

衬里槽罐（基础篇）

1. 前言

氟树脂因其卓越的非粘着性、化学品性、光滑特性、电气特性和非污染性等而被广泛应用。

本公司从1972年开始在日本制造销售氟树脂衬里槽罐，至今已历时约45年。目前我们已在中国台湾(1997年)、中国(2017年)、美国(2017年)开展事业，并将所积累的衬里技术汇总为衬里槽罐的基础篇、应用篇、未来方向的3期特辑，分别向海外客户和日本国内客户进行介绍。

2. 衬里材料的种类

市场中流通的衬里材料种类繁多，有橡胶、酚醛树脂、聚乙烯、环氧树脂、氯乙烯、玻璃、FRP等等。作为与氟树脂进行比较研究的树脂，这里筛选出氯乙烯、玻璃、氟树脂，将其主要特点汇总为Table1。

使用范围(温度、压力)方面，玻璃衬里适用范围最广，氯乙烯衬里适用范围最窄。通常来说，在粘合剂耐热温度120℃以上的高温领域适用玻璃衬里，负压规格下也有选择玻璃衬里的趋势。另一方面，玻璃衬里有着容易开裂、不耐温度冲击等缺点，但玻璃衬里制造商也推出了其对策材料。

选择衬里材料时，需要考虑到耐腐蚀性、污染性、清洗性、成形性、成本等，选择最佳的材料。

Table1 氟树脂、氯乙烯、玻璃衬里的特点

	氟树脂	氯乙烯	玻璃
最高使用温度	120℃ (150℃)	60~70℃	230℃
使用压力 正压侧	取决于罐体强度	取决于罐体强度	取决于罐体强度
负压侧	平衡型	—	FV
流体	对于大部分化学品表现为惰性	—	适用于除碱以外的化学品
主要市场	半导体	水道、下水道	制药
	化学	化学	化学
成本	中等	价格便宜	价格高
其他	—	—	有耐冲击用材料
			有耐碱用材料
			有耐热冲击用材料

关于上述Table1的氟树脂的最高使用温度、平衡型，会在后文中介绍。

3. 氟树脂衬里的种类与特点

目前衬里所使用的氟树脂有Table2所示的5种，根据其具有的特性，PTFE(聚四氟乙烯)和PFA(四氟乙烯-全氟丙基乙烯基醚共聚物)与ETFE(乙烯-四氟乙烯共聚物)占到了使用量的大半。

对这3种氟树脂的特性进行概括，可以得到

- ① 耐化学品性非常优异
- ② 具有卓越的耐热性
- ③ 具有非粘着性
- ④ 电气特性优异
- ⑤ 低摩擦性
- ⑥ 不燃性
- ⑦ 耐候性卓越
- ⑧ 纯粹性

等等，氟树脂并非单项特性优异，而是全部具备，因此可说是优秀的材料，也是其被用于广泛领域的理由。氟树脂之所以能展现这些特性，取决于其分子结构，如Figure1中所示，PTFE由碳(C)与氟(F)原子构成，

是化学结合中最强的 C - F 结合，F 原子紧密覆盖 C - C 结合的周围，为 C - C 结合不易受到攻击的结构。因此其具有耐化学品性和低渗透性。

而且，对异种分子的较小分子间引力，表明其具有非粘着、防污特性。并且，由于其原子排列为致密且难以弯曲的刚直直链状结构、表面光滑、形成特异的结晶结构且外力容易使结晶及结晶之间发生滑动，因此具有低摩擦特性。此外，分子对称性高、无极性，因此体现出非常低的介电常数，具有较高的绝缘电阻。

