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－183～2900℃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

需要全本请访问 www.ertongbook.com

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。

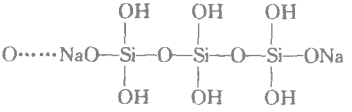
无机胶黏剂种类很多，按照固化条件及应用的方式，无机胶黏剂可分成四类，即气干型、水固型、热熔型及反应型。

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 —OH 或 O^- 负离子，所以它对木材等粘接主要是 —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 $Na_2O \cdot SiO_2$ 和胶体 SiO_2，一般表示为 $Na_2O \cdot nSiO_2$。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 SiO_2/Na_2O 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

SiO_2/Na_2O	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 $nSiO_2$ 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、SiO_2/Na_2O 比、温度及添加剂有关，黏度随着固含量的增加而增大，随着 SiO_2/Na_2O 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_2O /%	SiO_2 /%	SiO_2/Na_2O (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，因此可加入氟硅化钠，其反应为

$$4NaHSiO_3 + Na_2SiF_6 + 3H_2O \longrightarrow 6NaF + 5H_2SiO_3$$

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 $SiO_2/Na_2O=3$、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 $1.38g/cm^3$ 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。

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + CO_2 + nH_2O \longrightarrow Na_2CO_3 + nSiO_2 \cdot nH_2O$$

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。

$$Na_2SiF_6 + nH_2O \rightleftharpoons 2NaF + 4HF + SiO_2 \cdot (n-2)H_2O$$

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + nH_2O \rightleftharpoons 2NaOH + nSiO_2 \cdot (n-1)H_2O$$

$$NaOH + HF \rightleftharpoons NaF + H_2O$$

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效力，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 SiO_2/Na_2O 质量比为 3.2～3.4，1.38～1.41g/cm³ 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 SiO_2/Na_2O 质量比为 2.0，1.71g/cm³ 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：

需要全本请访问 www.ertongbook.com

硅酸三钙　$3CaO \cdot SiO_2$　37.5%～60%

硅酸二钙　$2CaO \cdot SiO_2$　15%～37.5%

铝酸三钙　$3CaO \cdot Al_2O_3$　7%～15%

铁铝酸四钙　$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$　0～18%

这些无水熟料具有强吸水性，当其与水混合会发生水化作用，相应的化学反应为

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \longrightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot (n-1)H_2O + Ca(OH)_2$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \longrightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + nH_2O \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + nH_2O \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n_1H_2O + CaO \cdot n_2H_2O$$

上述水泥是普通水泥，此外还有如下品种。

(1) 快干水泥

组成与普通水泥相同，但对原料、煅烧条件等控制较严，细度也较高，所以干燥速度较快。

(2) 白水泥

由含氧化铁极少的原料煅烧而成，具有白色的外观，粗糙度较好，容易着色。

(3) 矿渣水泥

以高炉矿渣和水泥熔块混合粉碎制得。早期强度较低，但长时间后可达到普通水泥的强度，而且耐海水性较好。

(4) 氧化铝水泥

以含氧化铝较多的黏土与石灰岩一起制得，具有良好的早期强度。

1.3.1.2 配制方法

硅酸盐水泥单独与水混合时，发热较大，收缩厉害，而且强度也不高，应该与砂子、石子相配合；或者与石棉、重晶石、蛭石或纸筋等混合。一般按容积比以水泥 1 份、砂子 2 份配成泥灰，制混凝土时再以 4 份石子混合。泥灰的配制与固化过程中应注意以下

事项。

①水的用量不宜过多，这样收缩小、强度高。

② 砂子必须洗净，不含泥土、尘埃及其他有机杂质。

③水分不足会影响固化，所以表面应覆上润湿的遮盖物防止水分逃逸。

④冬季固化较慢，水泥中的水结冰就会影响固化。以 $CaCl_2$ 作防冻剂效果是好的，但对钢筋有腐蚀作用，使用时应注意。

1.3.1.3 用途

水泥已大量应用于建筑工业，但当新旧混凝土相连接时，往往不能取得满意的效果。如果在新泥灰中混入一定量聚醋酸乙烯乳液或橡胶乳液时就能克服这一缺点。为了降低成本，减少乳液的用量，也可以在新旧泥灰（或混凝土）之间设一乳液-泥灰层。

