

Amorf Bor Oksit Eldesi ve Karakterizasyonu

The Characterization and Production of Amorphous Boron Oxide

İ. Töre, N. Ay

Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

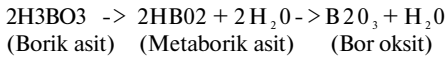
ÖZET: Bu çalışmada, borik asitten (H₃BO₃) amorf bor oksit (B₂O₃) eldesi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Normal şartlar altında oksitif atmosferde borik asit 500 °C ye kadar kademeli ısıtma hızlan ve süreleri kullanılarak ısıtma tabii tutulmuştur. Elde edilen camı bor oksit ve farklı ortamlarda öğütülen malzeme elementel analiz, XRD, FT-IR analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir. Özellikle öğütülen bor oksitin hidroskopik olduğu, ortam ve süresinin ise kristalin bor oksit oluşumuna neden olduğu tespit edilmiştir.

ABSTRACT: In this study, the characterization and production of amorphous boron oxide (B₂O₃) from boric acid (H₃BO₃) were investigated. Boric acid was heated inter graded up to 500 °C in atmospheric conditions. Glassy boron oxide and ground materials were analysed with elemental analysis, XRD, FT-IR. Especially grounded boron oxide was a hygroscopic material, it was found that grinding time and medium effects the crystalline boron oxide occurrence.

1. GİRİŞ

Borik asit (H₃BO₃), pek çok bor bileşiminin hidrolizinin son ürünüdür ve genellikle boraksın sulu çözeltisinin asitlendirilmesiyle üretilir (Taşçıoğlu, 1992; Materials Handbook, 2002). Mineral adı sasolite olup yoğunluğu 1,48 g/cm³'tür. Küçük özbiçimli, beyaz ve yağlı parlak görünümlü kristaller şeklindedir. Endüstride genellikle yapay borik asit kolemanitten elde edilir (Saniz ve ark., 1992)

Borik asitin susuzlaştırma işlemi iki basamaklı reaksiyonla gerçekleşmektedir.



H₃BO₃ kristal yapısı düzlemsel sıralı B₃O₃'lerin asimetrik H bağlarıyla bağlanmasından oluşur. Borik asit ısıtılmaya başlayınca su uzaklaşır. Halka şeklinde B ve O bağlan oluşur ve bora OH bağlanarak HBO₂ (metaborik asit) yapısı meydana

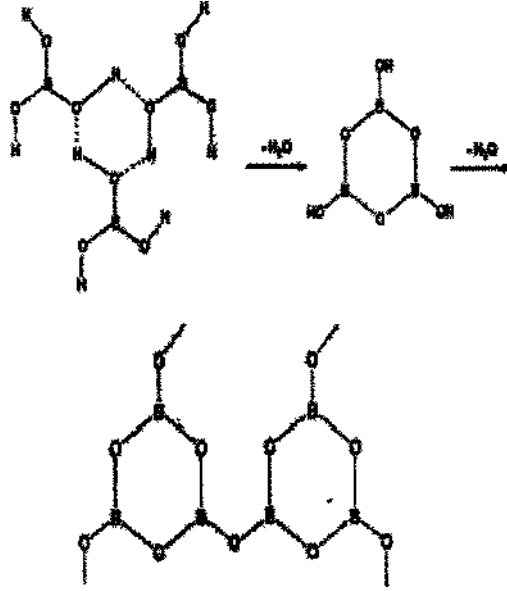
gelir. HBO₂ polimorfik yapıya sahiptir. Isıtmaya devam edilecek olursa bora bağlanan OH" lan uzaklaşır, tamamıyla susuzlaşmış B₂O₃ yapısı Şekil 1'de görüldüğü gibi oluşur (Stock, 1957; Nemodruk ve ark., 1969; Joo, 2000).

Borik asit 130°C'ye kadar ısıtıldığında kristalin HBO₂(IH) ve dönüşümü tamamlanmayan H₃BO₃ karışımından oluşur. Sıcaklık 150°C'ye çıkartılırsa kaba kristallerden oluşan HBO₂(OH) ye dönüşür. Sıcaklık 150°C'nin üzerine çıkarıldığında HBO₂(I) ve B₂O₃ elde edilir. Kraeck ve arkadaşları su -bor oksit sisteminde bu yapılan ilk defa ifade etmişlerdir (Adams, 1964; Brotherton ve ark., 1970).

