

Caracterización estructural de vidrios del sistema SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O mediante espectroscopías IR y Raman

A. TAMAYO, S. PÉREZ-VILLAR, F. RUBIO, M. A. RODRÍGUEZ, J. RUBIO, J.L. OTEO

Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Campus Cantoblanco, Madrid, España.

En este trabajo se han estudiado mediante espectroscopías IR y Raman dos series de vidrios del sistema SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O con contenidos fijos del 10 y 20% de Na_2O . Los resultados obtenidos en cuanto a la evolución de las bandas IR o Raman son concordantes con los encontrados en la bibliografía, sin embargo en este trabajo se estudian más a fondo dichos resultados sobre todo en relación al índice de polimerización (IP) de la estructura vítrea de sílice y su variación para cada sistema. Se ha comprobado cómo el IP disminuye al aumentar el contenido en Boro con la relación B/Si excepto para contenidos en B pequeños lo que en principio podría indicar que estos últimos vidrios no han sido fundidos correctamente y no se ha llegado a una completa homogenización de la mezcla vitrificable. Finalmente se ha analizado la relación BO_4/BO_3 en función del contenido en Na_2O observándose cómo el número de grupos BO_4 es mayor cuando el contenido en Na_2O está comprendido entre 0.3 y 0.4 molar.

Palabras clave: Vidrios, Silicoboratos de Sodio, IR, Raman, Índice de Polimerización.

Structural characterization of glasses in the system... by Raman and Ir Spectroscopies

Infrared and Raman spectroscopies have been used to analyze two series of sodium silicoborate glasses with 10 % and 20 % of Na_2O . The obtained results are in accordance with those found in literature when using Raman and Infrared spectroscopies, however here it has been analyze in more detail the Polimerization Index (IP) of both systems. It has been observed that IP decreases with B concentration except for low B content glasses. This result has been assigned to an incomplete melting of such glasses due to the high temperatures needed to obtain well-melting glasses. Finally, it has been analyzed the BO_4/BO_3 ratio as a function of the Na_2O concentration, showing that as it would be expected the high BO_4 concentration appears when the Na_2O concentration is between 0.3 – 0.4 in moles.

Key words: Glass, sodium silicoborate, IR, Raman, Polimerization Index.

1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios de borosilicato de sodio poseen un elevado interés tanto científico como tecnológico ⁽¹⁾ lo que es debido a su relativo bajo punto de fusión y a su elevada resistencia química. El interés científico de estos vidrios se debe a que los óxidos de silicio y de boro son ambos formadores de vidrio pero, mientras que el óxido de silicio solamente forma tetraedros polimerizados en una, dos o tres dimensiones en las que el silicio siempre está en coordinación 4, sin embargo el óxido de boro forma diferentes unidades estructurales en forma de anillos, polímeros, etc., en las que el boro puede estar en coordinación 3 o 4. Además, la incorporación del óxido de sodio en estos vidrios no solamente da lugar a la rotura de enlaces para formar oxígenos no puente, sino que puede y de hecho modifica la coordinación de los átomos de boro, modificación que depende de las relaciones Na/B y B/Si ⁽²⁾. Finalmente, también hay que tener en cuenta que el Na presente en estos vidrios tiende a agruparse en las proximidades de los átomos de B más que con los de Si, lo que da lugar a estructuras de gran interés científico, como anteriormente se ha mencionado.

Debido a todo esto que se acaba de comentar, los vidrios de borosilicato de sodio han y siguen siendo estudiados y año tras año aparecen nuevos estudios intentando avanzar aún más en

el conocimiento de la estructura en función de la composición química de los mismos así como en función de otras variables como pueden ser su historia térmica, tratamientos, etc. Para llevar a cabo estos estudios la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) tanto de ^{29}Si como de ^{11}B son, posiblemente, las más utilizadas en cuanto a determinar su estructura ^(3, 4, 5, 6), ya que permiten obtener una medida cuantitativa de la fracción de las diferentes unidades Qn presentes en el vidrio, donde n es el número de oxígenos puente en una unidad tetraédrica. Sin embargo últimamente se ha comprobado que la espectroscopía Infrarroja (IR) y sobre todo la espectroscopía Raman son técnicas que dan lugar a interesantes resultados. Así, la espectroscopía Raman se ha utilizado para estudiar multitud de sistemas vítreos en los que se han podido inferir las unidades estructurales presentes tanto en orden de corto alcance como en orden de medio alcance ^(5, 6, 7, 8). En este mismo sentido, la espectroscopía IR permite inferir la proporción de unidades Qn de forma similar a como se obtiene con los espectros Raman o con los espectros RMN ⁽⁹⁾.

