

PROCESOS DE NITRURACION DE VIDRIOS BORICOS EN PARTICULAS DE DIAMETRO SUPERIOR A 0,15 mm.

Ma I. NIETO

J.L. OTEO

Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.)
Arganda del Rey, Madrid

77/4/0080A

RESUMEN

Se estudia el mecanismo de incorporación de nitrógeno entre 700^o y 1.200^o C en un vidrio del sistema B₂O₃-Li₂O (10 o/o mol Li₂O), utilizando partículas con un diámetro comprendido entre 0,50 - 0,15 mm. Las técnicas empleadas son: difracción de rayos X espectrografía infrarroja, pérdida de peso y microscopía electrónica de scanning.

Se establecen los intervalos de temperatura en los que predominan las formas -NH₂, -NH- y -N- respectivamente, así como el límite de temperatura a partir del cual el vidrio fundido, no nitrurado, da lugar a la redisolución del nitruro de boro formado.

SUMMARY

The mechanism of incorporation of Nitrogen between 700^o and 1.200^oC is studied in a glass of the system B₂O₃-Li₂O (10 o/o mol Li₂O) using particles with a diameter between 0,50 and 0,15 mm. The techniques used are: X-ray diffraction, infrared spectrography, loss of weight and electron microscopy scanning.

Ranges of temperatures with predominance of the forms -NH₂, -NH- and -N- are established as well as the limit of temperature from which the fused glass, unnitrated, yields the dissolution of Boron nitride formed.

RESUME

On étudie le mécanisme d'incorporation du nitrogène entre 700^o et 1.200^oC dans un verre du système B₂O₃-Li₂O (10 o/o mol Li₂O), en utilisant des particules avec un diamètre compris entre 0,50 - 0,15 mm. Les techniques employées sont: diffraction de rayons X, spectrographie infrarouge, perte de poids et microscopie électronique de scanning.

On établit les intervalles de température dans lesquels prédominent les formes -NH₂, -NH- et -N- respectivement, ainsi que la délimitation de température à partir de laquelle le verre fondue, non pas nitruré, donne lieu à la redissolution du nitrure de bore formé.

ZUSAMMENFASSUNG

In der Arbeit wird die Mechanik der Stickstoffaufnahme zwischen 700 und 1.200^o C an einem Glas des Systems B₂O₃-Li₂O (10 o/o Mol Li₂O) und speziell an Gläsern von 0,50 - 0,15 mm. Stärke untersucht. Hierbei werden folgende Verfahren verwendet: Röntgenbeugung, IR-Spektrographie, Bestimmung des Gewichtsverlustes und Rasterelektronenmikroskopie.

Es werden die Temperaturintervalle bestimmt, in denen jeweils die Phasen -NH₂, -NH- bzw. -N- überwiegen, ferner die Grenztemperatur, von der ab die nichtnitrierte Glasschmelze zur Wiederauflösung des gebildeten Bornitrids führt.

1.-INTRODUCCION

Los trabajos realizados anteriormente sobre los procesos de nitruración de los vidrios bóricos (1) y (2), se llevaron a cabo sobre muestras con tamaño de grano inferior a 0,05 mm., en las que la reacción transcurre a gran velocidad, lo que dificulta en gran manera el estudio del proceso.

Con objeto de determinar el mecanismo del proceso y calcular las energías de activación, se ha realizado este estudio sobre muestras de tamaño superior a 0,15 mm., lo que puede permitirnos fijar los tratamientos en los que dominan las formas -N-, -NH- y -NH₂.

Los datos aportados en este estudio, junto a los obtenidos utilizando otros tamaños de partículas, permiten establecer un esquema general, válido para la nitruración de los vidrios de boratos alcalinos.

La nitruración de este tipo de vidrios debe dar lugar a una fuerte alteración estructural en la constitución del retículo vítreo, cuyo estudio se ha abordado fundamentalmente a través de la espectroscopía infrarroja, siguiendo la interpretación de Krogh-Moe (3) de los espectros infrarrojos de vidrios de borato, admitiendo en el retículo vítreo de borato la existencia de grupos moleculares caracterizados y definidos, con estructura similar a los presentes en boratos cristalinos.

2.-PREPARACION DE MUESTRAS Y TRATAMIENTOS

Este estudio se ha llevado a cabo sobre un vidrio de borato de litio con contenido en óxido modificador del 10 o/o molar, ya que como pudo observarse en trabajos anteriores esta composición es la que se nitrura en mayor grado.

La mezcla vitrificable, (B₂O₃ Merck reactivo para análisis. CO₃Li₂ Merck reactivo para análisis) cuidadosamente homogeneizada, se fundió en crisol de platino a 1100°C durante 20 minutos en horno eléctrico. Antes del tratamiento gaseoso se trituró el vidrio obtenido, seleccionando la fracción cuya distribución granulométrica se muestra en la Tabla I.

Del total de la fracción se tomaron muestras de aproximadamente 1 gr., que se trataron en un horno tubular horizontal, a temperaturas de 700°, 750°, 800°, 900°, 959°, 1000°, 1100°, 1150° y 1200°C, y tiempos comprendidos entre 0 y 24 h., en atmósfera controlada de N₂/NH₃ en proporción volumétrica 3:1. En todos los casos la temperatura de calentamiento fué aproximadamente de 10°C/m y la de enfriamiento de 1°C/min.

T A B L A I

Distribución granulométrica del borato de litio vítreo (90 o/o mol B₂O₃, 10 o/o mol Li₂O) utilizada para la nitruración.

<u>Intervalo de diámetros (mm)</u>	<u>o/o peso</u>
0,40 - 0,43	34,25
0,30 - 0,40	21,17
0,25 - 0,30	15,43
0,20 - 0,25	13,68
0,15 - 0,20	15,45

Hasta 1000°C las partículas sometidas a tratamiento no presentan sinterización alguna, permaneciendo perfectamente sueltas, siendo a partir de esta temperatura cuando aparece un fondo fundido de vidrio que no ha reaccionado, y sobre él, el resto de los granos atacados.

3.-METODOS DE ESTUDIO Y RESULTADOS OBTENIDOS

3.1. Pérdida de peso

Todas las muestras se pesaron antes y después del tratamiento. Los porcentajes de las pérdidas de peso experimentadas se recogen en la Tabla II. Su representación frente a la temperatura de tratamiento, figura 1, muestra que todas las curvas siguen un mismo hábito, análogo al encontrado en partículas de menor tamaño, y que si bien, en todos los casos las pérdidas de peso son superiores a las que se experimentan cuando se realizan estos tratamientos en atmósfera de aire, es a partir de la temperatura de 1000°C cuando la reacción progresa a gran velocidad.

Para calcular la o las energías de activación del proceso, según el método expuesto por Horton (4), se representaron los porcentajes de las pérdidas de peso frente al tiempo de tratamiento, figura 2, en la que se observa una variación lineal en todos los casos hasta el tiempo de 6 h., desviándose después por procesos de volatilización, redisolución e inversión de la reacción, como veremos más adelante.

Representando el logaritmo de las pendientes frente a la inversa de la temperatura, figura 3, y haciendo uso de la ecuación de Arrhenius se obtuvieron claramente tres rectas, a partir de las cuales se calcularon las energías de activación. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III.

