

出 版 前 言

“金属表面涂镀专辑”一书，是从“钢材表面处理特集”（1980年第七期“铁と钢”）中选译17篇编辑出版的。其中收集了镀锌、镀铝、有机涂层、钢板表面化成处理及钢管表面处理等方面的试验研究及应用的成果，是金属表面处理方面一本很好的参考资料，可供轧钢技术人员和广大冶金工程技术人员参考使用。

在编译过程中得到了鞍钢钢研所防腐室的大力支持，特此表示谢意。

由于译校者水平有限，错误和不妥之处在所难免，望读者批评指正。

1981. 10.

目 录

1、彩色镀锌钢板25年来的成就和展望·····	1
2、聚氯乙烯塑料涂层钢板的发展动向·····	10
3、耐久性合成树脂涂层钢板·····	23
4、钢铁有机涂层的保护作用及其机理·····	40
5、磷酸锌薄膜的基本性能·····	55
6、连续式热镀锌气刀控制机理的研究·····	67
7、在浸镀作业线内退火方式的单面热镀锌法中采用镀层阻止剂 的研究·····	79
8、涂层后合金化镀锌板的耐蚀性·····	86
9、表面富集和氧化膜对冷轧钢板化成处理性能的影响·····	96
10、关于冷轧钢板表面皮膜及其电镀层后的耐蚀性能·····	105
11、电磁泵法的单面热镀锌·····	116
12、55%铝锌合金镀层钢板·····	123
13、润滑处理钢板·····	137
14、新的粉末法镀铝钢板的研究·····	146
15、关于沥青涂层钢管桩制造设备的研究·····	154
16、大口径管线用聚乙烯涂敷技术·····	160
17、水道用内敷聚乙烯粉末钢管·····	167

彩色镀锌钢板25年来的成就和展望

1、前言

作为耐蚀材料使用的镀锌钢板，其使用范围极为广泛，如建筑用材的屋面板、墙板和雨搭及日杂商品等。但为寻求具有较长时期的耐蚀性能，一般是使用涂敷钢板。从前，进行屋面施工的方法是采用涂刷不久后就能自然干燥的涂料。可是，这种施工方法如变动涂敷环境及增加涂膜厚度等，不仅难于得到稳定性能，而且还要受到自然干燥型涂料本身限定条件的制约。为此考虑到用烘烤型的合成树脂预先进行涂敷，再以这种烘烤型镀锌钢板作为施工用的屋面板，由此而产生了彩色镀锌钢板的生产。

随着彩色镀锌钢板出现。把从前采用的先加工，后涂敷的生产方式改进为先涂敷、后加工的生产方式。这种彩色镀锌钢板具有生产成本低及质量高等优点，首先在建筑有关部门获得广泛的采用，然后又以建筑材料领域为使用中心，迅速扩大了彩色镀锌钢板的需求量。在使用方面经过一个大的改进期的彩色镀锌钢板已经渡过了25年左右的历史了。亦即从屋面板、墙板和其外饰建筑领域的使用范围，扩大到以家庭用电器为首的电气工业领域方面。与此同时，并以生产高度化这一前提为基础，普遍地从多面对产品质量提出要求。目前彩色镀锌钢板也正在进入高级化、多样化的时代，而且，今后的发展趋势也将会日益加强。

在日本钢铁协会第52、53次西山纪念技术讲座会上，以“表面处理制品的生产技术和有关领域的最近进步”为主题，同时也对有关彩色镀锌钢板技术的进步做了详细的阐述。因此，本文为尽量避免重复，而以日本工业标准JIS G3312规定的彩色镀锌钢板为主，对25年来的成就做一回顾。

2、彩色镀锌钢板25年的成就

1. 概要

2. 1. 1. 第一代单张彩色镀锌钢板的生产

在日本首先生产彩色镀锌钢板的工厂是东京镀锌镀金公司〔现川铁钢板公司〕，1954年开始出售商品，其后的十余年内称之为彩色镀锌钢板发展的第一阶段。在此期间，北海钢机公司（58年）、日新制钢公司（59年）、大同钢板公司（60年）、川崎制铁公司（61年）、中山钢业公司（62年）、锭川制钢公司（62年）、东海钢业公司（63年）等相继开始生产彩色镀锌钢板。

这个时期的彩色镀锌钢板是采用单张镀锌钢板上用磷酸盐做涂敷前的予处理，然后在处理板的上面涂上醇酸树脂系的合成树脂涂料，烘烤等工艺制造而成。

涂敷用的原板为镀锌钢板，从单张涂层方式改进为连续式镀层方式之后，后者的百分率逐步增加。涂敷的设备有：简单的辊式涂镀设备或静电涂装机；干燥和烘烤设备有：以燃烧煤气为热源或以红外线灯为热源的烘烤炉。因干燥、烘烤需用10分钟左右的时间，故也曾设计过能使钢板长时间在炉中保温的方案。

制品的颜色分为两个系列：一种是含铝金属加工品，另一种是不含糖瓷的加工品，他们的颜色有铁锈色、兰色、绿色、灰色等4~5种。

确立单张钢板涂镀技术的同时，又开始对10~60米长尺寸钢板进行涂敷。由于连续涂敷制品的普及和与此相应的长尺寸屋面板施工方法的开发，这种长尺寸彩色镀锌钢板的涂敷和实际应用才大有希望。

1962年，日本钢管公司依据铬酸处理覆膜法开始生产彩色镀锌钢板。这种彩色镀锌钢板使用的处理液是以铬酸及高分子有机化合物为主要成分，通过添加若干还原剂的铬酸处理覆膜药剂处理镀锌钢板，然后高温加热而成彩色镀锌钢板产品。

2. 1. 2. 第二代是采用卷材连续涂层作业线

1964年在日新制钢公司、井桁钢板公司和东海钢业公司等处正式安装了带有悬链式烘烤炉的卷材连续涂层作业线，产量迅速提高。在此前一年、即1963年，经镀锌钢板协会开始承办了彩色镀锌钢板这一新品种，从1964年起开始公布生产统计资料。也就是说，从这一年起日本彩色镀锌钢板的生产正式进入发展期。

随着卷材连续涂层作业线的投产，也把单张或长尺寸的镀锌原板改进为卷材，涂敷方面的最大特点是可以同时进行双面涂层，从而大幅度缩短了涂料的干燥和烘烤时间。板卷内面也可以进行涂敷，防止涂面损伤所用的薄纸也节省掉了，在实现涂敷工艺操作合理化的同时，也显著地改善了用户方面的操作状况。

