

MÉTODOS INSTRUMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LAS SUPERFICIES VITREAS ⁽¹⁾

J.A. HERNANDEZ,
F.J. GOMEZ
M.A. RODRIGUEZ*,
J.L. OTEO

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

RESUMEN

Se repasan en este trabajo las técnicas instrumentales más utilizadas en el estudio de la superficie del vidrio: la espectroscopia infrarroja y las espectroscopias de electrones Auger y ESCA, que proporcionan una información específica sobre su composición y estructura, y las técnicas de adsorción, que pueden suministrar una importante información tanto sobre los puntos activos y características químicas de la superficie del vidrio, como sobre sus características físicas (porosidad, textura, etc.).

Instrumental methods for the study of vitreous surfaces

This work reviews the most used instrumental techniques in the study of glass surface: infrared spectroscopy and Auger and ESCA electron spectroscopy, which provide specific information on their composition and structure, and also adsorption techniques which can supply important both on the active points and the chemical characteristics of the glass surface as well as on the physical characteristics (porosity, texture, etc.).

Methodes instrumentales pour l'étude des surfaces vitreuses

Le présent travail passe en revue les techniques instrumentales les plus utilisées dans l'étude de la surface du verre: la spectroscopie infrarouge et les spectroscopies à électrons Auger et ESCA, qui fournissent une information spécifique sur sa composition et sa structure, ainsi que les techniques d'adsorption, qui permettent d'obtenir d'importants renseignements tant sur les points actifs et sur les caractéristiques chimiques de la surface du verre que sur ses caractéristiques physiques (porosité, texture, etc.).

Instrumentelle Verfahren zur Untersuchung von Glasoberflächen

In der Arbeit werden die zur Untersuchung von Glasoberflächen am häufigsten angewandten instrumentellen Verfahren kurz geschildert: einmal die Infrarotspektroskopie sowie die Auger- und ESCA-Elektronenspektroskopie, die spezifisch Aufschluß über Struktur und Zusammensetzung geben; zum andern die Adsorptionsmethoden, die wichtige Einsichten in die Aktivpunkte, die chemischen Eigenschaften der Glasoberfläche und über ihre physikalische Beschaffenheit (Porosität, Gefüge usw.) vermitteln können.

1. INTRODUCCION

Como complemento al trabajo publicado anteriormente (1), en el que se estudiaban las distintas reacciones que tienen lugar entre la superficie de los vidrios y las disoluciones acuosas, se repasarán en el presente los métodos más empleados para el estudio y caracterización de las superficies vítreas en general, y, por tanto, aplicables al de las modificadas por dichas reacciones.

El creciente interés por la investigación de la química-física de las superficies vítreas, debido no sólo a sus interesantes consideraciones teóricas, sino también a las consecuentes aplicaciones prácticas, siempre dignas de consideración por el importante papel del vidrio en nuestra sociedad, conducen a la aplicación de toda clase de

técnicas instrumentales para conseguir un mejor conocimiento de la composición, estructura y otras características de dichas superficies.

Entre las más empleadas se encuentran las que reparemos en este trabajo. En primer lugar se considerarán los métodos de adsorción, principalmente cromatográficos. Estas técnicas permiten precisar las características químicas de la superficie de los vidrios inorgánicos, que son generalmente consideradas como poco o nada activas desde el punto de vista químico. Este tipo de determinaciones pueden ser fundamentales a la hora de establecer las posibilidades de interacción química del vidrio con otros compuestos. Además estas técnicas proporcionan información sobre la variación de la estructura superficial del vidrio sometido a diversos tratamientos.

En segundo lugar se revisarán las técnicas espectroscópicas, tanto de reflexión de infrarrojos como las de electrones, Auger y ESCA, diferenciando la información que suministran cada una de ellas según los diferentes tipos de excitación y detección, haciendo algunos comen-

* Dirección actual: Ceraten, S.A. Getafe. Madrid.

(1) Original recibido el 30 de octubre de 1984.

tarios sobre la capacidad de penetración de cada una de ellas (profundidad superficial a la que pueden acceder). Este último punto es importante, pues si bien es cierto que se pretende analizar procesos superficiales, no lo es más el que un mejor conocimiento de los mismos supone, a menudo, observar sus repercusiones en capas de varios micrómetros de profundidad (2).

Como es lógico suponer, ningún método proporciona información total y precisa acerca del objeto de estudio. Solamente una combinación de ellos dará una más completa visión del mismo. Como el tipo de problema concreto a abordar puede ser determinante de la técnica o técnicas instrumentales a utilizar, será objeto fundamental de este trabajo, el análisis de las posibilidades y limitaciones de cada una de ellas, citando los ejemplos más característicos en los que han sido utilizadas.

2. METODOS DE ADSORCION SUPERFICIAL

En principio podemos diferenciar tres tipos de técnicas instrumentales para estudiar los fenómenos de adsorción sobre el vidrio: a) técnicas cromatográficas, b) técnicas gravimétricas, c) técnicas volumétricas. Por lo general, las técnicas cromatográficas son las más utilizadas, ya que la medida de isothermas de adsorción para adsorbentes de baja superficie específica, como son los vidrios, que dan lugar a pequeñas cantidades de especie adsorbida, se hace posible mediante el empleo de estas técnicas, mientras que la utilización de los métodos volumétricos y gravimétricos clásicos suele ser muy difícil. Sin embargo para poder emplear las técnicas cromatográficas se precisan condiciones experimentales muy estrictas (3) que pueden concretarse en:

- 1) Que el equilibrio adsorbato-adsorbente se logre de forma instantánea en todos los puntos del adsorbato. Por este motivo en estas técnicas el vidrio que se estudia, se coloca en el sistema de medida con un empaquetamiento similar al de una columna cromatográfica.
- 2) Que no existan efectos de difusión gaseosa axial del adsorbato.
- 3) Que tan sólo sean permisibles pequeñas caídas de presión a lo largo de la columna.

La adsorción es un fenómeno superficial, que tiene lugar en la interfase en la cual las moléculas de adsorbato se fijan sobre la superficie del adsorbente, en virtud de las diversas fuerzas que entran en juego y que son debidas fundamentalmente a la asimetría de fuerzas que existen en la interfase. Según la naturaleza y magnitud de estas fuerzas se habla de fisisorción o quimisorción.

Polanyi (4) define el potencial de adsorción en un punto próximo a la superficie como el trabajo realizado por las fuerzas del adsorbente en este punto y que se expresa:

$$\epsilon_i = \int_{\delta_x}^{\delta_i} V dp \quad [1]$$

siendo δ_i la densidad del gas adsorbido en ese punto, δ_x la densidad de la fase gaseosa y $V = M/\delta_x$, donde M es el peso molecular del adsorbato.

Si suponemos que el adsorbato es un gas perfecto o un líquido incompresible,

$$\epsilon_i = \int_{P_x}^{P_o} \frac{RT}{P} dp = RT \ln \frac{P_o}{P_x}$$

que expresa el potencial ϵ_i de la superficie del adsorbato en la que se incluye el volumen φ_i entre ella y la del adsorbente, de forma que $\epsilon_i = f(\varphi_i)$ siendo esta relación independiente de la temperatura.

La adsorción, por el hecho de ser un fenómeno superficial, vendrá afectado por muchas variables, como son: capilaridad, naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, etc. (5).

Desde el punto de vista fenomenológico hay dos magnitudes experimentales de interés en los procesos de adsorción. Una es la cantidad adsorbato por unidad de adsorbente y la otra el calor de adsorción. Fueron Brunauer y Emmett Teller (BET) los que aportaron una sencilla, pero válida teoría, para explicar los datos experimentales obtenidos con estas magnitudes. Partiendo de la hipótesis de que a) la superficie del adsorbente se supone uniforme y no porosa y b) las moléculas de gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas del gas, llegaron a la expresión:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_o}$$

donde P_o es la presión de vapor de saturación, P la presión, V_m es la cantidad adsorbida en una monocapa y V es la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de superficie del adsorbente. La representación de V frente a P/P_o a temperatura constante es lo que denominamos isothermas de adsorción. Además si representamos $P/V(P_o - P)$ frente a P/P_o podremos calcular V_m y C y por lo tanto la superficie específica, ya que,

$$A = N_A V_m \delta S / M \quad [4]$$

siendo δ la densidad del vapor de adsorbato y S el área de una molécula de adsorbato.