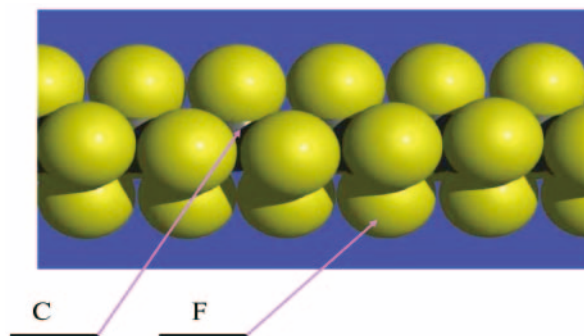


Figure1 PTFE 分子结构图

Table 2 衬里所使用的氟树脂特性一览表

△：可以使用 ○：优秀
◎：非常优秀 ●：比◎更优秀

特性	单位	ASTM试验法	PTFE	PFA	FEP	ETFE	PVDF		
结构式			$-(CF_2-CF_2)_n-$	$-(CF_2-CF_2)_m-$ $-(CF_2-CF)_n-$ ORf	$-(CF_2-CF_2)_m-$ $-(CF_2-CF)_n-$ CF ₃	$-(CF_2-CF_2)_m-$ $-(CH_2-CF_2)_n-$	$-(CF_2-CH_2)_n-$		
物理	熔点	℃	327	310	260	270	156-170		
	比重	—	D792	2.14-2.20	2.12-2.17	2.12-2.17	1.70	1.75-1.78	
机械	拉伸强度	MPa	D638	27.4-34.3	24.5-34.3	21.6-31.4	45.1	34.3-43.1	
	伸展率	%	D638	200-400	300	250-330	100-400	80-300	
	压缩强度	MPa	D695	11.8	16.7	15.2	49	66.6-96	
	冲击强度 (悬臂梁冲击试验)	J/m	D256A	160	不发生破坏	不发生破坏	不发生破坏	160-374	
	硬度 (洛氏度)	—	D785	—	—	—	R50	R77-83	
	硬度 (肖氏度)	—	D2240	D50-55	D60	D55	D75	D75-77	
	弯曲弹性模量	MPa	D790	550	660-690	650	1400	2000-2480	
	拉伸弹性模量	MPa	D638	400-550	—	340	820	1310-1500	
动态摩擦系数	—	0.69MPa 3m/min	0.10	0.2	0.3	0.4	0.39		
热	热传导率	W/(m·K)	C177	0.25	0.25	0.25	0.24	0.10~0.13	
	比热	J/(g·K)	—	1.0	1.0	1.2	1.9-2.0	1.4	
	线膨胀系数	10 ⁻⁵ /℃	D696	10	12	8.3-10.5	5.9	7-14	
	球压力温度	℃	—	180	230	170	185	—	
	热变形温度	1.81MPa	℃	55	50	50	74	87-115	
		0.45MPa	℃	121	74	72	104	149	
最高使用温度	℃	(无负载)	260	260	200	150-180	150		
电气	体电阻率	Ω-cm	D257 (50% RH, 23℃)	>10 ¹⁸	>10 ¹⁸	>10 ¹⁸	>10 ¹⁶	2×10 ¹⁴	
	绝缘破坏强度 (短时间)	kV/mm (3.2mm厚)	D149	19	20	20-24	16	10	
	介电常数	60 Hz	—	D150	<2.1	<2.1	2.1	2.6	8.4
		10 ³ Hz	—	D150	<2.1	<2.1	2.1	2.6	8.4
		10 ⁶ Hz	—	D150	<2.1	<2.1	2.1	2.6	6.43
	介电正切	60 Hz	—	D150	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.0006	0.049
		10 ³ Hz	—	D150	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.0008	0.018
		10 ⁶ Hz	—	D150	<0.0002	0.0003	<0.0005	0.005	<0.015
	耐电弧性	s	D495	>300	>300	>300	75	50-70	
	耐久性	吸水率 24h	%	D570	<0.01	<0.03	<0.01	0.029	0.04-0.06
燃烧性 3.2mm厚		—	(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
极限氧指数		—	D2863	>95	>95	>95	30	44	
直射阳光的影响		—	—	无	无	无	无	无	
酸		—	—	●	●	●	◎	○	
碱		—	—	●	●	●	◎	○	
溶剂	—	—	●	●	●	◎	△		

