

Originalarbeiten

Untersuchungen zur Verdampfung von Bor beim Einschmelzen von borhaltigen Glasgemengen

Von Klaus Heide, Erika Hartung, Hans Georg Schmidt und Ilona Ottlinger, Jena

(Mitteilung aus dem Otto-Schott-Institut der Friedrich-Schiller-Universität, Sektion Chemie, Jena)

(Eingegangen am 5. März 1985)

Durch die massenspektrometrische Analyse werden die Borverluste von Rohstoffgemengen beim Aufheizen bis zu 1200 °C unter Quasi-Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen analysiert. Als Borrohstoffe wurden Borsäure und Borax eingesetzt. Reine Borsäure kann vollständig als H_3BO_3 verdampfen, wenn durch den H_2O -Dampfdruck eine Zersetzung verhindert bzw. die Rückreaktion entsprechend $\text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3$ (Dampf) möglich wird.

Unter Nichtgleichgewichtsbedingungen wird die Verdampfung im wesentlichen durch die thermische Stabilität von HBO_2 und B_2O_3 bestimmt. Die Flüchtigkeit von HBO_2 kann vernach-

lässigt werden. B_2O_3 verdampft bei Abwesenheit von H_2O mit zunehmender Geschwindigkeit ab 1000 °C.

Bei Anwesenheit von Na_2CO_3 erfolgt parallel zur Verdampfung und Zersetzung der Borsäure eine Natriumboratbildung. Dampfförmige Borspezies bilden sich hierbei ab 800 °C (NaBO_2 (Dampf)) und je nach $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ab 1000 °C (B_2O_3 (Dampf)). Sowohl die Kristallstruktur der Borate als auch der Zusatz von SiO_2 beeinflussen zwar den Verdampfungsmechanismus nicht (d. h. nur monomere H_3BO_3 -, NaBO_2 - und B_2O_3 -Moleküle in der Dampfphase), es verändert sich aber bei Anwesenheit von SiO_2 die Verdampfungsgeschwindigkeit der borhaltigen Moleküle.

Investigation of the evaporation of boron during melting of boron-containing glass batches

The evaporation of boron was investigated by means of EG-MS-analysis by heating raw materials up to 1200 °C under equilibrium and nonequilibrium conditions. Orthoboric acid and borax were used as boron raw materials. A complete loss of orthoboric acid can be observed when the evaporation is run in H_2O atmosphere.

In the case of nonequilibrium evaporation the back reaction of H_2O resulting from the decomposition of boron acid into metaboric acid and steam is interrupted. The loss of boron results

from the B_2O_3 evaporation in a temperature range of more than 1000 °C.

In mixtures with Na_2CO_3 a sodiumborate formation results simultaneous to the evaporation and decomposition. Vaporous boron species are monomeric NaBO_2 (> 800 °C) and B_2O_3 molecules (> 1000 °C). The crystal structures of borates and the addition of SiO_2 do not influence the mechanism of evaporation but the evaporation rate.

Etude de l'évaporation du bore lors de la fusion de mélanges vitrifiables renfermant du bore

On analyse par spectrométrie de masse les pertes en bore de mélanges de matières premières chauffés jusqu'à 1200 °C dans des conditions de quasi-équilibre et de non équilibre. On emploie l'acide borique et le borax comme matières premières. L'acide borique pur peut s'évaporer complètement sous forme de H_3BO_3 si une décomposition est empêchée à cause de la pression de vapeur d'eau ou si la réaction de retour $\text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3$ (vapeur) est possible.

Dans des conditions de non équilibre, l'évaporation est déterminée essentiellement par la stabilité thermique de HBO_2 et B_2O_3 . La volatilité de HBO_2 peut être négligée. B_2O_3 s'évapore en l'absence de H_2O à une vitesse croissante à partir de 1000 °C.

En présence de Na_2CO_3 , parallèlement à l'évaporation et à la décomposition de l'acide borique, se forme du borate de sodium. Des types de bore à l'état de vapeur se forment en même temps à partir de 800 °C (NaBO_2 (vapeur)) et chacun suivant le rapport $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ à partir de 1000 °C (B_2O_3 (vapeur)). Bien que la structure cristalline des borates ainsi que l'addition de SiO_2 n'influencent pas en fait le mécanisme d'évaporation (c'est-à-dire seulement des monomères de molécules H_3BO_3 , NaBO_2 et B_2O_3 dans la phase vapeur), la présence de SiO_2 fait varier néanmoins la vitesse d'évaporation des molécules renfermant du bore.