如果加入聚醋酸乙烯乳液，其含量以 10%～20% 为宜。这样不仅改善了粘合性，而且提高了拉伸强度、耐磨性和耐化学性。此外，还可用它粘合断裂的水泥制品及瓷砖的固定等，例如粘合瓷砖的泥灰约需 12～15mm 厚，用乳液-泥灰仅需 1.6～3mm ，大大减轻了建筑物质量。

1.3.1.4 水泥硬固化机理

水泥硬化过程分为三个阶段。

第一阶段为溶解期或准备期，从水泥调水后水泥料起水化作用开始。水泥和水的化学反应在颗粒表面进行，生成极少量的反应物立即溶于水中，而将水泥颗粒新的表面暴露出来，使水作用得以继续进行，直到水泥颗粒周围的液体变成反应产物的饱和溶液为止。

由于一般水泥与水的反应产物在水中的溶解度很少，同时水泥浆中水量也很少，所以这时期所消耗的水泥是很少一部分，水泥颗粒的主要部分还未曾发生作用。

第二阶段为胶化期或凝结期，因为此时溶液已经饱和，继续水化的产物不能再溶解，就析出成为胶体状态，并逐渐开始凝结。

在第二阶段，水泥颗粒就开始了吸附分散和化学分散，而水泥

颗粒的各组成对水有强烈亲和力。同时这些颗粒结构中又有各种各样的“缺陷”，水分子极易进入这种“缺陷”，产生类似尖劈作用的应力，使之成为 10^{-5} cm 大小的小块剥落，进入液相构成胶体，这就是吸附分散作用。水化作用的继续进行，使矿物的晶格重新排列，固相体积增加，引起内部应力，而使之开裂分散，成为胶体，这就是化学分散作用。这两种分散都使水泥颗粒破坏，同时剥落出胶体大小的质点，水泥的大小颗粒从表面一层层剥落，小颗粒则可能直接分散，总之使比表面积很快增加，加速和深化水化作用，形成凝胶。

第三阶段为结晶期或硬化期，此时凝胶逐渐变成晶体，紧密交错的结构使得水泥石具有很高强度。凝胶之所以转变成晶体，是因为胶体质点较小，表面能较大，溶解度也较大。对于细小的胶体质点是饱和的溶液，对晶体来说就是过饱和溶液了，因而胶体细小质点不断溶解的同时晶体就不断长大了。

事实上，所有三个阶段实际上是互相交错的。当全部液相尚未饱和时，颗粒表面就开始析出胶体，并随即进行结晶作用。当氢氧化钙和含水酸钙这些易溶化合物已经再结晶时，像含水硅酸钙这些难溶化合物还处在胶体状态。此外，当较小的水泥颗粒已经完全水化时，而较大的颗粒却还有很大部分保持无水状态。所以硬化水泥中常常是包含着水化结晶体、胶体、未水化的颗粒料、空气和水。为了使水泥硬化完全，应注意加水后的充分搅拌和开始硬化后相当一段时期的淋水养护。

1.3.2 铝酸盐水泥

波特兰水泥高温性能差，加热至 270℃就会碎裂，在高温下应该使用铝酸盐水泥，它可分矾土及低钙铝酸盐水泥，见表 1-3。

表 1-3 铝酸盐水泥的性质

名 称	原 料	化学组成	耐火性能	特 性
矾土水泥	石灰石、铝矾土	$CaO \cdot Al_2O_3$	1420～1500℃	快硬化，高强度
低钙铝酸盐水泥	纯净石灰石，片状氧化铝	$CaO \cdot 2Al_2O_3$	1650～1700℃	硬化慢、初期强度低

