

硼酸盐在陶瓷中的应用

简介

传统的陶瓷产品包括地砖和墙砖、卫生洁具、餐具/炊具/清洗器具、陶器、砖、耐火材料和研磨材料。传统陶瓷的工艺仍在继续发展,尤其是在瓷砖制造。新的工艺以较低的运行成本提高了美学特性和技术性能,同时降低了能耗对环境的影响。近年来,陶瓷生产企业一直在对自动化和节能设备进行投资,以保持竞争力。

在传统陶瓷产品的制造过程中,硼酸盐的重要功能是在熔化的早期阶段促进玻璃体形成,并提高产品的机械强度。在先进陶瓷产品的生产过程中,硼是分子结构的组成部分,例如硼化物和碳化物。另外,含硼酸盐的玻璃陶瓷在玻璃陶瓷领域中的应用也越来越多。

近年来,先进陶瓷行业发生了许多变化。先进陶瓷可分为四个具体的领域:电子陶瓷、结构陶瓷、陶瓷基复合材料和陶瓷涂料。随着新应用的不断开发,先进陶瓷产品也在继续增长。

硼酸盐基釉料的好处

由于各种原因限制,例如溶解性影响、孔隙度高、抗表面损伤的能力不足或美观程度差,通过高温工艺形成的未上釉的陶瓷制品可能在某些方面不适合使用。因此,为了充分利用陶瓷,通常需要在其表面覆盖一薄层被称为釉料的玻璃涂料。陶瓷釉料通常是复杂的硅酸盐和硼酸盐的混合物,复合后可形成满足以下多个条件的覆盖层:

- 在水中以及在使用过程中可能会遇到的普通酸和碱中的溶解度非常低。
- 抗划伤和机械损伤。
- 与陶瓷主体相容,可限制开裂和剥落等问题。
- 适合产生所需的装饰效果。
- 在所需的温度范围内可熔化以配合主体。

在釉料配方中加入硼酸盐的目的如下:

- 在熔化的早期阶段促进玻璃形成。
- 降低玻璃粘度和表面张力,有助于釉料快速形成光滑的表面。
- 减小涂料的热膨胀系数。在玻璃和陶瓷体之间需要良好的“热配合”时,这一点至关重要。
- 增大折射率(光泽)并改善釉的外观。

- 提高耐久性和抗水或抗化学侵蚀性。
- 提高机械强度和抗划伤性。
- 用作溶解染色剂的载体,再次增强外观并缩短熔化时间。

由于上述各种原因,通过使用硼酸盐,最终的釉料将受益于它们对玻璃熔化过程和最终物理性质的影响。

由于硼酸盐既可溶于水,也可在加热过程中发生剧烈的反应,因此在将硼酸盐加入釉料中之前需先将其“熔化”。熔化包括在熔炉中熔化硼酸盐以及其他原料,然后在水中熔化的玻璃体进行淬火。将这个“熔块”与其他成分混合,以制成最终釉料组合物,然后在水中磨碎(研磨)以产生浆料。再将浆料涂覆到陶瓷或金属基材的表面上。将釉料作为湿浆料涂覆的方法包括将带电颗粒浸涂、湿喷涂或电喷涂到陶瓷体上。对于金属基材,还可以通过静电喷涂进行干涂。

没有所谓的“典型”釉料配方。目前有成百上千种配方,配方的选择取决于最终用途和所需特性的特定需求。

传统陶瓷产品

釉料用于许多不同的陶瓷制品,包括墙砖和地砖、餐具、陶器、骨瓷、瓷器以及砖瓦。

墙砖和地砖的釉料

墙砖和地砖釉面的高度美学和技术多样化已逐步实现。近年来,采用了不同的烧制技术来降低能源和人工成本。采用合理的配方可以使釉料适应不同主体的制造变量和组成的需求。烧制技术包括传统二次烧成、快速二次烧成和快速一次烧成。由于总成本较低,几乎所有新设备都使用了快速一次烧成。

餐具、卫生洁具和陶瓷工艺品的釉料

许多其他家居用品也用含玻璃料的釉料上釉,所有这些玻璃料都含有硼酸盐。例如骨瓷、陶器、高端瓷器等餐具,以及陶瓷工艺品和手工陶器。陶器厂使用硼酸、无水硼砂和一些 Gerstley borate (硼酸钙) 硼酸盐自行制作釉料。花瓶、雕像等装饰物品上的釉料通常由陶工独立制成,含有 Gerstley borate (硼酸钙) 硼酸盐。一些传统的陶瓷,例如卫生洁具和硬质瓷,仅使用不可溶的原料和无需玻璃料的条件下,在高温下烧成。这些釉料通常不含硼酸盐。

金属搪瓷

搪瓷是金属(有时是玻璃)基材上的釉料。在熔融状态下,可以在工件上涂覆一层或多层,有时会添加其他物质。它通常用作金属物体上的玻璃涂层,例如家用炊具和清洗机、锅碗瓢盆、珠宝、标牌和建筑搪瓷板。搪瓷应具备的特性如下:

- 保护基底金属以免腐蚀和劣化
- 改善外观,例如颜色和亮度
- 保护表面以防家用酸和化学物质的侵蚀
- 实现表面卫生处理 — 无菌、光滑且易于清洁

传统的搪瓷分两层涂覆。第一层涂覆的是搪瓷底釉(底涂层),含有氧化钴以及用于粘合在金属基材上所需的氧化镍。第二层涂覆的是表涂层,涂在工件上以使完成面具有相应的颜色和物理化学特性。

在过去的几十年中,“直接喷涂”白色搪瓷变得越来越重要。该过程中的粘合反应取决于钢板的镍处理程度,同时也涉及其他类似的化学反应。经济因素促进了这一发展;另一个考虑因素是需要减小搪瓷涂层的厚度,以最大程度降低冲击或变形导致的剥落趋势。玻璃表面的变形程度在很大程度上取决于涂层厚度。玻璃或搪瓷涂层越薄,抗冲击和弯曲损伤的能力越高。

耐火材料

耐火材料是用于制造各种在高温下运行的工业炉、窑炉和其他设备的材料。使用耐火材料的行业包括:钢铁、有色金属、玻璃、天然气/蒸汽/核能、陶瓷、水泥与石灰制造、焚化炉、造纸厂和搪瓷。由于如此多的行业使用耐火材料,因此可供选择的产品种类繁多。

硼酸盐和硼在耐火材料中的应用并不广泛。硼酸用在需要耐高温、耐腐蚀和耐磨损的化学粘结耐火砖和浇注料中。浇注料具有孔隙度低的均匀结构,在整个低中温范围内具有合适强度。它们包括安装在熔炉或其他结构中的未烧制耐火材料,通过捣打、浇注或喷补进行涂覆,然后通过加热进行烧制。冷固结合剂通常通过水合物质或有机粘结剂形成。但是,许多组合物都有结构相对脆弱的中间温度(800-1200°C),此时冷固结合剂已分解,但陶瓷结合尚未形成。硼酸和硼砂用作二次粘结剂,为耐火混合料提供充足的强度,以保持形状和构造,直到形成陶瓷结合剂为止。

硼酸盐用于制造炉衬的氧化镁砖。氧化镁砖和镁铬砖是炼钢炉中使用的主要耐火砖。传统工艺上,使用硼酸作为粘结剂来实现氧化镁的粘结,以塑造砖的形状,但是现代的做法是使用熔铸制砖,而无需使用粘结剂。随着炼钢过程中的要求不断增加,对炼钢炉耐火材料提出了更高的要求,而镁碳砖和铝碳砖等碳结合砖满足了这些要求。

作为热稳定物质,碳能够增强耐火组合物的耐热冲击性,并防止金属和炉渣变湿,但它极易被氧化。当使用抗氧化剂来保护结合耐火材料中的碳免受钢液影响时,硼化合物可实现卓越的效果。此外,它们还增强了碳结合耐火材料的机械性质。 B_4C 、 CaB_6 、 TiB_2 和 ZrB_2 等硼化合物具有熔点高和氧化敏感度高的特点。这些性质是在耐火材料中将它们用作抗氧化剂的主要原因(通常仅 1% (w/w) 的含量就可大幅减少碳的氧化)。最近的文献资料表明,只要在制造碳结合砖的过程中添加硼酸或氧化硼,就可以产生这些含硼抗氧化剂。这样将大幅降低添加这些抗氧化剂的成本。白云石耐火材料用在平炉炼钢炉和碱性氧气转炉的炉衬中。在白云石砖制造过程中,硅酸二钙会脱水,但体积增大 10%。即使是坚固的砖块,这种逆转也会使其分解成粉末。硼酸用作稳定剂可以防止发生这种逆转。

铸造行业中使用的石墨坩埚有很多孔隙,不能很好地经受住持续的加热和冷却循环。为了使这些坩埚防漏且更耐用,可以将它们浸入 *Neobor*®—硼酸溶液(真空浸渍)中,或涂上含有无水硼砂的陶瓷混合料并在高温下烧制。用于连续铸钢的氧化铝-石墨材料,例如钢包长水口和浸入式水口,在使用过程中也容易氧化,通常用含硼酸盐的釉料涂层加以保护。

此外,用于延长炼钢炉中碱性耐火材料使用寿命的喷补和修补混合料,还含有一些硼产品,例如硼砂和硼酸。

研磨材料

硼酸盐已用作砂轮制造过程中所用粘结剂的添加剂。由于硬度和研磨性极高,碳化硼和氮化硼以及金属硼化物也用于制造专业的砂轮和锯片。

砖瓦

浮渣和风化的原因都是制砖粘土中自然存在的可溶性硫酸盐发生了表面迁移。浮渣是由于干燥过程中可溶性盐发生迁移导致的，烧制品表面上会出现影响美观的污渍。在之后的使用过程中，如果烧制品暴露于自然天气条件下，将发生风化，表面上会出现白色外皮。添加少量的硼酸盐可能会：