从这一时期开始，一般家庭电气制品用热硬化型丙烯酸涂料就进一步为生产彩色镀锌钢板所使用，随着涂料干燥、烘烤时间的缩短，产品质量也同时得到了改善。由于产品质量的提高和生产工艺的稳定，目前产品正向着标准化方向前进，因此镀锌钢板协会于1966年4月正式制定了彩色镀锌钢板的工业生产标准。

2. 1. 3. 第三代是涂层方式的采用和JIS标准的制定

1966年于八幡冷弯型钢公司〔现在的日铁建材公司〕安装了一条双层涂层和一座烘烤炉的作业线；1967年大洋制钢公司，日新制钢公司安装了一条双层涂层、两座烘烤炉的作业线。由于这条作业线的出现，大大改善了彩色镀锌钢板的质量。以后又以这两条彩色镀锌钢板的涂敷线为主，产量也开始逐渐增加，如图1所示，1969年产量为94万吨，其后虽然因市场萧条产量一时稍有减少，但自1974年起彩色镀锌钢板又迎来了最盛时期，其最高生产量达到108万吨。

采用双层涂敷方式生产的彩色镀锌钢板不管是底涂还是上涂都能达到确保产品质量的要求，底涂涂料能起到与镀锌钢板

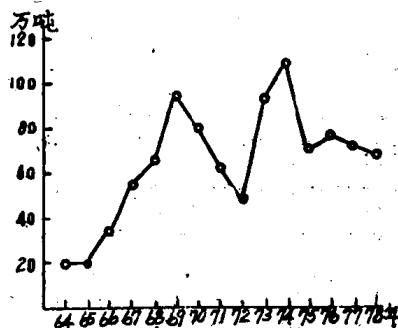


图1 彩色镀锌钢板生产量的波动情况

牢固粘合和耐腐蚀的作用，上涂涂料能起到耐候性和彩色效果。

最近，镀锌钢板的生产技术已取得了划时代的进步，由于气刀法的研制消除了镀锌钢板表面结疤缺陷，通过消除锌花技术的研制生产出了无锌花钢板，这种钢板作为彩色镀锌钢板的原板使用显著提高了彩色镀锌钢板的质量。

在标准方面先以镀锌钢板协会的规定为准，于1968年制定了彩色镀锌钢板的日本工业标准JIS G3312，进而于1970年又对JIS G3302标准进行部分修改，加入了双层涂层的有关规定。

2. 1. 4. 第四代产品是走向高级化和多样化

由于双层产品生产线已经定型，彩色镀锌钢板又进入了一个新的发展时期，直至今天。也就是说已是彩色镀锌钢板走向高级化和多样化的时代。这一时期的特点是根据用户的要求和意见而改变镀层结构的。

为适应彩色镀锌钢板的高级化，尽管价格昂贵，但仍然使用了耐候性能优良的高级涂料商品，首先采用的涂料有：聚烯烃硅氧乙烯基树脂涂料和聚烯烃硅氧丙烯基树脂涂料，进一步又采用了氟树脂等高级涂料。此外，还使用了厚涂层的聚氯乙烯塑性溶胶涂料，亦即所谓的聚氯乙烯钢板连续生产线所用的涂料。

表现彩色镀锌钢板生产多样化的标志是产品涂层后的压花工艺，在彩色镀锌钢板生产技术的基础上增添了印花技术、进而对生产印花塑料钢板和革新各种涂敷技术作了尝试。

现在，彩色镀锌钢板随着生产多样化的实现，在用途方面也正在不断扩大着。生产初期彩色镀锌钢板只是作为屋面板、壁墙等处的外饰建材方面使用，在百叶窗和雨搭等加工建材方面使用之后，又进一步推广到家庭电气制品器材方面使用。

1979年至今，日本工业标准根据彩色镀锌钢板使用方面的扩大，对其规格标准又做了修订和补充。

2. 2. 生产技术方面的进步

2. 2. 1. 镀锌钢板

作为彩色镀锌钢板原板使用的镀锌板，随着生产技术的进步而发生了显著的变化。以提高彩色镀锌钢板质量为例，有以下几点：

- 1、从单张镀锌改进为连续镀锌法；
- 2、提高了镀锌层的致密性和加工性；
- 3、从接触辊改进为气刀法；
- 4、无锌花法；
- 5、制品形状的改善等。

由于带钢轧机的发展，使连续镀锌成为现实，这种连续生产方法与单张镀锌方法相比有很大经济效果，同时还能获得镀层质量均匀、美观的高质量产品。连续镀锌法往锌锅中加铝，用以控制合金层的生长，从而促进镀锌层质量的致密性及加工性能变好。总之，自从采用连续镀锌方法之后，镀锌钢板在生产技术方面的进步是显著的，亦即确立了以连续化大量生产为中心的方法之后，就改善了予处理工艺过程，从而显著地提高了镀层致密性能。过去尽管考虑了在镀锌锅出口处设置了一对用以调节镀层厚度的接触辊

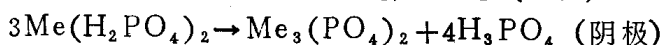
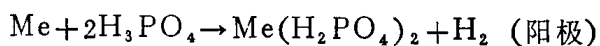
方案，但由于辊子表面不平，涂层量还是不均匀（呈花纹状），尤其是对改善和调整高速生产线上镀锌板镀层厚度均匀性的缺陷，更是困难的事情。因此研制了用流体压力进行调节镀锌层附着量的气刀法，这种气刀法一举解决了附着量不均缺陷外，还消除了辊涂法具有的镀层不均的沟状等缺陷，并为今后稳定的供给彩色镀锌钢板用的优质板创造了有利条件。

由于锌的自然冷却在钢板上凝固后，能形成树枝状的锌结晶（锌花）。为得到这种美丽的、大型状的、鲜明的锌花人们早就付出了努力，但是作为彩色镀锌钢板的原板来说，由于它能损坏涂敷加工的外观美，因而不希望得到这种美丽的锌花，所以研制了在锌凝固之前，马上用直径100微米以下的水滴或无机盐水溶液进行喷淋，迅速冷却，以期形成微细而均一的结晶核形状的极微锌花法，这种方法的研制成功使之大量生产具有均匀、美丽外观的镀锌板作为彩色镀锌钢板的原板得以实现。镀后加热，使镀层转化成铁-锌合金层，这就是所谓的热镀锌层合金化处理法，也就是所说的作为彩色镀锌钢板原板用的无锌花镀锌钢板。可是这种钢板除了具有致密的镀层优点之外，还能使镀层加工性能变坏，同时还限制了镀层的附着量，所以目前除特殊用途使用一部分之外，只能作为彩色镀锌钢板的原板使用。