Su -bor oksit denge diyagramı Şekil 2'de görülmektedir. Metaborik asitin 3 ayrı kristaline ait ötektik noktalar, ergime sıcaklıkları ve ağırlıkça %B₂O₃ miktarları Çizelge 1'dedir (Adams, 1964). HBO₂ ye ait polimorfik yapılar, HBO₂(I) kübik, HBO₂(n) monoklinik ve HBO₂(ITD) ortorombik kristal sistemlerinde oluşur. HBO₂(IH), H bağlarıyla

/ . Tore, N. Ay

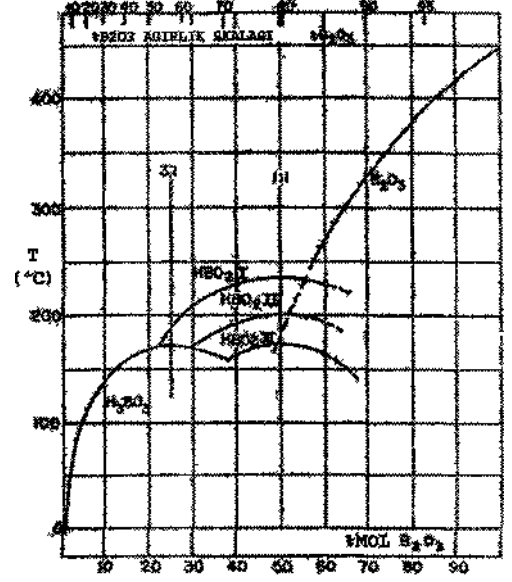
tabakalar içerisinde halka oluşturan trimerik $B_3O_3(OH)_3$ birimlerini içerir. $HBO_2(II)$ zigzag zincir şeklinde $B_3O_3(OH)(H_2O)$ yapısından meydana gelmekte ve B atomlarının 2/3'ü BO_3 yapısında trigonal, 1/3'ü BO_4 yapısında tetrahedral olarak bağlanmaktadır. $HBO_2(I)$, H bağlarıyla tetrahedral BO_4 gruplarının oluşturduğu üç boyutlu yapıya sahiptir (Moe, 1969).



Şekil 1. Borik asidin susuzlaştırma işleminde moleküler değişimin şematik gösterimi

Bor oksit camlarının yoğunluğu 1,83-2,56 g/cm^3 'dür. Ağ yapısı BO_3 lerin oluşturduğu halkalardan meydana gelir. B_2O_3 'ün yapısı ve yoğunluğu bor ve oksijenlerin bağlanma şekline göre değişmektedir. Yapıda bor ve oksijenden oluşan B_4O_6 , B_3O_6 , B_2O_4 gibi moleküllere rastlanmıştır. Buda özellikler üzerinde etkili olmaktadır (Bernatz, 2001; Moe, 1969; Sakowski ve ark., 2001).

Kristalin bor oksidin yoğunluğu 2,56 gr/cm^3 'den büyüktür. Üç boyutlu ağ yapısı düzlemsel BO_3 iyonlarından oluşmuştur. Yüksek basınç altında ise daha yoğun ($3,11 gr/cm^3$) ve BO_4 tetrahedralında olmuş yapıya sahiptir (Ramos ve ark., 1997).



Şekil 2. Su- Bor oksit denge diyagramı (Lewin ve ark., 1964)

Çizelge 1.Su- bor oksit sisteminde fiziksel sabitler.

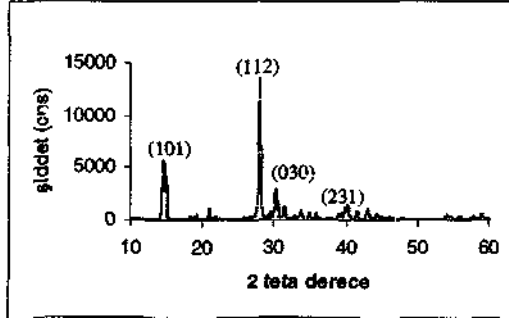
Yapı	% ağırlıkça B_2O_3	Ergime noktası (°C)
H_3BO_3	56,30	170,9
$H_3BO_3 = HBO_2(I) +$ sıvı	51	169
$H_3BO_3 + HBO_2(II)$	61,6	169,6 (ötektik)
$H_3BO_3 + HBO_2(III)$	69,8	158,8 (ötektik)
$HBO_2(I)$	79,45	236
$HBO_2(II)$	79,45	200,9
$HBO_2(III)$	79,45	176
$HBO_2(III) + B_2O_3$	82,5	235 (ötektik)

