

实用胶黏剂制备与应用丛书

无机胶黏剂

贺孝先 晏成栋 孙争光 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

实用胶黏剂制备与应用丛书

无机胶黏剂

贺孝先 晏成栋 孙争光 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机胶黏剂/贺孝先, 晏成栋, 孙争光编著. —北京:
化学工业出版社, 2003. 8
(实用胶黏剂制备与应用丛书)
ISBN 7-5025-4750-9

I. 无… II. ①贺…②晏…③孙… III. 无机化合
物-胶黏剂 IV. TQ433. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 078823 号

实用胶黏剂制备与应用丛书

无机胶黏剂

贺孝先 晏成栋 孙争光 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 吴桂萍

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 7½ 字数 196 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4750-9/TQ·1802

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

随着经济和科学的发展,胶黏剂在建筑、包装、汽车、船舶、木材、石化、冶金、机械、制鞋、纺织、医疗、航空航天和人们日常生活中得到广泛应用。几乎任何人、任何物品均涉及到胶黏剂,其发挥的作用和产生的经济效益也越来越显著。

我国胶黏剂行业起步于20世纪50年代,进入20世纪90年代后,胶黏剂行业取得了突飞猛进的发展,胶黏剂已成为一类重要的精细化工产品,预计到2005年中国合成胶黏剂消费量将达到265万吨,年均增长率将继续保持在8%~10%。

由于胶黏剂在国民经济建设中具有重要的意义,有关胶黏剂的理论、制备技术及应用技术等备受人们关注。随着科学发展的日新月异及整个社会环保意识的日益增强,各种新产品与新技术层出不穷。如何制备适应社会发展和经济建设需要且环境友好的胶黏剂,如何选择对所用基材、工艺更为适用的胶黏剂,以及各种胶黏剂的研究现状、发展前景、制备方法、配方实例、应用技术等都是行业内广大读者十分希望了解的。

为了满足读者的需求,推动胶黏剂行业的进一步发展,我社在经过广泛调研与反复分析的基础上,将胶黏剂产品按用途、组成及性能等进行分类,组织国内相关专家编写了《实用胶黏剂制备与应用丛书》,本丛书计划分批出版。

已出版的10本包括:《胶黏剂基础与配方设计》、《胶黏剂选用与粘接技术》、《建筑用胶黏剂》、《木材用胶黏剂》、《密封胶黏剂》、《制鞋与纺织品用胶黏剂》、《水基胶黏剂》、《热熔胶黏剂》、《压敏胶黏剂》、《特种胶黏剂》。

丛书第一批出版后,以其实用性与先进性受到读者的一致欢迎与好评。在此基础上推出的丛书第二批将保持原有特点,并更加注

重胶黏剂的生产技术与配方举例，共包括如下 10 个分册：

《电子电器用胶黏剂》

《包装用胶黏剂》

《无机胶黏剂》

《淀粉胶黏剂》

《天然胶黏剂》

《环氧树脂胶黏剂》

《厌氧胶黏剂》

《乳液胶黏剂》

《功能胶黏剂》

《环保胶黏剂》

以上各分册将于 2003 年底全部出版。

我们真诚地希望本丛书的出版能对我国胶黏剂生产和应用部门的工程技术人员、管理人员及大专院校相关专业的师生有所帮助。

化学工业出版社

2003 年 5 月

序

在我国，无机胶黏剂及粘接技术随着应用的不断增多，已越来越显示出其特有的生命力。它的基本特点是应用广、成本低、易操作、效果好。因此，其在机械、冶金、地质勘探、交通、兵器等十几个领域得到广泛应用，而且效果良好。

贺孝先教授是我国著名的粘接技术专家，他从事无机胶黏剂和粘接技术工作已 40 余年，在理论与实践的结合上，积累了丰富的经验。先后为 500 多家企业解决了生产技术难题，为 2000 多个单位进行技术咨询服务，并应邀到全国各地举办了 30 多次专题技术讲座，举办多次技术培训班，共培训应用技术人员 1000 多人，取得显著的社会效益。

鉴于贺孝先教授在无机胶黏剂的研制及推广应用方面的突出成就，他先后获得国家发明二等奖，国务院国防工办重大科技改进成果二等奖，并先后荣获全国科学大会“全国先进科技工作者”称号，国务院授予“全国劳模”称号，全国总工会授予“全国职工技术革新能手”称号并颁发“五·一”劳动奖章，兵器工业部授予“全国兵器工业战线学铁人标兵”称号，人事部授予“全国有突出贡献的中青年专家”称号。1994 年 4 月获中国人民解放军科技进步二等奖。