2. 2. 2. 予处理

要想提高涂膜的致密性和耐蚀性，把镀锌钢板的表面改质、进行涂敷前的予处理是必不可少的。彩色镀锌钢板涂层予处理生产工艺主要是采用磷酸盐处理法。由于使用改进后的镀锌板，涂敷系统也随着做了改进，为适应高速化的要求，也相应地作了各种改革。

处理液的主要组成物有：磷酸、硝酸及重金属离子，还添加有含氟化合物及某种有机酸，其基本反应如下：



Me: 2价金属

彩色镀锌钢板的予处理几乎都采用磷酸锌保护膜，这种薄膜的组成是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，呈针状结晶。化学反应式是比较简单的，可以为了高效力地把不溶性的结晶固着在镀锌钢板的表面上，必须调整、平衡钢板表面的电化学状态、处理剂成分的稳定。为提高涂膜致密性及耐蚀性，主要是控制保护膜重量、结晶粒度、保护膜的化学成分。

对于彩色镀锌钢板使用的原板处理条件，初期要求是希望形成较厚的保护膜，后来由于获得微细的稠密结晶，附着量也相应的减少，从而大幅度的改善了彩色镀锌钢板的加工性能。特别是对双层涂层的制品来说，薄膜处理是主流。随着上述镀锌钢板出现无锌花的同时也越来越促进处理保护膜变成均匀一层，并且还提高了涂膜的耐蚀性和致密性，又由于广泛使用处理液的自动管理装置，彩色镀锌钢板的质量也更趋于稳定。

与磷酸盐处理一样，非晶质的复合氧化薄膜处理也具有优越的加工性能，所以双层涂层制品的予处理工序中，已有一部分使用了它。但对涂膜的致密性和耐蚀性不太稳定，故日本并没有使用。

磷酸盐处理是采用浸渍法或喷淋法，前者是以单张钢板为主，而后者多用于卷材。研制用对流浸渍型处理法作为这种予处理方法之一，也称为反作用槽，已有2~3条作业线采用了这种方法。由于处理液的流动方向与钢板相反，从而加速了反应过程的进行。这种处理法的特点如下：

1、结晶核的生成数量多，能迅速形成致密的均匀薄膜，适用于高速予处理。

2、因为处理装置中不使用喷嘴，所以可省掉许多管道，消除了喷嘴堵塞事故，处理过程可以稳定地进行。

3、在化学予处理反应中有浸渍、加水分解，由于薄膜形成反应平衡进行的好，所以这种方法处理的薄膜也比喷雾法的薄膜粘合强度高。

4、由于降低了处理槽的温度，氧化机会也随之减少，从而也抑制了渣量的产生。

2.2.3. 涂料

彩色镀锌钢板的质量，在很大程度上取决于使用的涂料质量。一般情况下，要求涂料具有优良的加工性、耐蚀性和耐候性等，此外，采用的涂料本身在具有这种特性的同时，还必须要适应辊涂及较短时间的烘烤特点。

初期生产的彩色镀锌钢板在180℃、烘烤10分钟条件下，所采用的涂料是脱水蓖麻子油改性醇酸涂料，其后，随着烘烤时间的缩短，使用了不乾性油脂脂肪酸改性的醇酸涂料和カジュラE改性醇酸涂料等。

与氨基醇酸系涂料相比，涂料除涂膜硬度高之外，韧性也好。不管采用天然脂肪酸或合成脂肪酸其性质都没变化，只用二元酸和多元醇制造的单体聚酯（也称为低分子醇酸）涂料取代氨基醇酸系涂料（1965年左右），这种单体聚酯涂料通过变动二元酸、多元醇、氨基树脂的种类及比率可以任意改变其涂膜性能。在一般情况下它具有优良的硬度、韧性、耐盐雾性和室外耐候性等。

在代替氨基醇酸系涂料中有一种热硬化型丙烯酸系涂料（1965年左右）。热硬化型丙烯酸树脂中加入物有苯乙烯及甲基丙烯酸，甲基型的硬质低分子物体，丙烯酸乙基及丙烯酸树脂2—2乙基六硝基二苯胺等软质低分子化合物以及甲基丙烯酸羟基乙基及丙烯酸那样的低分子化合物的官能团，根据性能要求选择加入物的种类及数量，即使采用相同的低分子化合物相配合，也是随着聚合条件的不同，产物结构也各异，而且还影响到涂层在室外的耐候性和涂敷作业性等。在一般情况下，热硬化型醇酸涂料的特点是具有优良的硬度、韧性、耐冲击性、耐盐雾性和室外耐候性能。它与单体聚酯涂料一样为单层涂层的主要涂料。

从1967年开始采用双层涂敷方式，单层涂敷方式用一种涂料涂上一层15微米厚的薄膜，这种涂层法难于具备致密性、粘合性和耐候性。而双层涂敷方式恰好弥补了这一点，通过底层涂上5微米厚，使其提高致密性、粘合性和耐候性，再通过上涂15—20微米厚度增加其耐候性，从而产品质量获得迅速提高。

通常，底层涂料是使用环氧树脂中加入锌、铬酸锌或锆、铬酸锌那样的铬酸锌系防锈颜料的配合物。除环氧树脂外，根据性能要求可以采用聚酯树脂等。作为双层涂敷方式的底层涂料，部分使用电镀涂料，它是由限制组成范围的丙烯酸或甲基丙烯酸及其与酯的聚合体合成的树脂。其中加入铬化合物作为防锈底漆品。

两层涂料涂敷方式的上层涂料之外，还有乙烯基改性醇酸涂料。在要求具有高度耐候性的情况下，可以采用聚矽硅氧改性的单体聚酯，或热硬化型醇酸涂料。这些单体聚酯或热硬化醇酸是属于羟基反应型及氧甲基反应型的聚矽硅氧中间体的反应物，所以在一般情况下，作为彩色镀锌钢板使用的聚矽硅氧量是30~40%左右。

研制了比聚矽硅氧改性涂料耐候性能更好的聚氟树脂涂料。这种涂料是用氟化二价不饱和的游离乙烯基 ($\text{CH}_2=\text{C}\text{F}$) 树脂制成的，它也是现在所有涂料当中最好的一个高档产品。这种树脂涂膜即使经过长期室外应用，也几乎不改变颜色和光泽。

