

現在、当社では PPS 樹脂が有している機械的強度と優れた耐水蒸気透過性から磨耗や傷つきが発生する環境で使用される反応容器や攪拌羽等にコーティングを行っています。ここで耐食用途とは直接関係ありませんが、耐摩耗性についての実績を記載しますと自動車等の摺動部品への実用検討実績があります。非常に高い PV 値での摺動試験に耐えました。PPS コーティングは樹脂コーティングの中でももっとも過酷な摺動条件に耐えられるコーティングであると考えています。

表-2 に呉羽化学工業(株)製のフォートロン KPS の物性と耐薬品性を示します²⁾。表-2 に示されますように PPS の機械強度はフッ素樹脂コーティングにくらべて優れていることがわかります。

PPS コーティング材料は加工のむずかしい材料であり加工上の制約も多いのですが、排気装置で従来はステンレスで作製していた部品を、鉄で作製した基材の上にフォートロン KPS コーティング加工したものの方が非常に寿命が延びたという事例があり

ます。PPS は塗料単価がフッ素樹脂より安く、かつ比重が小さいため、加工上の問題は残されていますが、コーティングコストにも優位性があり、その可能性を期待しています。

2.2 無機コーティング

有機樹脂は内部にフレキシビリティのある構造を有しており、ガスや水蒸気等がコーティング内部を透過します。そこで、弊社ではあるメーカーと共同で水蒸気の透過のない無機コーティングの開発を進めています。この無機コーティングは一度で 100 μm の厚膜加工が可能です。一般に無機コーティングは内部応力により厚膜加工がむずかしいのですが、今回の材料は優れた加工性を有しております。

開発段階であり、コーティングとして完成しておりませんが、鉄基材に膜厚 50 μm 程度加工されたもので、100°C/室温という温度勾配をかけたプリスター試験で 130 日を超える耐久性が確認

されています。この結果は上述したフッ素樹脂の結果を大きく上回っています。近々市場でのフィールド試験を予定しております。

今回紹介させていただいた材料以外にも、各種コーティング材料の開発が行われており、200°C以上の温度で使用できる耐食材料を開発することで新たな市場創造が出来るのではないかと考えています。

文 献

- 1) 化学装置用有機材料Ⅶ「化学装置用有機材料使用実績データ集」(2001 年 12 月) 化学装置材料委員会 有機材料分科会
- 2) 香山俊孝他：クリーンテクノロジー，11[9], 28 (2001)。