Kuru B_2O_3 cam numune atmosferik koşullara maruz kalırsa $B(OH)_3$ kristalleri hızla gelişir (Brüning, 2003). Amorf bor oksit genellikle bor bileşiklerini elde etmek için kullanıldığından öğütülmektedir. Büyüyen yüzey alanı nedeniyle daha çok $B(OH)_3$ kristali oluşabilir.

Bu çalışma, amorf B₂O₃ elde ettikten sonra öğütme işlemi sırasında oluşan B(OH)₃ ile B₂O₃ kristalinin varlığını tespit etmek amacıyla yapılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneylerde Etibor A.Ş.'den temin edilen %99,90 saflıkta, yoğunluğu 1,435 gr/cm³ olan, Malvern 2000 Mastersizer cihazı ile ölçülen (D50) tane boyutunun 300 um olduğu tespit edilen borik asit kullanılmıştır. Numunelerin karakterizasyonu Rigaku Rint 2000 difraktometresinde CuKα radyasyonu ile yapılmış ve XRD difraktogramı Şekil 3'de görülmektedir.



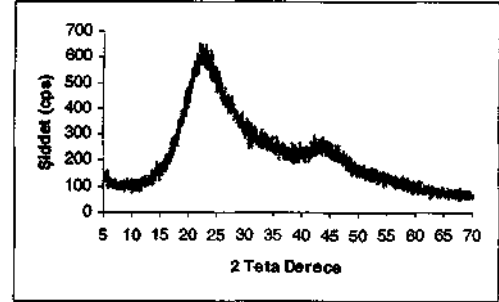
Şekil 3. Kullanılan borik asidin XRD difraktogramı

Isıl işlemler Nabertherm N 20/HR fırınında platin kroze kullanılarak yapılmıştır. Numuneler 1, 3, 5°C/dk ısıtma hızlarıyla 150°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 10, 15, 20 dakika tutulduktan sonra 500°C'ye kadar çıkılmıştır. Elde edilen sıvı B₂O₃ hızla soğutulmuştur. Bu örneklerden alınan camların ve öğütülen camların elementel analizi Carlo Erba 1108 CHNS cihazında gerçekleştirilmiş, XRD difraktogramları alınmış, Perkin Elmer Spectrum 2000 spektrometre cihazı ile FT-IR analizleri yapılmıştır. Öğütme işlemleri agat havan ve argon atmosferinde FRICHT tipi temper çelik bilyalı değirmende gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerinden elde edilen veriler tatlanılarak SIROQUANT yazılımı ile kantitatif mineralojik analizler yapılmıştır.

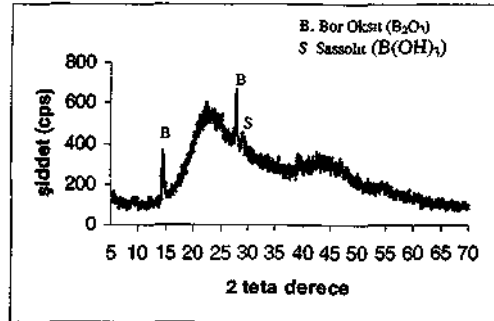
3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

Borik asitin susuzlaştırma işlemlerinde metaborik asidin polimorfik dönüşümleri dikkate alınarak

kademeli ısıtma işlemi seçilmiştir. H₃BO₃ + HB02(ni)'in mevcut olduğu ötektik civarında farklı ısıtma hızları ile (1, 3, 5°C/dk) ısıtılmış ve dönüşümü tamamlanması için 10, 15, 20 dk bekletilmiştir. 500°C'ye ısıtma devam edilip, su verme ile işlem tamamlanmıştır. Elde edilen öğütülmemiş örneklerin XRD difraktogramları sonucu yapının amorf olduğu tespit edilmiş ve 150°C de farklı süre beklemenin etkisi gözlenmemiştir (Şekil 4). 5°C/dk ısıtma hızı kullanılarak elde edilen örnek öğütüldüğünde XRD difraktogramlarında B(OH)₃ ve B₂O₃ pikleri görülmüştür (Şekil 5). Öğütme normal şartlar altında yapılmış ve numuneler desikatörde saklanmış, sonra XRD leri alınmış olduğundan amorf bor oksidin higroskopik olması nedeniyle yüzeyde tutulan su B(OH)₃ kristallerinin oluşmasına neden olmuş olabilir. B(OH)₃ kristallerinin oluşması ve büyümesinin oda sıcaklığında kolayca gelişebilen reaksiyonla olduğu belirtilmektedir (Ramos ve ark. 1997; McCalla ve ark. 2002; Adam ve ark., 1999). Böylece Şekil 5 de görülen sasolit pikinin varlığı açıklanabilmektedir.