此外，作为深冲加工等苛刻条件下使用的涂料还有聚氯乙烯、有机溶胶等，而作为厚膜，需要采用的涂料是聚氯乙烯塑料溶胶。

在研制新涂料的同时，又探索了多种涂料性能方面的改善，有希望在提高性能的同时，进一步缩短烘烤时间。

彩色镀锌钢板的加工性及耐蚀性取决于原板的机械性质及镀锌量的多寡。因此，1979年在日本工业标准JIS G3312中规定，根据使用的范围确定镀锌钢板，尤其是对要求耐蚀性能的屋面用彩色镀锌钢板的原板，规定的最小镀锌量应达到250克/米²（钢板厚度为1.0毫米以下时）及275克/米²（钢板厚度波动在1.0~1.6毫米）。另外还对涂膜的性质也有很大影响，彩色镀锌钢板的质量随着涂料及涂敷技术的进步有了改善，为此日本工业标准也做了针对性的修订。

在加工性能方面要重点考虑的性质有：涂膜和原板的粘着性及涂膜的变形性，并通过弯曲试验、铅笔硬度试验和冲击变形试验等作为评价涂膜基本物理性能的依据。弯曲试验中弯曲的内侧间隔应达到涂膜发生裂纹为止，亦即屋面用板、建筑外部装饰用板一般厚度是采用0.4毫米以下的钢板，深冲用板的弯曲试验是内侧弯曲间隔达到两个板厚的标准，修订前的标准是加4个板厚的间隔，与此相比，产品质量显然是提高了。

涂膜的耐蚀性能是用盐雾试验来评价的，对此，日本工业标准也做了如下修订。

1968年制订的试验时间为48小时，

1970年修订后的试验时间：

1类为200小时，2类为500小时，

此处1类主要是指单层涂敷的产品。

2类主要是指双层涂敷的产品。

对涂膜颜色变化和白锈等规定在现行的日本工业标准中还没有列入，为此镀锌钢板协会在全国五处地方进行了大气暴露试验，对其结果做了补充说明，图2示出彩色镀锌钢板颜色变化的试验情况。图3示出光泽度的变化情况。初期的彩色镀锌钢板只能用2~3年就锈蚀了。随着涂料性能的改善，最近开始采用高级涂料，所以产品质量获得显著提高。

2.2.4. 涂敷及烘烤

初期生产的彩色镀锌钢板，曾经使用静电涂装机进行涂敷，它与辊涂法相差无几。单张涂敷使用正向辊涂方式，卷材涂敷在使用正向辊涂的同时反向辊涂也尽可能采用辊涂方式。一般的辊涂方法示于图4中。根据涂料种类采用不同的涂敷方式。例如触变性显著的涂料，使用具有三根辊子的汲槽式反向辊涂敷法，可使涂层具有平滑、美丽的

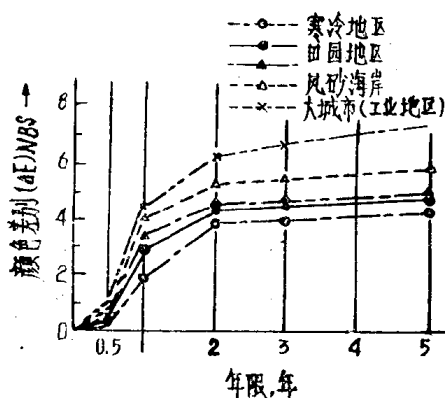


图2 彩色镀锌钢板在大气暴露试验条件下的颜色变化

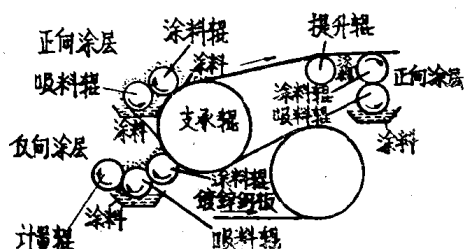


图4 辊涂方法的概要

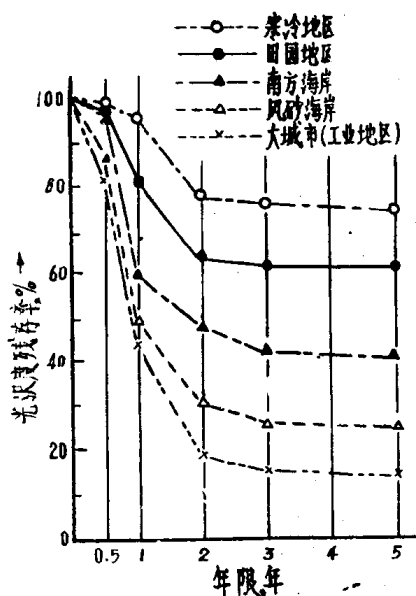


图3 彩色镀锌钢板在大气暴露试验条件下的光泽度的变化

外观。随着使用涂料的进一步变化，对供给涂料的方式和提高涂层均匀度等也进行了试验和革新。

除辊涂外，一部分的底漆涂敷是使用静电喷涂，而对涂层具有较高外观要求的

仪器用料等也有采用帘流式涂层的实例。

自采用新研制的高温烘烤型涂料以来，对涂料的干燥、烘烤都是采用专用热风烘烤炉，而对单张钢板的输送线路也做了改进，同时改革了卷材涂层烘烤炉的热效率及安全性等。针对提高线速度这一要求，研制了传热效率高的超高速送气装置及具有辐射带和热风带的复合型高速烘烤炉等，日本连续涂层作业线引进这种烘烤炉就是从此时开始的。

连续作业线预防大气污染的对策是采用辅助燃烧器就可把废气中的有机溶剂部分烧掉。因此，目前许多烘烤线上都采用了这种装置。

3、彩色镀锌钢板今后的课题和展望

今后作为发展彩色镀锌钢板的课题应满足社会上提出的要求，如节省资源、节约能源、无（低）公害等，还要考虑能适应彩色镀锌钢板高级化、多样化的技术措施。然而这两者都是互相制约的。

节省资源、节约能源、无（低）公害的前题主要是满足涂层前予处理和涂料表面的工艺，从涂层前予处理观点出发，今后将要坚决向密封系统方向努力。完成密封系统必须达到的技术目标是涂层前的予处理、密封技术及废水处理技术构成一条连续线。因此它

成为今后生产线的新设想和研究改造方面的新课题。渡边先生指出：用磷酸锌系处理时的密封系统对其性能完全没有影响，反而还有以下优点。

- 1、药品使用量能大幅度的降低，因此可节约药品达30~60%。
- 2、降低用水量与不密封的系统相比，能节约水量达90%。
- 3、日常排水量几乎为零。
- 4、可以降低磷酸锌处理浴中产生的残渣量。

