

硼酸盐在冶金应用中的应用

简介

冶金是硼酸盐相当重要的最终用途。适用范围包括：

- 钢的生产和精炼
- 有色金属的生产和精炼
- 合金制造
- 贵金属回收
- 硬焊/焊接/软焊助焊剂
- 珠宝制作
- 非晶态金属
- 稀土磁铁
- 管材和线材拉制
- 电镀
- 采矿

钢的生产和精炼

助熔剂: 硼酸盐可以取代炼钢过程中的萤石。使用萤石替代品的原因包括：

1. 冶金级萤石变得越来越稀少
2. 氟污染法律变得越来越严格。

为此，欧洲和日本的多家公司正在碱性氧气炼钢法中使用硼酸盐。

脱氧剂: 在炼钢过程中，硼酸盐通常还用作覆盖剂，以防在钢水表面发生空气氧化，然后在冷却和凝固时形成钢锭。将钢水倒入模具中以形成钢锭。随着钢水冷却，钢锭通常会收缩，在钢锭中心留下一个凹腔。如果该凹腔暴露在大气中，它将发生氧化并生锈。

在轧制过程中，锈蚀进而会在钢板上形成缺陷。

Dehybor® 零水硼砂可以添加到钢水中，然后会熔化并上升到表面。因此，随着钢冷却，无水硼砂可保护表面以防发生氧化。

钢的精炼: 另外，硼酸盐在熔化过程中还用作助熔剂，在相对较低的温度下与金属氧化物结合，将它们带到熔体表面成为熔渣，可以倒出或撇去。去除金属氧化物污染物对于炼成的钢质量至关重要。

改善钢特性: 硼可被视为钢中独特且用途广泛的合金元素，在约为 0.003% (w/w) 的浓度下可显著改善特性和加工性能。硼不能以硼酸盐的形式添加到钢中，因为它会上升到表面而成为助熔剂。硼铁 (10 - 25% B)、锰硼 (15 - 20% B) 和镍硼 (15 - 18% B) 等合金是在存在合金金属的情况下通过还原氧化硼或硼酸而制成的。

硼对钢特性的有利因素包括可成形性、淬透性、带材蠕变延展性和工程等级、耐腐蚀性、热加工性以及中子吸收性。

氮脆化: 在化学计量比 B/N (wt%) 为 0.8 时，将硼添加到带钢中以从固溶体中去除氮，并减少与高温卷取操作相关的问题。添加硼后还能降低带钢对冷加工脆化的敏感性。该效果与硼原子向晶界的偏析有关，从而阻止了磷原子脆化的影响。

淬透性: B 硼对低合金工程钢的淬透性有显著影响，0.003% 的可溶性硼产生的淬透性提高相当于大约 0.5% 的其他元素，例如锰、铬和钼。但是，将硼用作淬硬剂通常仅限于碳含量低于 0.4% 的钢。

蠕变延展性: 添加大约 0.005% 的硼会大幅提高 1Mo-0.75V 涡轮螺栓钢的蠕变延展性。该效果与硼在接近晶界区域的 V_4C_3 析出物中的稳定作用有关，从而使碳化物更耐溶解并阻止形成剥蚀区。

热加工性: 添加硼有利于奥氏体不锈钢的热加工性和断裂延展性。从理论上讲，出现该效果的原因是硼原子捕获空位，从而改变了空位向晶界的流动。

中子吸收性: 在核电和燃料再处理行业中，含硼量高达 1% 的不锈钢目前用作储存和运输容器的中子吸收材料。在该含硼量下，大部分硼以 $(FeCr)_2B$ 共晶相的形式存在，这会导致脆化，但钢可以很好地轧制成板并具有足够的可焊性。

有色金属的精炼

溶解金属氧化物杂质

本步骤用于从废料或初步冶炼操作后残留的熔渣中回收金属，例如黄铜、青铜、铜、铅和锌。为了产生与原料金属一样纯的产品，必须除去所有氧化物和外来杂质。硼酸盐在熔化过程中用作助熔剂，在相对较低的温度下与金属氧化物结合，将它们带到熔体表面成为熔渣，可以倒出或撇去。此时，除此之外的其他金属氧化物将被视为污染物。