- 减少浮渣和风化
- 增强颜色和耐用性
- 增加强度
- 降低烧制温度
- 通过在表面上形成釉面来保护砖块

由于硼酸盐通常可溶于水，因此它们会在干燥过程中迁移到粘土体的表面。通过以高分子糖的形式添加迁移抑制剂，可以对此加以控制。

先进陶瓷产品

先进陶瓷

先进硼陶瓷包括碳化硼、氮化硼、二硼化钛、二硼化锆，以及在商业上应用越来越多的其他硼化物。

相对于金刚石和立方氮化硼，碳化硼在已知的硬度最高的物质中位列第三。 B_4C 粉末可通过多种反应形成。一种反应是几种硼氧化合物的碳还原，包括氧化硼、硼酸、硼砂和方硼石。另一种反应是元素的直接组合。碳化硼的使用基于其低比重、极高的硬度和耐磨性、高低温下的高机械强度、耐热性和耐化学性、核特性和化学反应性。 B_4C 粉末以松散或浆体形式用于抛光和研磨切割应用。喷砂嘴利用了极高的硬度和耐磨性。在核应用中， B_4C 用于控制棒小球、停堆球、可燃毒物以及核燃料的高密度储存等用途的屏蔽。由于在高温下可与卤素发生反应，它是用于生产大多数非氧化硼化学品的的前体。另外，它还用在某些反应方案中，以产生难熔的金属硼化物。

氮化硼在商业生产中有两种构型：六方氮化硼和立方氮化硼。立方氮化硼是仅次于金刚石的极硬物质。这两种形式均具有较高的抗电性和耐腐蚀性。立方氮化硼主要用在砂轮中，用于研磨和抛光含铁材料，例如镍基和钴基超级合金；也可以粉末形式用于精密研磨紧密配合部件，例如喷气式飞机发动机的涡轮叶片。六方氮化硼粉末可以用作脱模剂、优质同轴电缆中的填料、电子设备中的绝热材料、高温干式润滑剂以及氮化硼热压实心形状的原料。

二硼化钛的生产方法是使二氧化钛与碳和碳化硼或氧化硼发生反应。它是可以机加工的陶瓷材料，这是不常见的。由于其

耐火材料、硬度和电气性质，可以通过热压将其制成非常坚硬致密的物体，也可将其以粉末形式用作水泥的组分。虽然尚未广泛使用 TiB_2 ，但这种材料已于近期大量投入商业使用。

目前有关 TiB_2 在以下各项中应用的研究越来越多：特殊耐火材料；耐磨件，例如霍尔槽生产铝过程中的阴极；陶瓷铠甲；铁砧、量规和导向装置；轴承或轴衬；切割工具；喷嘴或文丘里管；坩埚电弧或电解电极；电阻元件；高温电导体；接触点；硬面焊条涂料；以及冶金添加剂。

二硼化锆的生产方法是使氧化锆与碳和碳化硼或氧化硼发生反应。它的许多特性与二硼化钛相似。 ZrB_2 的熔点非常高，这一特性与其高硬度以及抗金属和炉渣腐蚀能力结合，使其成为火箭喷管、燃烧室衬套和其他未出现冲击载荷的高温结构用途等应用的候选物质。它对熔融金属和炉渣的抵抗力使其在浇注槽和压铸机部件中发挥着重要作用。

玻璃陶瓷

玻璃陶瓷具有各种既定用途，取决于其均一可再现的微观结构、无孔隙以及可通过改变组成和热处理方法进行定制的广泛特性。由于玻璃陶瓷工艺从玻璃开始，因此可以使用所有得到确认的玻璃成型技术来制造具有各种复杂形状的部件，包括吹制、铸造、压制和轧制。随后，通过可控的成核和晶体生长热处理，玻璃组分易于转变成细粒多晶陶瓷。

玻璃陶瓷的既定组成和用途广泛，包括炊具、炊具灶台、耐热窗户和望远镜镜坯。硼酸盐玻璃/陶瓷的一个很好的示例是 Macor (康宁)，它含有 8.5% 的 B_2O_3 ，应用范围包括精密电绝缘体、微波管窗口和伽马射线望远镜框架。

近年来，开始出现了新的组合物、加工方法和应用。在最近的发展中，新的组合物例如磷酸盐基组合物，被用在如下应用中：微电子封装中使用溶胶加工；玻璃陶瓷和玻璃陶瓷基复合材料；与金属和接合介质结合的玻璃陶瓷；高强度和高韧性材料以及磷酸钙基玻璃陶瓷体系中。

最近开发了新的光学玻璃陶瓷。包括集成式透镜阵列、发光材料和零膨胀无源光学材料，后者最近已应用在环形激光陀螺仪中。最近在硼铝酸钙、硼铝酸锶和硼铝酸钡体系中发现了一个有趣的热膨胀极低的全新玻璃陶瓷系列。这些玻璃陶瓷由粉末状玻璃压块制成，在低于 $1000^\circ C$ 的温度下烧结并结晶。它们具有高强度、高断裂韧性和卓越的电气性质。其潜在应用包括微电子封装基板、低膨胀材料的密封玻璃料、金属和抗热振陶瓷的涂料。