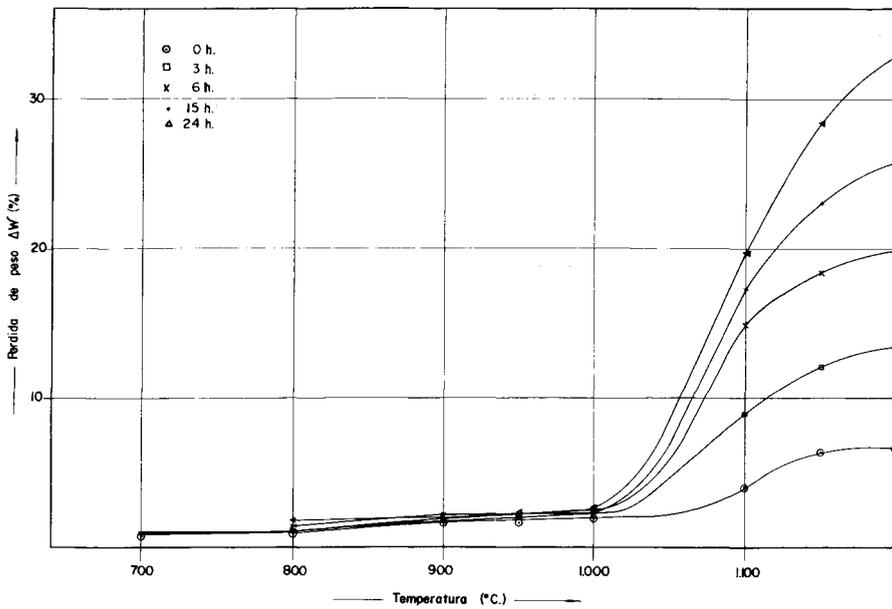


Fig. 1.-Variación de la pérdida de peso de las muestras en función de la temperatura de tratamiento.

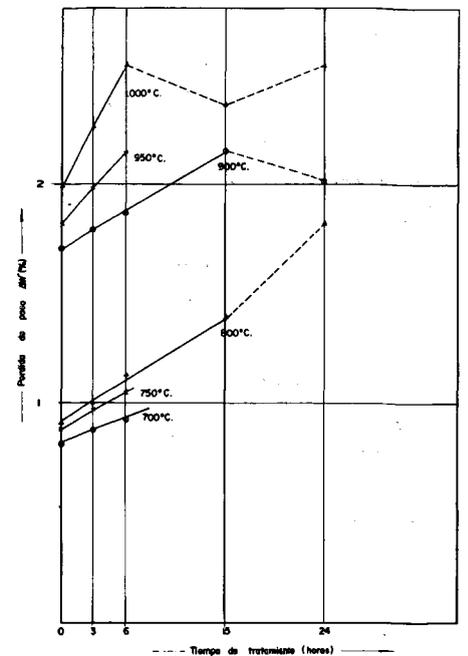


Fig. 2.- Variación de la pérdida de peso de las muestras en función del tiempo de tratamiento. (Fotos superior e inferior)

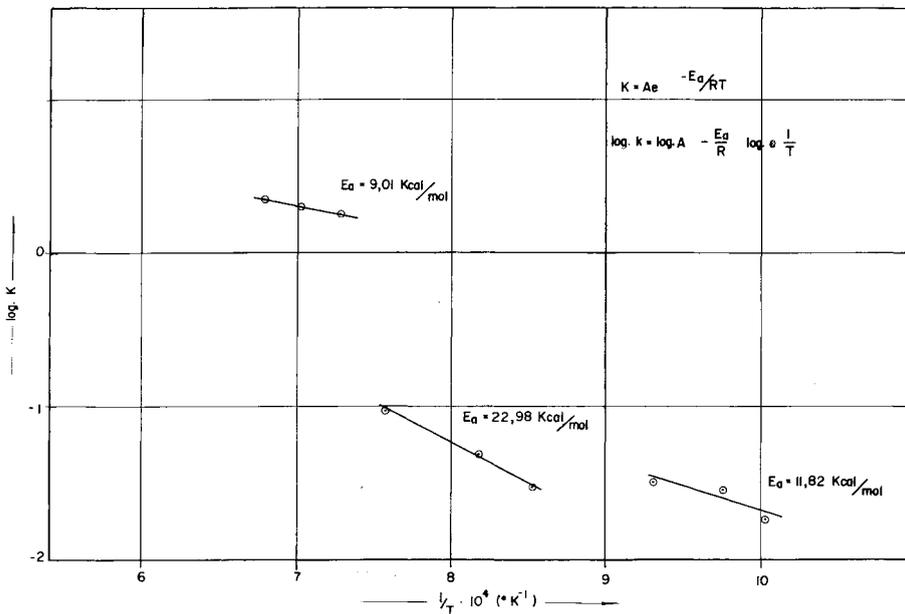


Fig. 3.-Variación de la constante de velocidad en función de la inversa de la temperatura absoluta de las muestras tratadas, según la ecuación de Arrhenius.

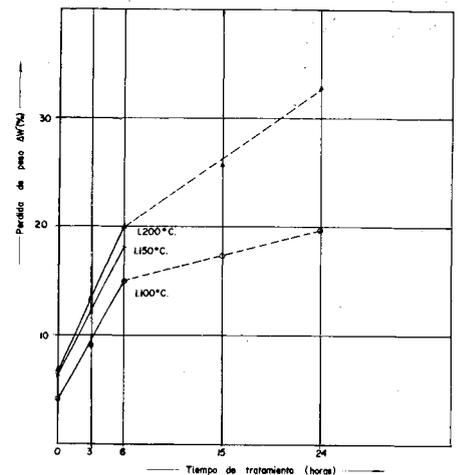


TABLA II

Perdida de peso Δw (o/o) de las muestras en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento

T(°C)/t (h.)	0	3	6	15	24
700	0,82	0,88	0,93		
750	0,88	0,97	1,05		
800	0,91	1,00	1,13	1,39	1,82
900	1,71	1,79	1,87	2,15	2,01
950	1,81	1,98	2,14		
1000	1,99	2,26	2,54	2,36	2,54
1100	4,17	9,04	15,02	17,29	19,67
1150	6,23	12,20	18,40		
1200	6,38	13,42	19,93	25,73	32,86

3.2. Identificación por difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X obtenidos, se representan en las figuras 4 a 9, comparando cada serie de tratamientos con el vidrio original.

Las muestras tratadas a 700°C no presentan ninguna fase cristalina.

En el tratamiento a 800°C, 0h, se aprecia la existencia de pentaborato de litio ($5B_2O_3 \cdot Li_2O$). A 3 y 6 h. no aparece ninguna fase cristalina, mientras que a 15 y 24 h. se identifica claramente el $5B_2O_3 \cdot Li_2O$.

En todos los tratamientos a 900°C se identifican las fases triborato de litio ($3B_2O_3 \cdot Li_2O$) y $5B_2O_3 \cdot Li_2O$.

