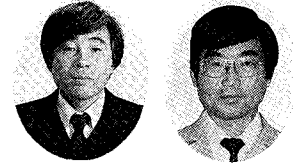


不動態化ステンレス鋼の配管技術

Piping Technology for Passivated Stainless Steel



(環)技術部 製品開発課
梶山 吉則
Yoshinori Kajiyama
佐藤 栄祐
Eisuke Sato

Cr dominant passivated stainless steel GOLDEP WHITE is becoming a major concern as a constituent material for ultrapure water systems for its minimum leachability, mechanical strength, and heat-resistant and ozone-resistant characteristics.

In connecting GOLDEP WHITE pipings, however, pre-fabricated mechanical connection is required instead of in-situ welding. At such connecting portions of ultrapure water piping system, particle depositing recess should be avoided, and also leaching out and particle generation at the connecting portion should be minimized as much as possible.

This paper introduces novel fitting structure for use in the GOLDEP WHITE piping system, describing results of leach out test and particle release test in ultrapure water.

まえがき

オーステナイト系ステンレス鋼を酸化不動態化処理 (GOLDEP) し、この表面を酸でピッキング処理することにより酸化クロム主体の膜を露出させた GOLDEP WHITE 材は、材料からの溶出性が少ないこと、また機械的強度、耐熱性、耐オゾン性等に優れ、超純水装置を構成する材料として注目を集めつつある。

超純水製造装置からユースポイントまでの超純水配管ラインでは、種々の要因により超純水の純度が低下するが、この純度低下の要因として、配管継手部よりの材料からの溶出、微生物の発生などが考えられる。これらの影響を出来るだけ少なくするため、極力継手の使用を少なくするとともに、継手部に使用するガスケット材として溶出の少ない材料を選定すること、また滞留部の無い構造の継手を使用することが必要とされる。

本報告は、GOLDEP WHITE 材を使用した配管の継手接続において、プレハブ方式により機械的に接続する新しい方式の継手方式を紹介するとともに、使用される Oリング材の溶出試験の結果、及び継手部の発塵性について報告する。

1. GOLDEP WHITE の配管技術

1.1 配管継手への要求

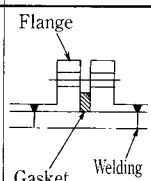
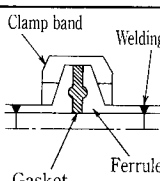
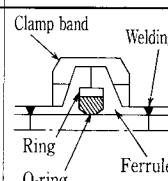
最近の超純水配管においては、水質の維持のほかオゾンの注入、加熱超純水の使用等多様な要求がある。超純水配管継手に対して要求される主な項目は、次の通りである。

- ① 各種イオン、TOCなどの不純物の溶出がないこと。
- ② 耐熱性 (80~100 °C) に優れること。
- ③ オゾン、過酸化水素水、紫外線等の殺菌用酸化物に耐性があること。
- ④ 内表面が平滑であり、接続部に滞留がない構造であること。
- ⑤ 機械的強度が十分に保たれること。

1.2 新しい方式の配管継手

第1図に現状のフランジ、フェルル継手と新しい方式のフェルル継手の構造を示す。現状のフランジ、フェルル継手においては、平パッキン部の接液面積が広く、水の滞留する部分がある。また平パッキンと金属平面との面接触のため、隙間が生じ粒子が滞留すること、機械的な振動に対し、平パッキンで強度を保持するためパッキンそのものが伸縮し、発塵の原因となっている。

新しい方式のフェルル継手は、これらの問題点を考慮し、継手部の機械的強度は、金属面同士の接触で受ける構造としている。また合わせ面にリングを挿入し、左右の形状を同一とし方向性を無くした形状としている。管最内面に Oリングをセットし、この部分に突起を設けた形状とし、接液面積を小さくすると同時に、負圧による Oリングの脱落を防ぐ構造としている。