La constante C está relacionada con el calor de adsorción mediante la ecuación:

$$C = \frac{a_1 \cdot b_1}{a_2 \cdot b_1} \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad [5]$$

siendo $a_1 b_2 / a_2 b_1$ la razón de los coeficientes de evaporación-condensación para las primeras capas adsorbidas y cuyo valor es constante y aproximadamente 1, E_1 se aproxima a un calor medio de adsorción en la primera capa y E_L es el calor de licuefacción. Es evidente que existirá una diferencia en los calores de licuefacción de las sucesivas capas de forma que si E_s es el calor de vaporización de la capa superficial:

$$C \propto \exp (E_1 - E_L) + (E_s - E_L) / RT \quad [6]$$

Por otro lado, aplicando la ec., de Clausius-Clapeyron se pueden calcular los calores de adsorción cuando el número de moléculas adsorbidas permanece constante,

$$\ln (P_1 / P_2) = \Delta H_a / R (1/T_2 - 1/T_1) \quad [7]$$

donde P_1 y P_2 son presiones de vapor en equilibrio a temperaturas T_1 y T_2 y ΔH_a es el calor isostérico de adsorción.

De acuerdo con estas consideraciones teóricas, Sewell (6) estudió la adsorción de vidrios tratados con H_2O a temperatura ambiente durante distintos tiempos, usando como adsorbatos Cl_4C , Cl_3CH , C_6H_6 y CH_3OH , obteniendo las isothermas de adsorción que se muestran en la fig. (1).

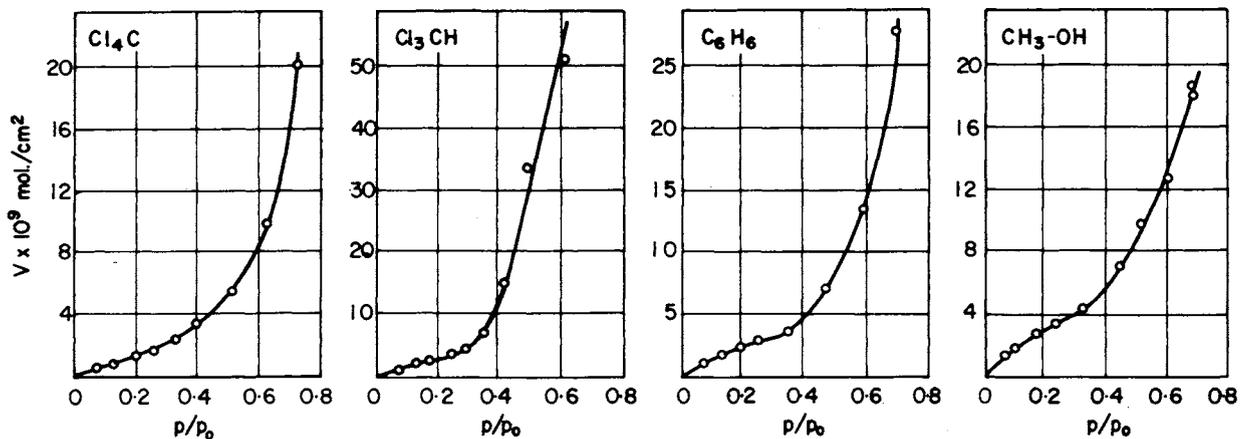


Fig. 1.—Adsorción sobre vidrios tratados con agua de: a) Tetracloruro de carbono b) Cloroformo c) Benceno d) Metanol

La observación de estas isothermas y el cálculo de los calores netos de adsorción a partir de las representaciones BET para los mismos vidrios y los mismos adsorbentes, (fig. 2), llevaron a Sewell a la conclusión de que la adsorción depende de los grupos OH existentes en la superficie (centros activos) suponiendo que ésta está totalmente hidroxilada (3). Según este autor el Cl_4C se adsorbe mediante fuerzas débiles del tipo Van der Waals, mientras que para el Cl_3OH la interacción es del tipo dipolo permanente, lo que origina un color de adsorción superior (6). En el caso del C_6H_6 pueden formarse complejos con los grupos OH de la superficie (6). El tipo de interacción con el CH_3OH (formación de puentes de hidrógeno con los OH superficiales) ha merecido un estudio muy detallado.

Trabajando con vidrios pulverizados en una atmósfera húmeda en la que se provoca una gran hidroxilación superficial, Sewell y Msmos de interacción.

En los vidrios desgaseados a alta temperatura, las moléculas de CH_3OH se adsorben formando enlaces de hidrógeno sencillos, mientras que desgaseando a bajas temperaturas se forman dos enlaces de hidrógeno por cada molécula de CH_3OH adsorbida, dando lugar en este caso a valores altos del calor isostérico de adsorción. Estos resultados se corroboran por el cálculo de la densidad de OH superficiales en función de la temperatura de desgaseado, que demuestran que para la formación de dos enlaces de hidrógeno son necesarios de 3 a 5 grupos OH por cada 100 Å².

Sewell y col. (7) apuntan que la adsorción de metanol puede ser influida por un proceso de quimisorción, destacando la influencia de un número apreciable de microporos, ya que no observan la aparición de fenómenos de

histéresis en las isothermas de adsorción, así como que los procesos cromatográficos de adsorción-desorción no dependen del tiempo.

Por lo tanto parece que debido a las fuerzas de interacción implicadas y las bajas presiones de adsorbato usadas, las moléculas de CH_3OH adsorbidas están muy separadas y la interacción entre ellas es pequeña.

En el caso de los vidrios tratados con agua (6) se observa que la superficie específica del vidrio es muy

elevada, lo cual conduce a pensar en la posibilidad de la formación de poros en la superficie del vidrio por un mecanismo en dos pasos: lixiviación de los iones alcalinos, y ruptura parcial de la red de SiO_2 del vidrio. Por lo tanto, el agente atacante rompe algunos de los enlaces Si-O produciendo una capa superficial de SiO_2 muy dispersada, de forma que en principio se da lugar a un hidrogel que al secarse da un serogel consistente en un

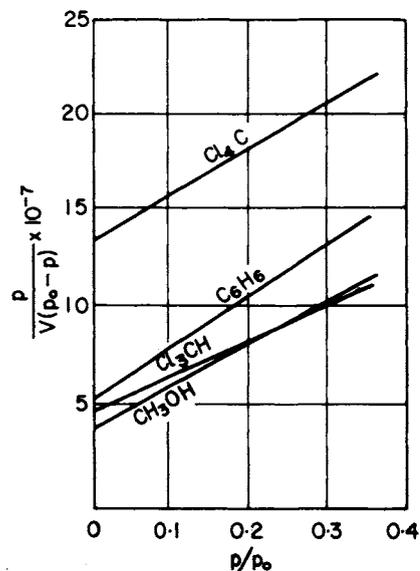


Fig. 2.—Gráficas B.E.T. de vidrios tratados con agua para los siguientes adsorbatos: a) Tetracloruro de carbono b) Cloroformo c) Benceno d) Metanol

cuerpo continuo perforado por poros. Estos hechos confirman las conclusiones ya apuntadas en un anterior trabajo (1).

Jednacak-Biscan (8) han estudiado, por microcalorimetría, la adsorción de vidrios de borosilicato de porosidad controlada y, por tanto, con superficie específica alta, usando como adsorbato $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{OH}$, así como la adsorción, en las mismas condiciones, de estos mismos vidrios tratados con soluciones del 1.5% de aceite de silicona en Cl_4C para crear una superficie rica en silice. Estos autores también concluyen que la adsorción en ambos casos, depende del número de grupos OH en la superficie y que las isotermas obtenidas son del tipo Langmuir, como era de esperar, dada la existencia de microporosidad en estos vidrios.

Como puede observarse en la tabla I, a medida que aumenta la cadena de hidrocarburo, el calor de adsorción es inferior, lo cual hace pensar en un aumento de la interacción hidrofóbica de la cadena de hidrocarburo con los dominios hidrofóbicos de las superficies. Además y como era de suponer, el área calculada por molécula de adsorbato adsorbida es menor en el caso de las superficies no tratadas, lo cual hace pensar en un mayor número de grupos OH por unidad de superficie en las superficies no tratadas que en las tratadas, o bien que en estas últimas prevalece la orientación paralela de las moléculas de adsorbato con los dominios hidrofóbicos de la superficie,

Pyrex calentadas en una atmósfera 3:1 de $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ a temperaturas entre 600 y 1200°C, utilizando como adsorbatos n-hexano, benceno, 1-hexeno y metanol, observando que los valores del calor isostérico de adsorción variaron en función del tipo de superficie, o sea, del tipo de grupos activos, que interaccionan con los adsorbatos. El tratamiento a diferentes temperaturas origina auténticas reacciones químicas entre la superficie del vidrio y el NH_3 , lo cual origina estructuras superficiales diferentes entre sí y diferentes a la del vidrio original.