防止空气氧化的覆盖剂

在熔化过程中，硼酸盐将保护金属免受熔炉氧化环境的影响。炉底附近的硼酸盐将最后熔化并浮到熔融金属的表面，从而溶解氧化物、二氧化硅（沙子）和其他非金属杂质。如果要在这一阶段精炼金属，应在硼酸盐覆盖层下加入特殊添加剂或合金助熔剂。在浇注之前，通常可以轻松地从金属上撇去硼酸盐渣。如果熔渣太稀，可以通过添加少量沙子使其变稠。

硼酸盐作为覆盖剂的主要优势如下所述：

- 操作简单安全
- 不可燃，发烟趋势最小
- 对存在的金属氧化物和硅质材料有很高的溶解作用
- 形成流动性高的熔渣，对耐火材料的侵蚀很小
- 必要时易于使熔渣变稠并撇去

通过将硼酸盐添加到熔炉中，将废料或浮渣放在顶部并加热来进行纯化。通常，表面也覆盖有硼酸盐以提供熔融覆盖层，以防在加热期间发生氧化。底部的硼酸盐熔化，通过金属熔融或部分熔融上升的过程，从而溶解氧化物和外来杂质，将它们带到表面形成熔渣。此操作适用于化铁炉，而在反射炉中，硼酸盐与废料一起直接装入熔炉中。

冶炼操作

在冶炼有色金属废料时，建议使用 *Dehybor* 零水硼砂。首选无水形式，以避免在剧烈加热水合硼酸盐时发生膨胀和膨胀（可能会发生蒸汽爆炸）。无水硼酸盐会对大多数青铜、黄铜和类似合金形成极好的液体助熔剂，还可用作清除剂，以溶解并带走经常污染有色金属废料的氧化物、污垢和沙子。

零水硼砂的添加量会随着熔炉的类型和要熔化金属的质量而改变，通常 0.006% - 0.01% (w/w) 会使金属纯化并用作覆盖层。应使用充足的 *Dehybor* 零水硼砂形成约 0.25 英寸厚的覆盖层。

在装入金属之前，应将大约一半的硼酸盐分布在熔炉的底部。其余硼酸盐应均匀添加到金属上。金属精炼的一些示例如下：

镍：镍矿石通常含有大量的铁、硫化铜、硫化镍和硫化钠以及不同量的贵金属。矿石先进行冶炼，然后在碱性转炉中吹走铁。然后重新熔化剩余的物质，大部分硫化铜和硫化钠会形成上层，而仍被一些铁、贵金属和硫化铜污染的硫化镍仍在下层。两层分离，被污染的硫化镍层形成不纯的阳极。然后将这些阳极放在含有接近中性的硫酸镍溶液的电解槽中。当电流通过电解质时，不纯的阳极缓慢溶解，纯镍沉积在阴极上。电解槽的特殊构造可以使阴极远离任何污染物，并可从不纯的电解质中回收污染物。

通过添加硼酸盐和其他化学物质来控制 pH 值，可以保持上述中性条件。用于控制 pH 值的硼酸盐包括 *Optibor*® 硼酸、氧化硼（硼酐）和 *Dehybor* 零水硼砂。

铝：硼酸盐可用于电解铝的生产过程。通过氢氟酸和硼酸或氧化硼制成的低级氟硼酸 (HBF_4) 用于制造冰晶石 (Na_3AlF_6)，以便进行电解铝的生产。铝电解抛光的 *Alcoa*® *Alzak* 工艺也需要氟硼酸。氟硼酸铵也可用作还原铝的助熔剂。硼是铝的晶粒细化剂和硬化剂。

它可以由 KBF_4 制备的铝硼中间合金的形式添加到坩埚熔体中，也可以氧化硼（硼酐）的形式直接添加到电炉中，在电炉中将氧化铝和 B_2O_3 还原为铝和元素 B。铝中存在硼可以改善外观并在轧制成薄板时减少撕裂。少量硼酸盐用于制备活性氧化铝催化剂。

在铝生产过程中，由于 Hall-Heroult 电解槽内衬中的碳、钠和氮之间发生反应，会形成氰化物。这导致废槽衬归类为危险废物。尝试通过密封电解槽来避免空气渗透以抑制氰化物的形成，已在最大程度上实现部分成功。另一方面，向槽衬中添加合适的反应物会很有成功的希望。在实验室测试中发现，通常条件下氧化硼可以抑制氰化物的形成。槽衬中产生的氰化物含量将降至仅几 ppm。

