

discusiones y notas

Disolución de nitrógeno en vidrios de silicoborato alcalinos

J. M.^a FERNANDEZ NAVARRO
J. L. OTEO MAZO

Instituto de Cerámica y Vidrio
Arganda del Rey (Madrid)

La enérgica acción del tratamiento en atmósfera de amoníaco nitrógeno sobre los vidrios de borofosfatos y boratos alcalinos, que en estos últimos conduce a la formación de nitruro de boro (1), hizo pensar en el posible efecto que el mismo tratamiento produciría sobre vidrios silicobóricos. Las razones de ampliar estas experiencias a tales vidrios estaban fundamentadas en el interés práctico de este tipo de materiales que comprenden productos de tan elevada significación práctica como los vidrios "Pyrex" y "Vycor".

Aunque la gran estabilidad física y química que proporcionan a su retículo los tetraedros de sílice no permitía esperar en estos vidrios transformaciones estructurales profundas como resultado de su interacción con el amoníaco, la presencia de agrupaciones bóricas en los mismos, que determinan sus propiedades peculiares y que desempeña un papel tan fundamental en el mecanismo de separación de fases, apuntaba la posibilidad de provocar ciertas alteraciones, sobre las que no existe ningún antecedente, a excepción de las experiencias marginales de Elmer y Nordberg (2).

Los resultados descritos a continuación ponen claramente en evidencia los fenómenos a que puede dar lugar la incorporación de nitrógeno en este tipo de vidrios.

El estudio de la disolución química de nitrógeno se ha llevado a cabo sobre vidrio Pyrex comercial y otros vidrios experimentales de composición $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Li}_2\text{O}$ y $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Na}_2\text{O}$ (mol %), preparados por fusión en crisol de platino a partir de arena de sílice lavada, anhídrido bórico fundido y de los respectivos carbonatos alcalinos.

Los tres vidrios molidos y porfirizados en mortero de ágata, se calentaron respectivamente en aire y en corriente de amoníaco-nitrógeno durante dos horas a las temperaturas de 500°, 600°, 800°, 1.000° y 1.200°C bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el estudio anteriormente citado.

De las muestras resultantes de este tratamiento se obtuvieron los correspondientes diagramas de difracción de rayos X (figs. 1, 2 y 3). El vidrio de composición $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Li}_2\text{O}$, después de su calentamiento en aire a 500°C, devitrifica con formación de una fase cristalina de $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ mientras que, calentado en corriente de amoníaco-nitrógeno, da lugar a una fase amorfa no sinterizada (fig. 1).

A 600°C en aire se produce la segregación cristalina de los boratos de composición $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ y $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$. La diferencia de su comportamiento en atmósfera de amoníaco-nitrógeno es notable. Bajo tales condiciones únicamente devitrifica la fase $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ y con una intensidad considerablemente menor que en el ensayo realizado en aire. Junto a ella se apunta la formación de una pequeña cantidad de nitruro de

boro. Esta diferencia es análoga a la observada en los vidrios de borato de litio (1) y encuentra la misma explicación de que el nitrógeno reacciona selectivamente con los átomos de boro de la fase vítrea, empobreciéndose el sistema en B_2O_3 y produciéndose una degradación de los boratos cristalinos.

A temperaturas superiores a 800°C la muestra funde en aire y enfría en forma vítrea transparente. Por el contrario, en corriente de amoníaco-nitrógeno, la reacción de nitruración progresa cada vez más. A 800° se obtiene una fase amorfa, con ausencia de boratos cristalinos y con una mayor proporción de NB que aumenta sensiblemente a 1.000°C y mucho más a 1.200°C. A esta última temperatura coexisten con esta fase α -cristobalita, metasilicato de litio, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$, y una pequeña cantidad de $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$. Este fenómeno se interpreta