Últimamente se ha demostrado que la espectroscopía Raman es una técnica muy útil para determinar el índice de polimerización de una red vítrea ^(10, 11). El grado de

polimerización de la red vítrea está relacionado con la cantidad de unidades Q^n ($n=0, 1, 2, 3$ y 4) que existe en el vidrio, siendo n el número de oxígenos puente de enlaces Si-O-Si. Así, la sílice vítrea posee el mayor índice de polarización, mientras que a medida que se incorporan elementos alcalinos, dicho índice disminuye (¹²).

En este trabajo se han fundido una serie de vidrios de silicoborato de sodio y se han obtenido los espectros IR y Raman correspondientes a partir de los cuales se han calculado los cambios estructurales que produce la sustitución de SiO_2 por B_2O_3 para una misma concentración de Na_2O . Dado que la técnica Raman permite realizar los espectros directamente sobre la muestra sin llevar a cabo ningún tipo de preparación, podrá comprobarse como su aplicación permite obtener resultados de forma rápida y precisa sobre la estructura del vidrio.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los vidrios

En este trabajo se han analizado diferentes vidrios de los sistemas $xSiO_2 \cdot (90-x)B_2O_3 \cdot 10Na_2O$ y $xSiO_2 \cdot (80-x)B_2O_3 \cdot 20Na_2O$, así como sílice vítrea comercial. Los vidrios cuyas composiciones se recogen en la Tabla 1 fueron preparados por fusión en horno de gas a las temperaturas de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas. Previamente las materias primas (arena de sílice, ácido bórico y carbonato de sodio) fueron mezcladas durante 2 horas. Los vidrios se colaron en molde de latón calentado a $300\text{ }^\circ\text{C}$, dejándolos enfriar hasta temperatura ambiente en el mismo molde. Posteriormente fueron recocidos a temperaturas comprendidas entre 300 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ en horno eléctrico. Finalmente se sacaron del horno y se guardaron en desecador a vacío. Por otro lado, la sílice vítrea utilizada de elevada pureza y con un contenido en hidroxilos inferior a 30 ppm , fue proporcionada por el Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Trento (Italia) siendo también guardada en desecador hasta su análisis.

TABLA 1.- COMPOSICIONES MOLARES DE LOS VIDRIOS ESTUDIADOS.

	SiO_2	B_2O_3	Na_2O
S7B2Na1	70	20	10
S7B2Na1	60	30	10
S7B2Na1	50	40	10
S7B2Na1	40	50	10
S7B2Na1	60	30	10

S7B2Na2	70	10	20
S7B2Na2	60	20	20
S7B2Na2	50	30	20
S7B2Na2	40	40	20
S7B2Na2	30	50	20
S7B2Na2	20	60	20

2.2 Espectroscopía IR y Raman

Los espectros infrarrojos se realizaron mediante el método de dilución en KBr. Para ello se utilizó 1 mg de muestra y 300 mg de KBr mezclados rápidamente y prensados a $2, 5$ y 8 Tm durante 2 minutos cada vez. Los espectros se obtuvieron mediante un equipo Spectrum BX (Perkin-Elmer) en el intervalo $1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ utilizando una resolución de 1 cm^{-1} . Se realizaron 10 barridos para cada muestra a los cuales se les restó el espectro del fondo (background) en todos los casos.

Los espectros Raman se realizaron en la superficie de cada muestra utilizando un microscopio óptico a 50 aumentos. El equipo Raman utilizado fue el in Via (Renishaw) iluminado con láser de 514.5 nm y una potencia de 25 mW y polarización HH. Se realizaron 5 espectros Raman para cada muestra. El intervalo analizado fue el de $1500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$. Dado que las bandas de las tensiones de deformación de los enlaces Si-O-Si están muy polarizadas, en las medidas Raman se utilizó polarización VV (vertical-vertical) para intensificar dichas bandas. Las áreas de las bandas de los espectros Raman se analizaron mediante el programa de análisis propio del equipo in Via.