1. Einleitung

Trotz der lange bekannten Beobachtung von Borverlusten beim Einschmelzen von Borosilicatgläsern liegen über den Mechanismus dieser Verdampfung nur mehr oder weniger begründete Spekulationen vor [1 bis 3]. Die Bestimmung der Verdampfungsverluste erfolgt indirekt, in der Regel über die Bestimmung des Masseverlustes eines vorgegebenen Glasgemenges. Die hieraus abgeleiteten in der Lite-

ratur veröffentlichten Daten für die Borverluste sind widersprüchlich [1 und 4]. Übereinstimmend wird lediglich festgestellt, daß die Temperatur, die Zeit und besonders der Alkali- und H_2O -Gehalt des Gemenges und der Schmelze von Bedeutung für die Borverdampfung sind. Für eine gezielte Beeinflussung der Verdampfung zur Optimierung des Rohstoffeinsatzes und der Produktionsqualität sowie zur Minimierung der Umweltbelastung sind Kenntnisse

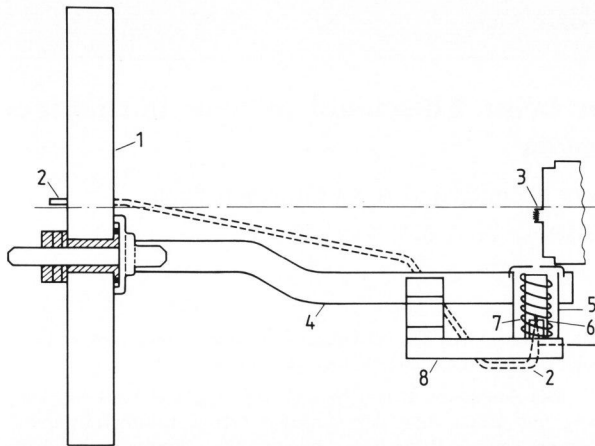


Bild 1. Ofen zum massenspektrometrischen Nachweis leichtkondensierbarer Dämpfe im Hochvakuum. 1: Flansch, 2: Thermoelement, 3: Kathode des Quadrupolmassenspektrometers, 4: Metallstäbe als Halterung und zur Heizstromzuführung, 5: Strahlungsreflektor mit Deckel, 6: Korundtiegel mit Pt-Einsatz, 7: Heizwicklung (Rh-Band), 8: Halterung für Tiegel und Thermoelement.

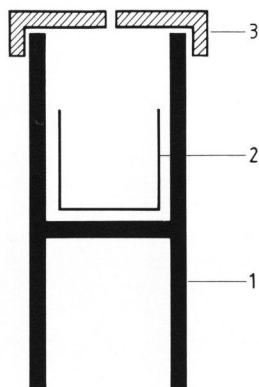


Bild 2. Effusionsmeßzelle mit austauschbarem Pt-Einsatz zur Analyse von Glasschmelzen. 1: Korundtiegel, 2: Pt-Einsatz, 3: Deckel mit Bohrung.

über den Verdampfungsmechanismus notwendig. Modellartig werden die Probleme bei der meßtechnischen Erfassung von Borspezies in der Dampfphase bei der Analyse der thermischen Zersetzung von Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) deutlich [5]. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war die Aufklärung der Verdampfung einfacher borhaltiger Glasrohstoffe sowie binärer und ternärer Gemenge in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung bei besonderer Berücksichtigung der kristallografischen Struktur der eingesetzten Borate. Grundlage der Untersuchungen bilden die einzelnen Komponenten, binären und ternären Mischungen des Systems $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$ bzw. Borax- SiO_2 als Modell für komplexere Borosilicatglasgemenge.