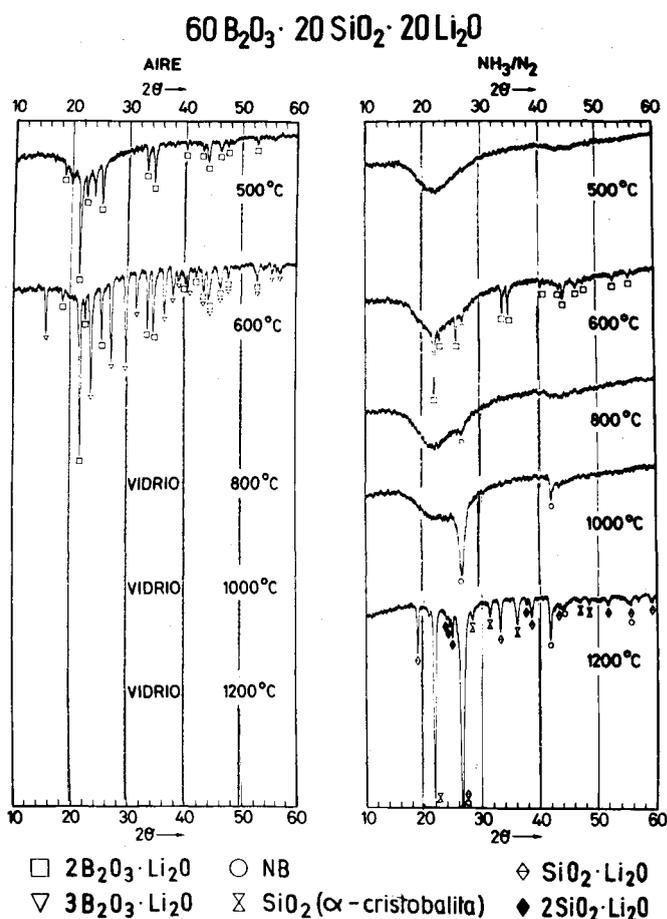


FIG. 1.—Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a muestras de composición $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Li}_2\text{O}$ después de su tratamiento en aire y en amoníaco-nitrógeno a diferentes temperaturas.

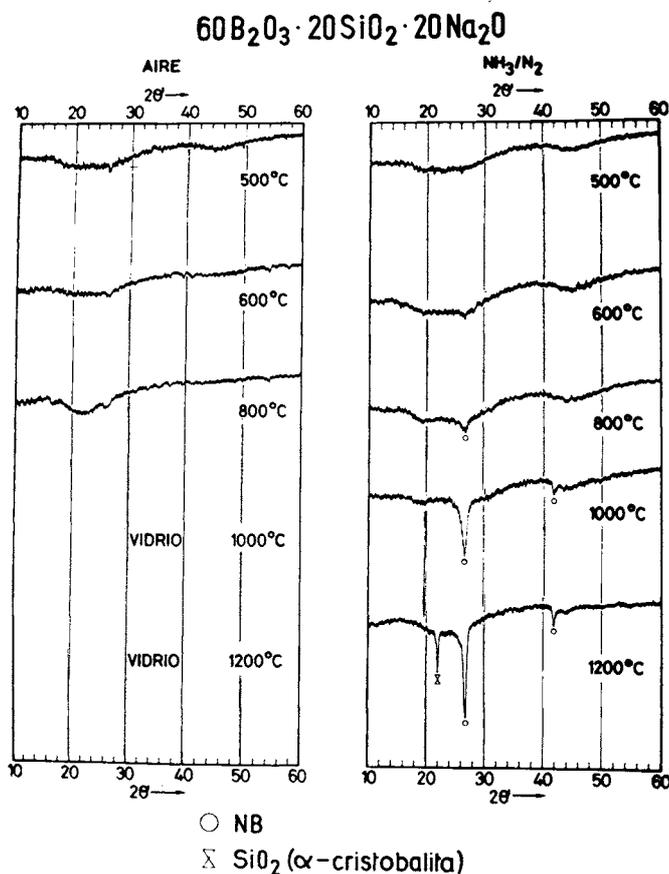


FIG. 2.—Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a muestras de composición 60B₂O₃·20SiO₂·20Li₂O después de su tratamiento en aire y en amoníaco-nitrógeno a diferentes temperaturas.

fácilmente como una consecuencia de la más avanzada etapa de nitruración de la fase de B₂O₃ que, al ser bloqueada por el nitrógeno, merma las posibilidades de vitrificación del sistema, el cual, al enriquecerse relativamente en sílice y en óxido de litio, entra en una zona de composición de inestabilidad vítrea con la consiguiente segregación de SiO₂ y silicatos de litio.

El vidrio de silicoborato sódico, 60B₂O₃·20SiO₂·20Na₂O, debido a la menor intensidad de campo del catión sodio, manifiesta una menor tendencia de devitrificación y no da lugar a la formación de ninguna fase cristalina alcalina. Después de su calentamiento en aire a 500°, 600° y 800° se mantiene en estado vítreo con un creciente grado de sinterización y a 1.000° y 1.200°C, funde en forma vítrea transparente.