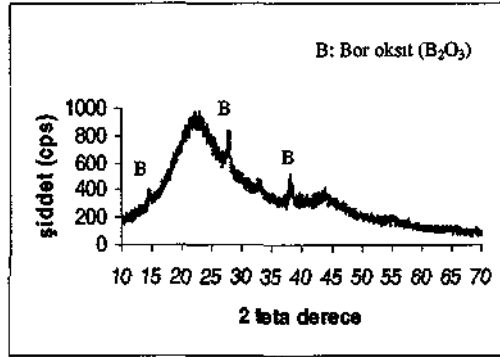
Şekil 4. 3°C/dk ısıtma hızında elde edilen bor oksidin öğütülmemiş halde XRD difraktogramı



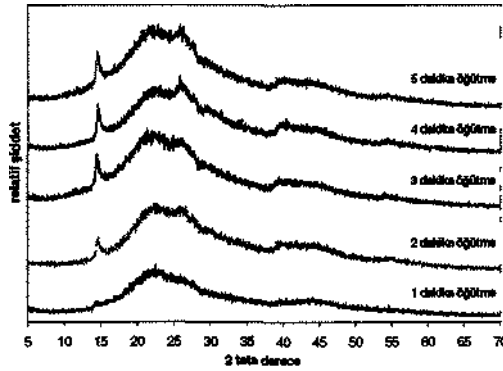
Şekil 5. 5°C/dk ısıtma hızında elde edilen bor oksidin N. Ş. A.'da öğütülmüş halde XRD difraktogramı

L. Töre, N. Ay

Öğütme ortamından kaynaklanan Qf⁴ ifuzyonunu önlemek için argon ortamında öğütme yapılmıştır. Öğütülmüş numunede amorf yapı ile B₂O₃ varlığı görülmüştür (Şekil 6). Amorf bor oksit basmç altında kaldığında kristalin B₂O₃ oluşabileceği belirtilmektedir (Aziz ve ark., 1985; Nicholas ve ark., 2003). Öğütme işlemleri ile taneler üzerine uygulanan kuvvetler amorf kristalin dönüşümü için gerekli enerjiyi sağlayıp, dönüşümü gerçekleştirebileceği düşünülmektedir. Öğütme süresi arttırılırsa numunelerde B₂O₃ piklerinin büyüdüğü tespit edilmiştir (Şekil 7).



Şekil 6. 3°C/dk ısıtma hızında argon ortamında öğütülmüş bor oksidin XRD difraktogramı



Şekil 7. Öğütme süresine bağlı olarak oluşan XRD difraktogramı

XRD difraktogramlarından minerallerin/ kristallerin miktarları belirlenebilir. Bu işlem çeşitli yazılım programları kullanılarak yapılmaktadır (Ritveld, 1969; Taylor, 1991). Bu çalışmada SIROQUANT

yazılımı kullanılmış olup analiz sonuçları Çizelge 2'de görülmektedir.

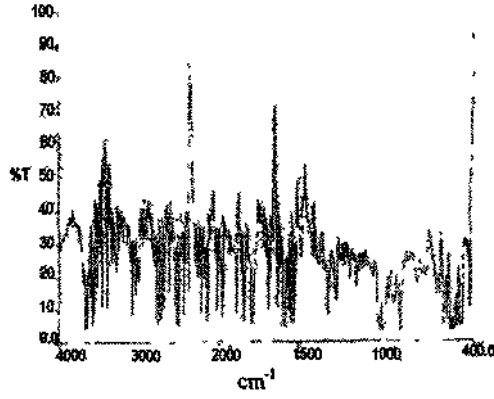
1 dakika öğütme sonucu %0,6 kristalin faz oluşmuş, öğütme süresi 2 kat arttırıldığında kristalin faz miktarı yaklaşık olarak 9 kat , 3 dk öğütüldüğünde ise 1 dk ya göre 20 kat artış meydana gelmiştir. Öğütme süresinin daha fazla arttırılmasının önemli bir değişiklik oluşturmadığı belirlenmiştir. Numuneler atmosferik koşullarda öğütülüp, hemen XRD çekimleri yapıldığından Şekil 5'de görülen B(OH)₃ pikleri tespit edilememiştir. Bu sonuçlar argon ortamında oluşan kristalin B₂O₃ piklerinde varlığını açıklamada yardımcı olmaktadır.