2. Meßmethodische Voraussetzungen

Der Nachweis leichtkondensierbarer Dämpfe, die bei der Erwärmung von Glasrohstoffgemengen entstehen, erfolgt mit dem in Bild 1 dargestellten programmiert heizbaren Mikroofen. Mit diesem Ofen läßt sich eine Probe im Vakuum oder in einer

Knudsen-ähnlichen Zelle nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm verdampfen. Die qualitative Analyse der Dampfphase erfolgt mit einem Quadrupolmassenspektrometer, dessen Ionenquelle nicht mehr als 2 cm vom Reaktionsraum entfernt ist. Auf diese Weise gelingt es, leichtkondensierbare Dämpfe, die bei einer Wärmebehandlung bis zu 1200°C gebildet werden, qualitativ zu analysieren. Bei Verdampfung im Vakuum sind Rückreaktionen weitgehend auszuschließen, so daß aus solchen Messungen Aufschlüsse über die Primärprozesse der Verdampfung erhalten werden können. Die Analyse des Dampfstrahles aus einer Knudsen-Zelle ergibt demgegenüber Informationen über den Mechanismus der Gleichgewichtsverdampfung. Beide Techniken wurden für die Analyse von Glasgemengen eingesetzt.

Die Analyse von leichtverdampfenden Schmelzen bereitet besonders bei Verwendung von Effusionszellen im Hinblick auf die Reinigung und die Wiederverwendung der Edelmetallzelle erhebliche technische Schwierigkeiten. Wie aus zahlreichen Messungen abgeleitet werden konnte, läßt sich für eine qualitative Analyse relativ unproblematisch die in Bild 2 dargestellte Effusionszelle einsetzen, die ohne Schwierigkeiten gereinigt und erneut beschickt werden kann.

Als Rohstoffe wurden sowohl p. a. Chemikalien als auch technische Rohstoffe verwendet. Borax wurde umkristallisiert, für die Analyse verwendete man polarisationsoptisch geprüfte Einkristalle. In einer gesonderten Versuchsreihe wurde der Einfluß des Kristallwassergehaltes in Abhängigkeit von der Lagerungszeit von Borax an Luft auf den Verdampfungsprozeß analysiert.

Zur Herstellung von Gemengen wurden die Substanzen vorsichtig in einer Reibschale vermischt und locker in den Analysentiegel eingefüllt. Als Analysator diente ein Quadrupolmassenspektrometer QMG 101 (Balzers, Liechtenstein). Analysiert wurden charakteristische Molekülonen bzw. Fragmente im Scan-Betrieb unter Verwendung von Peakselectoren. Folgende Analysenbedingungen wurden bei den Messungen eingehalten:

Ionenstrom: $0,73 \cdot 10^{-12} \text{ A/Pa}$ (10^{-10} A/Torr) bzw. $0,73 \cdot 10^{-13} \text{ A/Pa}$ (10^{-11} A/Torr);

Emissionsstrom: $0,2 \mu\text{A}$;

Scan-Geschwindigkeit: 3 s;

Auflösung: 800;

Kathodenspannung: 70 eV;

Kathodenmaterial: Rhenium;

Massebereich: 0 bis 100 bzw. 10 bis 400;

Druck im Analysenraum zu Beginn der Messung: $2,66 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ ($2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$);

Meßbereich des Spektrometers: bis $6,65 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ($5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$).

Die Meßdaten wurden analog und digital erfaßt und rechnergestützt zu Dateien zusammengestellt und

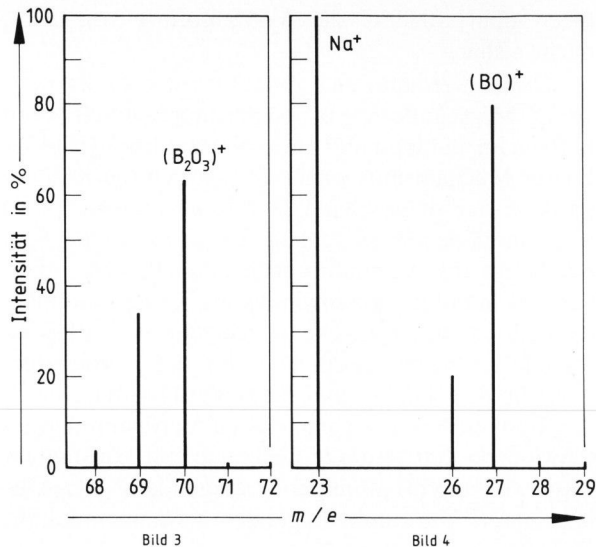


Bild 3. Isotopenmuster von B_2O_3 (Ausschnitt: m/e Molekülpeak $B_2O_3^+$).