1.3.3 氧镁水泥

氧镁水泥俗称菱苦土，是以 $MgCl_2$ 为液体组分，MgO 为固体组分形成的 $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ 的凝胶，还可掺和铜粉、石英粉、白陶土、木屑等填料。氧镁水泥硬化快，2～3h 可初步硬化，最终强度可达 70～90MPa。用途广泛，可粘合木、竹、玻璃、石块等，在我国南方农村菱苦土竹筋混凝土方面的应用较广泛。但它的耐水性较差，为防止水解，可采用下法。

（1）与铜粉混合

在 MgO 中加入 8%～10%的铜粉（或氧化亚铜粉），与 $MgCl_2$ 生成的水泥强度很高，室外暴露的稳定性好，而且有美丽的蓝、绿色外观。

（2）与气相二氧化硅混合

以 MgO 与 20%的气相二氧化硅混合，性能有很大提高，见表 1-4.

表 1-4 与气相二氧化硅混合的氧化镁水泥

配比/质量份					压缩强度/MPa	
MgO	气相 SiO_2 (Aerosil)	石英粉	砂子	1.21g/cm³ 的 $MgCl_2$	空气中 6 天后	空气中 6 天后水中 4 天
227	—	453	1135	250	36.3	7.6
227	227	227	1135	175	79.6	59.5
227	113	340	1135	225	58.0	49.7

1.3.4 石膏胶泥

将生石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）在 110℃以上加热，可制得烧石膏（$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$），进一步在 400～500℃ 下煅烧，得到无水石膏。

烧石膏粉末与水拌和，还原成石膏而固化。因而可用它作为胶黏剂，虽然固化物的强度不高，但固化很快又无毒，使用方便，因此有一定范围的应用。

在烧石膏粉末中水量必须恰当，过多的水分不仅会延迟凝结时间，而且影响黏合强度，见表 1-5。

表 1-5 烧石膏中水的含量对凝结性能和强度的影响

每克石膏中水含量 /ml·g⁻¹	凝结时间 /min	凝结时的膨胀 /%	固化后的强度 /MPa
0.45	3.75	0.51	27.1
0.60	7.25	0.29	18.6
0.80	10.5	0.24	11.4

为了改善石膏的性能，可采用以下方法。

(1) 水凝钙 (hydrocal)

将石膏以 0.12MPa (123℃) 的蒸汽加热数小时，成为非多孔的品质（半水合物）。再与水混合固化后，强度达到 50MPa，完全可以与普通水泥相比。

(2) 干固水泥 (kecn's cement)

将石膏在 400℃煅烧成无水石膏，加明矾后再在 400℃以上煅烧制得。它有很高的强度，可用作墙壁、地坪的材料或地坪凹痕的修补。

(3) 树脂石膏

即以某种合成树脂（脲醛、聚醋酸乙烯乳液等）与石膏相配合。以脲醛树脂为例，配比如下。

石膏	9 份	10%氯化氨水溶液	0.3 份
脲醛树脂胶黏剂	7 份		

先将树脂与氯化氨混合，再将石膏在不使气泡混入的情况下与之混合均匀即可使用。它的室温凝胶化时间为 15～30min，3～4 天可达到实用强度，压缩强度是纯石膏的 7 倍，达到 70MPa 左右。

石膏主要作建筑墙壁、装饰及填隙材料，医学上绷带粘合材料，豆腐的固化剂等用。改性后的石膏其应用范围更加广泛。

1.3.5 铁胶泥

铁胶泥系以铁粉和氯化铵、氯化钠等盐类组成的凝胶。铁粉形成的氢氧化铁是盐类的催化剂，在粘合过程中随结晶的生成而固化。必要时还可加入石灰、砂子、石英粉或煤渣等作填充物。其配方如下。