Name	Flange	Ferrule	New type ferrule
Structure			

第1図 配管継手の種類と構造

Fig. 1 Type and structure of fittings

2. Oリングの溶出試験

2.1 Oリングの種類, 寸法

溶出試験に使用したOリングの種類を第1表に示す。

今回使用したOリングは、新しい方式の継手の1/2インチ配管用であり、内径17.8mm、線径2.4mm、表面積 $0.478 \times 10^{-3} \text{m}^2$ である。

2.2 試験装置

溶出試験に使用した試験装置を第2図に示す。

Oリングを封入する容器は、TOC測定用としてGOLDEP WHITE製を、金属測定用としてPVDF製を使用した。容器の寸法は、それぞれ1インチ×0.5mである。また容器上部は、同材質の蓋を置き容器中にサンプルOリングを封入し、超純水を満たし、80°Cの超純水を入れた恒温槽内に静置して溶出試験を行った。恒温槽の上部は、外部からの汚染を防止するためN₂ガスバージをしている。

2.3 サンプルング方法

TOC測定用容器内の超純水のサンプルは、1日目、7日目、14日目、21日目、28日目に取り出し、その都度新しい超純水と入れ替えを行い、次にそなえるようにした。この時Oリングを入れない容器に超純水を満たし、同様に恒温槽に静置しブランクとして各分析値の差をとり溶出量を測定した。

金属測定用容器内の超純水のサンプルは、1日目、7日目、14日目、28日目に取り出し、TOC測定用と同じ要領で各種金属の溶出量を測定した。

2.4 分析項目及び方法

Oリング溶出試験の分析項目は、Na, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu及びTOCである。

① Na, Fe

フレイムレス原子吸光光度法 (FL-AA)

装置: AA-830 Mark II 型, 日本ジャーレルアッシュ製

② Mn, Cr, Ni, Cu

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)

装置: VG Plasma Quad PQ2 型, VG Elemental Ltd.

③ TOC

EPA規格

装置: MODEL 700 O・I CORPORATION

2.5 溶出試験結果

2.5.1 TOC溶出試験結果

各種OリングのTOC溶出試験結果を第3図に示す。

PTFEは、1日目で $4.1 \text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$ の溶出があったが、以後7日目、14日目の溶出は認められなかった。15日目から28日目で $0.02 \text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$ となり、非常に低い溶出量であった。

Pure rubber, PF, PFAは、1, 7, 14, 21日目と順次減少する溶出特性を示し、28日目でそれぞれ0.3, 0.5, $0.6 \text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。

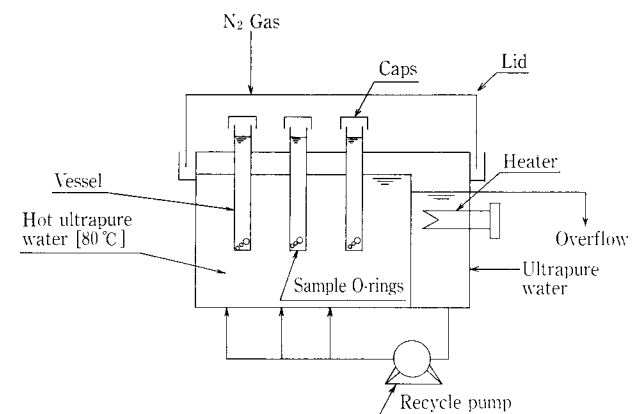
VITONについても、1, 7, 14, 21日目と順次減少し、28日目で、 $4.9 \text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。

Nitril rubberは、非常に溶出量が多く、28日目で $46.5 \text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$ であった。

第1表 試験に使用したOリングの種類

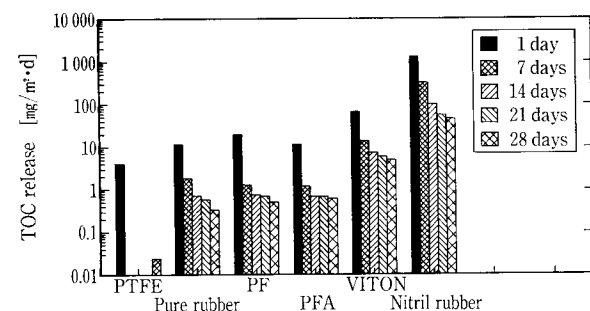
Table 1 Material and structure of O-rings