Al igual que ya comentamos para otros vidrios, el vidrio Pyrex presenta una estructura superficial cuyos únicos puntos activos son los grupos OH, como se deduce de los valores del calor isostérico de su interacción con todos los adsorbatos. Las diferencias entre estos valores dependerán del tipo de interacción de los adsorbatos con los grupos Si-OH, B-OH y los otros componentes del vidrio (9).

Como consecuencia de las reacciones antedichas se producen otros grupos activos superficiales que dan lugar a que las interacciones con los adsorbentes, varíen profundamente, llegando incluso a detectarse auténticas reacciones de quimisorción, que pueden ser seguidas perfectamente mediante la utilización de la técnica cromatográfica utilizada por los autores.

El método gravimétrico ha sido el utilizado ampliamente por el grupo de la Universidad de Iowa. Entre ellos, destacaremos el de Martín y col (10) que estudiaron

TABLA I

CALORES DE ADSORCION DE ALCOHOLES EN VIDRIOS DE POROSIDAD CONTROLADA*

ADSORBATO	SUPERFICIE NO TRATADA			SUPERFICIE SILICONIZADA		
	(mJ/g)	($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	(kJ/mol)	(mJ/g)	($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	(kJ/mol)
ETANOL	1678	25,8	41,9	446	6,9	16,0
PROPANOL	1146	17,6	31,3	333	5,1	25,0
BUTANOL	1099	16,8	30,5	205	3,2	21,2
PENTANOL	882	13,6	24,0	217	3,4	32,0

* Superficie específica (argón): $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$
Fracción molar de alcoholes: $2,3 \times 10^{-3}$

de forma que en este caso la variación del calor de adsorción en las series homólogas es menor que en el caso de las superficies no tratadas.

Así pues, podemos observar dos formas de interacción, la hidrofílica (perpendicular), en la que la cadena provoca una disminución, en la energía de interacción al puente de hidrógeno, y la hidrofóbica (paralela), en la que cada $-\text{CH}_2-$ contribuye a la energía de interacción total. Como en el caso de superficies tratadas, aunque domina la interacción perpendicular también está presente la interacción paralela. Las diferencias de calores de adsorción son menores para la serie homóloga que en el caso de las superficies tratadas en las que domina prácticamente la interacción perpendicular.

Díez y col. (9) han estudiado, mediante técnicas cromatográficas el comportamiento de partículas de vidrio

la variación de la resistencia de fibras de vidrio E expuestas a vapor de agua u otros agentes corrosivos. Como podrá comprobarse a lo largo de la discusión que sigue, la información que puede obtenerse con los métodos de adsorción, es de gran interés, ya que con ésta pueden concluirse algunos aspectos muy interesantes sobre la geometría y textura de las superficies. Según estos autores, el agua reacciona con las superficies de silicato por pasos: uno, primero, de quimisorción en el cual se rompen los enlaces Si-O (red de vidrio) y se reemplazan por grupos Si-OH; uno, segundo, que ocurre a temperaturas menores en el que el vapor de agua es adsorbido por la superficie formando enlaces hidrógeno y un tercero, en el que se da la adsorción física del vapor de agua a valores altos de la humedad relativa, resultando la formación de una capa relativamente gruesa de H_2O móvil sobre la

superficie del vidrio dando lugar a un proceso de corrosión.

En la fig. 3 se observa como la resistencia del vidrio disminuye con el tiempo de envejecimiento, así como se observa también la fuerte dependencia de la fortaleza inicial de la fibra con la humedad. Se observa que la pendiente de la resistencia frente al logaritmo del tiempo de envejecimiento permanece, casi igual, para fibras humedecidas a humedades relativas diferentes, pero almacenadas a la misma humedad relativa. En el caso del tratamiento con F₄C, la fibra es mas débil que las humedecidas con vapor de agua pero su fortaleza apenas varia con el tiempo de envejecimiento en la misma atmósfera.

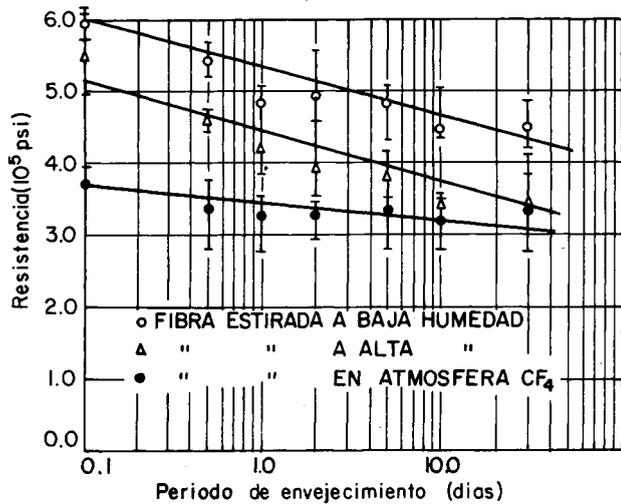


Fig. 3.—Resistencia del vidrio E frente al logaritmo del tiempo de envejecimiento.

Por otro lado, las isothermas de adsorción usando vapor de agua como adsorbato muestran un comportamiento irreversible, o sea, un cambio de peso permanente a la terminación de un ciclo de adsorción-desorción. Esto no obsta para que el vapor de agua sea utilizado como adsorbato en las medidas de superficie específica, ya que las representaciones BET obtenidas son lineales y todos

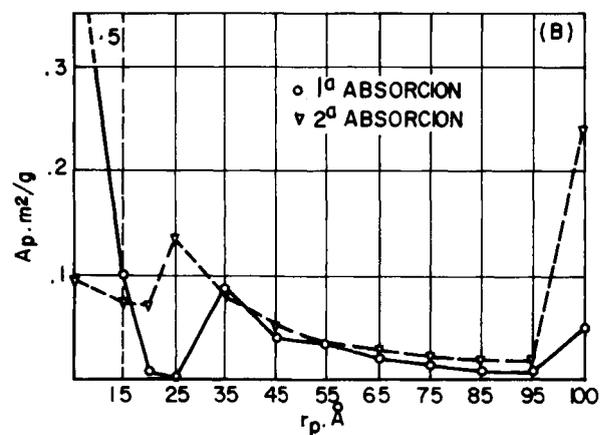
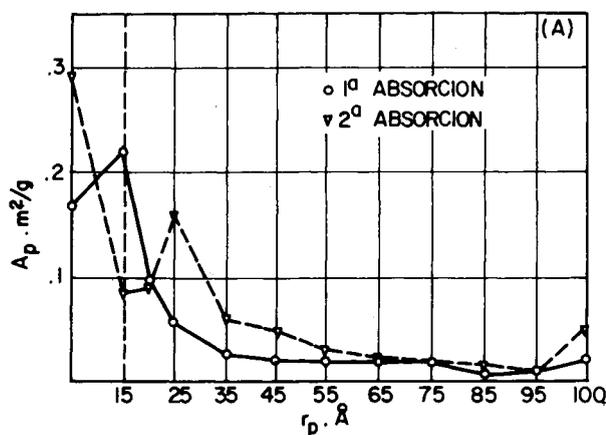


Fig. 4.—Estructura de poro para fibras de vidrio E cuya area B.E.T. a) Aumento y b) Disminuyó por exposición a vapor de agua saturado.

los indicios de adsorción rápida irreversible aparecen a presiones superiores al intervalo BET (10).

En la fig. 4a, se muestra la estructura de poro de fibras cuya área BET aumentó al incrementarse el número de microporos, mientras que la fig. 4b muestra la estructura de poro para una fibra cuya área superficial disminuyó por exposición a vapor de agua saturado, ya que disminuye su área de microporo.

En ambos casos el area de los macroporos aumenta (rp 100 Å) de forma que si son estos los responsables de las grietas causadas por fractura, la fortaleza de las fibras de vidrio E, humedecida y envejecida a humedad relativa baja es proporcional a la raíz cuadrada del área de los macroporos e independiente de la atmósfera en las que fueron humedecidas.

Según Huang y col. (5) este hecho se debe a que los poros pueden generar concentraciones de tensión. Los gases adsorbidos deberán afectar especialmente a estas cuando la quimisorción (o una interacción mas fuerte) se produzca sobre lugares específicos.