配方一

铁粉	62%	水	37%
NH_4Cl	1%		

配方二

铁粉	4份	砂子	4份
生石灰	3份	$MgCl_2$	1份
煤渣	7份		

后者在 7 天后的弯曲强度为 7.69MPa，压缩强度为 32.5MPa。这一类胶黏剂主要用于汽车散热器箱盖和铁管等处的粘合。

1.3.6 氧化铅胶泥

氧化铅在甘油中混炼制得的胶泥称为氧化铅胶泥。例如，以 2～3份 PbO 浸润在少量水中再与 1份甘油混合，经 24h 即会固化。如要耐酸可加入硅砂。要耐氨气，以 1 份甘油与 4～5 份 PbO 配合；也可以 PbO 8 份、$Na_2O \cdot 24SiO_2$ 4 份与甘油 1份混合，3min 后即固化，而且可以耐重硫酸钙的水溶液、耐弱酸、烃类、硝酸和碱的腐蚀。这类胶黏剂可用于玻璃、陶瓷的粘接，如废水下水道、阀门、储槽及输氨管道的修理，作为纤维素浸渍器的衬里，或作为耐烃类容器的涂料或腻子等。

1.4 热熔型无机胶黏剂

这类胶黏剂是指黏料本身受热到一定程度后即开始熔融，然后润湿被粘材质，冷却后重新固化达到粘接目的的一类胶黏剂。其主要特点是除具有一定的粘接强度外，还具有较好的密封效果。其中应用较普遍的为焊锡、银焊料等低熔点金属。而以 $PbO\text{-}B_2O_3$ 为主体，按适当比例加入 Al_2O_3、ZnO、SiO_2 等制成的各类低熔点玻璃及再经适当热处理后形成的具有微细的陶瓷状结构的玻璃陶瓷作为这类胶黏剂的一个分支也正日益广泛地应用于金属、玻璃和陶瓷的粘接、真空密封等领域上。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

1.4.1 熔接玻璃

熔接玻璃是以硼酸盐为基础的金属氧化物，分为 $PbO-B_2O_3$ 系列玻璃及无铅低温玻璃。

$PbO-B_2O_3$ 系玻璃除铅、硼外，还要添加 SiO_2、ZnO、Al_2O_3 等氧化物以提高抗水性，主要有 $PbO-B_2O_3-ZnO$、$PbO-B_2O_3-ZnO-SiO_2$、$PbO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 等，把这些氧化物粉碎至 100～200 目的细粉，使用时可调成糊状。铅硼系玻璃软化温度 300～500℃，熔融温度 400～600℃。应用温度范围应在玻璃软化温度以下。其特性是：①熔融态时的黏度为 10^3～10^4 Pa·s；②热膨胀率可调节至与被粘物接近；③对被粘物表面的浸润性好。但是它的强度较差，在机械冲击或热交变时易断裂。主要用于真空管工业中玻璃、金属、云母的粘合以及显像管的粘合。

无铅低温玻璃，是用 ZnO 代替铅硼系玻璃中的 PbO。

1.4.2 熔接金属

可分为 Pb-Sn 系列的软合金和 Ag-Cu-Zn-Cd-Sn 系列硬合金。Pb-Sn 系软合金熔点在 450℃ 以下，可用于玻璃及陶瓷的粘接。

Ag-Cu-Zn-Cd-Sn 系硬合金熔点在 450℃ 以上，可用于金属与金属的粘接。

1.4.3 粘接陶瓷

粘接陶瓷无机胶黏剂是单组分的金属氧化物组成的，用于粘接陶瓷及金属。ZrO_2-SiO_2 胶黏剂，使用温度为 1300～1400℃。美国开发的 Ultra-Temp 516 氧化锆陶瓷胶黏剂，固化温度为 600℃，使用温度高达 2400℃，不仅可粘接陶瓷、玻璃、石墨、石英，还可粘金属。另一种 Ceramabond 503 单组分氧化铝陶瓷胶黏剂，固化温度为 120℃，使用温度可达 1400℃，可用来粘接玻璃、陶瓷、石英、石墨。