本书大部分内容是贺孝先教授 40 余年研究、应用成果的总结，书的基本内容是应用，简明易懂，具有鲜明的实践性、应用性和广泛性，是理论和实践相结合的结晶。

周学相

2003 年 7 月于昆明

前 言

粘接技术与工农业生产及人民生活密切相关，过去多用有机胶黏剂解决各种问题，但有机胶黏剂（环氧胶等）存在老化问题，更关键的问题是它们不耐高温，一般是超过 150°C 时，粘接性能就丧失了。无机粘接技术是从 20 世纪 60 年代初在我国发展起来的一项技术，从研制应用到现在已有 40 年的历史。

无机胶黏剂与有机胶黏剂相比较，其具有粘接强度高，是有机胶黏剂同类粘接强度的 3~4 倍，耐高温，套接粘接 45 号钢，在 600°C 高温状态下还能保持原强度的 70%，且不存在老化问题，粘接物可在数十年或更长的时间内使用，粘接强度变化不大，胶本身固化后变形微小。但无机胶黏剂也有一些缺点，如性脆、单纯平面粘接强度不如有机胶黏剂等。

无机胶黏剂一般是磷酸盐无机胶黏剂、硅酸盐无机胶黏剂、硼酸盐无机胶黏剂，但后者要经 800°C 以上高温熔化后才有粘力，一般用作焊料。此外还有一种叫氯化氧化镁的无机胶黏剂，但未见应用实例的报道，可能是粘接强度低的原因。

磷酸盐无机胶黏剂（氧化铜无机胶黏剂）是我们重点研制的项目，这种胶是双组分无机胶黏剂，甲组分是经特殊处理的氧化铜粉。过去氧化铜粉是通过硫酸铜溶液与氢氧化钠溶液反应生成，现用优质工业氧化铜粉，经一定的热处理工艺，再粉碎至 220~360 目，效果也很好。乙组分为含硅酸铝、氧化镁、钼酸等化学试剂经浓缩的磷酸溶液，浓缩后的液体相对密度为 1.98。经数十年的不断研制及推广应用，在机械工业中有着广泛的用途，已解决了一大批生产技术关键问题，创造了可观的节约价值。另一种硅酸盐无机胶黏剂——土壤胶结材料，也是我们重点研制项目。这两种无机胶黏剂应用较广，书中分两章作了较详尽的介绍。

一项技术的优劣，主要看其应用效果，因此我们对胶的性能及各方面的应用事例作了较多的介绍。

世上不存在万能胶，各种胶都有一定的特性及应用范围，就拿无机胶来说，应用中我们只是充分发挥其优势，不足之处可采取其他措施来弥补，有些时候，需要有机胶黏剂和无机胶黏剂配合使用，利用有机胶黏剂平面粘力强及快速固化的优势，利用穿销无机粘接套接强度高的优势来满意地解决问题。

作者曾收到大量来信，询问有关问题，这次化学工业出版社组织出版“实用胶黏剂制备与应用”丛书，其中《无机胶黏剂》由我编写，借此机会，在书中统一作答了。

本书第1章由湖北大学孙争光编写，第2.5节由华中科技大学晏成栋编写，其余部分都是由贺孝先编写。

云南工学院领导对这项技术的发展给予了很大的关心和支持，对曾经关心和支持过这项工作的领导和同志们，表示衷心的感谢。并以此书献给广大的科技工作者、工程技术人员和工人。

——编著者——

内 容 提 要

本书全面阐述了无机胶黏剂的性质与制备，并对磷酸盐型无机胶黏剂——YW-1 无机胶黏剂与硅酸盐型无机胶黏剂——土壤胶结材料分别进行了系统地介绍。选取了大量应用实例对无机黏剂在金属切削刀具、量具、模具、辅具、密封补漏、设备维修、废品挽回及工程应用进行了说明，并介绍了无机胶黏剂粘接应力分析与强度计算方法。