Las muestras tratadas a 1000°C, 0h, no pre-

TABLA III

VALORES DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD Y DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACION DE LOS DISTINTOS TRATAMIENTOS

T(°C)	Nº pts.	K	φ	log. A	φ	Ea(Kcal/mol)
700	3	0,0183	0,9986			
750	3	0,0283	0,9994	0,9357	0,9582	11,82
800	4	0,0321	0,9973			
900	4	0,0295	0,9992			
950	3	0,0550	0,9998	2,7901	0,9785	22,98
1000	3	0,0916	0,9999			
1100	3	1,8083	0,9983			
1150	3	2,0283	0,9999	1,6899	0,9999	9,01
1200	3	2,2583	0,9997			

$$\Delta w = K t^{\varphi} b$$

$$\log. K = \log. A - E_a/R \log. e 1/T$$

$$2 \theta \longrightarrow$$

sentan ninguna fase cristalina, mientras que a 3 y 6 h. se identifica $5B_2O_3 \cdot Li_2O$ y por primera vez nitruro de boro (NB). A partir de 15 h. aparece unicamente NB.

En todos los tratamientos a $1100^\circ C$ se identifica NB, observándose que el pico de máxima difracción aumenta su intensidad hasta el tratamiento de 6 h., a partir del cual permanece estacionario. En los tratamientos de 3 y 6 h. coexiste con la fase tetraborato de litio ($4B_2O_3 \cdot Li_2O$).

Analogamente en todos los tratamientos a $1200^\circ C$ existe NB, pudiéndose observar que el máximo de difracción se obtiene para la muestra tratada durante 3 h. Solamente en el tratamiento de 0h se identifica también $4B_2O_3 \cdot Li_2O$.

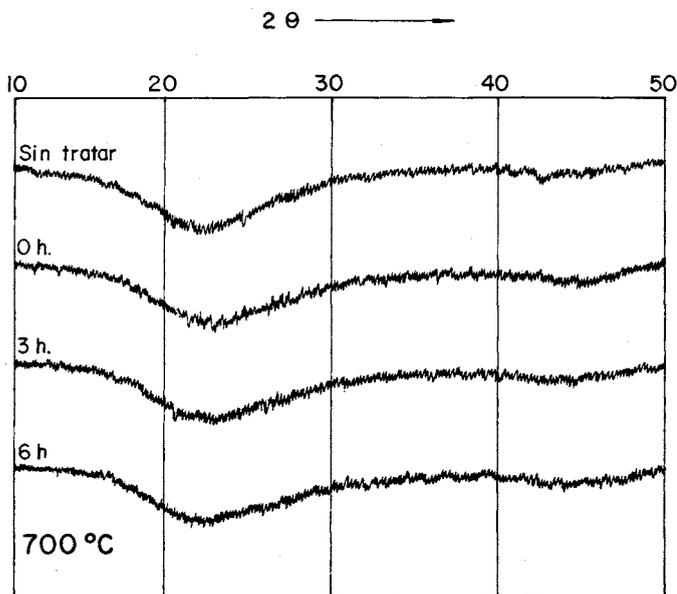


Fig. 4.-Diagramas de difracción de rayos X de las muestras tratadas a $700^\circ C$.

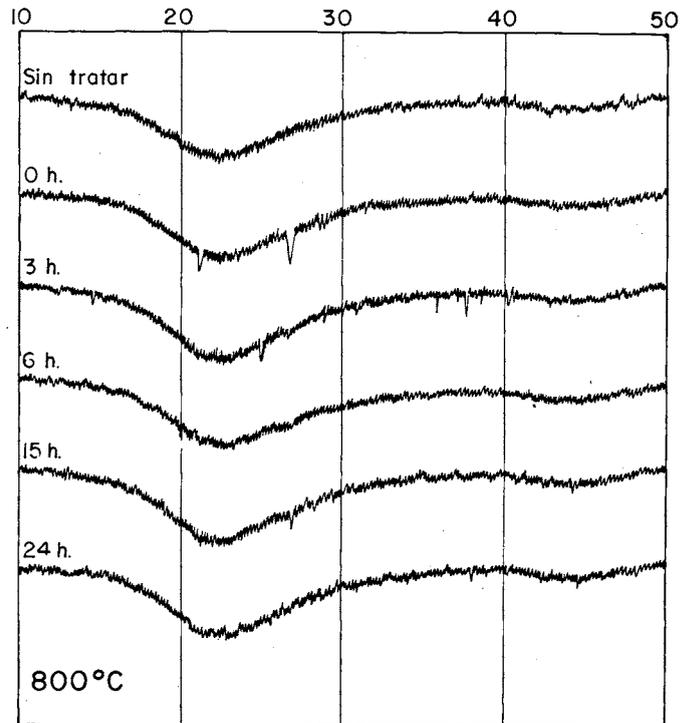


Fig. 5.-Diagramas de difracción de rayos X de las muestras tratadas a $800^\circ C$.

3.3. Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos se obtuvieron mediante la técnica de dilución de la muestra en BrK, utilizando para la confección de las pastillas concentraciones similares de muestra y diluyente.

Los espectros obtenidos se muestran en las figuras 10 a 15. Su estudio se ha realizado, por un lado atendiendo a la aparición o desaparición de bandas específicas correspondientes a las vibracio-

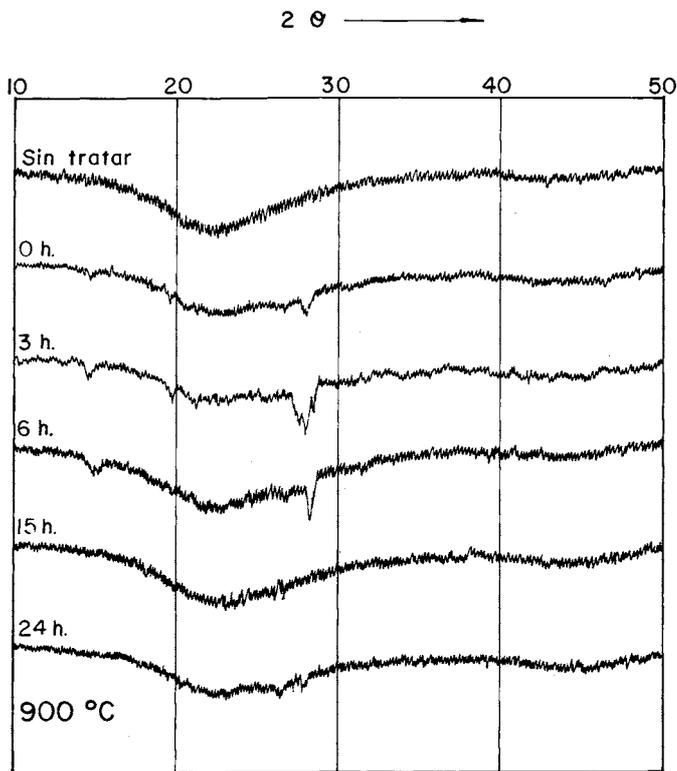


Fig. 6.-Diagramas de difracción de rayos X de las muestras tratadas a 900°C.