Çizelge 2. SIROQUANT yazılımı kullanılarak XRD difraktogramlarından elde edilen kantitatif analiz sonuçları.

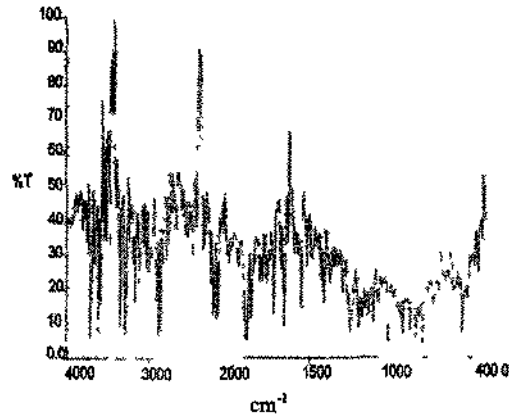
Numune Durumu	AMORF MADDE (%)	KRİSTALİN B ₂ O ₃ (%)
Öğütülmemiş	100	-
1 dakika öğütülme	99,4 (±0,3)	0,6 (±0,3)
2 dakika öğütülme	94,7 (±0,5)	5,3 (±0,4)
3 dakika öğütülme	87,7 (±0,2)	12,3 (±0,2)
4 dakika öğütülme	87,8 (±0,9)	12,2 (±0,7)
5 dakika öğütülme	87,4 (±0,3)	12,6 (±0,3)

3°C/dk ısıtma hızı kullanılarak hazırlanan örnekler atmosferik şartlarda ve argon ortamında öğütüldükten sonra elementel analiz yapılmıştır. Argon ortamında öğütülen numunede %1,8 H, atmosferde öğütülende %2,2 H, atmosferde öğütülüp 3 gün oda sıcaklığında ve ortamında bekletilen numunede ise %3,6 H olduğu tespit edilmiştir. Bulunan değerler öğütme ortamının ve saklama koşullarının yapıya giren OH⁻ miktarında etkili olduğu, öğütülen amorf bor oksitte hızla B(OH)₃ kristallerinin büyüyebileceği, XRD ve FTIR sonuçlarıyla uyumlu olduğu söylenebilir.

FTZR analizi yapıldığında öğütülmüş B₂O₃ yapısının amorf olduğu (Şekil 8) görülmektedir.



Œekil 8. 3 °C/dk ısıtma hızında elde edilen atmosferik koŒullarda öęütölmöŒ ve hemen analiz edilmiŒ B2O3 numunesine ait FTIR analiz sonucu



Œekil 9. Argon ortamında öęütölen B2O3 numunesine ait FTIR analizi

Motke ve arkadaşları (2002) çinko dop edilmiŒ kurŒun borat camlarının İR spektrasında simetrik (BO3)³⁻ birimlerini tespit etmiŒlerdir. Ramos ve arkadaşları (1997) B₂O₃ camları üzerinde yaptıkları çalıŒmada hidoksil absorpsiyon bandının yaklaŒık 3570 cm⁻¹ de, dıŒarıdan su baęlanmıŒ ise bunun yaklaŒık 3220cm⁻¹ de absorpsiyon bandı oluŒturduęu ifade edilmektedir. Amorf B₂O₃ numunelerinde tespit edilen H -OH ve H gruplarına ait bandlar atmosferik koŒullara maruz kalmıŒ örneklerde görölmüŒtür. Tespit edilen diğer bandlar literatürde görölen değerlerle uyumaktadır (Zhihong ve ark, 2003; Yu ve ark. 2000)

Argon ortamında öğütölen bor oksitin FTIR analizinde sadece güröltü Œeklinde piklerin var olduğu numunede literatürde belirtilen OH pikleri 3500 ve 3220 cm⁻¹ aralığında tespit edilememiŒtir (Œekil 9). Öęütölen numunede yapının tamamen amorf olduğu söylenebilir.