本书理论与应用相结合，通俗易懂，实用性强。

本书可供广大科技工作者及相关专业工程人员阅读使用。

目 录

第 1 章 无机胶黏剂的性质与制备	1
1.1 概述	1
1.2 气干型无机胶黏剂	2
1.2.1 水玻璃的结构与性质	2
1.2.2 胶黏剂的配制	3
1.2.3 应用	5
1.3 水固型无机胶黏剂	5
1.3.1 硅酸盐水泥	5
1.3.2 铝酸盐水泥	8
1.3.3 氧镁水泥	9
1.3.4 石膏胶泥	9
1.3.5 铁胶泥	10
1.3.6 氧化铅胶泥	11
1.4 热熔型无机胶黏剂	11
1.4.1 熔接玻璃	12
1.4.2 熔接金属	12
1.4.3 粘接陶瓷	12
1.4.4 熔接玻璃陶瓷	12
1.4.5 硫胶泥	13
1.5 反应型无机胶黏剂	13
1.5.1 硅酸盐型无机胶黏剂	14
1.5.2 磷酸盐型无机胶黏剂	17
1.5.3 氧化镁-磷酸盐胶黏剂	22
1.6 无机胶黏剂典型配方	23
参考文献	27
第 2 章 磷酸盐型无机胶黏剂——YW-1 无机胶黏剂	28
2.1 发展概况	28

2.2 磷酸盐型无机胶黏剂粘接的操作步骤	30
2.2.1 胶黏剂及有关用具的准备	30
2.2.2 粘接件的准备	31
2.2.3 调胶	32
2.2.4 涂胶粘接	35
2.2.5 烘烤固化	35
2.2.6 胶黏剂失效后的处理	36
2.3 YW-1 无机胶黏剂的工艺性能	37
2.3.1 粘接强度	37
2.3.2 耐高、低温性能	55
2.3.3 耐水、油、酸、碱和氨水性能	57
2.3.4 物理性能	58
2.3.5 耐老化性能	61
2.3.6 可粘接材料	62
2.4 YW 无机胶黏剂特点及综合利用原理	62
2.5 无机粘接零件的应力分析与强度计算	66
2.5.1 应力分析	66
2.5.2 拉伸强度计算	70
2.5.3 扭转强度计算	74
2.5.4 拉、扭联合作用时粘接强度的计算	78
2.5.5 设计应用举例	78
2.6 无机胶黏剂在金属切削刀具方面的应用	86
2.7 无机胶黏剂在专用精密量具方面的应用	115
2.8 无机胶黏剂在辅具方面的应用	124
2.9 无机胶黏剂在模具方面的应用	127
2.10 无机胶黏剂在密封补漏方面的应用	137
2.10.1 砂眼气孔的粘补	137
2.10.2 铸件裂纹的修补	138
2.10.3 密封	140
2.11 无机胶黏剂在设备维修方面的应用	141
2.12 无机胶黏剂在挽回废品方面的应用	182
第3章 硅酸盐型无机胶黏剂——土壤胶结材料	187
3.1 概述	187

3.1.1 非烧结砖黏土	187
3.1.2 水泥土	190
3.1.3 化学灌浆材料	194
3.1.4 加筋土技术	195
3.1.5 土壤固化剂	200
3.2 研制过程	202
3.2.1 土壤胶结固化的应用	202
3.2.2 土壤胶结固化机理	203
3.2.3 土壤胶结材料的技术要求和用途	208
3.2.4 研究途径与内容	208
3.3 配方、工艺及性能	209
3.4 耐高温涂料	222
结束语	224

第 1 章 无机胶黏剂的性质与制备

1.1 概述

无机胶黏剂是由无机盐、无机酸、无机碱和金属氧化物、氢氧化物等组成的一类范围相当广泛的胶黏剂。其种类主要有磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐、硫酸盐等。

无机胶黏剂的突出优点是耐高温性极为优异，而且又能耐低温，可在 $-183\sim 2900^{\circ}\text{C}$ 广泛的温度范围内使用。另外，它耐油性优良，在套接、槽接时有很高的粘接强度，而且原料易得，价格低廉，使用方便，可以室温固化。其缺点是耐酸碱性和耐水性差，脆性较大，不耐冲击，平接时的粘接强度较低，而且耐老化性不够理想。

无机胶黏剂广泛用于机械制造与维修，粘接金属、玻璃、陶瓷、石料等，特别是耐高、低温的场合，还有要求高强度而又能套接、槽接的制件。具体来说，用于各种合金切削刀具有粘接代替铜焊，工艺简单，减小变形，降低成本，质量稳定的优点。量具、模具、钻头、砂轮都可用无机胶黏剂粘接，粘接钢的强度较高，而铸铁和其他金属强度较低。无机胶黏剂用于设备维修花钱少、见效快，导轨啃伤、轴的断裂、缸体及箱盖的裂纹，可粘接修复。因裂纹、砂眼、气孔造成的渗漏，可用无机胶黏剂进行密封堵漏。铸件的砂眼、缺陷和微孔可用无机胶黏剂填堵或浸渗。无机胶黏剂还能制造高温应变胶。