Material	Structure	Remarks
PTFE	$\begin{array}{c} \text{F} \text{ F} \text{ F} \text{ F} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{F} \text{ F} \text{ F} \text{ F} \end{array}$	NAFLON PTFE O-ring
Pure rubber	$\begin{array}{c} \text{F} \text{ F} \text{ F} \text{ F} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{F} \text{ F} \text{ F} \text{ F} \end{array}$	NAFLON pure rubber
PF	$\begin{array}{c} \text{F} \text{ F} \text{ F} \text{ F} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{F} \text{ F} \text{ F} \text{ F} \end{array}$	Fluoroelastomer O-ring-pf
PFA	$\begin{array}{c} \text{F} \text{ F} \text{ F} \text{ F} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{F} \text{ F} \text{ O} \text{ F} \text{ F} \end{array}$	Nafion PFA covered rubber O-ring
VITON	$\begin{array}{c} \text{F} \text{ H} \text{ F} \text{ F} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{F} \text{ H} \text{ F} \text{ F} \end{array}$	Rubber O-ring-FA
Nitrile rubber	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_n(\text{CH}_2\text{CH})_m-$	Rubber O-ring-NBR



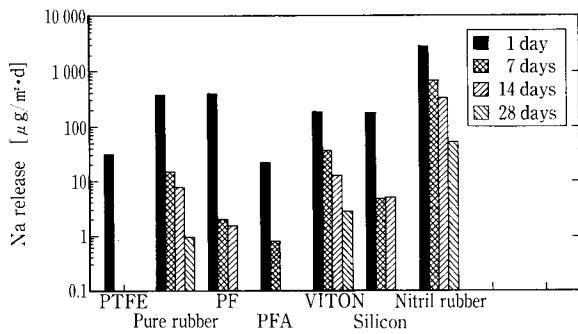
第2図 溶出試験テスト装置

Fig. 2 Test equipment

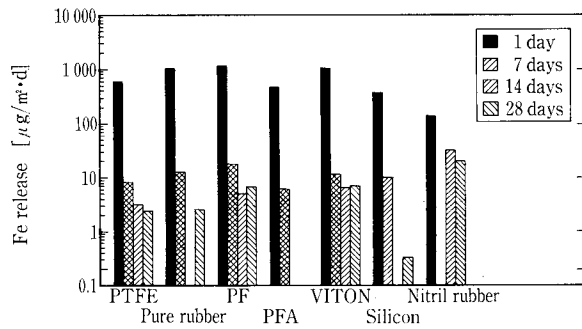


第3図 OリングのTOC溶出試験結果

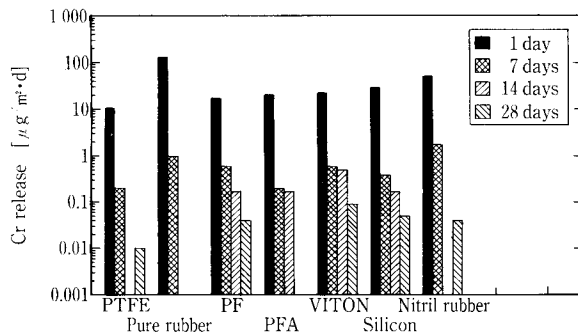
Fig. 3 TOC leach-out in O-ring release test