此外，PFA是针对PTFE所欠缺的加工性进行了改善的热熔型树脂，在极限方面有稍许差异，但可以说是与PTFE同等的氟树脂。

4. 氟树脂板材衬里与涂层和旋转涂衬(回转成形)的区别

“衬里”，正如其字面含义，是在事先另行准备的容器和管道的内侧进行内衬的工艺。

氟树脂板材衬里与涂层和旋转涂衬(回转成形)由于制法不同，特点也有所不同。Table3中对其区别进行了汇总。

关于氟树脂板衬里，稍后再详加叙述。

根据烧制温度的差异，涂层大致可分为两种，非粘着用途(煮饭锅、平底锅等)时，由于烧制温度没有上升到熔点，因此树脂面上存在针孔。

耐腐蚀用途时，由于是在涂层材料的熔点以上实施烧制并在液体接触面上形成树脂膜，因此没有针孔。

本刊中仅介绍耐腐蚀用途的涂层。

此外，涂层在膜厚加厚方面存在极限，相同条件下的使用寿命不如氟树脂衬里和旋转涂衬(回转成形)。

涂层要加大膜厚，需要反复进行多次喷涂和烧制工序，首次喷涂的膜在多次受热历程后会变得容易剥落，一般来说极限是3次左右。

旋转涂衬(回转成形)是在罐体脱脂、空烧后，在作为产品的罐体内径侧投入指定量(根据膜厚和表面积计算而得)的树脂，在使罐体作2轴旋转的同时，从外部加热至熔点以上的温度。树脂在熔融状态下旋转，从而覆盖罐体内面。充分旋转、加热直至形成均匀的树脂层，然后在旋转罐体的同时进行冷却。氟树脂中，仅熔融类的PFA、FEP、ETFE等可通过本制法进行制造。

适用于制造蒸汽管等复杂的形状，还可随时调整厚度。

如上所示，涂层和旋转涂衬是在罐体内紧贴金属面的状态下进行冷却，因此无法实现充分的树脂收缩，树脂内会产生变形(残余应力)，在严苛的规格条件下可能会导致故障。

此外，与使用通过其他工序成形的板材的板材衬里相比，树脂密度较低，可能会导致产品使用寿命缩短。

Table3 旋转涂衬、涂层、板材衬里的特点

	旋转涂衬 (回转成形)	涂层	板材衬里
制法	放置在机械中 2轴旋转	喷涂→干燥 →烧制→冷却	使用粘合剂 粘贴
基于受热的 金属的选择	约380℃	约380℃	200℃以下
特点	可调整膜厚。 可实现密闭状态。 可实现复杂的形状。	需要注意基底的 精加工。 膜厚较薄时，基 底的状态会直接 反映到涂装面上。	膜厚均匀。 不适合复杂的形 状。
大小	受电炉大小的 限制	受电炉大小的 限制	最大可达各国的 公路运输大小
膜厚	最厚	约 30μm~ 1mm	2T~4T
使用寿命	中等	短	长

5. 氟树脂板材衬里的耐热性与耐化学品性

耐热性

根据本公司标准，氟树脂板材衬里的耐热温度分为以下2种。

120℃：粘帖衬里(取决于粘合剂的耐热温度)

150℃：松衬(取决于PFA焊接的耐热温度)

松衬是像衬里配管那样不粘帖衬里与罐体的施工方法，对于使用条件有所限制。此外，利用该松衬并采取手段以使其可以承受负压的是平衡型松衬。这是从排气孔抽真空以防止衬里下陷的方法，常用于120℃~150℃的高温区域、负压使用条件下。

耐化学品性

酸、碱、溶剂给PTFE带来重量增加的影响如Table4所示。对于大部分工业化学品、溶剂表现为惰性，具有极为优异的耐化学品性，但也有例外，对下列化学品则会出现反应。

- ①熔融状态的碱性金属(钠、钾、锂等)会从聚合物中夺走F。
- ②会与高温下的氟气、三氟化氯等发生反应。
- ③类似80%NaOH、KOH、B₂H₆的金属氢化物、氯化铝、氨等达到高温后会出现侵蚀。
- ④加压下，会被250℃的硝酸逐渐侵蚀。

根据使用流体或某些条件进行可否使用的判断时，其使用温度可随意设定，通常的解释如下所示。

ETFE即使用于上述以外的化学品，在承受压力的状态下也可能会出现裂纹。此外，PVDF整体耐化学品性较差，会被极性特别强的溶剂侵蚀。

Table4 化学性质

a)酸、碱的影响

酸、碱对Teflon®(特氟龙)PTFE重量增加的影响

试剂	暴露温度℃	浸渍时间	重量增加%		
盐酸	10%	25	12个月	0	
		50	12个月	0	
		70	12个月	0	
	20%	100	8小时	0	
		200	8小时	0	
		25	12个月	0	
硝酸	10%	70	12个月	0.1	
	30%	25	12个月	0	
70		12个月	0		
100		8小时	0		
200		8小时	0.1		
氢氧化钠	10%	25	12个月	0	
		70	12个月	0.1	
		100	8小时	0	
	50%	200	8小时	0	
		10%	25	12个月	0
			70	12个月	0.1