虽然对无机胶黏剂的研究不如对有机胶黏剂那样广泛和深入，但有一点是很清楚的，即所有的无机胶黏剂，除水玻璃

外，它们的电负性都不大不小。无机胶黏剂除硅氧类形成—Si—O—Si—O—Si—主链外，其他元素构成的胶黏剂，例如磷酸盐一定要与多价金属或盐络合才行，此外还有多价金属氧化物也可制成胶黏剂。

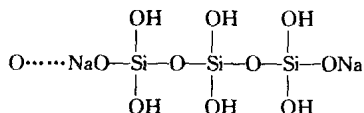
无机胶黏剂种类很多，按照固化条件及应用的方式，无机胶黏剂可分成四类，即气干型、水固型、热熔型及反应型。

1.2 气干型无机胶黏剂

这类胶黏剂是指胶黏剂中的水分或其他溶剂在空气中自然挥发，从而固化形成粘接的一类胶黏剂。最具有代表性的当属俗称水玻璃的硅酸钠，这类胶黏剂因具有制造过程简单、使用方便、安全无毒等优点广泛用于纸制品、包装材料、建筑材料等领域。

1.2.1 水玻璃的结构与性质

气干型无机胶黏剂实际上用得最多的是硅胶，其碱性溶液为硅酸钠溶液，俗称水玻璃，分子结构为



它有一定的黏度，只有含有极少量的 SiO_2 和大量上式所表示的高分子的溶液才具有胶黏剂的作用。虽然其分子中也含有许多支链，但大量的是一OH 或 O^- 负离子，所以它对木材等粘接主要是一OH 起作用，而对金属粘接 O^- 负离子也可能起一定作用。

硅酸钠是由纯净的石英砂与纯碱或硫化钠加热熔融来制备，主要单元组成是正硅酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 和胶体 SiO_2 ，一般表示为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。商品水玻璃是无色、无臭的黏稠液体，pH 值在 11~13 之间，能与水互溶，不同的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比的水玻璃，其物理性质是有差异的，见表 1-1。

表 1-1 商品水玻璃的物理性质

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Na_2O /%	SiO_2 /%	相对密度 (d_4^{20})	黏度 /mPa·s	pH 值
1.60	24.2	38.7	1.87	—	12.8
1.60	19.5	31.2	1.67	7000	12.8
2.00	18.0	36.0	1.69	70000	12.2
2.00	14.5	29.0	1.53	280	12.2
2.40	13.8	33.1	1.56	1700	11.9
2.54	12.8	32.6	1.58	1120	11.6
3.22	9.2	29.5	1.41	400	11.3
3.22	8.9	28.7	1.39	180	11.3
3.25	9.2	29.2	1.42	760	11.2
3.40	8.3	28.2	1.38	330	11.2
3.75	6.8	25.3	1.32	220	11.1

水玻璃的粘接作用,实质上是二氧化硅溶胶变成二氧化硅凝胶的过程,硅酸在水中的溶解度很小,但水玻璃中的 $n\text{SiO}_2$ 是硅酸多分子的聚合体构成的胶态微粒。由于水合作用,胶体带有相当的阴电荷,而周围是等量的氢离子 (H^+),碱金属离子的作用在于保持平衡稳定。当水玻璃与被粘基材脱水反应或形成氢键时,从溶液中析出 SiO_2 胶体,新生态的 SiO_2 具有极大的活性,将被粘基材粘接起来,形成 SiO_2 凝胶的粘接接头。粘接枫木的强度为 2.1MPa,粘接玻璃的强度为 7.0MPa,粘接金属强度为 10.5MPa,粘接其他材料的粘接强度一般可达 4.2MPa。

1.2.2 胶黏剂的配制

被粘基材表面的性质、环境的湿度及温度、粘接操作要求、固化的时间等因素,决定了所需水玻璃胶黏剂的溶液黏度。胶液的黏度与固含量、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比、温度及添加剂有关,黏度随着固含量的增加而增大,随着 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比的增大、温度的提高而降低。对于不同的应用,应有不同的硅石与苏打灰(纯碱)配比,见表 1-2。还可根据使用要求,加入配合剂。

(1) 耐水胶的配方(质量份)

石棉水泥	2.268	硅酸钠	3.785
氧化亚铅	0.226	松香	0.113
甘油	0.113		

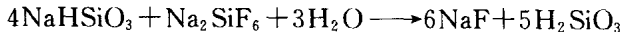
另外，以硅酸钠作结合剂，以金属氧化物或氢氧化物作固化剂，并以氧化硅或氧化铝作骨材，既可低温固化又可加热（110～130℃）固化。它的低温固化物有强的耐水性。