在研制关于磷酸锌处理浴中残渣对策同时，还研究从多方面利用磷酸锌残渣问题。

研究辊式涂层铬酸盐处理法作为涂层前予处理，这种处理法从来都是与磷酸盐处理方法不一样。这种处理法是往铬酸盐溶液中添加水溶性高分子化合物等，它与进行涂料的涂装相同，是采用辊式涂层处理的涂敷方法。由于它不属于反应型的处理液，所以没有必要与磷酸盐处理溶液一样需要一定的反应时间，容易实现高速生产线，又由于溶液浓度不随操作时间而改变，所以处理液是经常处于新鲜状态下进行涂敷的，而且还具有不需要管理溶液的优点。由于不产生处理废水问题，所以在解决公害对策上也是较好的一种处理方法。但是美中不足的还有原板上涂敷不均的难题和这种涂料比磷酸盐处理液有较大的选择性的缺点，这些问题都是今后应研究的课题。此外，还应研究用非铬酸盐系的处理液代替的技术，以解决铬酸盐的公害问题。

在节省资源对策方面，于1976年6月化学品审议会向通商产业大臣的汇报中做了详细的叙述，并对有关涂料、涂装方面的节省资源对策提出了具体意见。强调当前正处于节能时代，特别是涂料必须具有高效能的保护机能。涂料生产用的原料约有75%是来源于石油溶剂及石油化学制品，所以在涂料的原材料方面进行节约和在涂装时对涂料及能量节约方面都是节省资源范围的重要课题。其主要方向有以下四个方面。

- 1、涂料向能节省资源的类型发展（即资源的有效利用）。
- 2、采用合理的涂层装置，提高涂膜的保护机能。
- 3、改善涂装工艺，节约涂料及能源的使用数量。
- 4、在生产涂料方面，注意节约原料资源与能源。对于彩色镀锌钢板使用涂料的节约措施整理后列于表1中。

彩色镀锌钢板使用的涂料、涂装方面的节约措施

表1

节省资源的对策	目 标	开 展 方 法
(1) 向节省资源类型的涂料发展(资源的有效利用)	(1) 不用或少用有机涂料 (2) 开发、利用新资源 (3) 设计无公害涂料	向无溶剂型涂料发展 利用能节省溶剂型的涂料 研制水剂涂料
(2) 确立合理的涂装装置	(1) 提高被涂物的涂膜机能	长期耐久性涂装装置的有效利用 长期防锈涂装装置的有效利用 低挡品涂料的消灭 涂装质量的确保
(3) 涂装工艺的改善	(1) 稀释剂的节约 (2) 降低涂料成本 (3) 降低涂膜形成能 (4) 降低予处理能耗 (5) 回收废溶剂、废涂料	高效率涂装装置的有效利用(向高粘度涂装发展) 高效率涂膜硬化装置的有效利用 热能的充分利用(减少烘烤炉的排气量) 新工艺的研究 涂敷型予处理的发展 废物再利用装置的研制
(4) 涂料生产技术的改善	省 略	省 略

作为彩色镀锌钢板用的并能节省资源型的涂料有水溶系涂料、粉体涂料、水泥状涂料、快干型涂料、紫外线硬化型涂料、电子射线硬化涂料等。经部分使用实例证明,这些涂料之中效果最好的是水溶系涂料,它不仅是有机溶剂用量少,而且从烘烤炉中排出的废气量也减少,使用这种涂料还有可能利用现有设备进行涂层。快干涂料也有很大的适应性,目前研究工作已经逐渐向快干方向迈进,用以调整涂料粘度的稀释剂使用量也有可能减少,正向着高粘度、高效率和加工美观的涂层方面努力。

紫外线硬化涂料,电子射线硬化涂料的优点是有机溶剂用量少、能源利用率也高,但是对涂料类型有限制,对设备也有新的规定,除对部分彩色镀锌钢板适用外,已被淘汰了。

在研究涂料方面的同时,还从多方面研究了关于提高涂层质量并节约涂料的用量和提高烘烤炉热效率节约能源等问题。

随着彩色镀锌钢板需求的扩大,彩色镀锌钢板的高级化、多样化的要求一直很高涨,所谓超出了彩色镀锌钢板的范围者就是基于涂装钢板或涂敷金属板这一概念才开始提出的。例如涂敷、涂装使用的原板,除了采用日本工业标准外的镀锌钢板(薄层热镀锌钢板、合金化镀锌钢板等)和电镀锌钢板之外,还采用了冷轧钢板及不锈钢钢板。另外,所用的涂料也不只是上面提到的几种,各种塑料薄膜也被应用。谋求在这些涂料当中使其涂膜的致密性或加工性及耐蚀性的高度稳定,就是进一步实现高级化和多样化的基本课题,而需要实现这一点,对镀锌钢板一涂层前予处理一涂料这一整个系列进行研究就显得尤为重要。

田中先生对损坏后的彩色镀锌钢板涂膜腐蚀问题进行了研究,而牧岛先生的报告中进一步指出有关涂膜的物理性质及加工性能的问题,H. Leidheiser等人的报告指出镀锌钢板的锌层结晶取向和涂膜密着性的关系,可是对有关彩色镀锌钢板方面的报告却很少,这点可以做为今后开展研究方面的课题。其余的研究课题还有:对室外长期使用寿命的预测、分析手段的有效利用等。为解决常温加工硬化的缺点,试验用加热补偿器的措施按照用户要求的有关使用方法进行探讨,今后将从节省人力、合理利用资源、及公害对策等方面逐步扩大彩色镀锌钢板的使用领域。

4、结 语

彩色镀锌钢板自从诞生至今已经有25年左右的时间了。可以说在使用范围方面有了很大的改进和革新。过去最大的使用市场是用在外部装饰的建材领域里,并与其他材料展开了更加激烈的竞赛,另外对家庭电器等新的需求领域方面也提出了更苛刻的性能要求,又由于彩色镀锌钢板牵涉到石油问题,所以对节省资源和能源就成为重要的课题,也就是说要从质量、成本、生产等方面向节省人力、节约资源和低(无)公害等重点方向发展。对于这种改进措施的提出是以回顾彩色镀锌钢板25年的成就为前提,对于一些问题的展望由于资料不足和本人水平所限,诚恳盼望读者指出不足之处,以便改进。

张珏莹 译

赵吉峰 校

聚氯乙烯塑料涂层钢板的发展动向

1、前言

塑料与我们的日常生活有着极为密切的联系，几乎达到没有它，人们似乎就无法生活下去的程度。聚氯乙烯树脂也是一种常用树脂，1978年日本的产量达120万吨。与金属相比，它具有非常良好的着色性、成型性、耐蚀性和轻量化。但也有热传导性和导电性差的缺点。而机械强度却仅次于金属。