- 这些是实际达到平衡时的值。即使进一步延长暴露时间，值也不会显著增加。
- 0.2%以内的重量变化在实验误差范围内。
- 高于试剂沸点的试验在密闭的容器内进行，因此其压力为该温度的蒸气压下的压力。

b)溶剂的影响

溶剂对Teflon®(特氟龙)PTFE重量增加的影响

溶剂	暴露温度℃	浸渍时间	重量增加%
丙酮	25	12个月	0.3
	50	12个月	0.4
	70	2星期	0
苯	78	96小时	0.5
	100	8小时	0.6
	200	8小时	1.0
四氯化碳	25	12个月	0.6
	50	12个月	1.6
	70	2星期	1.9
	100	8小时	2.5
	200	8小时	3.7
乙醇(95%)	25	12个月	0
	50	12个月	0
	70	2星期	0
	100	8小时	0.1
	200	8小时	0.3
醋酸酯	25	12个月	0.5
	50	12个月	0.7
	70	2星期	0.7
甲苯	25	12个月	0.3
	50	12个月	0.6
	70	2星期	0.6

- 这些是实际达到平衡时的值。即使进一步延长暴露时间，值也不会显著增加。
- 0.2%以内的重量变化在实验误差范围内。
- 高于试剂沸点的试验在密闭的容器内进行，因此其压力为该温度的蒸气压下的压力。

※Teflon®(特氟龙)实用手册 三井杜邦氟化学品㈱¹⁾

如果按不同树脂对耐化学品进行比较，则

$$PTFE = PFA > FEP ※ > ETFE > PVDF \\ ※ FEP 衬里较少。$$

如果按不同工艺进行比较，则

板材衬里 > 回转成形 > 涂层

此外，如果从耐腐蚀观点出发来判断最高使用温度

涂层制品：80~100℃

ETFE回转成形：100℃

PFA回转成形：120℃

PTFE、PFA衬里制品

粘贴衬里：120℃（粘合剂极限）

松衬：150℃（焊接连接品）

※特殊药液规格不在此限。此外，长期使用寿命差异另行介绍。

6. 氟树脂板材衬里的工序

氟树脂板材衬里大部分采用粘贴衬里工艺。

氟树脂为非粘着性，即使在氟树脂表面涂抹粘合剂也不会吸附，无法与罐体粘合，因此需要事先对粘贴表面进行表面改性。表面改性方法有①化学处理（以下称表面处理）②玻璃背板③等离子蚀刻等等，衬里板材所采用的主要是①、②。

表面处理为将金属钠溶解于氨溶液或萘溶液中，使用该溶液进行表面蚀刻处理。钠离子与氟分子发生反应，生成NaF，碳层析出至表面。表面处理后的粘贴面变为黑褐色，失去非粘着性。为碳层（粘合剂）金属的粘贴结构。

玻璃背板为将PFA板加热至熔点以上，压入玻璃布板，冷却后形成一体化的层压制法。PTFE板时，由于PTFE的熔融粘度较高，无法进行前述的压入，因此是由PFA薄膜进行层压的。