3. RESULTADOS

3.1 Espectroscopía IR

En la figura 1 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a los vidrios silicobóricos con un contenido en Na_2O del 10% así como el de la sílice vítrea en el intervalo comprendido entre 1600 y 400 cm^{-1} . Como puede observarse, el espectro de la sílice vítrea presenta unas bandas bastante nítidas cuyas principales absorciones tienen lugar a 1180 y 1080 cm^{-1} y que corresponden a las vibraciones de tensión del enlace Si-O-Si, componentes TO y LO respectivamente. La banda situada sobre los 800 cm^{-1} corresponde a la vibración del tetraedro de SiO_4 y la intensa banda centrada sobre los 460 cm^{-1} es debida a las vibraciones de flexión del enlace O-Si-O. Todas estas bandas indican una estructura vítrea bien consolidada.

Por otro lado, los espectros de los vidrios silicobóricos con 10 % de Na_2O muestran, además de las bandas de la sílice vítrea, nuevas bandas asignadas a la presencia de B_2O_3 en ellos ya que varían con la concentración de este óxido en la composición del vidrio. En primer lugar, la incorporación del 10% Na_2O y 20 % B_2O_3 a la sílice vítrea produce un desplazamiento de las bandas situadas a 1180 y 1080 cm^{-1} hacia menores frecuencias. Es conocido que, para vidrios de silicato, la vibración IR situada a 1080 cm^{-1} depende del valor medio del ángulo del enlace Si-O-Si y que un aumento en la frecuencia de dicha banda indica un aumento en dicho ángulo (¹³). Por lo tanto, el descenso observado en la posición de esta banda al incorporar Na_2O y B_2O_3 , indica que el ángulo de enlace disminuye. En relación con las bandas debidas al tetraedro de sílice (800 cm^{-1}) o a las vibraciones de flexión del enlace O-Si-O (460 cm^{-1}), la incorporación de B_2O_3 da lugar a un descenso en su intensidad indicando la incorporación de B_2O_3 a la estructura vítrea. También se observa la aparición de una ligera banda sobre los 1410 cm^{-1} que se corresponde con la vibración del enlace BO en anillos boroxol.

A medida que se va incorporando más boro al vidrio, el

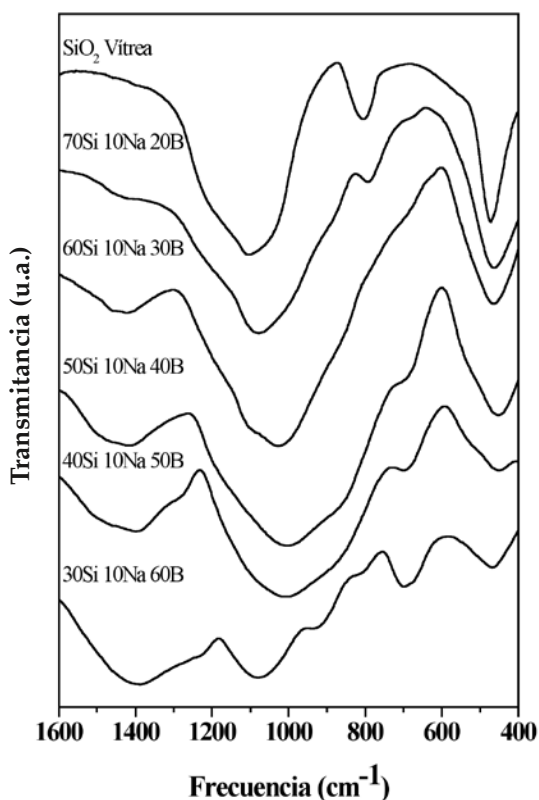


Figura 1.- Espectros infrarrojos correspondientes a vidrios silicobóricos para una concentración constante del 10% de óxido de sodio.