表 1-2 不同用途的硅酸钠胶黏剂的特性

Na ₂ O /%	SiO ₂ /%	SiO ₂ /Na ₂ O (质量比)	黏度(20℃) /Pa·s	用 途
11.1	31.9	2.9	0.96	金属箔、壁板、地坪、包装粘接
8.9	28.7	3.2	0.18	纸盒、纸管、地坪
9.2	29.5	3.2	0.40	纸盒、胶合板
8.3	28.2	3.4	0.33	纸盒
6.7	25.3	3.7	0.22	特殊粘接用

(2) 耐酸水泥的配制

为了提高耐酸性，应增加硅石的摩尔比，这样耐水性就变差，因此可加入氟硅酸钠，其反应为

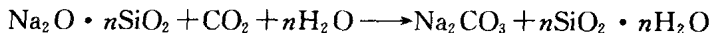


但这样一来强度略有下降。

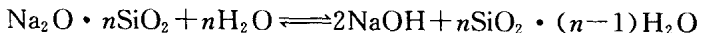
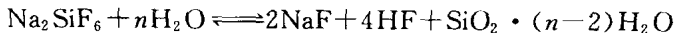
(3) 耐热水泥的配制

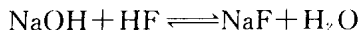
即在硅酸钠溶液中加入烧结黏土、石英粉、砂子、石墨或矿粉等以提高耐热性。例如在 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3$ 、相对密度为 1.2 的 45 份硅酸钠中加入明矾矿粉（已取走明矾）100 份，固化后可耐 1750℃ 温度。又如以 $1.38\text{g}/\text{cm}^3$ 的硅酸钠 1 份与粗石英粉 5 份相混合，不仅耐热还能耐酸。

对于薄层粘接，如瓦楞纸板生产线，空气中的 CO_2 及酸性气体的影响不容忽视，它们增加了粘接接头对恶劣环境的抵抗，可能与形成新生态的 SiO_2 胶体有关。



氟硅酸钠，如添加 10%～20%，可作为水玻璃的促凝剂，其原因可能是氟硅酸钠的水解增加了 SiO_2 胶体的浓度，同时中和了水玻璃水解生成的 NaOH ，减少对 SiO_2 溶胶的作用。





1.2.3 应用

没有改性的硅酸钠胶层有吸潮性，耐久性也较差，不宜长期应用，尤其不宜于家具等的粘合。

硅酸钠胶黏剂系失去水分而发挥粘合力，对易于吸收水分的多孔物质如纸-纸、纸-纤维、纸-金属、石棉-金属等都有很好的粘合效果。应用较多的场合是耐酸地坪及设备、纸品、砂皮的制造以及硬纸板盒的加工等。例如，在瓦楞纸板生产自动线上，利用 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 质量比为 3.2~3.4， $1.38\sim 1.41\text{g}/\text{cm}^3$ 的水玻璃为黏料，添加 8%~10% 的高岭土增加黏度，加入 1% 的硼砂改善工艺性，能适应瓦楞纸板高速连续生产的需要。

在制造纸胶黏剂时，要求胶慢速固化，可以选用 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 质量比为 2.0， $1.71\text{g}/\text{cm}^3$ 的水玻璃 25 份，用 25 份水稀释，再添加 60 份白垩粉。此外，还可用水玻璃胶黏剂接透镜制造多层防碎玻璃。

硅酸钠的黏合强度比淀粉高，但比骨胶、酪蛋白等稍差。干燥后的胶膜是脆性的，而且不溶于水，耐热、耐火性都很好。硅酸钠胶液是碱性的，易污染被粘物，当然可以用酸中和，但这样又易产生游离硅酸，这是该胶的一个缺点。

1.3 水固型无机胶黏剂

水固型无机胶黏剂，是遇水就可化合而固化的物质，属于这类的有硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、氧镁水泥、石膏等，广泛应用于建筑行业。

1.3.1 硅酸盐水泥

1.3.1.1 组成与品种

硅酸盐水泥又称波特兰水泥，由石灰岩和黏土以 4:1（质量）在回转窑中煅烧，并加入少量石膏磨碎制得。其中含 CaO 62%~69%， SiO_2 20%~24%， Al_2O_3 4%~7%， Fe_2O_3 2%~5%，其熟料主要组成如下：