Bild 4. Isotopenmuster von $NaBO_2$ (Ausschnitt: m/e Fragment $(BO)^+$).

verarbeitet. Die eindeutige Charakterisierung von Massenpeaks wird bei Bor durch die natürliche Isotopenhäufigkeit von ^{10}B und ^{11}B durch das typische Isotopenmuster erleichtert (Bilder 3 und 4).

Für die Serienuntersuchungen wurden die Fragmente m/e 10 und 11 sowie m/e 62 ($H_3BO_3^+$), m/e 66 ($NaBO_2^+$) und m/e 70 ($B_2O_3^+$) als Nachweis borhaltiger Spezies in der Dampfphase verwendet. Diese Daten erlauben es, zusammen mit der Änderung der H_2O - und CO_2 -Konzentration den Zersetzungs- und Verdampfungsmechanismus zu bestimmen.

3. Meßergebnisse

Grundlage für die Charakterisierung der Borverdampfung aus Rohstoffgemengen bei einer Wärmebehandlung ist die Aufklärung der thermischen Zersetzung und Verdampfung der eingesetzten Borrohstoffe. Unter diesen Borrohstoffen besitzen Borsäure H_3BO_3 und Borax $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8 H_2O$ eine besondere wirtschaftliche Bedeutung.

Die Borverluste beim Einsatz von Borsäure können schon bei relativ niedrigen Temperaturen durch die sogenannte Wasserdampflichkeit recht erheblich sein. In Bild 5 wird dieser Vorgang durch die massenspektrometrischen Messungen bei Vakuumverdampfung (Langmuir-Verdampfung (Nichtgleichgewichtsbedingungen)) und Verdampfung unter Knudsen-Bedingungen (Quasi-Gleichgewichtsbedingungen) in Abhängigkeit von der Temperatur qualitativ charakterisiert. In beiden Fällen erfolgt die Borverdampfung in zwei mehr oder weniger getrennten Bereichen. Beziehungen zu der parallel dazu ablaufenden H_2O -Freisetzung (aus einer thermischen Zersetzung der Borsäure zu Metaborsäure und Wasser) sind nicht sichtbar.

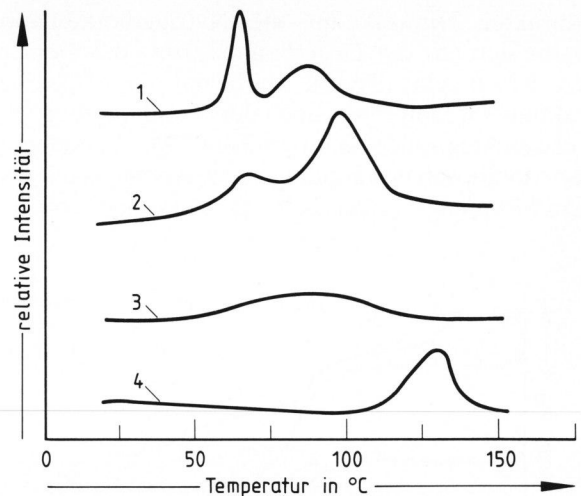


Bild 5. Verdampfung und Zersetzung von H_3BO_3 unter Knudsen-ähnlichen und Nichtgleichgewichtsbedingungen. 1: H_3BO_3 -Verdampfung unter Knudsen-Bedingungen, 2: H_3BO_3 -Vakuumverdampfung, 3: H_2O -Freisetzung unter Knudsen-Bedingungen, 4: H_2O -Vakuumverdampfung.