En los ensayos realizados en atmósfera de amoníaco-nitrógeno a 500° y 600°C se mantiene asimismo en forma vítrea y, sólo a partir de 800° se inicia la formación de nitruro de boro (fig. 2), aunque con mucha menor intensidad que en el vidrio homólogo de litio, como corresponde a su mayor alcalinidad. Este menor grado de nitruración, por una parte, y la menor intensidad de campo del sodio por otra, inhiben la devitrificación del sistema. Únicamente a 1.200°C, en que la formación de nitruro de boro es mayor, aparece una pequeña cantidad de α-cristobalita.

El vidrio "Pyrex", calentado a 500° y 600°C, tanto en aire como en amoníaco-nitrógeno, permanece en forma pulverulenta con un mayor o menor grado de sinterización y sólo a partir de 800°C empiezan a hacerse

notables las diferencias de su comportamiento bajo ambos tratamientos (fig. 3).

A 800°C en aire devitrifican cantidades importantes de α-cuarzo y α-cristobalita que apenas se apunta en atmósfera de amoníaco-nitrógeno. A 1.000°C en aire sólo devitrifica α-cristobalita que, en la muestra calentada en corriente de amoníaco-nitrógeno, coexiste con una cantidad importante de α-cuarzo.

Finalmente, a 1.200°C en aire, el vidrio "Pyrex" presenta un grado avanzado de sinterización sin devitrificación de ninguna fase cristalina, a diferencia de su tratamiento en amoníaco-nitrógeno que conduce a la formación de α-cristobalita. Aunque en ninguno de los ensayos realizados a temperaturas inferiores pudo detectarse la formación de nitruro de boro, es a esta temperatura donde parece apuntarse el pico principal de difracción de NB.

Las pérdidas de peso que experimentan estos vidrios durante su tratamiento en atmósfera de nitrógeno-amoníaco, a partir de las cuales se ha construido la figura 4, demuestran que en el caso de los silicoboratos de sodio y litio, la reacción de nitruración transcurre según un mecanismo similar al descrito para los boratos alcalinos, en el que la fase bórica se aísla del resto del sistema independizándose en su comportamiento del retículo de sílice.

En el caso del vidrio Pyrex este comportamiento es totalmente distinto, como ya cabía deducir del análisis difractográfico de las muestras obtenidas. En este caso

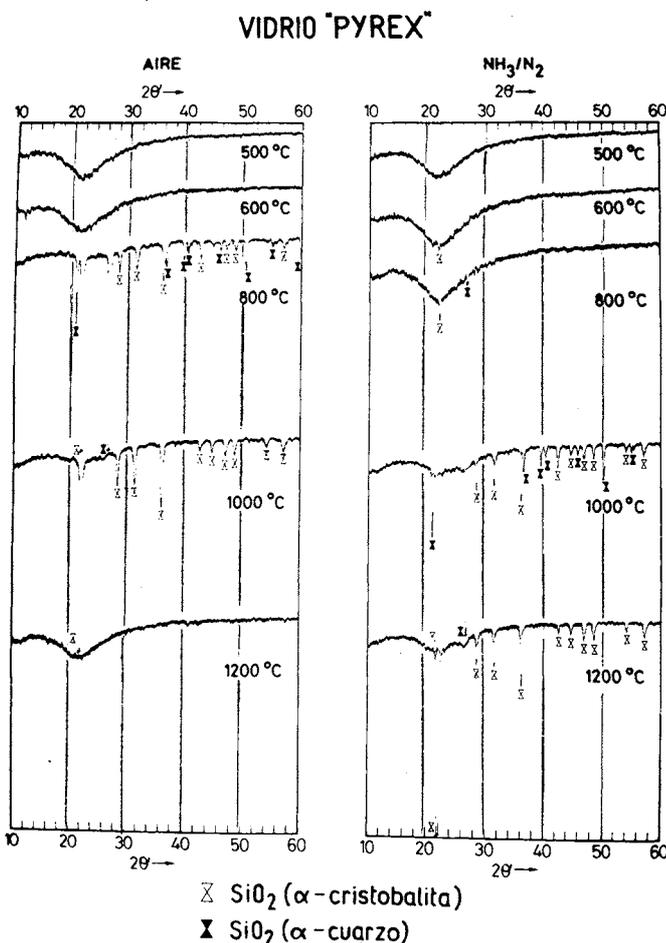


FIG. 3.—Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a muestras de vidrio Pyrex comercial, después de su tratamiento en aire y en amoníaco-nitrógeno a diferentes temperaturas.