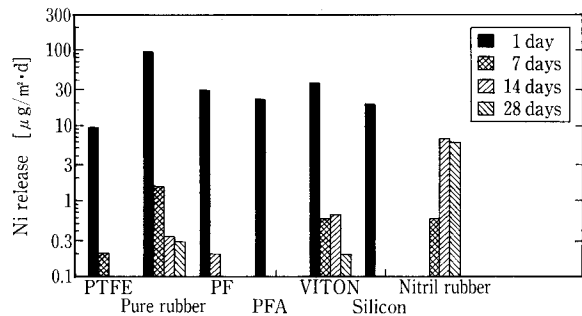
第4図 OリングのNa溶出試験結果
Fig. 4 Na leach-out in O-ring release test



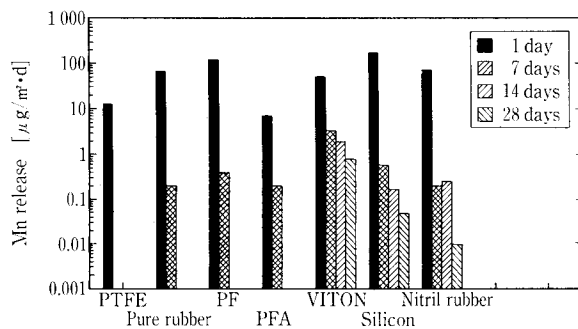
第7図 OリングのFe溶出試験結果
Fig. 7 Fe leach-out in O-ring release test



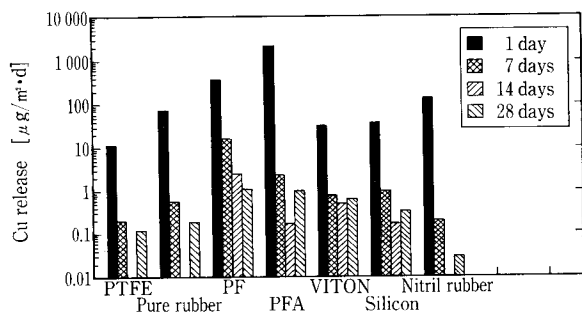
第5図 OリングのCr溶出試験結果
Fig. 5 Cr leach-out in O-ring release test



第8図 OリングのNi溶出試験結果
Fig. 8 Ni leach-out in O-ring release test



第6図 OリングのMn溶出試験結果
Fig. 6 Mn leach-out in O-rings release test



第9図 OリングのCu溶出試験結果
Fig. 9 Cu leach-out in O-ring release test

2. 5. 2 各種金属の溶出試験結果

第4図～第9図にNa, Cr, Mn, Fe, Ni, Cuの溶出量を示す。

Naについては、PTFEが7日目で、PFAが14日目で、PF, Siliconが28日目で溶出が認められなくなった。Nitril rubberについては、28日目で $53.5 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ と高い溶出量を示した。VITON, Pure rubberについては、28日目で $2.9, 0.9 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ の溶出量であった。

Crについては、各Oリングとも順次、溶出は減少し28日目で $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 以下となった。

Mnについては、PTFE, Pure rubber, PF, PFAが14日目で溶出が認められなくなり、VITON, Silicon, Nitril

rubberの28日目の溶出量は、それぞれ $0.78, 0.05, 0.01 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ となった。

Feについては、PFAが14日目で溶出が認められなくなった。その他については28日目においても他の金属の溶出量に比べて多くの溶出があった。

Niについては、PTFE, PF, PFA, Siliconについては14日目には、溶出がなくなったが、Pure rubber, VITON, Nitril rubberはそれぞれ、 $0.29, 0.20, 6.07 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ であった。

Cuについては、各Oリングとも順次減少するが、28日目においても溶出が見られる。

第 2 表 モデル配管仕様

Table 2 Specification of point-of-use piping

Item	Value
Area of clean room :	1 000 m ²
Surface area of pipe :	79.4 m ²
Surface area of O-ring :	0.1 m ²
Surface area of diaphragm :	0.5 m ²
Retention time :	0.028 hr
Flow rate for circulation :	25 m ³ /h
Volume of piping :	0.7 m ³
Nominal size of piping :	1/2-2 1/2 inch