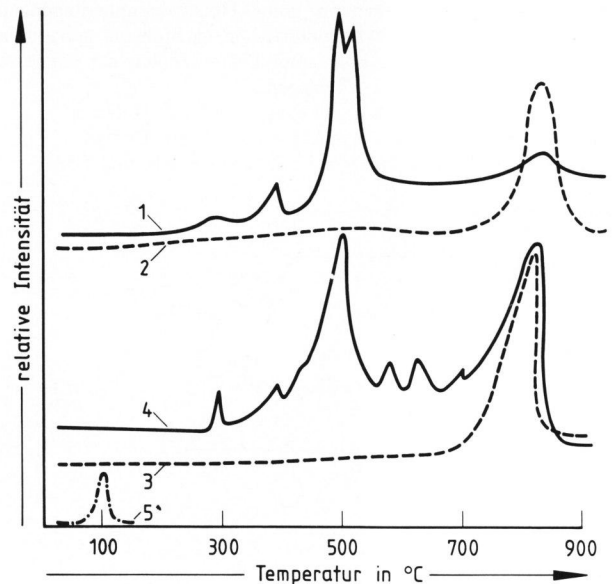


Bild 6. CO_2 -Abgabe und $NaBO_2$ -Verdampfung im System $Na_2CO_3-H_3BO_3$ unter Knudsen-ähnlichen und Nichtgleichgewichtsbedingungen. 1: CO_2 -Abgabe unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, 2: $NaBO_2$ -Verdampfung unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, 3: CO_2 -Abgabe unter Knudsen-ähnlichen Bedingungen, 4: $NaBO_2$ -Verdampfung unter Knudsen-ähnlichen Bedingungen, 5: H_3BO_3 -Verdampfung unter Knudsen-ähnlichen Bedingungen.

Die Wärmebehandlung eines binären Gemisches von Soda und Borsäure zeigt demgegenüber ein stark verändertes Verdampfungsverhalten (Bild 6). Dominiert für die Borverluste ist hier der Temperaturbereich zwischen 800 und 1000 °C. Das freigesetzte $NaBO_2$ weist auf eine weitgehende Umsetzung zu Natriumborat im Tieftemperaturbereich hin. Durch diese Reaktion wird die Borsäureverdampfung bei Temperaturen < 500 °C stark zurückgedrängt. Ein

indirekter Hinweis auf die Natriumboratbildung ergibt sich aus der Decarbonatisierung des Gemenges. Bild 6 zeigt dies für die beiden Grenzfälle der Vakuumverdampfung und der Verdampfung bei Verwendung einer Knudsen-Zelle. Mit Beendigung der Metaboratverdampfung ist in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ bei Tempera-

turen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ die Verdampfung von B_2O_3 nachweisbar.

Dieser Verdampfungsverlauf verursacht die zwei-stufige Masseänderung in den thermogravimetrischen Kurven im Vakuum und unter Normaldruck (Bild 7). Dieser Mechanismus wird weder durch die Kristallstruktur der eingesetzten Borate (Bilder 8a bis c) noch durch den Wassergehalt (Borax bzw. Dehybor) beeinflusst [6]. Veränderungen ergeben sich nur in der Verdampfungsgeschwindigkeit. Ganz besonders deutlich ist dieser Effekt bei Zugabe von SiO_2 . In Tabelle 1 sind als Beispiel hierfür die Temperaturbereiche der NaBO_2 - und B_2O_3 -Verdampfung sowie die Temperaturen der maximalen Verdampfungsgeschwindigkeiten ternärer Gemenge mit konstantem $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und steigendem SiO_2 -Gehalt unter Vakuumbedingungen zusammengestellt (Bild 9).

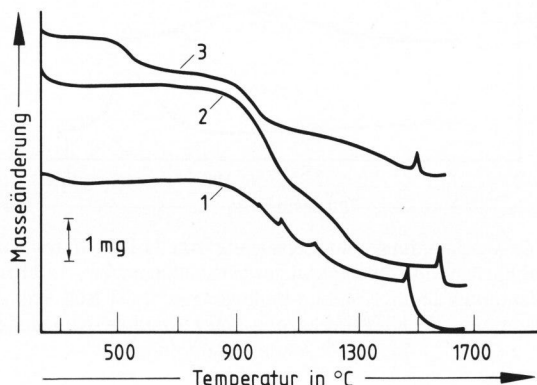


Bild 7. Thermogravimetrische Analyse von Soda-Borsäure-Quarz- bzw. Borax-Quarz-Gemengen unter Hochvakuumbedingungen (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min). Die nachfolgend genannten Einwaagen sind auf einen konstanten B_2O_3 -Gehalt in der Schmelze bezogen.

- 1 = $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2 : 4$ mit Borax
- 2 = $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2 : 2$ mit Borax
- 3 = $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2 : 2$ mit Borax und Soda

4. Diskussion der Ergebnisse

Die beschriebenen Messungen erlauben eine qualitative Erklärung der Flüchtigkeit von Bor aus borhaltigen Gemengen bei Temperatureinwirkung in Abhängigkeit von den eingesetzten Borrohstoffen. In Übereinstimmung mit den praktischen Erfahrungen ergibt sich bei der Verwendung von Borsäure unter Knudsen-Bedingungen ein beträchtlicher Verlust bereits ab $60\text{ }^\circ\text{C}$ durch die H_3BO_3 -Verdampfung.