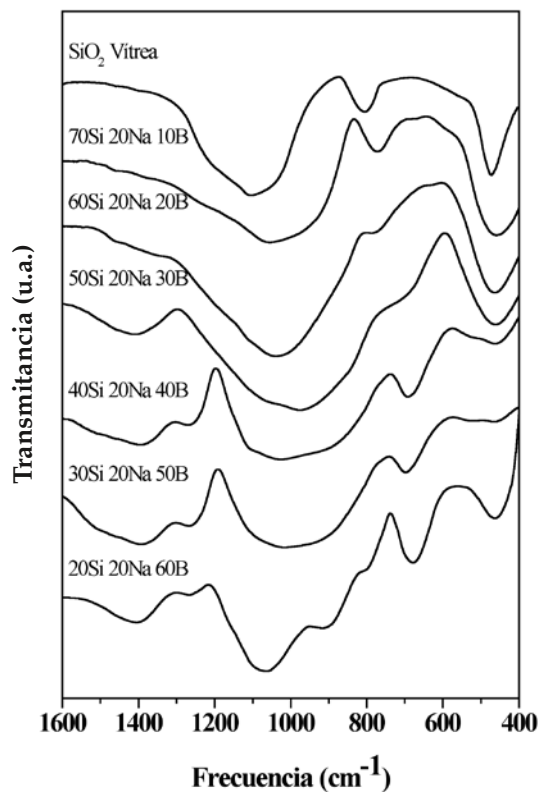


Figura 2.- Espectros infrarrojos correspondientes a vidrios silicobóricos para una concentración constante del 20% de óxido de sodio.

espectro va cambiando de forma muy acusada. Así las bandas situadas a 1180 y 1080 cm^{-1} continúan desplazándose hacia menores frecuencias hasta una concentración máxima del 50% en B_2O_3 , pues para una concentración superior nuevo la banda aparece a 1080 cm^{-1} , lo que indica que el vidrio se ha separado en fases y que es la correspondiente a la de sílice la que da lugar ahora a dicha banda. Además, las bandas situadas a 800 y 460 cm^{-1} continúan disminuyendo en intensidad llegando a desaparecer la primera de ellas.

La incorporación de B_2O_3 no solo da lugar a lo que se acaba de comentar, sino que también se observa un aumento continuo de la banda situada a 1400 cm^{-1} y la aparición de tres nuevas bandas situadas a 1260, 950 y 700 cm^{-1} , debida la primera a la polimerización de grupos boroxol, la segunda es originada por la vibración de tensión de enlaces Si-O-B, y la tercera que presenta una forma asimétrica corresponde a las vibraciones de flexión tanto de enlaces B-O-B (720 cm^{-1}) como de Si-O-B (650 cm^{-1}). Como es de esperar, estas tres bandas aumentan en intensidad a medida que la SiO_2 va siendo sustituida por B_2O_3 (14).

También se observa la existencia de un hombro sobre los 570 cm^{-1} en la sílice vítrea el cual se desplaza hasta 530 cm^{-1} para la concentración de 50% en B_2O_3 y, para la siguiente concentración superior ya ha desaparecido volviendo a ser similar al de la sílice vítrea. Este resultados vuelve a indicar lo ya observado con la banda de 1080 cm^{-1} , que el vidrio de mayor concentración de B_2O_3 se ha separado en dos fases siendo una de ellas prácticamente sílice vítrea. En este hombro intervienen diferentes vibraciones de tensión y flexión de ambos constituyentes (15).

En la figura 2 se muestran los espectros IR correspondientes a estos vidrios de silicoborato de sodio con un contenido del 20% en Na_2O . Si se comparan estos espectros con los anteriores (Fig.1) en los que los vidrios contenían el 10% de Na_2O , se observa claramente como las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si decrecen en intensidad aumentando en gran medida la anchura de las mismas. Este aumento indica una relajación de la red vítrea debido a la incorporación de los átomos de sodio en la estructura. Al igual que ocurría en los espectros de la Fig.1 cuando se sustituye sílice por óxido de boro van desapareciendo las bandas asignadas a la red de sílice aumentando las bandas correspondientes a los grupos BO_3 a 1400, 1260 y 720 cm^{-1} y a los enlaces Si-O-B a 960 y 650 cm^{-1} . Así mismo, en el vidrio de composición 20 SiO_2 .60 B_2O_3 .20 Na_2O , se observa una clara separación de las fases de sílice y de boro.

3.2 Espectroscopía Raman

En las figuras 3 y 4 se presentan los espectros Raman para todos los vidrios estudiados con 10 y 20 % de Na_2O , respectivamente. Igualmente se incorpora el espectro Raman de la sílice vítrea para su comparación.