贵金属回收

金银精炼行业和分析实验室使用 *Dehybor* 零水硼砂作为助熔剂配方的一部分。助熔剂配方中的其他成分将根据与矿石相关的脉石是酸性、碱性还是还原性而改变。使用某种硼酸盐形式的主要原因是,它易于在足够低的温度下与金属氧化物污染物结合,以最大程度减少贵金属的损失并延长熔化设备的使用寿命。

硬焊/焊接/软焊助焊剂

几乎所有干焊、糊焊和硬焊助焊剂都含有硼酸盐。助焊剂在焊接或硬焊中的作用是溶解接合点处的所有氧化物,并使接合表面保持干净。工业使用的硼酸盐包括 *Optibor* 硼酸、*Dehybor* 零水硼砂和硼酸钾,在极少数情况下使用氟硼酸钾。多家公司也正在制造通过粘合剂粘附助焊剂的焊条。这些公司采购无水硼砂、硼砂玻璃和硼酸。

这些用途的理想助焊剂执行以下功能:

- 覆盖金属表面,从而排除空气并防止金属氧化
- 用作溶解要接合区域周围的金属氧化物的溶剂
- 用作清洁剂,清洁溶解的氧化物、油脂和其他异物并使其漂走。

有大量助焊剂配方,例如:

- 硬焊助焊剂(用于黄铜、铜、蒙乃尔合金、不锈钢): 氟化钾 (35%)、硼砂 (10%)、硼酸 (45%) 和水 (10%)
- 镍铬合金焊接助焊剂: 氟化钙 (13%)、氢氧化钙 (14%)、硼酸 (35%) 和硅酸钠 (38%)
- 硬钎焊、硬焊或焊接: 硼酸 (38%)、硼砂 (3.8%)、硅氟化钾 (50%)、氟酸钾 (10%) 和水 (23.2%)

珠宝制作

硼酸盐对于珠宝制作至关重要。如果没有含硼酸盐的焊料,很难将两根金丝或银丝接合在一起。使用含有一半十水硼砂和一半银粉的焊料,只需几秒钟即可完成无缝连接。金丝也是如此。与大多数金属一样,银在空气中加热时会在表面上形成一薄层氧化物涂层。该氧化银涂层会阻碍作为焊接工艺目标的金属熔合。需要使用冶金助焊剂来解决这一问题。将十水硼砂用作助焊剂的方法是,在银的熔点以下熔融成液态熔盐相,然后用粘度低且表面张力小的薄膜浸润银的表面。

这种液态硼酸钠既有助于保护银表面以防氧化,也可以溶解形成的任何氧化银,因为熔融硼砂是金属氧化物的极佳溶剂。去除氧化银屏障层后,干净的金属表面容易熔合在一起以形成焊点。

焊接过程分为两个步骤:首先将整个物体浸入强硼砂溶液中;然后用焊料混合物(包括痕量铜以及硼砂和银)喷洒在要接合的区域上。在早期阶段,珠宝设计的每个元素都是单独焊接的,后来,由于物体本身具有刚度,因此可以同时几种焊接。

其他冶金应用(非助熔剂)

非晶态金属

配电系统使用变压器将电网高压转换为用户所需的低压。在转换过程中,包含常规软(非永久)磁铁芯的变压器内会发生相当大的能量损耗。该损耗还表示发电过程中所用燃料的大量浪费。

通过使用由非晶态金属合金制成的软磁芯,可以大幅降低能量损耗(70 - 85%)。这些软磁芯通常含有 13 - 16% 的硼。合金是通过将熔体进行快速冷却而产生的,以至于原子没有足够的时间形成晶体结构,硼的存在确保了所需的非晶质量。硼成分以硼铁合金的形式加入。铁硼合金的超快淬火可以产生具有玻璃状结构和卓越软磁特性的非晶态金属。它们以箔的形式用作变压器芯,并通过减少功率损耗来提高效率。

稀土磁铁

稀土铁硼合金永磁粉含有铁、硼和稀土元素,是一种具有卓越磁性的永磁材料,因此引起了普遍关注,从那时起,它一直处于开发阶段,用作粘结磁铁的磁粉。

得益于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的永磁相,稀土铁硼合金(例如 26.7% Nd - 72.3% Fe - 1% B)的磁性非常适合永磁应用,因此人们对这些合金的技术产生了浓厚的兴趣。由这些合金制成的商业永磁体具有各向异性排列结构,而且势能积高。此类能级比之前被认为具有最佳磁性的 Sm-Co 合金的能级高得多。稀土铁硼合金也比 SmCo 合金更具优势,因为稀土和铁比 Sm 和 Co 更丰富经济。因此,稀土铁硼永磁体用于各种应用,包括但不限于扬声器、电动机、发电机、仪表、科学仪器等。