氟树脂板材衬里的工序如图2所示。

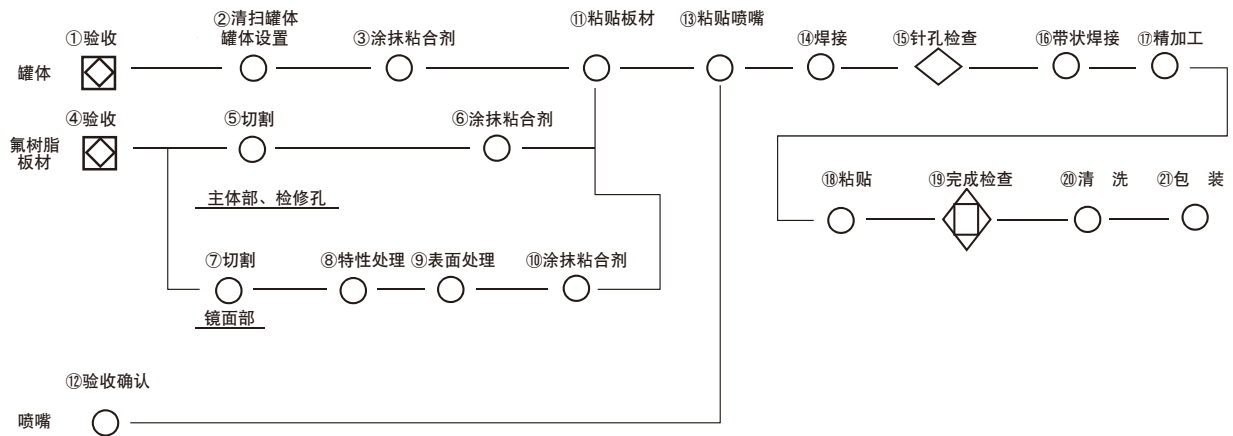


Figure2 衬里工序

- ① 罐体验收：罐体完成后的检查。喷嘴等的配合位置、方向的确认尤其重要。内面的喷砂处理在检查完成后实施。
- ② 罐体清扫：涂抹粘合剂的面上的清扫会对粘合力产生影响，因此很重要。
- ③ 涂抹粘合剂：在罐体上涂抹粘合剂。
- ④ 氟树脂板材的验收：资料确认。
- ⑤ 氟树脂板材的切割：切割至指定的大小。
- ⑥ 在氟树脂板材上涂抹粘合剂。
- ⑦ 镜面部的切割：切割镜面的端部。
- ⑧ 镜面部的特性处理：通过真空成形进行特性处理。会在应用篇中详细介绍。
- ⑨ 镜面部的表面处理
- ⑩ 涂抹粘合剂
- ⑪ 将衬里板材粘贴到罐体上。
- ⑫ 喷嘴的验收：检查最后的完成状态是否符合规定尺寸。
- ⑬ 粘贴喷嘴：将喷嘴粘贴在罐体上。
- ⑭ 焊接：通过焊接进行连接。(手动)
- ⑮ 针孔检查：检查有无焊接缺陷。
- ⑯ 带状焊接：(机器人焊接 会在应用篇中详细说明)
- ⑰ 精加工：以法兰部的焊接部为中心，对密封面进行精加工。
- ⑱ 粘贴：粘合罐体与衬里板材。
- ⑲ 完成品检查：实施内部标准的检查。
- ⑳ 清洗、包装、出厂。