第 3 表 超純水水質（全金属）と溶出限界¹⁾

Table 3 Quality of ultrapure water and leach-out limit
Total heavy metal

Quality of ultrapure water (ng/ℓ)	Allowable leach-out per circulation (ng/ℓ)	Calculated leach-out limit (μg/m ² ·d)	Remarks
100	10	75.1	Standard for 4 Mbit DRAM
50	5	37.6	Standard for 16 Mbit DRAM
10	1	7.5	Standard for 64 Mbit DRAM
1	0.1	0.75	
0.1	0.01	0.075	Suggested by Dr. Ohmi
0.01	0.001	0.0075	

Note: 1) Leach-out per circulation
=Quality of ultrapure water×1/10

第 4 表 超純水水質（TOC）と溶出限界¹⁾

Table 4 Quality of ultrapure water and leach-out limit TOC

Quality of ultrapure water ²⁾ (ng/ℓ)	Allowable leach-out per circulation (ng/ℓ)	Calculated leach-out limit (μg/m ² ·d)	Remarks
10 000	1 000	1 000 000	Standard for 4 Mbit DRAM
5 000	500	500 000	Standard for 16 Mbit DRAM
1 000	100	100 000	Standard for 64 Mbit DRAM

Note: 1) Leach-out per circulation
=Quality of ultrapure water×1/10

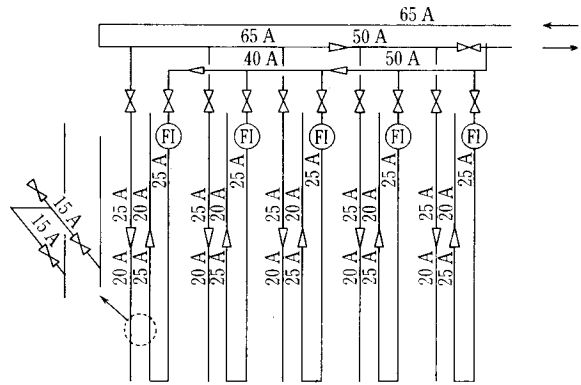
3. 超純水水質と溶出基準

超純水系に用いられる配管材料において、超純水水質基準と溶出量との関係についてモデルユースポイント配管を例にとり今回の溶出試験結果を考察する。

第10図にクリーンルーム面積約1000m²、超純水循環量25m³/hのモデルユースポイント配管の例を示す。ここでの条件を第2表に示す。

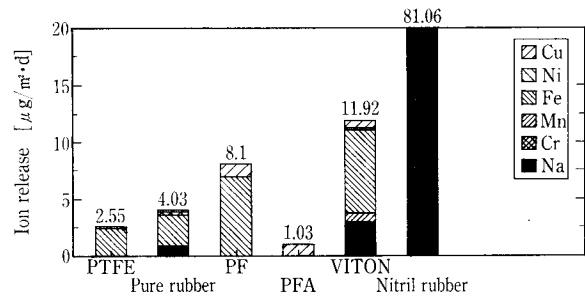
超純水装置を出てからユースポイントを経て超純水装置に戻りリターンする1循環当たり超純水水質の1/10のレベルまで溶出による全重金属の増加が許されると仮定して、溶出量を算定すると第3表のようになる。これは、64 Mbit DRAM用超純水の全重金属量の基準を10 pptとし、1循環当たり1 pptの増加を認めるとすると溶出量は7.5 μg/m²·dとなることを示している。

TOCについても、超純水装置を出てからユースポイントを経て超純水装置に戻りリターンする1循環当たり超純水水質の1/10のレベルまで溶出によるTOCの増加が許されると仮定して、溶出量を算定すると第4表のようになる。た