目前使用两种不同的方法从稀土铁硼合金生产各向同性永磁体。一种方法是通过旋转熔体产生接近非晶的细粒带状材料以使 Nd-Fe-B 合金快速凝固,对带状材料进行机械粉碎以形成片状颗粒,然后在模腔中对片状颗粒进行真空热压以使材料固结。另一种方法是对冷铸锭进行机械粉碎和对产生的合金细粉进行“粉末冶金”固结,使用液相烧结和长时间退火对粉碎的细粉进行压制和烧结以使粉末固结。基于铁和钕合金的高性能永磁体需要硼来防止两种主要成分分离。

管材/线材拉制

通过获取金属的实心坯料并加热到高温来完成钢管或不锈钢管的制造。然后用一根杆刺穿坯料的中心,以形成通过坯料中心的孔。然后将 *Dehybor* 零水硼砂或 3 份零水硼砂和 1 份煤屑的混合物扔进开口的末端,使坯料通过胀管机(焊球或焊塞)。由于零水硼砂的熔点相对较低,因此它在胀管机的前面向其靠近时易于熔化,当时会形成一层光滑的润滑膜。在反复通过胀管机时,添加更多的零水硼砂或混合物。添加量根据正在制造的管材的长度和直径而变化。线材的制造方法是拉动钢棒使其通过一系列开口越来越小的模具,直到获得所需的直径。为了保护模具和线材表面,在进入模具之前,需在钢棒的表面涂抹润滑剂,通常使用肥皂。润滑剂往往不会粘附在钢棒的表面上,因此需要在挤出之前将润滑剂载体涂抹到钢棒上。十水硼砂可以用作此类润滑剂载体,在挤出之前的储存过程中将保护钢棒以防生锈。涂抹润滑剂载体的常用方法如下:

1. 通过浸入盛有盐酸或硝酸的槽中,清除钢棒上的所有锈蚀
2. 用水冲洗去除多余的酸
3. 通过浸入热水洗涤剂槽中以去除油脂和污垢
4. 用水冲洗
5. 浸入由五水硼砂制成的硼砂溶液中
6. 让钢棒干燥,然后将其储存或直接送入挤出机。

电镀

在使用瓦特浴对镍进行电镀时,使电流流过由硫酸镍、氯化镍和硼酸组成的电解液。镍盐分解成镍,相应的酸性成分和镍沉积在阴极上,阴极是要进行电镀的材料。镀镍使用的典型电解液包括:

- 硫酸镍: 300 克/升
- 氯化镍: 60 克/升
- 硼酸: 38 克/升。

硫酸镍提供了要沉积的镍的主要部分。氯化物可以改善阳极性能,提高沉积速率,有助于形成平滑的精细沉积物。*Optibor* 硼酸用于控制 pH 值,在电解过程中用作缓冲剂,防止镍沉积物变硬、出现裂纹和凹痕。可以使用其他缓冲剂,但是首选硼酸,因为它的性质稳定,容易以相对纯净经济的形式获得。

目前使用的其他浸浴类型包括氯化物浴和氟硼酸镍浴。用于构成电解液的镍盐不同,但在每种情况下都将硼酸用作首选的缓冲剂。氟硼酸的主要用途是电镀液(包括印刷电路的电镀),在氟硼酸盐生产过程中作为中间体。氟硼酸铋、氟硼酸镉、氟硼酸钴、氟硼酸铜、氟硼酸钼、氟硼酸铁、氟硼酸铅、氟硼酸镍、氟硼酸银、氟硼酸锡和氟硼酸锌最主要的最终用途是用于在电镀液中,包括印刷电路板的电镀。另外,还有少量消耗用作催化剂。在涂抹树脂进行防皱处理时,纺织工业还将氟硼酸锌用作固化剂。

采矿

硝酸铵燃料油 (AN-FO) 炸药在铜矿的某些硫化矿物区域内不稳定。自然氧化会导致所谓的“热点”,进而会导致 ANFO 炸药不稳定并发生反应。可以通过在爆破孔喷洒五硼酸铵溶液来控制“热点”。