由于用塑料被复钢板，既具有双方的特长、又可以弥补双方的缺点，因而大力发展了对各种塑料涂层钢板的研究。在塑料中，聚氯乙烯树脂也是最先被作为涂层树脂来研究的。其原因是因为聚氯乙烯产量最大、最便宜、涂敷于金属后很耐冲裁、折弯、深冲等加工，并耐酸碱等药品，有很好的耐候性及电气方面的性质。用增塑剂和稳定剂等添加剂可以大幅度地改变塑料的性质，能自由地着色和压花。

聚氯乙烯树脂钢板（以下称氯乙烯钢板）作为制品问世已有20余年的历史。在最初的十余年中未能见到原来所期望的广泛应用。其后对变化多端的式样和彩色鲜艳以及给人以温柔感、具有良好的加工性能、耐蚀性、耐候性等进行了研究，因而重新被作为耐久的消费材料，用途也日益宽阔。日本在1978年生产了16万吨氯乙烯钢板，超过了历史最高记录，特别是作为建材用途更加广泛。

对氯乙烯钢板的论述，在研究初期的六十年代数量较多，而最近则很少。在这里想叙述一下聚氯乙烯钢板的发展和制造以及作为目前研究中心的粘合剂和树脂涂层的特性，特别是耐候性等几个问题。

2、氯乙烯钢板的发展和现状

对聚氯乙烯钢板的历史已有各种介绍，故只予以简单回顾。

1954年美国的Hood Rubber公司最先用挤压涂层法生产了聚氯乙烯钢板。同年美国Rubber公司的Naugatuck Division用辊压涂层法完成了连续辊压涂层。美国钢铁公司在1959年以来使用聚氯乙烯塑料溶胶、有机溶胶的糊胶法生产出涂层板在国内市场出售。在英国John Summer和Sons Ltd与Bx Llastics Ltd结合，在1957年用连续层压生产线开始生产。Richard Thomas和Baldwins Ltd、Willmott Tayior Ltd等也应用了Bisra研究成的层压法。而后西德、法国、意大利、瑞典、比利时、加拿大、澳大利亚等国根据各自的国情分别选用或同时并用层压法或糊胶法。最近，苏联、捷克、德意志民主共和国也在生产。

在日本，1957年“筒中塑料”用层压法生产的产品出现于市场。1958年“长浜树

脂”（现为三菱树脂）也开始用同样的方法进行生产。另一方面在钢铁业中，“东洋钢板”独自研制了糊胶法，1959年4月以后开始销售于市场。“八幡型钢”（现日铁建材）也于1958年5月引进连续辊压复层法并于1959年开始生产。1960年以后，“川崎制铁”与“タキロン化学”（现タキロン）协作将用糊胶法生产的制品投入市场。富士制铁（现新日铁）也在东钢业所属的厂家开始制造层压板，其后也开始用糊胶法，印刷法制造。1960年具有板卷涂层线的大同钢板、日新制钢、大洋制钢三家公司开始用糊胶法生产，并形成了生产聚氯乙烯钢板的主体。在1972至1974年间，住友金属工业、川铁钢板、日本钢管、淀川制钢所使用糊胶法，住友スリーエム、新星钢业使用层压法、“凸版印刷”使用印刷法开始生产。最近，北海钢机，シーアイ化成也开始生产。表1为日本的生产厂、商品名称、制造方法及生产量（1978年）。

厂名及商品名称、制造方法和销售量(1978年)

表1

厂 名	商 品 名 称	制 造 方 法	销售量(吨)
川铁钢板	ビニレジノ	糊 胶 法	3048
新星钢业	ビニスター	辊 压 法	6
新日本制铁	エリオ钢板	印 刷 法	23186
シア化成	レノタツク钢板	辊 压 法	0
住友金属工业	住友ハイビニー	糊 胶 法	5023
住友スリーエム	ダイノツク	辊 压 法	39
大洋制钢	サンテツク	糊 胶 法	980
大同钢板	ビエエバー	糊 胶 法	27133
		辊 压 法	
筒中塑料工业	ネオサンメタル	印 刷 法	5011
		辊 压 法	49174
		糊 胶 法	
东洋钢板	ビニトツプ	辊 压 法	
凸版印刷	メタラート钢板	印 刷 法	2530
日新制钢	月星ビニタイト	糊 胶 法	11491
日铁建材	アートボンドユニボンド	糊 胶 法	10118
日本钢管	N・K・KカラーVN		2067
北海钢机	HKビニカラー	糊 胶 法	85
三菱树脂	ヒシメタル	辊 法 压	27896
淀川制钢所	ヨドビニー	糊 胶 法	518

关于产量的发展，日本从1962年开始年产超过1万吨。（如表2所示）。在发生石油冲击后出现衰减约为20%。1972年超过10万吨，1978年接近17万吨。

聚氯乙烯钢板主要用于下列五方面：

1、建材方面：屋顶、外壁、内面装饰、天花板、建筑用具类，幕墙、冷冻机、百叶窗等。

2、器具类：箱柜类、家用电器、煤气石油器具、照明器具等。

3、钢制家具类：储存柜、桌、椅、衣箱等。

日本聚氯乙烯钢板产量的变化 (聚氯乙烯钢板会资料)

表2

年 度	产 量 (吨)	与 上 年 比 例
1962	15827	—
63	20397	129 %
64	22852	112
65	26793	117
66	30726	114
67	37089	121
68	46772	126
69	58301	125
70	72301	124
71	81632	113
72	109354	134
73	159565	146
74	132956	83
75	116175	87
76	161457	139
77	145213	90
78	168305	116

4、车辆：各种汽车仪表板、内衬板、号码牌等。

5、其他：各种箱、保温瓶、钟表壳、体重计、风琴等。

表3列举了不同用途的用量。其中建材方面占50%以上，弱电方面为30%，今后也将以此两方面为主。

聚氯乙烯钢板不同用途的用量 (吨)

表3

用 途	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
建材外装用		47774	40857	38393	52697	49697	57062
建材内装用		37845	29679	27618	35949	34398	37529
建材共计	49667	85619	70536	66011	88646	84059	94591
弱 电	25417	32128	28786	28317	43662	34559	46015
车 辆	6084	7173	5060	5210	6456	6045	6792
钢制家具	6592	10197	9693	2459	5630	4955	5728
杂 货	16720	17807	13506	10281	12148	10417	9895
出 口	1651	2307	1607	1418	2578	2564	2666
其 他	3223	4334	3768	2479	2337	2581	2618
合 计	109354	159566	132956	116175	161457	145213	168305