第10図 モデル配管システム

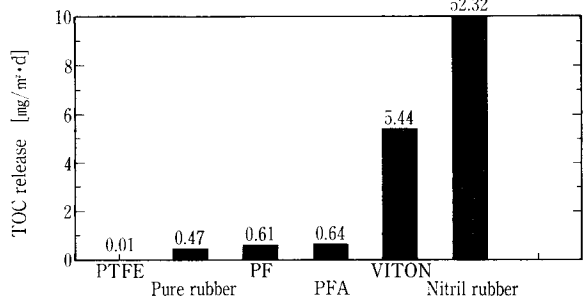
Fig. 10 Distribution piping system



第11図 Oリングの金属溶出試験結果

(15日目から28日目までの溶出量)

Fig. 11 Ion leach-out in O-ring release test
(leach-out from 15th to 28th day)



第12図 OリングのTOC溶出試験結果

(15日目から28日目までの溶出量)

Fig. 12 TOC leach-out in O-ring release test
(leach-out from 15th to 28th day)

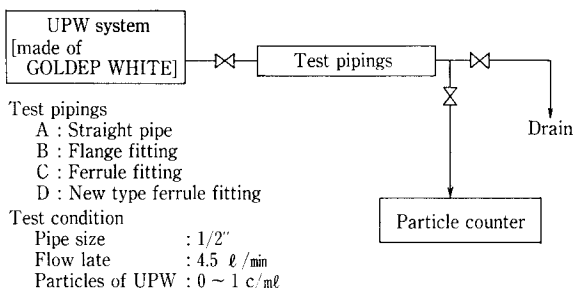
だし、ここで配管材の GOLDEP WHITE よりの溶出はなく、パッキン、バルブのダイヤフラムより溶出するものとして算出している。これは 64 Mbit DRAM 用超純水の TOC の基準を 1 000 ppt とし、1 循環当たり 100 ppt の増加を認めるとすると溶出量は 100 000 μg/m²·d となることを示している。

今回の溶出試験の結果より、15日目から28日目の間に各Oリングから溶出する金属 (Fe+Cr) の合計、および TOC の溶出量を第11図、第12図に示す。

この結果より、第2表に示す、モデルユースポイント配管において配管材料を GOLDEP WHITE、バルブのダイヤフラムを PTFE、Oリングを PFA あるいは、VITON とした場合の1循環当たりの金属と TOC の増加を試算する

第 5 表 超純水循環ラインにおける金属と TOC の増加量の試算
Table 5 Calculated release for ultrapure water in circulation

Materials	Metal (Fe+Cr)		TOC	
	GOLDEP WHITE PFA	GOLDEP WHITE VITON PTFE	GOLDEP WHITE PFA PTFE	GOLDEP WHITE VITON PTFE
Leach-out (µg/m ² ·d)				
pipings ¹⁾	0.02	0.02	0	0
O-rings	1.03	11.92	640	5440
Diaphragms	2.55	2.55	10	10
Leach-out per circulation (ng/ℓ)				
pipings	0.003	0.003	0	0
O-rings	0.0002	0.002	0.1067	0.9067
Diaphragms	0.002	0.002	0.0083	0.0083
Quality of ultrapure water per circulation (ng/ℓ)	0.0052	0.007	0.1150	0.9150



第 13 図 テスト装置フロー
Fig. 13 Test flow diagram

と第 5 表となる。PFA の O リングを使用した場合、1 循環当たり金属で、0.0052 ng/ℓ、TOC で 0.12 ng/ℓ の上昇となる。VITON の O リングを使用した場合、1 循環当たり金属で、0.007 ng/ℓ、TOC で 0.92 ng/ℓ の上昇となる。

4. 新しい継手方式の発塵性確認試験

4.1 試験方法

第 13 図に試験フローを示す。クリーンルームへ供給する超純水循環ラインより分岐し、テスト配管へ通水しドレンするテスト配管ラインを組み、テスト配管を通過した超純水をパーティクルカウンターにて微粒子を測定しその挙動を比較して各継ぎ手の性能を評価した。

ラインにテスト配管を設置した後、微粒子が供給超純水レベル (0 ~ 1 個/cc) になるまで通水した。その後テスト配管内に微粒子を添加し約 1 時間静置し、再度通水を開始し微粒子をカウントし、その個数が数個となった時点でハンマーによるショックを配管に与え微粒子の挙動をみた。