1.4.4 熔接玻璃陶瓷

熔接玻璃陶瓷是将熔接玻璃熔融后进一步加热，使之具有晶体结构，其性能比熔接玻璃更好。①强度大，适用于热胀系数不同的物质的粘合；②抗蠕变性好；③使用温度比熔接玻璃

高150℃左右。这种胶黏剂系将玻璃陶瓷微粉悬浮在1%的硝酸纤维素的醋酸戊酯溶液中。美国 Corning 公司的 Pyroceram 95# 就属于这一类。它的烧结温度是 400～500℃，最高使用温度可达 425℃，可用于热胀系数在 85×10^{-7}）～（100×10^{-7}）/℃的铬、铁、不锈钢、铂、 50%的镍合金及玻璃、陶瓷、块滑石、镁橄榄石的粘合。实际应用在阴极射线管、电子管接插件等的封接、导弹部件的连接等方面。

1.4.5 硫胶泥

硫黄熔融后有很好的粘合性，实际上就是一种热熔性胶黏剂。加入炭黑、硅砂粉等可减少热膨胀性，加入聚硫橡胶等多硫化物可提高耐冲击性，几种硫胶泥的配方见表1-6。

表 1-6 几种硫胶泥的配方比较

项　　目	A	B	C	D	E
硫黄/质量份	58.5	59.5	58.8	99.5	58.8
硅砂粉/质量份	30.5	29.0	39.8	0	290
皂石/质量份	10.0	10.0	—	0	—
炭黑/质量份	1.0	3.0	1.0	0	20.0
聚硫橡胶/质量份	0	0.5	1.2	0	1.2
膨胀系数/$\times10^{-5}$℃	3.6	3.8	4.3	7.7	4.5
压缩强度/MPa	70	—	45	—	44
拉伸强度/MPa	6.3	5.0	4.6	1.8	5.9

使用硫胶泥时熔融温度不宜超过130℃，否则冷却时晶格由斜方晶变为单斜晶，造成热胀系数增大，粘合力下降。这种胶泥在90℃以下有很好的耐水和耐酸性。例如在 70℃的水中 2 年无异常，能在 70℃的硝酸、氢氟酸、硫酸及盐酸中耐 8 个月，但耐铬酸等氧化性和强碱、石灰、植物油、石油等的性能较差。它可用于耐酸陶瓷的粘合，对金属（尤其是铜）也有出色的粘合力。

1.5 反应型无机胶黏剂

这类胶黏剂是指由胶料与水以外的物质发生化学反应固化

形成粘接的一类胶黏剂。固化温度可以是室温也可以是 300℃以下的中低温，固化时间随固化温度的高低而有所不同，从几小时到几十小时不等。这类胶黏剂的显著特点是粘接强度高、操作性能好、可耐 800℃以上的高温条件等。该类胶黏剂属无机胶黏剂中品种最多、成分最复杂的一类，主要包括硅酸盐类、磷酸盐类、胶体二氧化硅、胶体氧化铝、硅酸烷酸、齿科胶泥、碱性盐类、密陀僧胶泥等，其中有一些胶黏剂的粘接机理至今仍处在研究、探讨阶段。

反应型无机胶黏剂主要由三个部分组成，即结合剂、固化剂和骨架材料，还常常添加一些补助成分，如固化促进剂、分散剂及无机颜料。本章主要介绍硅酸盐类和磷酸盐类两类典型的反应型无机胶黏剂。

1.5.1 硅酸盐型无机胶黏剂

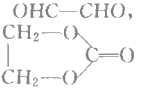
这类胶黏剂是以碱金属以及季铵叔胺和胍等的硅酸盐为基体，按实际情况需要适当加入固化剂和骨架材料等调和而成，可耐 1200℃以上高温。它在胶接碳钢套接时压剪强度可大于 60MPa；拉伸强度大于 30MPa。可用于粘接金属、陶瓷、玻璃、石料等多种材料。它具有良好的耐油、耐有机溶剂、耐碱性，但耐酸性较差。