En la Figura 3 se observa como el espectro Raman de la sílice vítrea muestra bandas bastante anchas debido a que los ángulos de los enlaces Si-O-Si están ampliamente distribuidos en toda la estructura vítrea (15). Se aprecian claramente las bandas de defecto D_1 y D_2 situadas a 484 y 596 cm^{-1} , respectivamente, así como las bandas situadas a 460, 800 y 1100 cm^{-1} asignadas a enlaces Si-O-Si (16). La intensidad de la banda situada a 460 cm^{-1} es la más intensa debido a que es una banda muy polarizada (16). En los vidrios de $\text{SiO}_2\text{.B}_2\text{O}_3\text{.10Na}_2\text{O}$, aparecen también las bandas de los enlaces Si-O-Si si bien a

medida que la sílice se va cambiando por B_2O_3 el espectro va mostrando las bandas de este óxido en estructura vítrea (^{17,18}). El primer efecto observado es la disminución de las bandas de defecto y el aumento de intensidad de las bandas situadas sobre 1100 cm^{-1} . Este hecho es debido a la formación de una estructura vítrea más despolimerizada que la que presenta la sílice vítrea. Sin embargo, a partir de la relación 50/40 SiO_2/B_2O_3 la región de 1100 cm^{-1} comienza a decrecer en intensidad, hecho que ahora es debido al descenso de la concentración de SiO_2 en el vidrio.

En los vidrios de borato y silicoborato de sodio, el boro puede estar en diferentes grupos estructurales en forma de anillo tales como boroxol, triborato, pentaborato, tetraborato y diborato, entre otros, así como en estructuras lineales tales como metaborato, piroborato y ortoborato. En general los anillos de grupos borato muestran una banda a 770 cm^{-1} , mientras que el boroxol la origina a 810 cm^{-1} . Por otro lado, los grupos metaborato ($B_3O_6^{3-}$), piroborato ($B_2O_5^{4-}$) y ortoborato (BO_3^{3-}) originan bandas a 630 , 820 y 940 cm^{-1} , respectivamente. Respecto a las dos bandas situadas a 810 y 770 cm^{-1} , éstas se pueden observar en el espectro de la muestra $30SiO_2 \cdot 60B_2O_3 \cdot 10Na_2O$, es decir la misma en la que el espectro IR mostraba la separación de fases ya comentada. Por lo tanto, este vidrio puede considerarse que está separado en una fase rica en sílice y otra rica en borato de sodio. Este borato de sodio posee una relación $Na/B < 0.16$, lo que indica que todo el Na_2O se ha empleado en formar anillos de borato existiendo aun B_2O_3 vítreo que es el que está en forma boroxol, dando lugar a la banda de 810 cm^{-1} mencionada.

Sobre los 630 cm^{-1} aparece una pequeña banda originada por los grupos metaborato, banda que se da tanto en boratos de sodio como en silicoboratos de sodio (¹⁷). Esta banda se observa en todos los vidrios de borosilicato excepto en el de mayor contenido en B_2O_3 , debido a que no existe bastante Na_2O en la composición para romper los anillos de borato. La presencia de metaborato suele llevar acompañada la presencia de piroborato, sin embargo la banda de este grupo no se suele observar bien ya que aparece solapada con la de boroxol situada a 810 cm^{-1} .

De forma similar a los espectros Raman de la composición con 10 % de Na_2O , la Figura 4 muestra los de la composición con 20% de Na_2O . En estos espectros la evolución de las diferentes bandas es análoga a las comentadas en la Figura 3, observándose como el primer vidrio con 70% de SiO_2 ya muestra un espectro típico de silicato con intensas bandas en la región $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ indicando que la estructura está muy despolimerizada respecto a la de la sílice vítrea. En este caso, como el contenido en Na_2O es mayor que el de B_2O_3 ($Na/B = 2$) aparte de que todo el B_2O_3 está como grupos borato, metaborato y piroborato (¹⁷), una cierta concentración de Na_2O se incorpora a la fase de SiO_2 dando lugar el vidrio de silicato de sodio responsable de la alta intensidad de la región $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Esta alta intensidad indica que el vidrio está bastante despolimerizado (¹¹). A medida que aumenta la concentración de B_2O_3 la intensidad de esta región comienza a decrecer lo que indica que la red de silicato se está transformando en una de borosilicato en la que aumentan las bandas debidas a los grupos borato y boroxol situadas a 770 y 810 cm^{-1} , respectivamente. Es de notar que en el último vidrio con relación $Na/B = 0.33$, prácticamente solo se observa la banda de borato, aunque debe de existir también boroxol dado que aparece la banda de 1450 cm^{-1} asignada a los enlaces B-O-B en dicho anillo.