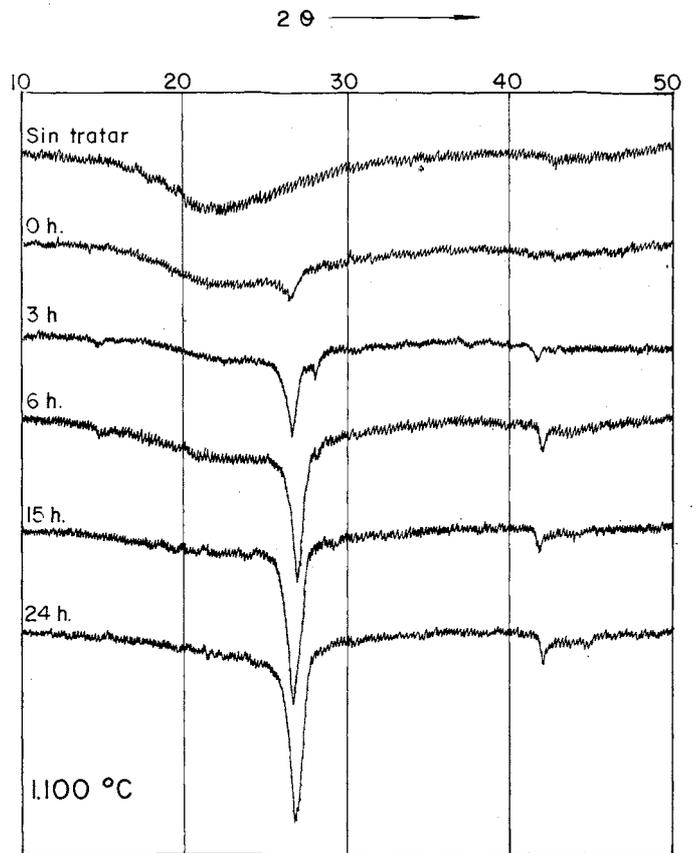


Fig. 8.-Diagramas de difracción de rayos X de las muestras tratadas a 1100°C.

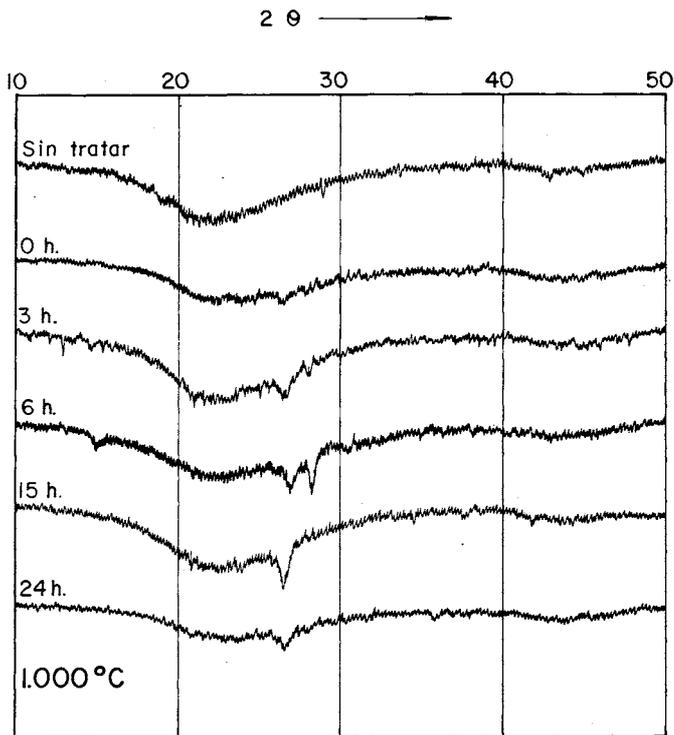


Fig. 7.-Diagramas de difracción de rayos X de las muestras tratadas a 1000°C.

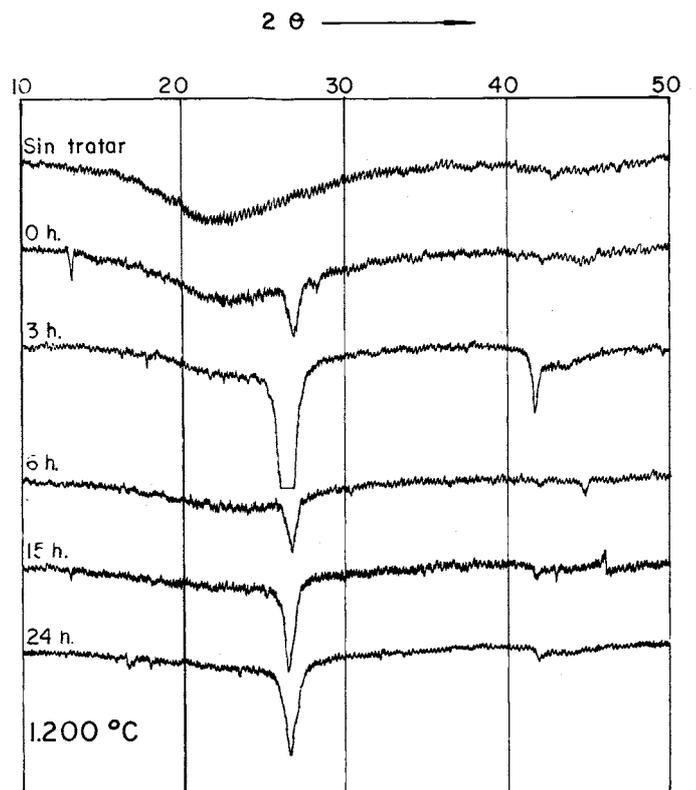


Fig. 9.-Diagramas de difracción de rayos X de las muestras tratadas a 1200°C.

nes características de los grupos BO_3 , BO_4 y B-OH , y por otro en conjunto, estudiando las diferenciaciones o indiferenciaciones de las unidades estructurales: pentaborato, triborato, boroxol, etc.

Entendemos por "indiferenciación" el proceso mediante el cual, observando el retículo vítreo en su conjunto es imposible la caracterización en él de determinados grupos moleculares, y "diferenciación" el proceso que da lugar a que esta caracterización sea posible. Este proceso no corresponde al hecho de que se particularice una estructura individualizada, que representaría la tendencia del retículo a orientarse hacia una determinada estructura, sino que dentro de la total complejidad reticular, se pueden diferenciar estructuras peculiares, lo que no niega la posibilidad de una estructura compleja no orientada.

La atribución de bandas específicas se lleva a cabo de acuerdo con Krogh-Moe (3) y Borrelli y Goug-Jen Su (5), y con los resultados obtenidos de los espectros realizados por nosotros de los siguientes compuestos: BO_3H_3 , B_2O_3 Merck, B_2O_3 fundido, $\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}$, borax hidratado ($2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y borax anhidro, que se representan en la figura 16.

Las muestras tratadas a 700°C presentan una diferenciación creciente hasta el tiempo de 6 h., simultaneo a un aumento de la banda de vibración infrarroja del grupo B-OH (540 cm^{-1}). A partir de este tiempo de tratamiento no poseemos datos experimentales.

En el tratamiento a 800°C tiene lugar una indiferenciación creciente hasta el tiempo de 6 h., a partir del cual se aprecia una diferenciación en la que predomina el grupo pentaborato.