Huang y col (5) han observado, también, que la adsorción de agua en fibra de vidrio-E da lugar a la aparición de histéresis en las isothermas correspondientes, de forma que para cerrar el ciclo de histéresis es necesario calentar la muestra, cambiando posiblemente la estructura superficial y la superficie específica, ya que la histéresis puede estar causada por la difusión de grupos hidróxilo en la superficie.

La utilización de las técnicas cromatográficas permite igualmente seguir los procesos de lixiviación acida de los vidrios silicobóricos, tal y como han demostrado Rubio, Rodríguez y Oteo (11).

3. METODOS ESPECTROSCOPICOS

3.1. Espectroscopia de reflexión infrarroja (IRRS)

Está plenamente demostrado hoy día que la técnica IRRS es sensible, en la región espectral comprendida entre 1200 y 600 cm⁻¹, tanto a los cambios químicos como estructurales que tienen lugar en las superficies de los vidrios corroídos por soluciones acuosas (12). La utilización de esta técnica es ventajosa por varios motivos: 1) por proporcionar análisis cuantitativos; 2) por ser

rápida; 3) por dejar inalterada la superficie de la muestra estudiada; 4) por no ser excesivamente costosa; 5) por no requerir vacío, por lo cual la superficie se mantiene en las condiciones iniciales; 6) por poder utilizarse comparando con muestras estándar para obtener análisis de alta resolución de cambios estructurales; 7) por analizar varias profundidades de una superficie; 8) por poderse automatizar; 9) por poder hacer análisis en superficies de vidrio de 1-10 mm² de área.

El uso de esta técnica implica el uso de superficies planas de vidrio, ya que en principio no es aplicable a polvos corroídos (13). A pesar de ello, estas ventajas hacen del IRRS una técnica idónea para el estudio de películas de gel de SiO₂ en la superficie de vidrios corroídos.

El sistema más utilizado dentro de esta técnica es el de espectroscopía de reflexión interna, que se basa en que al entrar un haz de radiación en un prisma será reflejado internamente cuando el ángulo de incidencia entre muestra y prisma sea mayor que el ángulo crítico, el cual es función del índice de refracción (14). En la reflexión interna toda la energía debe ser reflejada, sin embargo, el haz penetra ligeramente más lejos de la superficie de reflexión, de forma que al colocar un material que absorbe radiación selectivamente en contacto con la superficie de reflexión, el haz perderá energía al penetrar en el material a las longitudes de onda donde el material absorba, de forma que el espectro característico de absorción corresponderá a la representación gráfica de la energía de la radiación reflejada en función de la longitud de onda (14).

La profundidad a la cual penetra la radiación incidente dependerá de: 1) la longitud de onda del haz incidente; 2) del índice de refracción de reflector y muestra, y 3) del ángulo de incidencia de la radiación. La penetración es mayor cuando el ángulo de incidencia en la interfase, entre la muestra y el prisma, está próximo al ángulo crítico, pero disminuirá mucho por la penetración del

haz, cuando el ángulo de incidencia sufre pequeños alejamientos del ángulo crítico (14). Para ángulos de incidencia superiores al ángulo crítico, toda la energía es absorbida por la muestra.

Si el índice de refracción del reflector es menor que el de la muestra para un cierto valor de λ , la reflexión interna no tendrá lugar para este valor de λ , y toda la energía será absorbida por la muestra. El espectro en este caso dará una señal de absorción muy intensa y ancha hacia valores altos de λ . Si el índice de refracción del reflector no sobrepasa para ningún valor de λ al de la muestra, habrá una considerable absorción a valores elevados de λ . En el caso de que el índice de refracción del reflector es mucho mayor que el de la muestra, la absorción de la banda será pequeña (14).

Por lo tanto para obtener espectros de reflexión interna se debe utilizar un reflector de índice de refracción elevado y el ángulo de incidencia debe estar suficientemente alejado del ángulo crítico. En el caso de que estas condiciones sean cumplidas la absorción será pequeña, pudiéndose multiplicar aumentando el número de reflexiones obteniéndose espectros de intensidad suficiente (14).

Sanders y col. (13) han utilizado esta técnica, desarrollando un método de análisis cuantitativo de la composición de la superficie de los vidrios tratados con soluciones acuosas, basado en la proporcionalidad de las alturas de los picos obtenidos por IRRS. Sin embargo, sobre todo en vidrios de silicato alcalino, la corrosión puede dar lugar a la aparición de superficies muy rugosas, lo cual causa una reducción en la intensidad reflejada en IRRS (13), como se muestra en la fig. 5a, en la cual se observa como la intensidad reflejada en IRRS aumenta a medida que disminuye la rugosidad de la superficie, de forma que el método de Sanders y col. conducirá a graves errores en el análisis cuantitativo si antes no se ha hecho un estudio exhaustivo de la rugosidad superficial.

Sin embargo, a pesar de esto, la hipótesis de Sanders

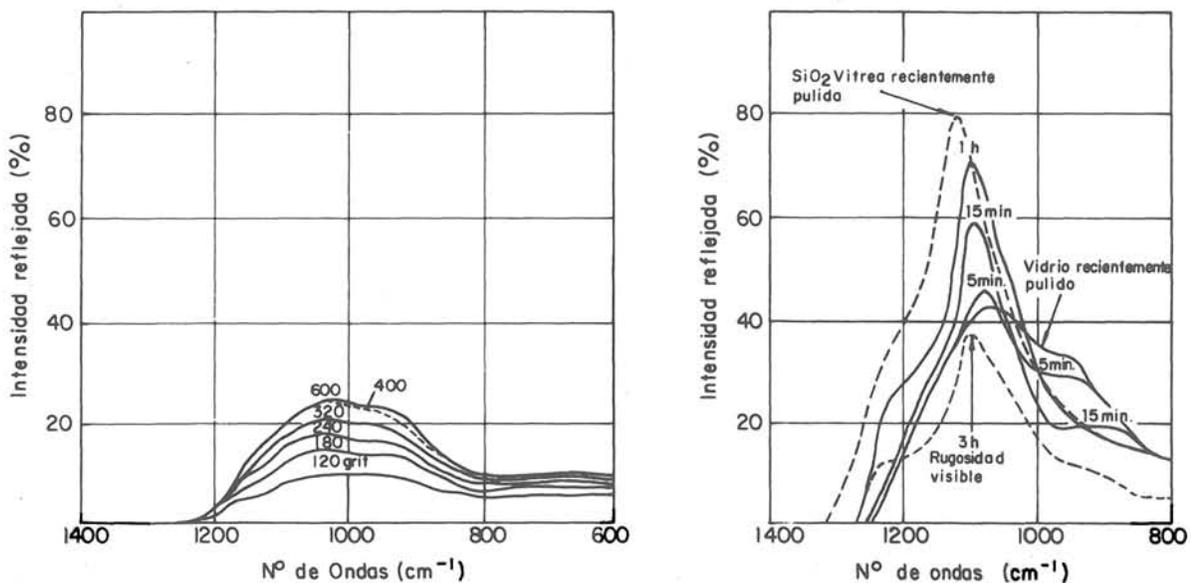


Fig. 5.—a) Efecto de la rugosidad de la superficie sobre la intensidad de la reflexión en infrarrojos.

b) Espectro de infrarrojos de sílice vítrea y de un vidrio 20 Na₂O 80 SiO₂ recién pulidos y del mismo vidrio tras diversos tiempos de corrosión a 100° C.

y col. puede dar una idea semicuantitativa de la composición de la superficie, así como ayudarnos al mejor conocimiento de la cinética y el mecanismo de las reacciones que dan lugar a la formación de capas ricas en SiO_2 en la superficie de los vidrios, basándose en los cambios espectrales que ocurren a lo largo de estas reacciones.

Sanders y Hench (13) han estudiado el mecanismo de corrosión de un vidrio de composición 67% SiO_2 33% Li_2O (% moles) por el H_2O , midiendo las variaciones en la intensidad reflejada de los picos obtenidos para la superficie de vidrio tratada en función de tiempo de corrosión y comparándolas con las obtenidas para una muestra de vidrio no tratado y recientemente pulido para evitar los efectos ambientales.