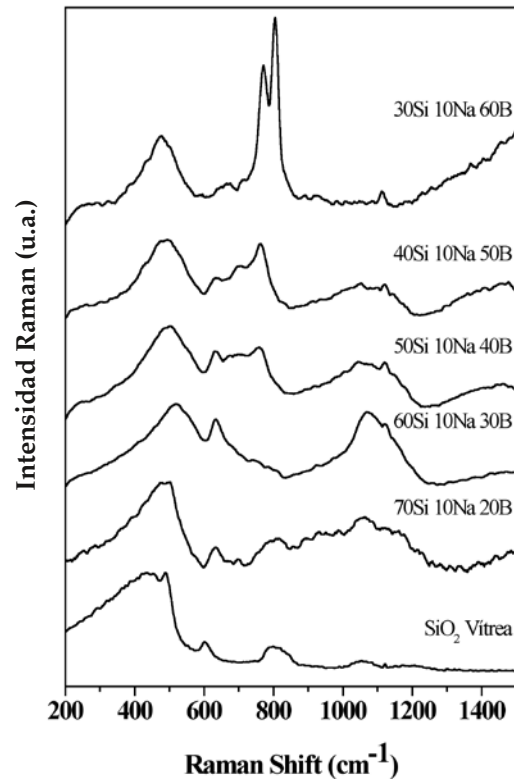


Figura 3.- Espectros Raman correspondientes a vidrios silicobóricos para una concentración constante del 10% de óxido de sodio.

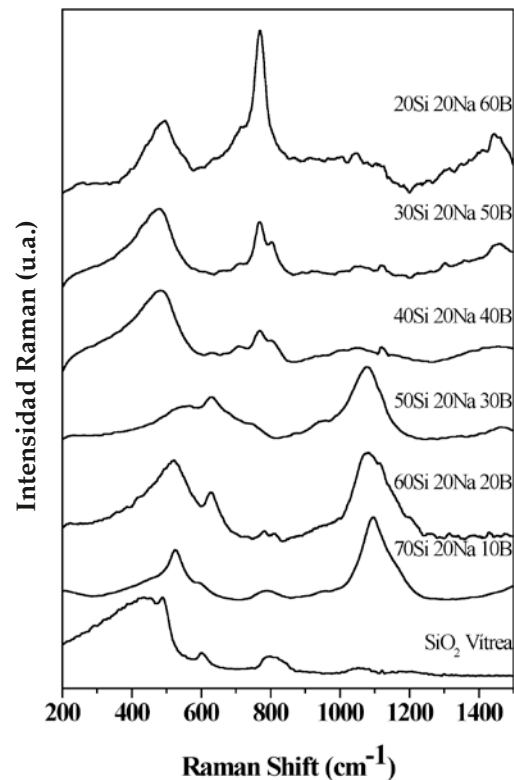


Figura 4.- Espectros Raman correspondientes a vidrios silicobóricos para una concentración constante del 20% de óxido de sodio.

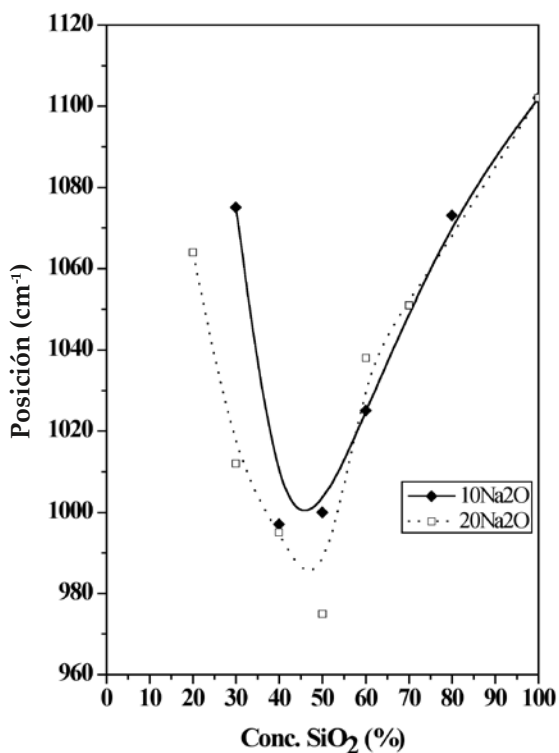


Fig. 5.- Posición de la banda asignada a la tensión del enlace Si-O-Si en vidrios de borosilicato de sodio.