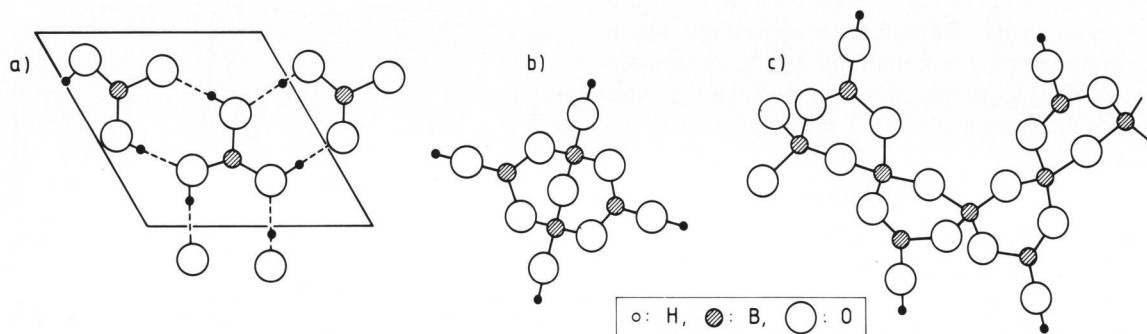
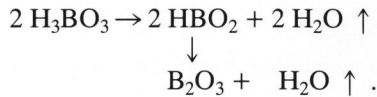


Bild 8a bis c. Kristallstrukturelle Baueinheiten in a) Borsäure, b) Borax, c) Kernit.

Tabelle 1. Thermische Zersetzung und Verdampfung von $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gemengen im Hochvakuum

Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ im Gemenge	Temperaturbereich der NaBO_2 - und B_2O_3 -Verdampfung in $^\circ\text{C}$		Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit in $^\circ\text{C}$	
	Borax- SiO_2	Soda-Borsäure	Borax- SiO_2	Soda-Borsäure
1 : 2 : 1 (22,99 % SiO_2)	780 bis 1560	710 bis 1500	945 1135	940 1150
1 : 2 : 2 (37,39 % SiO_2)	800 bis 1560	740 bis 1500	980 1250	960 1250
1 : 2 : 3 (47,17 % SiO_2)	820 bis 1560	–	1010 1380	–
1 : 2 : 4 (54,43 % SiO_2)	835 bis 1560	–	1040 1440	–

Diese Verdampfung läuft parallel zu der thermischen Zersetzung in Metaborsäure und B₂O₃:



Der bei der thermischen Zersetzung freigesetzte Wasserdampf reagiert mit der relativ wenig flüchtigen Metaborsäure sehr schnell unter Bildung von H₃BO₃-Dampf. Übereinstimmend hiermit beobachtet man daher in Wechselwirkung mit H₂O eine wesentlich stärkere Borsäureverdampfung als bei der Nichtgleichgewichtszersetzung. Wenn die Rückreaktion des Wasserdampfes auf die Metaborsäure verhindert werden kann, erfolgt eine erneute Borverdampfung erst oberhalb von 1000 °C als B₂O₃. Im Stabilitätsbereich der Metaborsäure ist der Dampfdruck so niedrig, daß Borverluste über Metaborsäure keine Rolle spielen.

Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß im Temperaturbereich zwischen 20 und 200 °C Borverluste nur über dampfförmige Borsäure erfolgen. Bei Wechselwirkung mit H₂O ist unabhängig von der Zersetzung zu Metaborsäure eine völlige Verdampfung als H₃BO₃ möglich (Bild 10). Unter Nichtgleichgewichtsbedingungen ist die Wechselwirkung der Metaborsäure mit dem Wasserdampf wesentlich geringer. Die thermische Zersetzung läuft in diesem Fall bis zu B₂O₃ (Bild 11).