Los espectros obtenidos son mostrados, en una representación tridimensional, en la fig. 6. Como puede observarse el pico a 1100 cm^{-1} asignado al modo de tensión del Si-O (LS) se agudiza y aumenta de intensidad, ocurriéndole lo mismo al pico a 475 cm^{-1} asignado al «rocking» Si-O (R) (tensión-torsión). A tiempos de corrosión grandes aparece un pico atribuible al modo de flexión de grupo Si-OH, lo cual parece corroborar que al aumentar el tiempo de corrosión se forma una capa cada vez más rica en SiO_2 . Apoyando estas afirmaciones puede comprobarse que el pico a 925 cm^{-1} (asignado a la tensión

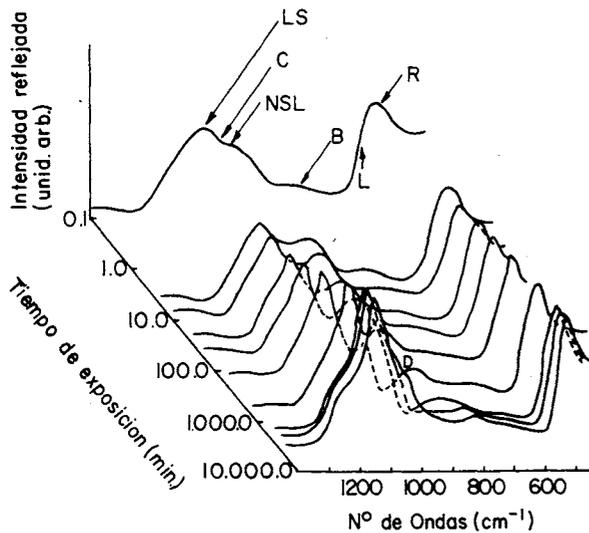


Fig. 6.—Cambios en el espectro de reflexión de infrarrojos del vidrio 33L con el tiempo de exposición en agua a 10°C .

Si-O no puente (NLS) y asociado con los iones alcalinos en la superficie), y el pico a 520 cm^{-1} (asignado a la vibración de iones Li^+ (L)) hechos pueden llevar a la conclusión de que existe una progresiva disminución de iones Li^+ en la superficie a medida que aumenta el tiempo de corrosión.

Varios autores han demostrado que los desplazamientos de la frecuencia de los picos de infrarrojo pueden ser usados para el análisis cuantitativo de la composición de superficies de vidrios binarios e incluso ternarios. Esta afirmación se basa en que la rugosidad de la superficie originada por la corrosión, no influye en la localización

de los máximos de los picos de infrarrojo, tal y como puede apreciarse en la fig. 5a.

Clark y col. (12) han estudiado la corrosión de vidrios de silicato sódico y sodocalcicos en un medio acuoso mediante este método. Basándose en la afirmación de Hanna (12) de que la localización del máximo de la tensión Si-O (que en la SiO_2 vítrea está a 1110 cm^{-1}) depende de la presencia de iones alcalinos en la superficie, ya que es función de la presencia de los oxígenos no puentes necesarios para acomodar la orientación al azar de los grupos SiO_4 . Así pues, este pico se desplaza a menores valores del número de ondas y simultáneamente disminuye la intensidad cuanto mayor es el contenido del ion alcalino en la superficie.

La fig. 5b muestra el espectro de un vidrio binario en el que se observa que el máximo del pico, asignado a la tensión Si-O a 1070 cm^{-1} para el vidrio sin tratar recientemente pulido, se desplaza hacia valores superiores del número de ondas y su intensidad se incrementa al aumentar el tiempo de corrosión. Por otro lado el máximo del pico Si-O no puente, se desplaza hacia valores menores del número de ondas, llegando a desaparecer al aumentar el tiempo de corrosión. Ambas observaciones indican la existencia de una difusión de iones Na^+ y la creación de una capa rica en SiO_2 .

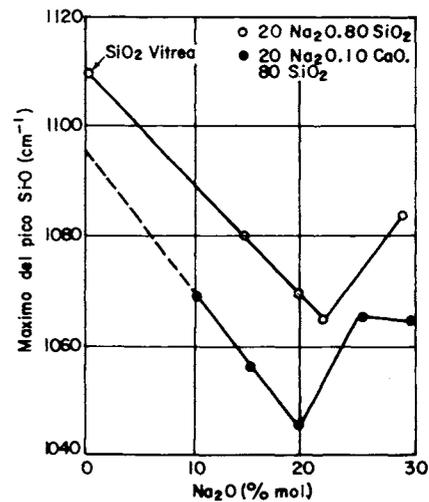


Fig. 7.—Curva de calibrado del máximo del pico asignado a la tensión Si-O, en función de la concentración del Na_2O .

○ Vidrio 80 SiO_2 20 Na_2O
● Vidrio 70 SiO_2 20 Na_2O 10 CaO

Por otro lado en la fig. 7 se demuestra el por que de la utilización del máximo del pico-asignado a la tensión Si-O para análisis cuantitativos, ya que es muy sensible a variaciones en la cantidad de Na_2O en la composición del vidrio. Como puede observarse, a medida que aumentamos el contenido de Na_2O en el vidrio, este máximo se desplaza a valores inferiores del número de ondas, guardando una relación lineal, si bien para contenidos superiores al 20% en moles de Na_2O se observa un aumento en el valor de su número de ondas, lo cual parece ser debido a que se sobrepasa el valor crítico del número de oxígenos no puente (O/Si 2.5).

La sustitución de CaO por SiO₂ provoca que el pico se desplace a valores de número de onda inferiores comparados con otros vidrios en los que la concentración de Na₂O sea la misma y no exista CaO.

En la fig. 8 puede comprobarse que el valor del número de ondas en la localización del pico asignado a la tensión Si-O, es función del tiempo de corrosión y de la temperatura, aumentando al incrementarse ambos factores. Para un mismo tiempo el aumento de la temperatura provoca que el pico de la tensión Si-O se localice a mayores valores del número de ondas observándose que este aumento es muy brusco en los primeros instantes de la reacción, suavizándose después, lo cual nos hace pensar que la formación de la capa rica en SiO₂ es mas rápida al

donos, además, datos cuantitativos de la composición de las mismas.

La técnica de adsorción ha sido igualmente utilizada por Scholzc (2) para el estudio de la constitución de la capa de ataque, obteniendo los resultados que fueron discutidos ya, en un trabajo anterior (1). Aunque este autor utilizó láminas sopladas de vidrio muy finas, es posible el empleo de la espectroscopia infrarroja utilizando la técnica convencional de dilución de la muestra en BrK, aplicando programas convencionales de acumulación, tal y como han puesto de manifiesto Rodríguez y Oteo (15). Este tipo de estudios permite seguir las reacciones de lixiviación, tal y como han puesto de manifiesto Gomez, Rodríguez y Oteo (16) para un vidrio E.

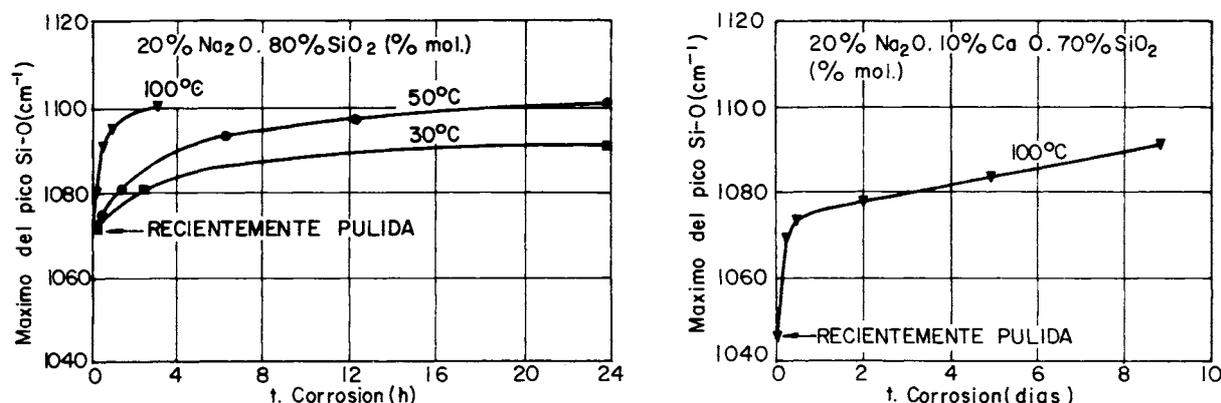


Fig. 8.—Gráfica del máximo del pico asignado a la tensión Si-O, en función del tiempo de corrosión, para los vidrios: a) 80 SiO₂ 20 Na₂O b) 70 SiO₂ 20 Na₂O 10 CaO

aumentar la temperatura y que esta supone una barrera a la difusión de iones Na⁺.