回顾从研制到现在，由于以耐加工性能为中心的粘合剂的改进、以耐候性为中心的聚氯乙烯树脂膜配合技术的进步，聚氯乙烯钢板的水平显著提高。随之防止划伤、断

面保护和焊接方法也有改进，从而保证了聚氯乙烯钢板的机械强度、加工性能，使用户比较稳定。另一方面由于节省了钢板加工后的涂装成本、利于节能环保，就更提高了予涂层板的信誉。

3、制造方法和设备

聚氯乙烯钢板的制造方法大致可分为将轧光机等予成型的聚氯乙烯膜进行辊压复层和使用聚氯乙烯树脂塑料溶胶与有机溶胶进行涂敷的两种涂层方法。其工艺流程如图1。聚氯乙烯钢板的基板可以采用冷轧板、电镀锌钢板、热镀锌钢板等。为提高粘合剂和涂料的粘接力、表面的耐蚀性、原板首先应进行表面处理。一般是进行脱脂、水洗、化成处理、水洗。化成处理一般是进行磷酸盐处理或铬酸盐处理。表面处理后的钢板对其一面（此时另一面涂以涂料）或两面用可逆式或直线式辊涂法涂以粘合剂。粘合剂（或涂料）一般是使用溶剂型的。而后即进入粘合剂干燥加热工序。加热干燥一般是在循环式气体燃烧加热炉中进行。为防止大气污染，废气处理设备和作为节能措施的利用废气的方法日趋重要。此外正在大力探讨电子束固化新工艺。干燥后则进行辊压复层或涂敷糊胶。在辊压复层时必须先在复层前进行预热以使粘合剂活化。而在糊胶法中可以不进行预热。辊压复层后冷却并保存原有的印花而得到成品。在使用糊胶法时，涂敷糊胶后要加热到塑化温度以上进行塑化，待完全

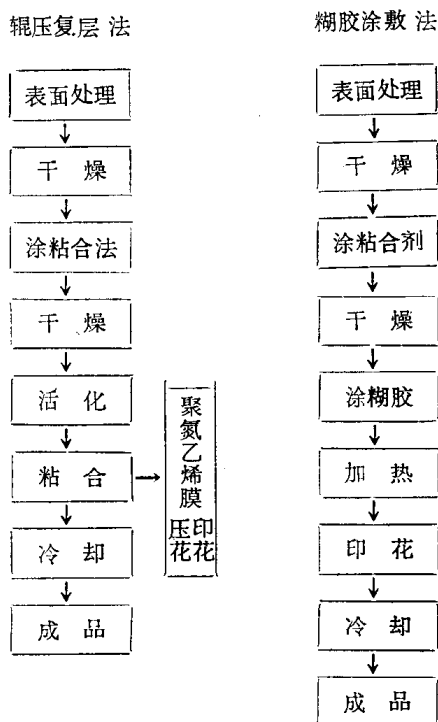


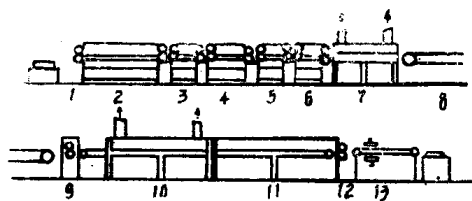
图1 聚氯乙烯钢板制造工艺流程表

熔融塑化之后进行印花，经冷却而获得产品。

下面分别叙述一下辊压复层法和糊胶法。图2是在金属板上辊压复层聚氯乙烯膜生产线的简图。在用板卷代替单张金属板时，在生产线的前端加入开卷机、剪切机、焊接机、以及张紧装置、进口活套塔等设备，在出口端，增加张紧装置、剪切、卷取等设备。

最初的五个装置是原板表面化成处理设备，处理工艺由脱脂、化成处理、水洗、后处理等组成。传送带输送的钢板经辊涂机涂以粘合剂后加热干燥。此时，粘合剂的涂敷

和涂料的粘接力、表面的耐蚀性、原板首先应进行表面处理。一般是进行脱脂、水洗、化成处理、水洗。化成处理一般是进行磷酸盐处理或铬酸盐处理。表面处理后的钢板对其一面（此时另一面涂以涂料）或两面用可逆式或直线式辊涂法涂以粘合剂。粘合剂（或涂料）一般是使用溶剂型的。而后即进入粘合剂干燥加热工序。加热干燥一般是在循环式气体燃烧加热炉中进行。为防止大气污染，废气处理设备和作为节能措施的利用废气的方法日趋重要。此外正在大力探讨电子束固化新工艺。干燥后则进行辊压复层或涂敷糊胶。在辊压复层时必须先在复层前进行预热以使粘合剂活化。而在糊胶法中可以不进行预热。辊压复层后冷却并保存原有的印花而得到成品。在使用糊胶法时，涂敷糊胶后要加热到塑化温度以上进行塑化，待完全



1、入口辊；2、脱脂；3、水洗；4、磷酸盐处理；5、水洗；6、后处理；7、干燥；8、传送；9、涂料机；10、干燥炉；11、加热活化炉；12、辊压复层；13、冷却。

图2 辊压复层法

量和均匀性是极重要的，它直接影响着粘接强度。一般涂敷量在 $30\sim 100$ 毫克/分米²左右。另外，加热干燥条件的控制也是影响粘接强度的因素，必须根据粘合剂的种类，在适当地范围内控制。接着进行粘合剂的加热活化。粘合剂的活化有在加热干燥后不冷却而保持热活化状态和冷却后再加热而活化二种，这只是由于粘合剂的类型和生产线的不同而无本质的区别。热活化温度的控制是影响粘接强度最重要的因素。温度低粘接力弱、温度高了粘接强度也弱，即使是增加了粘接强度此后被复层的聚氯乙烯膜的印花和光泽也会被破坏。在粘合剂层达到活化温度后尽快地辊压复合聚氯乙烯膜。聚氯乙烯复层的层压设备是防止褶皱、拉伸、切断以及使板幅涂层均匀的一种手段。关于层压设备有许多专著。聚氯乙烯膜的厚度一般在100微米以上，包装用材料与它相比，用比较简单的设备就可以。复层辊一般使用耐热性、不粘连性好的硅橡胶。对层压时所加的压力大小要求不太严格，一般是 $20\sim 10$ 公斤/厘米²左右。对于复层时的温度、层压压力过高时，聚氯乙烯膜表面的精饰有时就被破坏。由层压辊出来的板子被迅速地冷却到聚氯乙烯树脂的软化点以下，为使聚氯乙烯表面在硬化后压花和表面光泽不变而用喷水的方式进行冷却。若不进行均匀地冷却就将产生斑驳光泽。