Analogamente las muestras tratadas a 900°C presentan una indiferenciación hasta el tiempo de 3 h., a partir del cual aparece una diferenciación clara. Cabe destacar en este caso que la banda de

vibración del grupo B-OH muestra un máximo de intensidad en el tratamiento a 15 h.

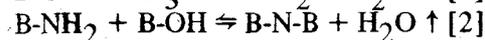
En los tratamientos a 1000°C se observa una indiferenciación creciente de la estructura, acompañada de una disminución de la banda de vibración del grupo B-OH , hasta el tiempo de 15 h., mientras que el espectro obtenido de la muestra tratada durante 24 h. es muy similar al del tratamiento de 0 h.

Las muestras tratadas a 1100°C presentan una indiferenciación creciente hasta el tiempo de 24 h., observándose también el filtro de Christiansen, (sobre los 800 cm^{-1}), típico del nitruro de boro. Cabe resaltar en este caso que, a partir del tratamiento durante 15 h., desaparece la banda de vibración de 1430 cm^{-1} , una de las vibraciones características del grupo BO_3 , y que es muy intensa en el resto de los espectros estudiados anteriormente.

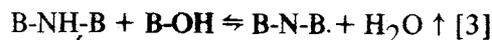
En el tratamiento a 1200°C 0 h se observa una diferenciación, mientras que a partir de éste puede apreciarse una indiferenciación que está más acentuada a 3 h. Como en el caso anterior, en todos los espectros se identifica el filtro de Christiansen, y a partir del tratamiento a 0 h desaparece la banda de 1430 cm^{-1}

4.-DISCUSION DE RESULTADOS

Las reacciones sucesivas del proceso fijadas en los trabajos anteriores son:



H



R

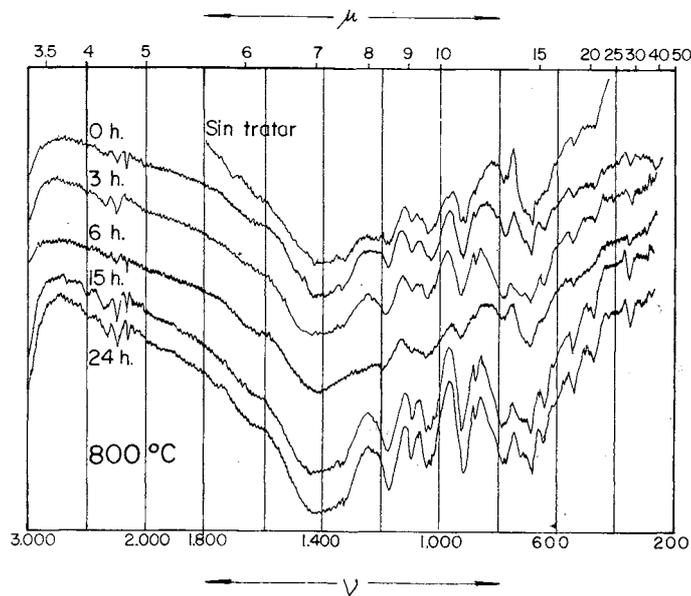
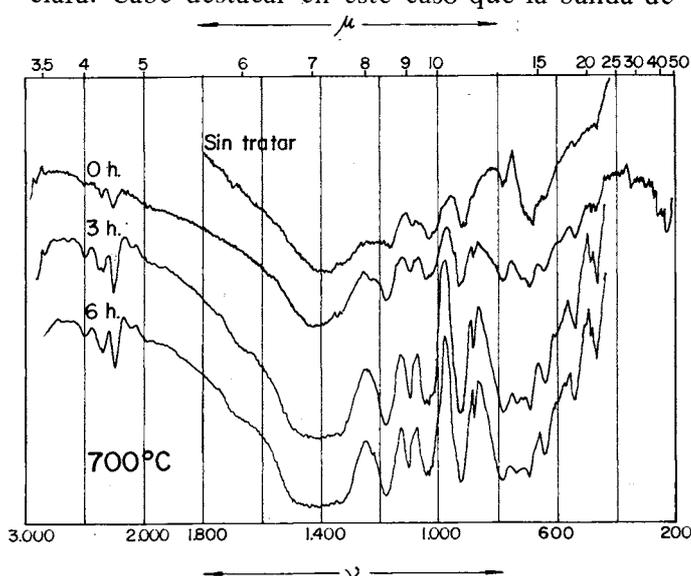


Fig. 10.-Espectros de absorción infrarroja entre 3,5 y 50 micras de las muestras tratadas a 800°C .

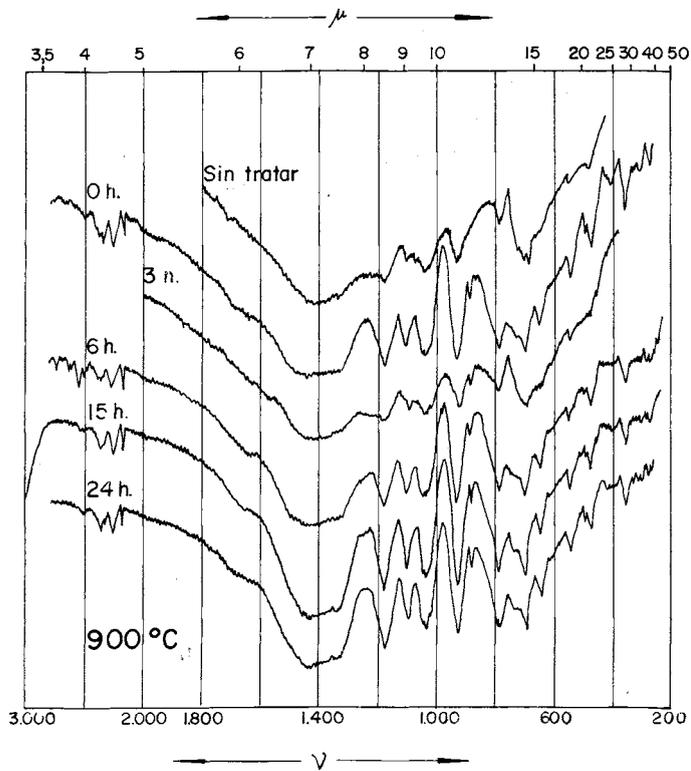


Fig. 12.-Espectros de absorción infrarroja entre 3,5 y 50 micras de las muestras tratadas a 900°C.