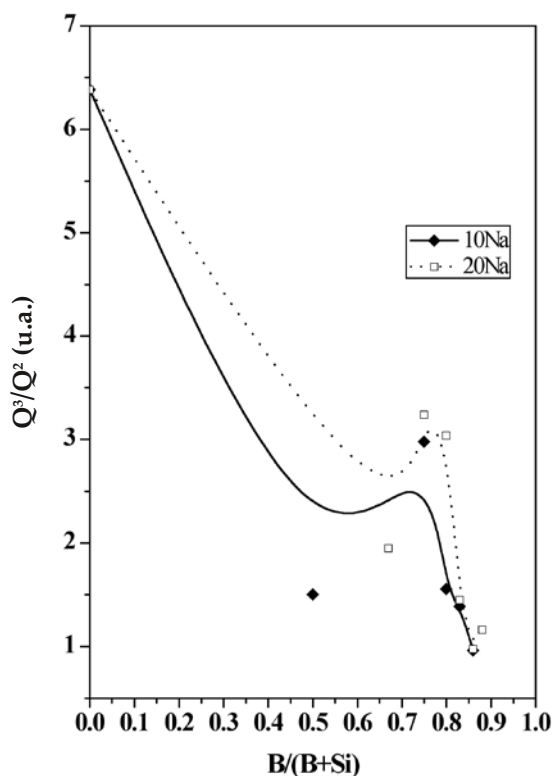


Figura 6. Relación Q^3/Q^2 en función del contenido en B.

Las bandas de defecto de la sílice desaparecen nada más incorporar Na_2O o B_2O_3 al vidrio no pudiendo ser observadas ya para la composición $60\text{SiO}_2\cdot 20\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Na}_2\text{O}$. Además, para esta composición y al aumentar la concentración de B_2O_3 se comienza a observar la banda de grupos metaborato situada a 630 cm^{-1} , banda que desaparece cuando la concentración de SiO_2 es inferior al 40%, tal y como indicaron Konijnendijk y Stevels (17).

4. DISCUSIÓN

El análisis de los diferentes grupos estructurales que forman los vidrios de borosilicato de sodio ha sido realizado en diferentes trabajos utilizando la espectroscopía IR (19), sin embargo son pocos los estudios llevados a cabo utilizando la espectroscopía Raman (20). En este trabajo se analizan con más detalle estos espectros en relación con la evolución de los distintos grupos estructurales así como con el cálculo del índice de polimerización, PI, y su relación con los resultados obtenidos mediante espectroscopía IR.

En la Figura 5 se muestra la variación de la posición de la banda de tensión atribuida a los enlaces Si-O-Si en función del contenido de SiO_2 en el vidrio. Como era de esperar la incorporación tanto de Na_2O como de B_2O_3 da lugar a un descenso en la posición de la banda mencionada hasta una concentración de SiO_2 comprendida entre el 40 y 50% en peso. Para concentraciones inferiores la posición vuelve a aumentar debido a que el vidrio está prácticamente separado en dos fases, siendo la de sílice la que vuelve a dar la posición típica de dicha banda (18). También se observa como dicho descenso en la posición es mayor cuanto más Na_2O posee el vidrio.

El análisis de las diferentes bandas que aparecen en estos espectros IR ya ha sido realizado por otros autores y por ello no se va a llevar a cabo aquí. Sin embargo si que se han estudiado los correspondientes espectros Raman de estos vidrios llevando a cabo la deconvolución de dichos espectros. El análisis de los espectros Raman se ha realizado mediante el procedimiento descrito por Mysen y col. (21). A todos los espectros se les aplicó la corrección de la línea base para lo cual se utilizó un polinomio de segundo orden en el intervalo $100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. La elección de dicho polinomio y el amplio intervalo de frecuencias es crucial para obtener una buena caracterización de las bandas que aparecen en los espectros Raman de los vidrios de silicoborato de sodio. Posteriormente se llevó a cabo la deconvolución de los espectros utilizando curvas gaussianas para todas las bandas que en ellos aparecían. Estas bandas se caracterizaron en términos de su posición y geometría (intensidad, anchura media y área) (19).