Bei Anwesenheit von Soda werden diese Prozesse von einer Natriumboratbildung möglicherweise durch Bildung einer Carbonat-Borsäureschmelze überlagert. Dabei ist mit der Bildung einer röntgenamorphen glasartigen Natriumboratphase in Analogie zum thermischen Verhalten von Borax im Temperaturbereich > 300 °C mit Beginn der CO₂-Abspaltung zu rechnen. Im Temperaturbereich > 800 °C konnten nur zwei monomere Borspezies in der Dampfphase nachgewiesen werden: NaBO₂ (zwischen 800 und 1050 °C und B₂O₃ > 1050 °C). In Abhängigkeit vom Druck überlagern sich diese Vorgänge mehr oder weniger stark. Eine Beeinflussung der Borverluste ist in diesem Temperaturbereich nur durch die Kinetik des Schmelzprozesses zu erreichen.

5. Literatur

[1] Jebesen-Marwedel, H.; Brückner, R. (Hrsg.): Glastechnische Fabrikationsfehler. 3. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1980. [Ref. Glastech. Ber. 54 (1981) Nr. 4, 81R0638.]
 [2] Illig, H. J.: ABC Glas. Leipzig: VEB Dtsch. Verl. f. Grundstoffind. 1983. [Ref. Glastech. Ber. 57 (1984) Nr. 12, 84R1985.]

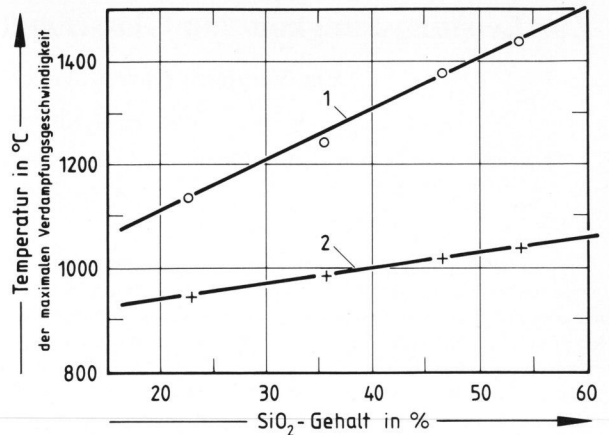


Bild 9. Abhängigkeit der Temperatur der maximalen Verdampfungsgeschwindigkeit für B₂O₃ (1) und NaBO₂ (2) vom SiO₂-Gehalt.

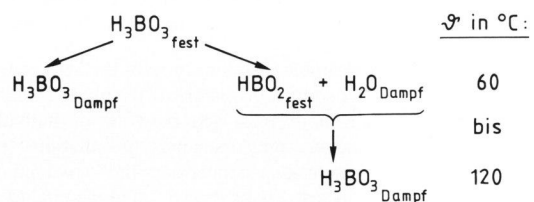


Bild 10. Borverluste durch vollständige Verdampfung als H₃BO₃ bei Wechselwirkung mit H₂O.

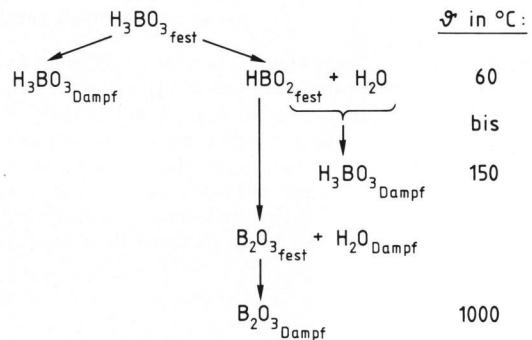


Bild 11. Thermische Zersetzung von H₃BO₃ unter Nichtgleichgewichtsbedingungen.

[3] Nölle, G.: Technik der Glasherstellung. 2. Aufl. Leipzig: VEB Dtsch. Verl. f. Grundstoffind. 1982.
 [4] Bader, E.: Kombinierte Methode der DTA und Gasprofilmessung mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Untersuchung von Pyrex-Gemengen. Silikattechnik 28 (1977) Nr. 1, S.23–26.
 [5] Hartung, E.; Heide, K.; Naumann, R. u. a.: Untersuchung zur thermischen Zersetzung von Boraten. T. 1//Untersuchungen an Borax Na₂B₄O₅(OH)₄ · 8 H₂O. J. Thermal Anal. 26 (1983) S. 277–284.
 [6] Hartung, E.: Grundlagenuntersuchungen zum Zersetzungs- und Verdampfungsverhalten in den Systemen Na₂O–B₂O₃ [NaO–BO] und Na₂O–B₂O₃–SiO₂ [NaO–BO–SiO]. Univ. Jena, Diss. A, 1982. 86R0195