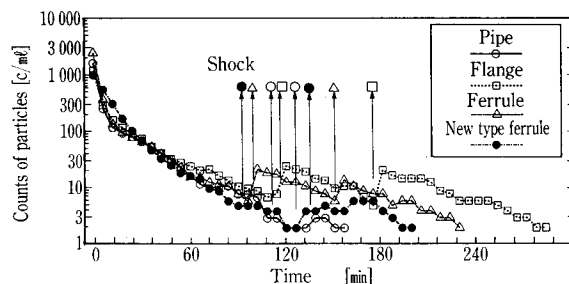
テストに使用した配管は、継手部を設けない直管と、第 1 図に示す継手をそれぞれ 4 カ所設けたストレート配管とした。

テスト条件：配管サイズ 1/2 インチ
通水量 4.5 ℓ/min (0.3 m/sec)
微粒子カウンター：NANOLYZER PC30
添加微粒子：ポリスチレン標準微粒子 0.2 µm

4.2 試験結果

第 14 図に各配管継手の微粒子の挙動を示す。

通水開始当初、直管、フランジ、フェルル、新しいタイプのフェルルともほぼ同じように微粒子数は、流出減



第 14 図 各種配管継手よりの微粒子の挙動
Fig. 14 Particle release from fitting

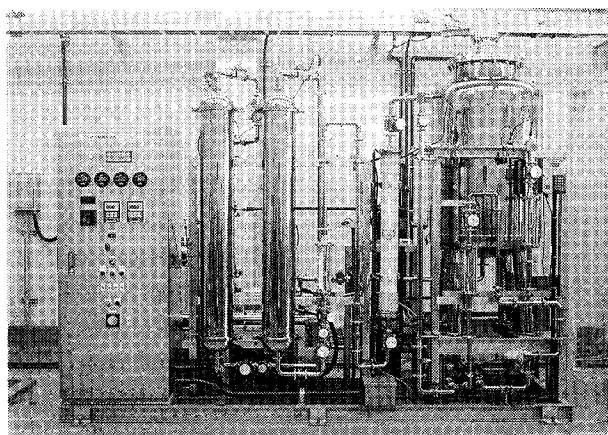


写真 1 GOLDEP WHITE 製超純水装置
Photo. 1 Ultrapure water treatment system fabricated with GOLDEP WHITE components

少していった。各配管とも微粒子数が約 5 個/cc となった時点で、ハンマーによるショックを配管に与えると、フランジ、フェルル配管の微粒子数が増加するのになら、直管、新しいタイプのフェルル継手配管は、ほとんど増加しなかった。以後、直管、新しいタイプのフェルル継手配管は、再度のショックに対しても、微粒子の増加はほとんどなかった。しかし、フランジ、フェルル配管は、再度のショックにより増加した。このことから、新しいタイプの継手は、フランジ、フェルル継手に比較して、微粒子の滞留部が少なく、効果的な配管継手であることがわかる。

むすび

今後、集積回路の高密度化に伴い超純水系に対して、使用する材料からの溶出がないこと、また加熱超純水、オゾンに対して劣化しないことなど、要求項目がますますきびしくなると予測される。

本稿で言及出来なかったが、今回紹介した、新しい継手方式を使用した GOLDEP WHITE 製超純水製造装置が当社技術研究所で稼働中 (写真 1) であり、供給している超純水水質も 64 Mbit DRAM に充分対応出来るものとなっており、別の機会に報告したい。

【参考文献】

- 1) 牛越健一：Break Through, (1992/4) p. 51-55
- 2) 知福博行：新鋼パンテック技報 Vol. 36 No. 3 (1992/12) p. 28-31
- 3) 杉澤政宣, 牛越健一：新鋼パンテック技報 Vol. 36 No. 2 (1992/8) p. 30-33