4. GENEL SONUÇLAR

Bu çalıŒmada ulaŒılan sonuçlar aŒaęıdaki baŒlıklarda sıralanabilir:

- Borik asidin 500°C ye kadar ısıtılıp hızlı soğutulması ile amorf bor oksit elde edilmektedir.
- Amorf bor oksit atmosferik koŒullarda öęütöldüęünde B(OH)₃ kristalleri oluŒmaktadır.
- Öğütme iŒlemleri sırasında amorf B₂O₃ bir kısmı kristalize olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Adam L., Peires D.M., Smolanoff J. N. ve Anderson S. C, 1999. *Reaction of Boron Oxide and BJD⁺ Cluster Ions with Water*, J. Physics Chem, 103, 226-234
- Adams R. M., 1964. *Boron, Metallo- Boron Compounds and Boranes*, Interscience Publisher, 60-89.
- Aziz M. J., Nygren E., Hays J. F. ve Turnbull D., 1985. *Crystal Growth Kinetics of Boron Oxide Under Pressure*, Journal of Applied Physics, 57, 2223
- Bernartz K. M., Echeverria I., Simon S. L. ve Plazek D. J., 2001. *Viscoelastic Properties of Amorphous Boron Trioxide*, Journal of Non-Crystalline Solids, 289, 9-16
- Briining R. ve Patterson S., 2003, *Thermal and Structural Properties of B2O3-H2O Glasses*, J. Matter. Res., 18, 10, 2494-2500
- Joo C, Werner-Zwanziger U., Zwanziger J. W., 2000. *The Ring Structure of Boron Trioxide Glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, 261, 282-286

/ . Tore, N. Ay

- Lewin E. M. at al., 1964. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society Inc., 528.
- Ma X., Unertl W. N. ve Erdemir A., 1999. *The Boron Oxide- Boric Acid System: Nanoscale Mechanical and Wear Properties*, J. Mater. Res., 14, No. 8, 3455-3466.
- Mccalla E. ve Brüning R., 2002. *Amorphization of Crystalline Orthoboric Acid on a Vitreous B2O3 Substrate*, J. Mater. Res., 17, No.12, 3098-3104.
- Materials Handbook, 2002. Ceramic Industry Bulletin, January
- Moe J. K., 1969. *The structure of Vitreous and Liquid Boron Oxide*, J. Of Non-Crystalline Solids, 1,269-284.
- Motke S. G., Yawale S.P. ve Yawale S. 2002. S., *Infrared Spectra of Zinc Doped Borate Glass*, Bull. Mater. Sei., 25, No: 1, 75-78.
- Nicholas J. D., Youngman R. E., Sinogeikin S. V., Bass, J. D. ve Keiffer J., 2003. *Structural Changes in Vitreous Boron Oxide*, Physics Chem. Glasses, 44, 3, 249-251
- Ramos M. A., Moreni J. A., Vieira S., Priereto C. ve Fernandez J. F., 1997. *Corelation of Elastic, Acoustic and Thermodynamic Properties in B₂O₃ Glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 221,170-180
- Rietveld, H.M., 1969. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 2, 65-71.
- Sakowski J. ve Herms G., 2001. *The Structure of Vitreous and Molten B2O3*, Journal of Non-Crystalline Solids, 293-295, 304-311.
- Saniz K. ve Nuhuğlu L, 1992. *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Yayın, 636, 61
- Stock A., 1957. *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1-16.
- Taşçıoğlu, S., 1992. *Bor ve Silisyum Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınlan, İstanbul.
- Taylor, J.C., 1991. *Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile*, Powder Diffraction 6, 2-9.
- Yu S., Ji J., Li T., Han M., Wang G., Yuan X., Li Z. ve Chen P., 2000. *Nanofilm with Cluster of Boron Suboxide and Their Infrared Absorbtion*, Solid State Communications, 115,307-311.
- Zhihong L., Shiyang G. ve Shuping X., 2003. *FT-IR Spectroscopic Study of Phase Transformation of Chloropinnote in Boric Acid Solution at 303 K*, Spectrochimica Acta Part A, 59,265-270.