本工序中，对品质而言尤为重要是焊接工序。焊接工时与长度成正比，设定工期时，该工序应预留充分的时间。

7. 氟树脂衬里槽罐设计注意事项

以下，对氟树脂衬里槽罐设计注意事项进行说明。

氟树脂衬里不得因金属毛刺、焊接而受损，为保持粘合力而进行的边角圆弧处理与仅金属槽罐的施工有很大的不同。

7-1) 槽罐的种类

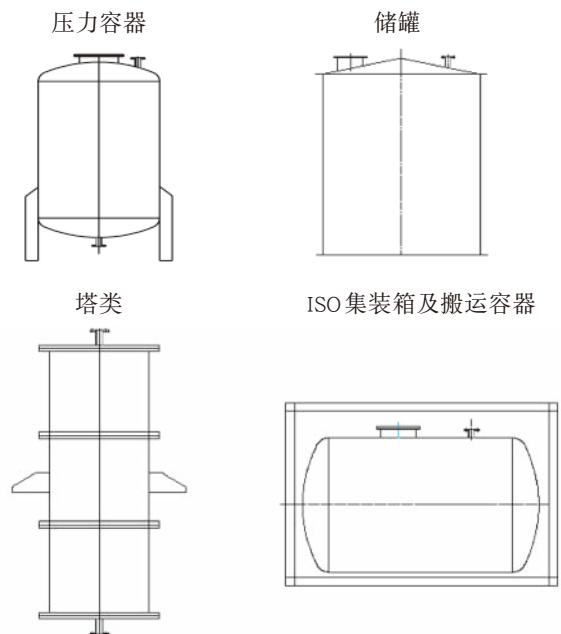


Figure3 槽罐的种类

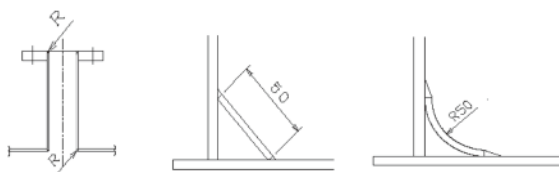
7-2)制作范围

实施金属罐体设计制造准备、以及槽罐内侧的氟树脂板材衬里。

罐体为第一类压力容器或第二类压力容器,适用消防法等时,须在实施衬里前接受管辖部门的检查。

7-3)衬里设计概要

- 按主体与上盖部、以及主体与主体进行分割时,原则上采用法兰连接。
- 衬里槽罐与一般的金属槽罐不同,衬里施工面须平整,不能有凸起和凹陷。槽罐内侧的金属焊珠必须平滑。
- 施工面的凸角部位必须为圆弧状,凹角必须为斜面或大的圆弧。此外,喷嘴的边角圆弧根据各尺寸,有R3~R5的标准。



喷嘴凸角示例

底部凹角示例

Figure4 边角凸凹部施工示例

- 需要在罐体上设置排气孔。具有当槽罐内的药液透过衬里材料时作为衬里材料背面积聚气体的排出口的功能,当衬里损坏时作为漏气检测孔的功能。安装位置和安装数量通过协商决定。
- 镜面板原则上 $\phi 500 \sim \phi 2000$ 为止应使用10%盘形镜面板。其他形状和大小的罐体应另行协商。
- 因为是人进入槽罐内进行施工,需要在主体法兰上开口或设置 $\phi 500$ 以上的检修孔。此外,10m³以上的槽罐根据标准应设置2个检修孔。
- 槽罐内部的结构应为单纯的结构,要安装隔片或支撑时,应协商决定。
- 喷嘴的金属管突出在罐体内的形状无法进行板材衬里,因此必须为前述的喷嘴凸角示例中图示的形状。此外,喷嘴的高度标准为距离罐体外面100mm。
- 出于施工需要,喷嘴法兰面的衬里并非平面衬里,基本上都是螺栓内侧的密封座形状。
- 衬里施工基本上都是在滚筒上进行施工,因此当喷嘴或附件妨碍回转时,可能需要转换安装场所。

8. 氟树脂板材衬里容器的使用注意事项

- 包括反应热、稀释热在内,使用温度应控制在120℃以下。(超过120℃时应另行协商)
- 原则上不可在负压下使用。
在负压下使用时,必须使用实施了负压对策措施的容器。
而且,排出容器内液时必须进行加压废液或开放排气孔等确保容器内不为负压的操作。
此外,在加温状态下使用时,应保持加压状态或开放排气孔直至温度降到常温为止。
- 绝对不可焊接至衬里加工后的塔槽上。
此外,在附近进行焊接作业时,应采取敷设防火布等、或转移焊接施工场所等措施,以避免火花飞溅到衬里面上。
- ①衬里机器的连接法兰部推荐使用华尔氟龙夹包密封垫片(No.N7030-T5N、No.N7035-T5N、No.N7031-T5N)。
②应控制在密封垫片紧固面压(推荐值)14.7~19.6MPa的范围内,分几次均匀地紧固螺栓。此时,超过面压29.4MPa可能会导致密封垫片及扩口部分损坏。
③华尔氟龙夹包密封垫片No.N7030-T5N、No.N7035-T5N的密封垫片系数为 $m = 3.5$ 、最小紧固压力 $y = 14.7\text{N/mm}^2$ 。
④包括扩口部分在内,密封垫片的初始紧固面压会产生应力松弛,因此必须在以下时期进行追加紧固。
 - 初始紧固后3~4小时后
 - 开始运行前
 - 重新开始温度斜率较大的运行时
- ⑤螺栓应与弹簧垫圈配合使用。

9. 结语

本公司衬里槽罐产品很多都使用超过了20年,从性能和使用寿命上来看,绝对谈不上昂贵。

在下一期应用篇中,将以本公司的衬里施工的特点、药液透过的发生原理、有效的对策措施等为中心进行介绍。

10. 参考文献

1) Teflon[®](特氟龙)实用手册 三井杜邦氟化学品(株)
2001年版

※“Teflon[®](特氟龙)”是美国科慕(Chemours)公司的注册商标。



菊川 智志
功能树脂PM直属



岩田 敦利
研究开发本部
第2商品开发部