下边叙述糊胶涂敷法。图3是带钢涂聚氯乙烯树脂糊胶作业的简图。板卷打开后，切头切尾，将前后两个板卷焊接，张紧装置位于入口活套塔与焊接部位之间，用以调节带钢对活套塔的供应。后面有一个张紧装置用以增加带钢通过表面化成处理工艺阶段时的

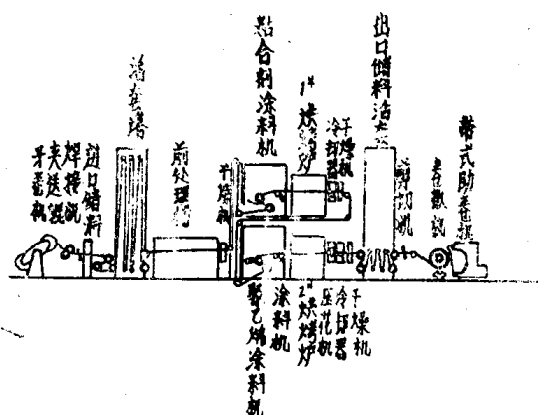


图3 糊胶涂敷法

张力。化成处理与辊压复层相同，粘合剂涂敷机也是一样的。通过粘合剂涂敷机的带钢进入干燥炉，与单张金属板作业线不同，在此炉内无支持辊，须用浅悬链将带钢拉紧，为了使由带钢自重引起的挠度保持稳定，在较长的炉里需要很高的张力，在高速的生产线上必须缩短干燥时间和缩小悬链的间隔。为此，探讨过在短时间内加热干燥的各种方式。出炉后带钢被迅速冷却后，涂以聚氯乙烯树脂糊胶。有两个可逆式涂胶机，在上面和下面都能涂胶。

涂后进入固化炉。固化炉分为 $2\sim 4$ 个区

段，将予热、固化、均热为一温度周期。为了使聚氯乙烯溶胶固化，需要 $180\sim 210^{\circ}\text{C}$ 的温度。若过低，会使成膜后的聚乙烯膜的强度等物理性能明显地恶化。温度过高则聚氯乙烯树脂就将分解。带钢一出固化炉，就用压花机进行压花、加皱、光泽处理，然后用喷水等方法迅速冷却到聚氯乙烯树脂的软化点以下。要是冷却不充分，皱纹就散乱、光泽不均匀。

聚氯乙烯钢板的典型制造方法已叙述过了，其他一些方法也在实际应用着，其制造方法看起来是复杂的，下边介绍一下其中一、二。

一个是将糊胶法与辊压复层法相组合的方法。在涂糊胶后的塑化炉的中间部位，为了复以聚氯乙烯树脂等薄膜，设置叠层设备，在糊胶塑化的同时进行膜的复层，然后加

热使涂胶与膜熔接，再经过压花、冷却工序而得成品。用硬质或半硬质的聚氯乙烯膜可以得到用过去的糊胶法难以得到的表面硬度高的聚氯乙烯涂层，若用里面印刷（透明的）聚氯乙烯膜，可以得到美丽的、抗药性和耐摩性优越的印刷花样。或者用聚酯树脂、聚丙烯树脂等非聚氯乙烯树脂膜而得到特有的性能。

另外有种叫做印刷法的制造方法。用流涂机涂敷聚氯乙烯塑料溶胶或有机溶胶，塑化后进行油墨印刷，然后加热、冷却。也有油墨加热干燥后再行涂面漆的做法。用直接印刷可以得到美丽的印刷花样，涂膜的厚度为20~50微米，用于内部装饰。

4、聚氯乙烯涂层与钢的粘接

因为聚氯乙烯对钢板没有粘接性，需要某些粘合剂。辊压复层法和糊胶法的粘合剂没有大的差别，但由于辊压复层法使用压花、光泽精整后的聚氯乙烯薄膜，为了使膜在受压时表面精整不破坏、不收缩，希望在尽可能低的温度粘接，目前一般在160~210℃时对粘合剂进行再活化。对糊胶法，因为必须达到固化而需要的最低温度，所以必然要在180~220℃或稍高一点的温度下进行。因为聚氯乙烯钢板同薄钢板一样，具有能重深冲、弯曲等机械加工的特性，不会由于加工而造成涂层剥离。因而对于聚氯乙烯钢板用粘合剂除了对一般粘合剂所要求的耐热性、耐水性、耐药品性、耐久性等特性之外，还必须要求有特殊的加工性能。从生产上来看，固化受时间短（1分钟以内）温度又不能过高的限制。聚氯乙烯复层与钢板的粘接性能是良好的，这是生产聚氯乙烯钢板不可缺少的条件，对粘接和粘合剂的研究，是研究聚氯乙烯钢板的中心技术课题。

聚氯乙烯钢板用的粘合剂，在初期较少，处于一种依靠专门的橡胶系统的粘合剂的状态。但是，此类粘合剂在重深冲这样的苛刻加工中，强度明显地降低，并且因为固化所需时间长从生产上来讲也有缺点。后来做了很多研究。作为粘合剂配比的主体是：

- 1、聚氯乙烯、醋酸乙烯、顺丁烯二酸酐共聚体。
- 2、丙烯腈、丁二烯聚合体。
- 3、甲基丙烯酸聚合体。
- 4、环氧树脂。
- 5、酚醛树脂。
- 6、聚氨酯树脂。

北村、井本得到了实用的有代表性的组分和使用条件。对辊压复层法中，一般使用热塑性粘合剂，在辊涂法中使用部分热硬化性的粘合剂。

曾查到过与美国五八年以来一直使用的体系不同的甲基丙烯酸酯和环氧树脂混用的粘合剂。这一体系的粘合剂有经过高温固化后（180℃）才发挥粘接能力的性质。以后又经过种种改进，并至今还占重要地位。粘合剂耐加工性能的提高更加扩大了重深冲加工的可能性和大大地扩大了聚氯乙烯钢板的用途。钢由于拉伸而受塑性加工，而聚氯乙烯膜虽然与钢一起拉伸却受到收缩力的作用，因此在聚氯乙烯膜和粘合剂层中有着残余应力。因为这种膜的收缩力相当大，在粘接力弱的情况下，仅这种力就足以引起剥离。加工后经过放置，膜的收缩就会停止。聚氯乙烯钢板粘接脱落的研究报告较少。野中用