Para concluir diremos que la técnica IRRS nos suministra un conocimiento estructural de la superficie así como un mejor entendimiento de la cinética y mecanismos de formación de capas ricas en SiO₂ en la superficie de vidrios atacados con soluciones acuosas suministran-

3.2. Espectroscopia electrónica Auger (AES)

Como se ve en la tabla II la excitación de la superficie a estudiar se lleva a cabo en esta técnica mediante bombardeo de la muestra con un haz de electrones, de manera que son ionizados los átomos que se encuentran en su camino, emitiendo un electrón de la capa interna cuya

TABLA II

TECNICAS PARA EL ANALISIS DE SUPEFICIES DE VIDRIOS

METODOS	TIPO DE EXCITACION	TIPO DE DETECCION	PROFUNDIDAD DE ANALISIS
Análisis químico por espectroscopia electrónica (ESCA)	hν	e ⁻	5 - 20 Å
Espectroscopia electrónica Auger (AES)	e ⁻	e ⁻	5 - 20 Å
Espectroscopia dispersiva de iones (ISS)	Ion	Ion	5 - 20 Å
Espectroscopia de masas de ion secundario (SIMS)	Ion	Ion	5 - 20 Å
Radiación inducida por haz iónico			5 - 20 Å
Decapado con haz de iones Ar y posterior Utilización de las técnicas anteriores.			5 - 2000 Å
Elipsometría	hν	hν	< 10 > 1000 Å
Espectroscopia de reflexión infrarroja (IRRS)	hν	hν	0,2 - 0,5 μm
Microsonda electrónica (EMP)	e ⁻	hν	1,5 μm
Microscopio electrónico de barrido (sem con energía dispersa de rayos X. EDXA)	e ⁻	e ⁻	1,5 μm
Análisis dielectrico de superficies	e ⁻	e ⁻	~ 1 - 10 μm
Espectroscopia de fluorescencia de rayos X	hν	hν	10 μm

vacante es ocupada por un electrón de la capa externa. La energía liberada en este salto es emitida en forma de fotones, o bien transferida a un electrón de la capa externa que es emitido, el cual es el denominado electrón Auger (17).

De lo expuesto podemos sacar dos conclusiones básicas: 1) que la espectroscopia de electrón Auger (que denominaremos AES en adelante) es una técnica extremadamente específica para los átomos que se encuentran en las capas atómicas superficiales más próximas, ya que solo los electrones Auger emitidos por estos átomos se detectan sin que hayan sufrido ninguna pérdida de energía, mientras que los emitidos por átomos más internos sufrirán una gran pérdida de energía por colisiones, contribuyendo tan solo al fondo del espectro (17). 2) que el análisis químico es posible debido a que la energía del electrón Auger es característica de cada átomo (17) por lo que dicho análisis consiste en registrar la distribución de energía de estos electrones Auger representándola frente a la energía del Electrón como se ve en el espectro de la fig. 9.

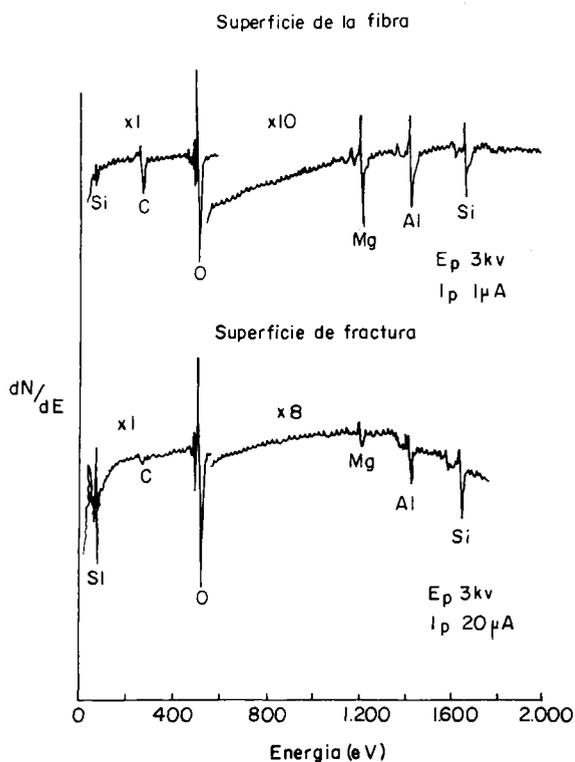


Fig. 9.—Espectros Auger del vidrio E.

El AES representa, por lo tanto, una técnica instrumental capaz de suministrarnos información química cualitativa y semicuantitativa (18), sobre la superficie más próxima. Es capaz de analizar todos los elementos excepto el H y el He y con una sensibilidad elevada.

Recientemente ha sido introducida en el estudio y caracterización de las superficies de los vidrios, debido a que el rendimiento Auger (número de electrones expulsados de la muestra/número de electrones en el rayo primario) es relativamente más alto para los elementos

ligeros, los cuales son constituyentes principales en los vidrios.

Sin embargo, la AES presenta una serie de problemas importantes en el estudio de superficies de vidrios como es la naturaleza aislante de las mismas (17). Por otro lado, se han descrito a menudo en la bibliografía los efectos del bombardeo de electrones sobre la superficie de un sólido y que también provocan problemas al estudiar superficies vítreas, entre los que debemos destacar: a) el aumento de la temperatura, b) la desorción inducida por el haz de electrones, c) la inducción de cargas en la superficie (19).

Sin embargo, no son estos los únicos efectos observados, ya que Rynd y Rastogi (17) utilizando AES para la determinación real de la composición en la superficie de fibras de vidrio E y S, han observado que cuando la intensidad de corriente del rayo incidente es alta, se inducen daños en la superficie del vidrio S y que al aumentar el tiempo de exposición al rayo incidente sobre la superficie, se aumenta la intensidad del pico de Al y disminuyen las de Si y Mg, notando que este efecto no se produce al estudiar en las mismas condiciones una superficie de fractura del mismo vidrio S.

Este fenómeno es explicable, según Poppa y Elliot (17) por la inducción de altas temperaturas superficiales que darán lugar a la reducción de Al_2O_3 a Al, lo que hace suponer que los materiales del corazón de la fibra actúan como sumidero de calor manteniendo baja la temperatura de la superficie de la fibra.

Además de los ya descritos debemos destacar como uno de los más importantes factores que limitan el uso de esta técnica, el aumento de la movilidad iónica de los cationes que no forman parte de la red vítrea y que se induce por el bombardeo electrónico durante el análisis. Fue Lineweaver (19) quien dio la explicación a este efecto, postulando que los electrones del haz primario penetran en el vidrio, hasta una profundidad que es función de la energía del haz de electrones, dando lugar a la aparición de una zona de carga negativa que se supone atrae a los iones positivos móviles, tales como el Na^+ , situados en sus proximidades. De esta forma, es explicable la dificultad existente a la hora de analizar iones alcalinos en vidrios mediante espectroscopia de electrón Auger, debido a su migración bajo el haz de electrones.

Gossink y col. (19) hacen un estudio extenso de la disminución de la señal de alcalinos durante el análisis de vidrios del tipo $M_2O \cdot SiO_2$ y $M_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ (donde $M = Na$ y/o K), aplicando la espectroscopia Auger, de forma que el análisis de todos los vidrios estudiados se hizo bajo condiciones de rayo comparables y el efecto de contaminación de la superficie fue minimizado mediante la fractura de las muestras «in situ» y a alto vacío.

Estos autores observaron que para un vidrio de $SiO_2 \cdot K_2O$ (% moles) y condiciones de haz primario determinadas, fig. 10a la altura de pico a pico de la señal de K disminuye rápidamente a medida que aumenta el tiempo de exposición de la muestra al haz primario, así como que la altura de las señales de Si y O aumentan, pero de una forma mucho menos drástica. Gossink y col., justifican estas variaciones suponiendo que durante el análisis, el potasio sufre un aumento en su movilidad iónica, como explicaba Lineweaver, y al abandonar esta la zona analizada, causa un aumento proporcional de la concentración de Si y O en dicha zona.

Otro efecto observado por estos autores es el de que la caída en la señal de potasio, muestra una especie de meseta en los primeros instantes del análisis, lo cual no lo atribuyen a un tiempo de residencia necesario para que la zona analizada alcance una cierta temperatura y se inicie la migración del potasio (el cual sería menor que 1 seg.), sino que es debida a que la señal de potasio tiene una caída exponencial retardada. Este hecho es explicable según la teoría de Lineweaver, ya que los electrones del haz primario van a parar a una cierta profundidad en el vidrio y por lo tanto la disminución de la concentración de potasio en esta zona, tardara algún tiempo en manifestarse en la superficie.