基体一般由硅酸盐与有机胺配制成水溶液。可采用的硅酸盐有硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂等，其中以硅酸钠最为常用，粘接强度也最高，但耐水性较差。

固化剂的种类很多，大致包括 2～4 价的金属氧化物，1～3 价的金属磷酸盐或聚磷酸盐，1～2 价的金属氟化物或氟硅酸盐等。主要有碱土金属的氧化物和氢氧化物、硅氟化物、磷酸盐及硼酸盐等。采用不同的固化剂可获不同性能的胶液，例如采用磷酸盐可提高耐水性；采用聚磷酸硅可使固化均匀；采用氟硅酸盐可促进快速固化等。表 1-7 列出了硅酸盐与固化剂的配合。

骨架材料可根据不同的应用，选用天然的或合成的粒状、

表 1-7 硅酸盐及其固化剂

结合剂	固化剂
硅酸锂 $Li_2O \cdot nSiO_2$	金属粉末 Zn 粉 金属氧化物 ZnO，MgO，CaO，SrO，Al_2O_3 金属氢氧化物 $Zn(OH)_2$，$Mg(OH)_2$，$Ca(OH)_2$，$Al(OH)_3$
硅酸钠 $Na_2O \cdot nSiO_2$	硅氟化物 Na_2SiF_6，K_2SiF_6 硅化物 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$
硅酸钾 $K_2O \cdot nSiO_2$	磷酸盐 $AlPO_4$，$Al(PO_3)_3 \cdot ZnO \cdot P_2O_5$，$Mg(H_2PO_4)_2$，$Al(H_2PO_4)_3$ 无机酸 H_3PO_4，H_3BO_3 硼酸盐 KBO_2，CaB_4O_7
硅酸季铵盐 $(R_4N)_2O \cdot nSiO_2$	有机化合物 OHC—CHO， 

鳞片状、纤维状的材料，如石英砂、氧化铝、碳化钛、氮化硼、锆石、氧化锆等。例如，为增加黏性可加入高岭土、蛇纹石等硅酸盐矿石粉末；为增加内聚强度可加入经煅烧的氧化物及陶瓷纤维、碳纤维、石棉纤维等各种纤维；为进一步提高耐热性可加入高熔点的氧化物或氮化物。

对硅酸盐胶黏剂的粘接性能与耐水性能有明显影响的因素是硅酸盐的种类、硅碱比、骨架材料的种类。粘接性能的顺序为 Na＞K＞Li，而耐水性正好相反 Li＞K＞Na，硅碱比决定了结合剂 SiO_2 单体、二聚体、三聚体、多聚体的组成，随着 n 值的增大，多聚体增加。以硅酸钠为例，随着 n 值的增加，粘接强度增加，n 再增加，粘接强度开始急剧降低。当 n 为 2.5～3.2 时，其粘接强度最大。骨架材料是惰性的，耐高温的，就会提高无机胶黏剂的耐热性能、耐水性能和耐氧化性能。骨架材料可降低胶液固化时的收缩率，防止气泡及裂纹的产生，使粘接体强度提高。