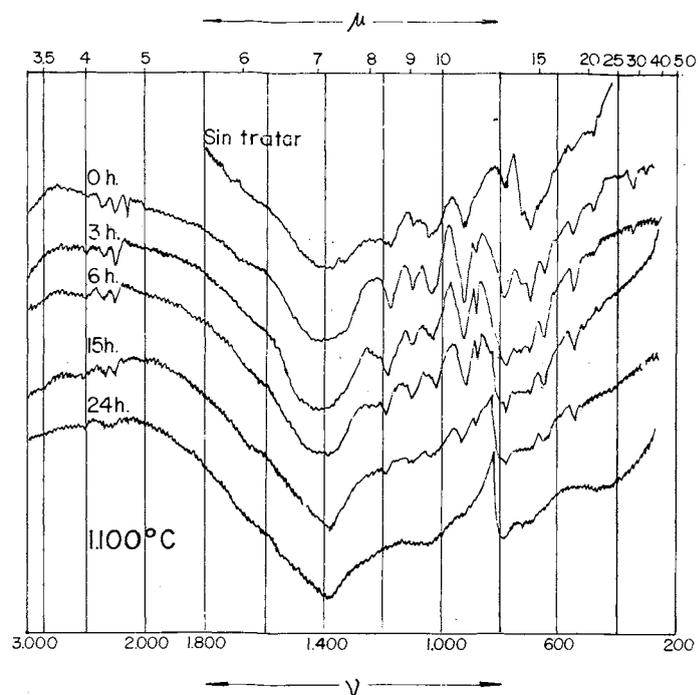


Fig. 14.-Espectros de absorción infrarroja entre 3,5 y 50 micras de las muestras tratadas a 1100°C.

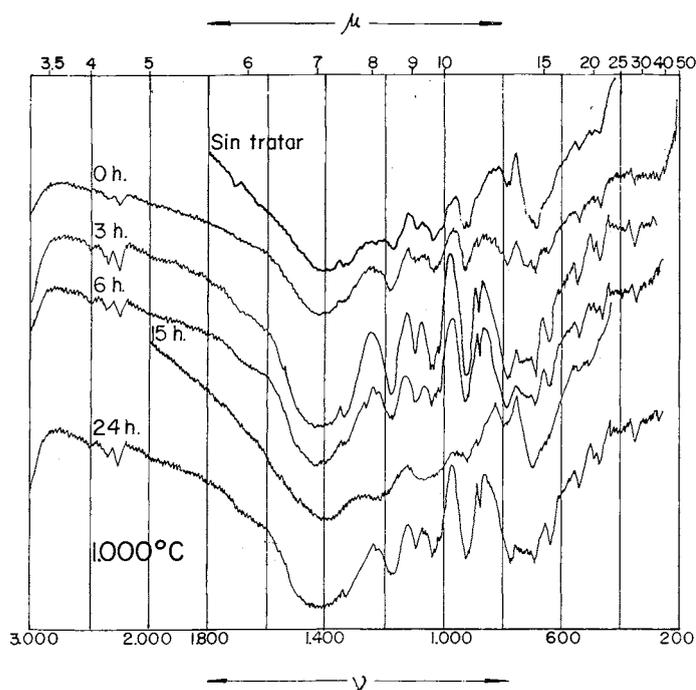


Fig. 13.-Espectros de absorción infrarroja entre 3,5 y 50 micras tratadas a 1000°C.

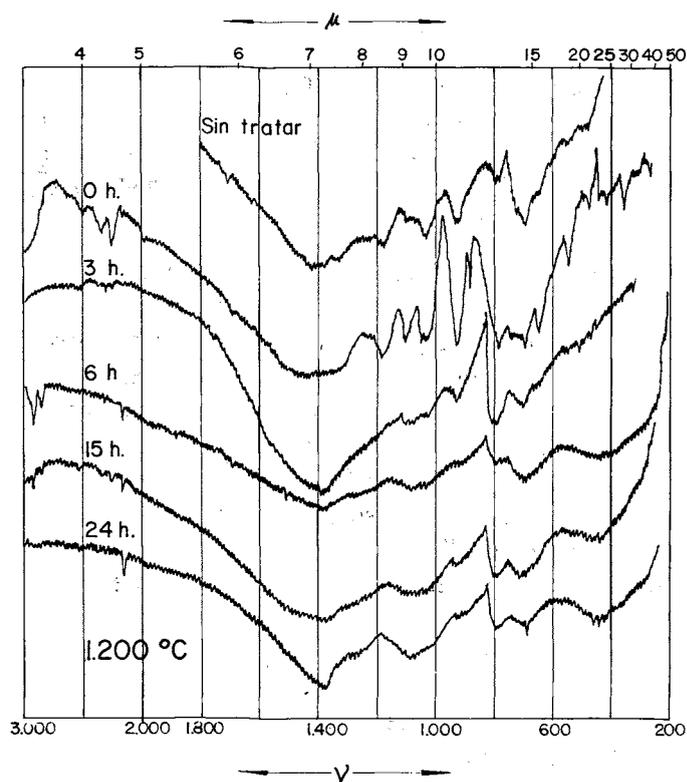
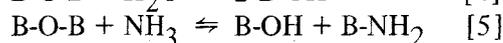
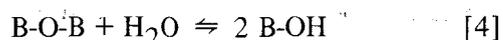


Fig. 15.-Espectros de absorción infrarroja entre 3,5 y 50 micras de las muestras tratadas a 1200°C.

Sin embargo suponer que éstas son las únicas reacciones que tienen lugar en el proceso, no justifica las alteraciones del retículo observadas en el caso que nos ocupa, por lo que podemos deducir que, simultáneamente a éstas, tienen que tener lugar las correspondientes a rotura de puentes B-O-B, bien por la acción del "agua" que se va generando, o del mismo amoniaco, según:



incorporándose los grupos resultantes a la serie de reacciones [1], [2] y [3], por lo que podemos afirmar ya, que el contenido en "agua" del propio vidrio no es un factor dominante, ya que sólo tiene por misión desencadenar el proceso. Una vez éste

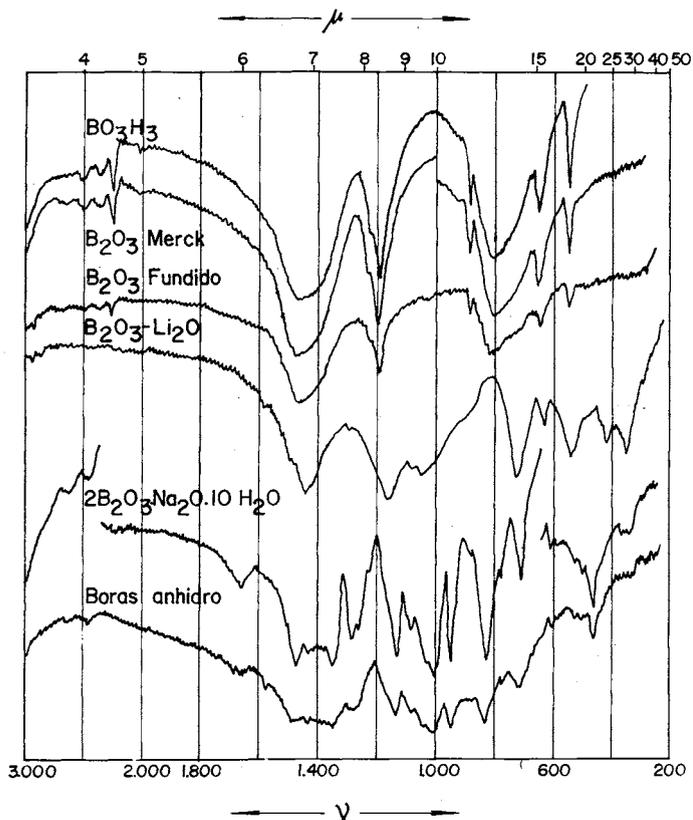


Fig. 16.-Espectros de absorción infrarroja entre 3,5 y 50 micras de los compuestos: (a) BO_3H_3 Merck; (b) B_2O_3 Merck; (c) B_2O_3 Merck fundido; (d) $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ Merck; (e) $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Merck y (f) $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ Merck.

en marcha continua sin necesidad de que los grupos B-OH del propio vidrio rijan la reacción.