También estos autores han observado para un vidrio de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ que la altura pico a pico de la señal de sodio disminuye rápidamente, inmediatamente después de iniciar el análisis, como se muestra en la fig. 10-b.

Comparando las señales de sodio y potasio en vidrios similares vieron que la disminución de la señal de sodio era mucho mas drástica que en el caso del potasio, tanto es así que se hace dudosa una determinación fiable de la señal de sodio inicial.

La explicación dada para este fenómeno se fundamenta en el mayor coeficiente de autodifusión para el sodio que para el potasio lo cual implica una mayor movilidad iónica para el primero.

En el caso de un vidrio 10% K_2O 10% Na_2O 80% SiO_2 , la altura pico a pico de la señal de potasio con respecto al tiempo seguía una disminución similar a la del vidrio 20% K_2O 80% SiO_2 , sin embargo la disminución de la señal de sodio es mucho menos drástica que en el vidrio 20% Na_2O 80% SiO_2 lo cual es lógico en el caso del sodio ya que el coeficiente de autodifusión de los iones alcalinos disminuye por el efecto alcalino mixto, pero es difícilmente explicable el comportamiento del potasio ya que en su caso también debería de disminuir su coeficiente de autodifusión y por lo tanto su movilidad iónica.

Gossink y col. han estudiado igualmente el caso de los vidrios de $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$ y de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, eviden-

ciando que en estos casos la altura pico a pico de la señal del ion alcalino disminuye con el tiempo de exposición de una forma mucho mas drástica que en el caso de vidrios de silicato alcalino, como se demuestra en la fig. 10c para el vidrio $\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$.

También puede observarse que la altura pico a pico de la señal de calcio, aumenta con el tiempo de exposición en una proporción tal que no es explicable por el aumento de la concentración de calcio en la zona analizada producido por la migración de los iones alcalinos en esa zona.

También es difícil explicar la drástica disminución de la señal de los iones alcalinos en estos vidrios ya que la presencia de CaO provoca una disminución de los coeficientes de autodifusión de los mismos y por lo tanto de su movilidad iónica.

Hasta aquí podemos apreciar la variación de las señales de los iones alcalinos desde el punto de vista de la composición del vidrio. Sin embargo, Gossink y col. (19) y Pantano y col. (18) han puesto igualmente de manifiesto que la caída de señal de los iones alcalinos depende también y en gran manera de las condiciones del haz electrónico y de la temperatura de la muestra.

Pantano (18) asegura que condiciones de haz electrónico poco severas reducen la fuerza productora de la volatilización o difusión del sodio, mientras que bajas temperaturas reducirán su movilidad iónica. En la fig. 11 puede observarse como en condiciones de haz electrónico de 1 A y 3 keV a temperatura ambiente se detecta una señal fiable para el análisis de Na en un vidrio sodocalcico comercial, si bien el valor de la altura del pico debe tomarse en los primeros instantes del análisis, ya que disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición.

En esta figura es igualmente observable que al disminuir la temperatura hasta la del nitrógeno líquido (77 K), la señal del sodio permanece relativamente mas estable con el tiempo de exposición.

Pantano y col. (18) aseguran que la variación de la

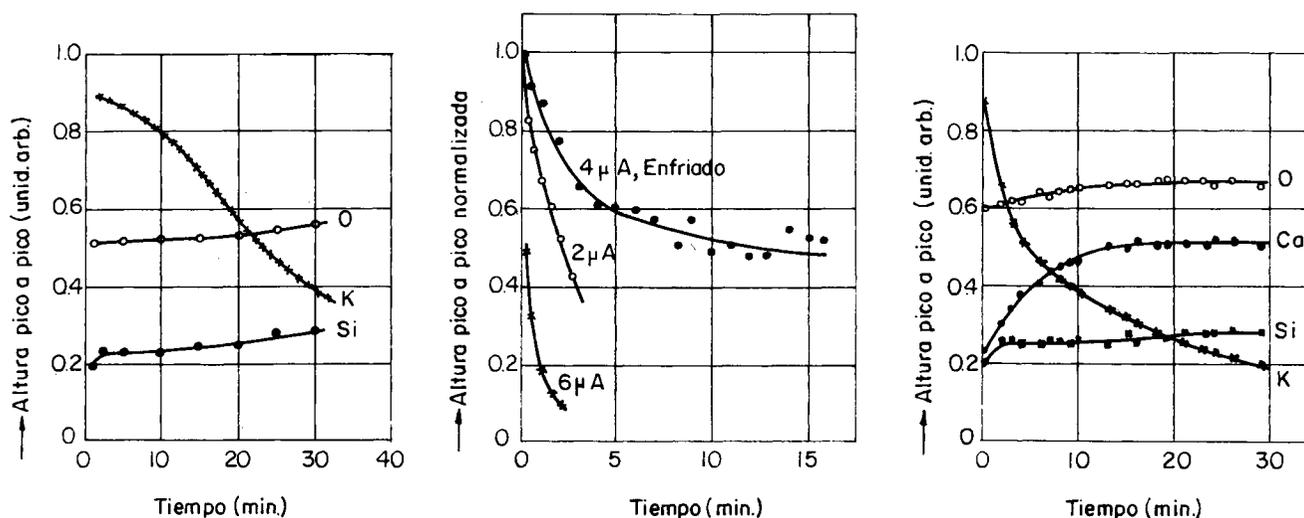


Fig. 10.—Alturas pico a pico en función del tiempo de exposición en AES para los vidrios:
 a) 80 SiO_2 20 K_2O con haz electrónico de 15 A y 3 KeV.
 b) 80 SiO_2 20 Na_2O con haz de 3 KeV.
 c) 70 SiO_2 20 K_2O 10 CaO con haz de 1.5 KeV. y 10 A.

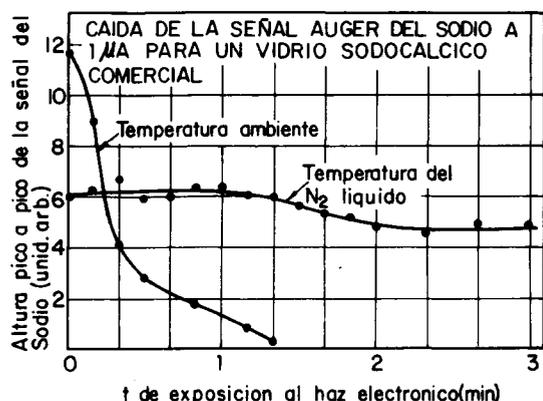


Fig. 11.—Variación de la altura pico a pico de la señal Auger del sodio con respecto al tiempo de exposición a un haz de electrones de 1 Å de una superficie de vidrio sodocalcico comercial.

señal de los iones alcalinos con respecto al tiempo de exposición está más relacionada con la corriente del haz incidente que con su energía, y que a corrientes de haz electrónico más alta, la caída en la señal de los iones alcalinos es mucho más drástica, fenómeno que ha sido comprobado por Gossink y col. (19) como se muestra en la fig. 10b, en la cual se observa que la caída de la señal del sodio con respecto al tiempo es mucho más drástica en el caso de corrientes de haz electrónico de 6 Å, que para valores de 2 Å y 4 Å. Es de notar también que la disminución en la señal del sodio para corrientes de 4 Å a bajas temperaturas, es de mucho más suave que para corrientes de 2 Å a temperatura ambiente.

En estas condiciones cabe concluir que la medida más próxima a la altura real del pico de sodio se obtiene a una corriente de haz electrónico mínima y en los primeros instantes del análisis (18).

Teniendo en cuenta estos condicionamientos la AES permite conocer la composición de la superficie de un vidrio e incluso es un método válido para el estudio de perfiles de composición del vidrio, ya que combinada con un decapado superficial progresivo con iones Ar, nos permite determinar la composición de las diferentes superficies a que va dando lugar el decapado iónico. Un ejemplo de lo dicho se muestra en la fig. 12 que represen-

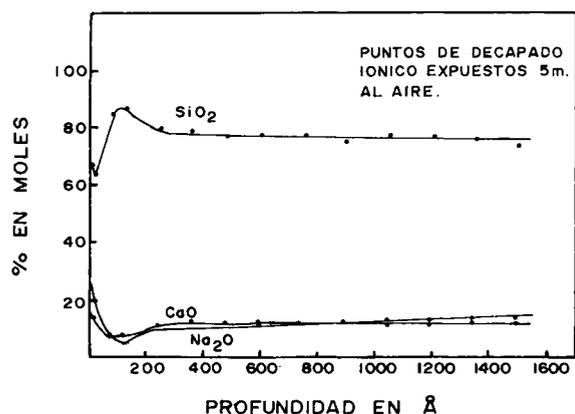


Fig. 12.—Perfiles de composición obtenidos por espectroscopia electrónica Auger combinada con decapado iónico de un vidrio sodocalcico después de cinco minutos expuesto al ambiente del laboratorio.

tan los perfiles de composición de un vidrio sodocalcico expuesto durante 5 minutos al ambiente del laboratorio.