提高无机胶黏剂耐热粘接强度的另一个重要措施，是使骨架材料与被粘基材的热膨胀系数尽量一致。如果相差很大，在高温下产

生很大的热应力，将导致界面破坏。理论上可用下式求得无机胶黏剂的热胀系数。

$$d_A = V_B d_B + V_F d_F$$

式中 d_A——无机胶黏剂固化物的热胀系数；

d_B——无机胶黏剂基质（结合剂和固化剂）的热胀系数；

d_F——骨架材料的热胀系数；

V_B，V_F——分别为无机胶黏剂基质与骨架材料的体积分数。

硅酸盐型无机胶黏剂的配比按下式计算：

$$K = \frac{A}{B} = 2 \sim 2.5$$

式中 K——固化剂与硅酸盐溶液之比，g/ml；

A——固化剂用量，g；

B——硅酸盐用量，ml。

通常当平面胶接时，K 值取 2～2.2g/ml；当套接或槽接时，K 值取 2.2～2.5g/ml；当用于填充嵌缝和密封时，K 值取大于 2.2g/ml。

胶接应在清洁、干燥的环境中进行。一般，在平面胶接时配合间隙应控制在 0.1～0.2mm 左右；在套接或槽接时应控制在 0.15～0.3mm 左右为宜。

胶接部位的表面必须平整、无锈、无杂质、无油污及灰尘，以保证良好的接触。

部件在胶接后，应先在室温下放置 10～12h 进行预固化，然后在加热情况下逐步升温固化，一般固化条件为：60℃，0.5h；80℃，1.5h；100℃，0.5h；120℃或 150℃，2h，最后自然冷却至室温。

固化温度也应视胶接材料与胶黏剂之间线膨胀系数的差异而确定。例如，铝、锌等金属与硅酸盐之间的线膨胀系数约相差 1 倍，固化温度应控制在 100～120℃；异种材料胶接时，当线膨胀系数相差 3×10^{-1}/℃，固化温度以 100℃为宜，但固化时间可适当延长。

表 1-8 列举了硅酸盐型无机胶黏剂的典型配方及其固化条件。

表 1-8　硅酸盐型无机胶黏剂的典型配方及其固化条件

配方	物　质	质量份	固化条件
1	氧化硅	60	室温，24h 预固化，然后从 40～400℃缓慢升温 30h 也可在 200℃下固化，但耐水性较差
	氧化锆	40	
	硅酸钠(1.39g/cm³)	适量	
2	氧化硅	55	
	硅酸铝	9	
	氧化铝	18	
	硅酸钠(1.39g/cm³)	适量	
3	玻璃质釉渣粉	50	
	硅酸钠(1.39g/cm³)	50	
4	硅酸钠(1.25～1.37g/cm³)	97.85	室温，24h 预固化，然后从 50～140℃升温固化 条件为：50℃，12h；100℃，6h；120℃，3h；140℃，4h
	氧化铝	1.35	
	氧化铁	0.47	
	氧化钙	0.16	
	氧化镁	0.13	
	氧化锌	0.04	

又例如，将作为固化剂 320 目石英粉（氧化硅）预先在 700～800℃下脱水 1h，与作为骨架材料的 320 目氧化锆按 3∶2 的比例混匀，再和作为基体的 1.39g/cm³ 中性水玻璃调和在一起，即成一种硅酸盐类胶黏剂。为避免固化时水分蒸发过快而产生大量气孔降低粘接强度乃至粘接失败，粘接时胶黏剂涂在粘接件上，先在室温下自然干燥 24h，然后再缓慢升温至 400℃ 并保持一段时间，这样粘接的效果最好。该胶黏剂可用于金属的轴套式粘接以及玻璃、陶瓷等制品的粘接，当用于陶瓷制品的粘接时其拉伸强度可达 1.96～2.94MPa。

1.5.2　磷酸盐型无机胶黏剂

磷酸盐型胶黏剂是以浓缩磷酸为粘料的一类胶黏剂。主要有硅酸盐-磷酸、酸式磷酸盐、氧化物-磷酸盐等众多的品种。可用于粘接金属、陶瓷和玻璃等众多材质。它们与硅酸盐型胶黏剂相比，具有耐水性更好、固化收缩率更小、高温强度较大以及可在较低温度下固化等优点。其中氧化铜-磷酸盐胶黏剂是开发最早应用最广的无机胶黏剂之一。据考证，秦俑博物馆中出土的秦代大型彩绘铜车

需要全本请访问 www.ertongbook.com