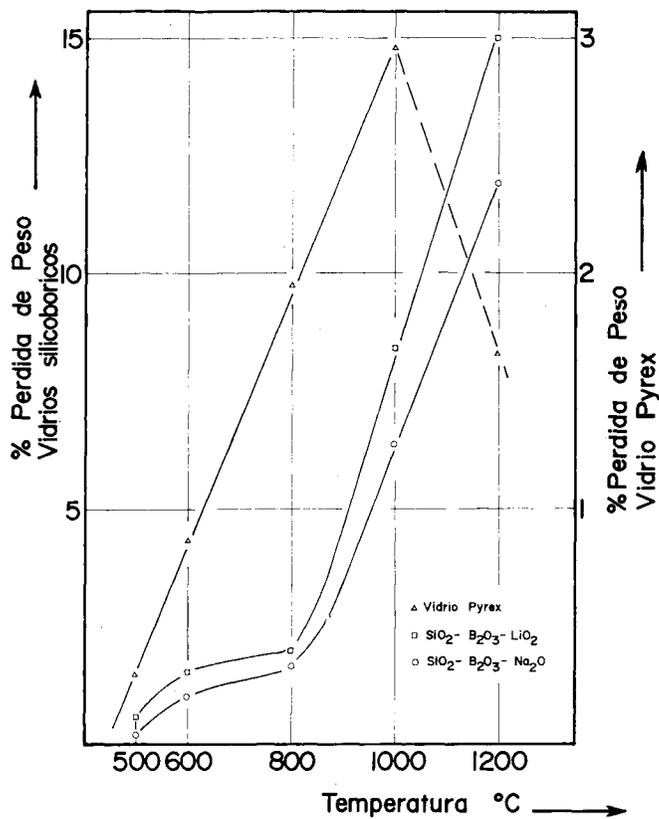


FIG. 4.—Pérdida de peso de los vidrios sílico-bóricos y Pyrex tratados en atmósfera de amoníaco-nitrógeno, en función de la temperatura.

la introducción de nitrógeno no se lleva a cabo directamente sobre zonas de boratos diferenciadas, sino que al parecer es el nitrógeno el que inhibe la separación de fases de este vidrio, y por tanto la devitrificación, dando lugar probablemente a la aparición de enlaces Si-N-B, proceso que se llevaría a cabo de una forma progresiva en función de la temperatura, y que obliga a que la devitrificación del sistema se retarde en relación con el proceso que tiene lugar durante el calentamiento en atmósfera normal.

Desde este punto de vista sería injustificable el valor obtenido para la pérdida de peso a 1.200°C en este vidrio, valor al que consideramos marginalmente a los encontrados a otras temperaturas, y que podría sugerir que la reacción de nitruración del vidrio "Pyrex" se lleva a cabo en dos etapas, en las que imperan diferentes mecanismos de reacción, lo que pondría la piedra base para suponer que dicha reacción se lleva a cabo en los vidrios sílico-bóricos de acuerdo con distintos mecanismos que dependerán fundamentalmente de la proporción relativa de ambos formadores.

BIBLIOGRAFIA

1. V. ALEIXANDRE FERRANDIS, J. M.^a FERNÁNDEZ NAVARRO, J. L. OTEO MAZO: "Incorporación de nitrógeno a vidrios de boratos alcalinos a diferentes temperaturas". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vid.* 12 (1973), 1, 5-18.
2. T. H. ELMER, M. E. NORDBERG: "Nitrided Glasses. Comt. Rendus VII^e Congrès Internat. du Verre", 30-1-11. Bruxelles, 1965.

algunas "empresas" no se preocupan por la Publicidad en Revistas Técnicas

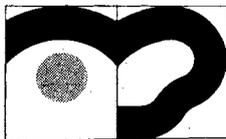
*yo,
por ejemplo*



estudio de arte Sancha Pacheco, 83 - Madrid 2
estro

en cambio otras sí se interesan,
por eso se dan a conocer en ellas,
informan a sus clientes (actuales o futuros),
incrementan sus ventas
y aumentan su prestigio.

asociación española
de la prensa técnica



ES IMPORTANTE ANUNCIAR
EN REVISTAS TÉCNICAS
PORQUE TODOS LOS
PROFESIONALES LEEN ALGUNA