3.3. Análisis químico por espectroscopia electrónica (ESCA)

Como se observa en la tabla I la mayor diferencia existente entre la espectroscopia Auger y el ESCA reside en el tipo de excitación, ya que en ESCA este se lleva a cabo mediante un haz monocromático de rayos X. La emisión resultante consiste en fotones y fotoelectrones siendo los últimos los registrados al obtener el espectro. Al contrario que en la espectroscopia Auger, los fotoelectrones que se registran en ESCA proceden de las transiciones primarias (17).

Las energías cinéticas medidas dependen en gran manera de la energía de atracción de los electrones en sus orbitales atómicos, la cual viene dada por el tipo de enlace entre los elementos, o lo que es igual, esta energía de atracción puede interpretarse en términos del grado de enlace iónico o covalente entre los átomos (17). Por estos motivos, esta técnica suministra información cuantitativa de los elementos existentes, ya que dicha energía de atracción es típica de cada elemento, y a la vez información estructural, ya que podemos predecir el tipo de enlace (17).

Por otro lado, el ESCA no plantea los problemas de ataque a la superficie de la muestra ni el aumento de la movilidad iónica de los iones alcalinos descritos para la Auger, ya que en este caso el tipo de excitación es un haz monocromático de rayos X. Asimismo tampoco da lugar a un aumento excesivo de la temperatura en la superficie. Además la profundidad a la que es sensible ESCA es aproximadamente la misma que la AES. El análisis cuantitativo de los datos también requiere la determinación de la «sensibilidad relativa» de cada elemento, para lo que se sigue un método parecido al utilizado en AES.

La sensibilidad relativa de ESCA dependerá en gran manera de la fuente de excitación, ya que al ser el tipo de excitación un haz de rayos X no será independiente del tubo de rayos X elegido o del elemento del cátodo, etc.

Para terminar, recalcaremos que ESCA es una técnica complementaria para AES y nunca exclusiva a la hora de hacer un exhaustivo estudio de las superficies de vidrios, si bien es verdad que es la que más información química nos suministra, ya que nos da datos de composición, tipo de enlaces, estados de oxidación, etc.

Por último cabe decir que una interpretación cuantitativa adecuada de los datos suministrados por la AES, requiere una determinación de la «sensibilidad relativa», de cada elemento, cuyos factores de sensibilidad incluyen las probabilidades relativas para la emisión de electrones Auger, que son función del entorno químico y que depende de la densidad del material, de las diferencias de profundidad a las que se emite el electrón (17).

Asimismo es necesaria la puesta a punto de una técnica de calibración de las alturas pico a pico, para lo cual se normaliza todo el espectro obtenido, tomando como patrón el de un vidrio cuya composición es perfectamente conocida, o bien el de la masa de vidrio estudiado, ya que su composición es conocida.

Si usamos como patrón de calibración el espectro de la masa de vidrio, este se obtendrá después de sucesivos decapados iónicos de la superficie, hasta que obtengamos

espectros en los que las alturas de los picos de los diferentes elementos no varían. Por otro lado, como todas las superficies que vamos a analizar, excepto la original, son superficies obtenidas mediante la técnica de decapado iónico, habría que calibrar las alturas de los picos de superficies obtenidas por decapado iónico mediante un sistema similar al anterior, que nos de cuenta de cualquier efecto diferencial provocado por el decapado iónico sobre la composición superficial media.

En la calibración de los espectros se toma como valor unidad la intensidad de un pico de alta energía, ya que, aunque teóricamente el resultado del análisis no depende de la energía del pico, los picos de baja energía están superpuestos en un fondo que varía con gran rapidez dificultando la precisión de las medidas, y además los electrones de baja energía son muy susceptibles a cualquier ataque y a pequeñas contaminaciones (17).

Como conclusión añadiremos que según Pantano y col. (18) los perfiles de composición son aproximaciones, aunque los cambios en la composición (altura de los picos) detectados mediante espectroscopia electrónica Auger combinada con decapado iónico son características de los gradientes químicos reales.

Este prolijo y largo resumen sobre la AES viene justificado por la importancia que tiene la utilización de esta técnica en el estudio de la superficie del vidrio en todo el mundo, y que en el futuro deberá desarrollarse en nuestro país, para su aplicación en estudios del tipo de los descritos.

BIBLIOGRAFIA

1. HERNANDEZ, J.A. y OTEO, J.L.: Reacciones de la superficie del vidrio con soluciones acuosas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 21 (1982) 81-97.
2. SCHOLZE, H.; HELMREICH, D. y BOKARDJEV, I.: Untersuchungen über das Verhalten von Kalk-Natroglassern in verdünnten sauren. *Glastechn. Ber.* 48 (1975) 237-247.
3. OWENS, D.R.; HAMLIN, A.G. y PHILLIPS, T.R.: Measurement of adsorption isotherms of reactive gases by Gas-Chromatographic technique. *Nature.* 201 (1964) 4922.
4. POLANYI, M.: Adsorption from the standpoint of the third isotherm. *Verh. Deut. Phys. Ges.* 16 (1914) 1012-1016.
5. HUANG, R.J.; DEMIREL, T. y MCGEE, T.D.: Adsorption for water vapor on E-glass. *J. Amer. Ceram. Soc.* 55 (1972) 399-405.
6. SEWELL, P.A.: Physical adsorption on massive glass surfaces. *Glass. Technol.* 8 (1977) 108-112.
7. SEWELL, P.A. y MORGAN, A.M.: Methanol vapor adsorption on silica and soda-lime-silica-glass. *J. Amer. Ceram. Soc.* 52 (1969) 136-138.
8. JEDNACAK-BISCAN, J. y PRAVDIC, V.: Adsorption phenomena on glass surfaces. *J. Coll. Interf. Sci.* 75 (1980) 322-327.
9. DIEZ, J.C.; NIETO, M.I.; DABRIO, M.V. y OTEO, J.L.: Vapor adsorptions and surfaces structure of nitrated silicoborate glasses. *Intermat. Congress on Celass, Praha* 1977.
10. MARTIN, D.M.; AKINC, M. y SHIN MOO OH.: Effect of forming and aging atmospheres on E-glass strength. *J. Amer. Ceram. Soc.* 61 (1978) 308-311.
11. RUBIO, J.; RODRIGUEZ, M.A. y OTEO, J.L.: Determinación de calores isostéricos de adsorción de vidrios silicobóricos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 25 (1986) 1, 19-24.
12. CLARK, D.E.; ETHRIDGE, E.C.; DILMORE, M.F. y HENCH L.L.: Quantitative analysis of corroded glasses using infrared frequency shifts. *Glass Technol.* 18 (1977) 121-124.
13. SANDERS, D.M. y HENCH, L.L.: Mechanism of glass corrosion. *J. Amer. Ceram. Soc.* 56 (1973) 373-377.
14. Wilks Scientific Corporation: Internal reflection spectroscopy. *Edit. South Norwalk, Connecticut, U.S.A. (1965).*
15. RODRIGUEZ, M.A. y OTEO, J.L.: Atacabilite chimique des verres de silicoborate de sodium. *XIII International Congress on Glass. Hamburg.* 1983.
16. GOMEZ, F.J.; RODRIGUEZ, M.A. y OTEO, J.L.: Constitución de los hidroxilos superficiales formados durante el ataque al vidrio E por soluciones acuosas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 24 (1985) 3, 187-188.
17. RYND, J.P. y RASTOGI, A.K.: Characterization of glass surfaces by electron spectroscopy. *Surf. Sci.* 48 (1975) 22-43.
18. GOSSIONK, R.G.; DOVEREN VAN, H. y VERHOEVEN, J.A.T.: Decrease of the alkali signal during Auger analysis of glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 37 (1980) 111-124.
19. PANTANO, C.G.; DOVE, D.B. y ONODA, G.Y.: Glass surface analysis by Auger electron spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 19 (1975) 41-53.