Para una interpretación del proceso de nitración como consecuencia de los tratamientos, es necesario considerar que a todas las temperaturas ocurren los fenómenos siguientes:

- Eliminación del -OH superficial por reacción con el amoníaco, según [11], proceso que denominamos "secado superficial"
- Eliminación del -OH de masa que contiene inicialmente el vidrio y del formado según [4] y [5], y su migración hacia la superficie, dando lugar en masa a las reacciones [1], [2], [3] y [4], todas o parte de ellas, dependiendo de la temperatura y tiempo de tratamiento
- El proceso se va dando en capas sucesivas, es decir, en superficie se forma al menos B-NH-B desde el principio, lo que evita la sinterización de los granos, pero mientras que en la superficie existe ya B-NH-B o B-N-B, en el interior de

B

los granos pueden existir estas mismas formas, o B-NH₂, e incluso vidrio sin comenzar la reacción, dependiendo de la profundidad y de la temperatura y tiempo de tratamiento

- Migración del alcalino hacia la superficie y volatilización del mismo en aquellos tratamien-

tos que se llevan a cabo a temperaturas altas o tiempos largos.

Estos postulados justifican, según nuestro punto de vista, las variaciones estructurales que tienen lugar a cada temperatura, según detallamos a continuación.

4.1. Tratamiento a 700°C

El aumento de B-OH observado en los espectros infrarrojos correspondientes a las muestras tratadas hasta 6 h., con relación al vidrio original, sólo puede ser justificable a partir de la reacción [4], a través del agua desprendida en la reacción [1] y del propio "agua" del vidrio, que en su lenta difusión hacia la superficie provoca la rotura de puentes B-O-B.

Este aumento de B-OH, junto a la formación de B-NH₂ en las capas más superficiales, da lugar a una diferenciación generalizada del retículo vítreo, que justifica los espectros obtenidos a esta temperatura.

No poseemos datos relativos a los procesos que pueden tener lugar cuando el tratamiento se prolonga más tiempo. Sin embargo es de esperar que, como consecuencia de la eliminación del agua tenga lugar una disminución del pico correspondiente al B-OH, a la vez que se forma B-NH₂ en capas más profundas, lo que consecuentemente conduce a un aumento de la cantidad de B-NH₂ formado.

4.2. Tratamiento a 800°C

Se considera que el proceso en este caso está diferenciado en dos etapas. Una primera etapa, hasta el tiempo de 6 h., donde se distinguen claramente dos procesos paralelos, uno en superficie y otro en masa. En superficie, la energía es suficiente para romper oxígenos puentes, mientras que en masa, en el tiempo considerado no es posible la penetración profunda de amoníaco, por lo que la reacción dominante es la de eliminación de "agua", creándose nuevos oxígenos puentes que provocan la indiferenciación de la red. Puesto que en los espectros obtenidos se superponen los correspondientes a los de la superficie y la masa, y ésta última está en mayor proporción, el resultado es la indiferenciación, salvo en el caso de Oh, donde el tiempo no permite la migración masiva de agua hacia la superficie.

La segunda etapa tiene lugar a partir de 6 h., en la que debido al tiempo de tratamiento, el amoníaco ha penetrado más profundamente, y por tanto está rompiendo oxígenos puentes en gran parte de la masa. Ahora bien, por la temperatura y por la cantidad de agua restante, (parte ha migrado a la superficie y se ha eliminado posteriormente), sólo

debe ser posible la rotura de oxigenos puente entre grupos característicos, quedando, por tanto, una estructura diferenciada preferente de pentaboratos, (formados a partir de las otras unidades estructurales por la eliminación de "agua"), lo que corresponde a la aparición de pentaboratos en los espectros infrarrojos y de difracción de rayos X.

4.3. Tratamiento a 900°C

En este caso se pueden distinguir tres etapas en el proceso. Una primera etapa hasta 3 h., en la que, análogamente al caso anterior, se da una formación de -NH- en superficie, mientras que el fenómeno que ocurre en masa es solamente la migración de "agua", lo que origina una indiferenciación de la red.

Una segunda etapa que abarca desde 6 a 15 h., en la que la profundidad alcanzada por el amoníaco es mayor, lo que incrementa el grosor de la capa con -NH-. No obstante, debido a la pequeña velocidad de penetración del amoníaco, la anchura de esta capa con respecto al total de masa vítrea no debe ser muy grande, por lo que la estructura aparece claramente diferenciada.

Una tercera etapa a tiempos de tratamientos superiores, en la que se aprecia una disminución de la diferenciación en el espectro infrarrojo, y que puede ser debida a la retención de agua por la capa más o menos refractaria formada en la superficie, lo que provoca, o una paralización de la reacción, o incluso una inversión del equilibrio, concordando esta suposición con la disminución de pérdida de peso observada en este caso.

4.4 Tratamiento a 1000°C

También a esta temperatura pueden distinguirse dos etapas. Una primera, hasta 6 h., en la que, debido a la aparición de grietas por los diferentes coeficientes de dilatación de la corteza superficial más o menos refractaria y la masa vítrea interna, como se muestra en la figura 17, la reacción pasa a ser totalmente en superficie, aumentando en gran proporción la cantidad de -NH- formado, lo que provoca una indiferenciación general de la estructura.

Una segunda etapa a partir de 15 h., en la que el agua que todavía no se había eliminado queda retenida por la corteza, lo que explica la disminución de pérdida de peso. Este agua es la responsable de invertir la reacción cuando el tiempo de tratamiento se aumenta a 24 h., encargándose de destruir parte de los -NH- formados transformándolos en -NH₂ y -OH, por lo que se vuelve a un estado similar al obtenido con el tratamiento de Oh. Esta hipótesis viene confirmada por la disminución del pico de vibración del B-OH hasta 15 h., mientras que vuelve a aumentar en el tratamiento de 24 h.



Fig. 17.-Microfotografía electrónica de barrido de la muestra tratada a 1000°C durante 3 h. (x 1000).

4.5. Tratamiento a 1100°C

En este tratamiento predomina la forma -N- sin lugar a dudas, como demuestran las pérdidas de peso, la energía de activación y los espectros obtenidos.

La reacción se realiza prácticamente en superficie, tanto más cuanto mayor es el tiempo. A tiempos cortos se origina una indiferenciación de la red por la destrucción de grupos estructurales. Por otra parte la aparición de 4B₂O₃.Li₂O, como fase devitrificada durante el lento enfriamiento, demuestra que el vidrio residual tiene ya una composición comprendida entre el 20 y el 30 o/o de Li₂O (empobrecimiento en B₂O₃), con una estructura mixta de penta y triborato de litio, quedando destruidos los grupos boroxol, lo que conduce a afirmar que son estos grupos los afectados fundamentalmente por la reacción.

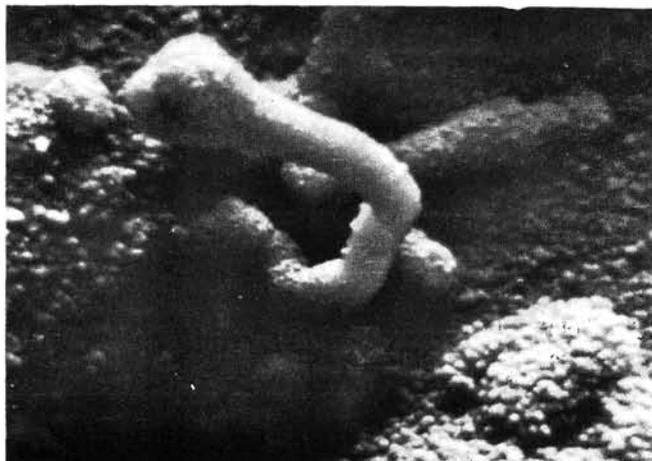
A tiempos largos, 15 y 24 h., ya no queda nada de estructura diferenciada, el producto de la reacción está unido por -N-, lo que se confirma por la desaparición de la banda de vibración infrarroja de 1430 cm⁻¹ característica del grupo BO₃, que aparecía muy intensa en el resto de los espectros estudiados anteriormente, por lo que podemos afirmar que el BO₃ se ha transformado en NB con estructura hexagonal.

4.6. Tratamiento a 1200°C

El proceso es análogo al que se da en el caso anterior, pero acelerado en virtud de la temperatura. Debido a la menor viscosidad del vidrio interior del grano, éste fluye antes por las grietas, y por esta razón la superficie observada aparece llena de segregaciones vermiformes, similares a la que se muestra en la figura 18 (a), correspondientes al vidrio que fluyó por una grieta y que tras ser nitrurado queda como "congelado".

A la vez que se encuentran muchos granos huecos, como el representado en la figura 18 (b) debidos al fenómeno antedicho, que son resultado de una grieta mayor, por lo que la cantidad de vidrio que fluye no puede ser atacado en el acto, siendo éste el vidrio fundido que se obtiene en el fondo.

Por todo esto se llega a la reacción total en superficie a las 3 h. de tratamiento. A tiempos de tratamientos superiores, el vidrio fundido redisuelve el NB formado, con la consiguiente inversión de la reacción.



- 11,82; 22,98 y 9,01 Kcal/mol respectivamente.
- 5.-El proceso se lleva a cabo por capas sucesivas desde la superficie del grano hacia el interior. Así se puede encontrar que, mientras en las capas más externas se ha formado -NH- o incluso -N-, según se avanza hacia el interior podemos encontrar capas con -NH₂, o/e incluso vidrio sin comenzar la reacción. Este fenómeno sólo es posible observarlo en partículas relativamente grandes, como es el caso que aquí presentamos.
 - 6.-Cuando comienza a formarse nitruro en la superficie, mientras que en el interior del grano toda-

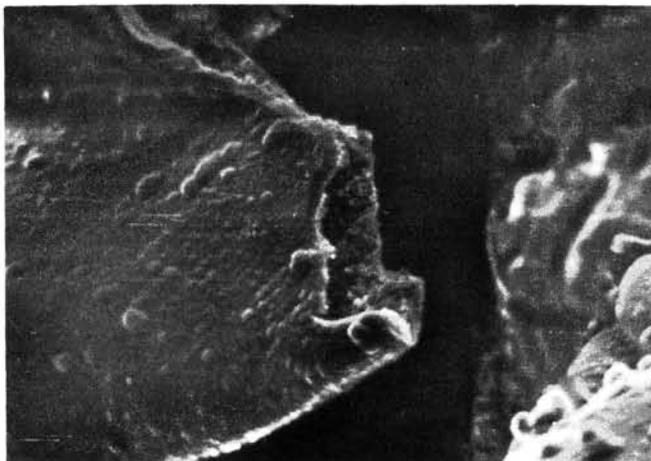
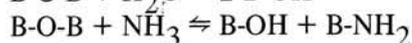
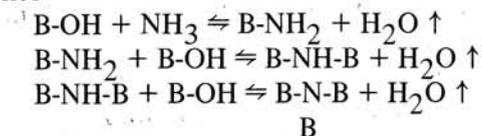


Fig. 18.-Microfotografía electrónica de barrido de la muestra tratada a 1200°C durante 3 h. (a) x 2000; (b) x 500.

5.-CONCLUSIONES

- 1.-El proceso de nitruración de los vidrios de borato de litio con tamaño superior a 0,15 mm. transcurre de acuerdo con las siguientes reacciones:



- 2.-El contenido inicial de "agua" del vidrio no es un factor determinante de la intensidad de la nitruración, ya que durante el proceso de reacción se genera agua, la que simultáneamente con el amoníaco rompe oxígenos puentes de la red, dando lugar a nuevos grupos B-OH ("agua") que continúan el proceso.
- 3.-En función de la composición del vidrio y del tamaño de grano, se pueden fijar claramente los intervalos de temperaturas en los que dominan las formas -NH₂, -NH- y -N-. En el caso objeto de este estudio dichos intervalos son: hasta 800°C -NH₂, de 900°C a 1000°C -NH- y a partir de 1100°C -N-.
- 4.-Las energías de activación correspondientes a la formación de los grupos -NH₂, -NH- y -N- son:

vía no se encuentra la reacción en esta etapa, se origina un agrietamiento debido a los diferentes coeficientes de dilatación, lo que produce una aceleración de la reacción, ya que ésta pasa a ser totalmente en superficie.

- 7.-La estructura de la red, compuesta inicialmente por las agrupaciones moleculares: boroxol, triborato y pentaborato, se va modificando, apareciendo al final del proceso casi únicamente el pentaborato como agrupación molecular fundamental.
- 8.-La desaparición en las últimas etapas del proceso del pico de vibración infrarroja característico del grupo BO₃, conduce a afirmar que la nitruración se lleva a cabo a través de los boros tricoordinados, lo que favorece la formación del nitruro de boro hexagonal.
- 9.-Se ha podido observar también que, cuando la temperatura y el tiempo de tratamiento son elevados, la fase vítrea que permanece sin reaccionar redisuelve el nitruro de boro formado.

BIBLIOGRAFIA

1. V. ALEIXANDRE, J.M. FERNANDEZ y J.L. OTEO: Die Einfügung von Stickstoff in Alkaliboratgläser in Abhängigkeit von der Temperatur IX Congrès International du Verre. Communications Scientifiques et Techniques. Versalles 1971, 7-16.
2. V. ALEIXANDRE, J.M. FERNANDEZ y J.L. OTEO: Incorporación de nitrógeno a vidrios de boratos alcalinos a diferentes temperaturas. Bol.Soc.Esp.Cerám.Vid., 12 (1973), 1, 5-18.
3. J. KROGH-MOE: Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses. Phys. and Chem of Glasses. 6 (1965), 2, 46-54.
4. R.M. HORTON: Oxidation Kinetics of Powdered Silicon Nitride. J.Am.Ceram. Soc. 52 (1969), 3, 121-124.