La deconvolución de los espectros Raman en el intervalo $800\text{ - }1200\text{ cm}^{-1}$ da lugar a 7 bandas de las cuales, la situada sobre los 810 cm^{-1} es originada fundamentalmente por los grupos boroxol, tal y como se ha comentado anteriormente. Esta banda está solapada con la situada a 800 cm^{-1} asignada al tetraedro SiO_2 . El resto de las bandas están situadas sobre 880 , 925 , 1000 , 1060 y 1200 cm^{-1} y pueden asignarse a los grupos Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 , respectivamente (11). En la Figura 6 se muestra la evolución de la relación Q^3/Q^2 en función del contenido en B para las dos series estudiadas.

De acuerdo con esta Figura 6, se puede observar como los espectros Raman proporcionan una información detallada sobre el efecto que tiene la sustitución de Si por B en vidrios

de una determinada concentración de Na. Así, la relación de áreas de los grupos Q^3/Q^2 aumenta hasta un contenido de SiO_2 del 60% con contenidos en B_2O_3 del 30 y 20 % y cuyos contenidos respectivos de Na_2O son del 10 y 20 %, y para mayores contenidos de B_2O_3 , dicha relación disminuye, para volver a aumentar en el caso de la sílice vítrea (valor más elevado debido a la mayor polimerización de este material). Según esta Figura 6, existen dos comportamientos en estos vidrios, comportamientos que están definidos por la concentración del 60% en SiO_2 . Así podrían definirse dos tipos de vidrios unos ricos en sílice y otros ricos en boro, siendo la separación de ambos la concentración de 60% en SiO_2 . De acuerdo con el modelo propuesto por el grupo de Bray (2), los iones modificadores de red se utilizan primeramente para convertir las unidades BO_3 en BO_4 antes de formar oxígenos no puente (NBO) en la red vítrea. Como el contenido de Na_2O utilizado es constante para cada grupo de vidrios estudiados, el aumento o el descenso de la relación Q^3/Q^2 observado en la Figura 6 puede explicarse por las variaciones en la relación Na/Si. Efectivamente, cuando el contenido en sílice aumenta en el vidrio, la relación Na/Si decrece y la relación Q^3/Q^2 debería aumentar continuamente. Sin embargo, el descenso observado en la Figura 6 para concentraciones de SiO_2 superiores al 60% indica que parte del Na_2O ha quedado retenido en la fase rica en SiO_2 lo que debe estar originado por una insuficiente temperatura o tiempo de fusión necesarios para una buena formación de vidrio. A partir del 60% en SiO_2 y contenidos de B_2O_3 superiores al 30% la relación Q^3/Q^2 disminuye, indicando que el vidrio se despolimeriza y, consecuentemente, la red de silicato en los vidrios ricos en boro permanece más despolimerizada que en los vidrios de borosilicato ricos en SiO_2 .

El grado de polimerización o índice de polimerización (IP) puede establecerse de acuerdo al criterio formulado por Colombari (11), el cual se basó en el espectro Raman de la sílice vítrea, espectro que consideró como del material vítreo más polimerizado y que debe usarse como valor de referencia. En este espectro la región espectral comprendida entre 300 y 800 cm^{-1} es mucho más intensa que la comprendida entre 900 y 1200 cm^{-1} , por lo que si se hace una relación entre las áreas encerradas en cada región espectral puede calcularse el grado de polimerización referido al de la sílice vítrea. En la Figura 7 se muestra la evolución de IP para las dos series de vidrios analizados en este trabajo. De nuevo se observa que la despolimerización de la red vítrea se produce nada más incorporar Na_2O al vidrio y que esta despolimerización va decreciendo a medida que aumenta la concentración de B_2O_3 . Este resultado indica que el Na_2O añadido a la composición del vidrio es el que destruye la red de sílice para formar oxígenos no puente, y que este Na_2O reacciona fundamentalmente con el B_2O_3 añadido dejando por lo tanto la red de sílice más polimerizada, resultado que concuerda con el modelo propuesto por Bray y col. (2). Si se compara esta Figura 7 con la Figura 5 en la que se analizaban los espectros IR, se puede comprobar como son bastante similares, indicando que ambas técnicas dan lugar al mismo resultado, si bien la espectroscopía Raman permite obtener más información sobre la red vítrea ya que se puede analizar la evolución de los diferentes grupos Q^n como del grado de polimerización de la red vítrea.

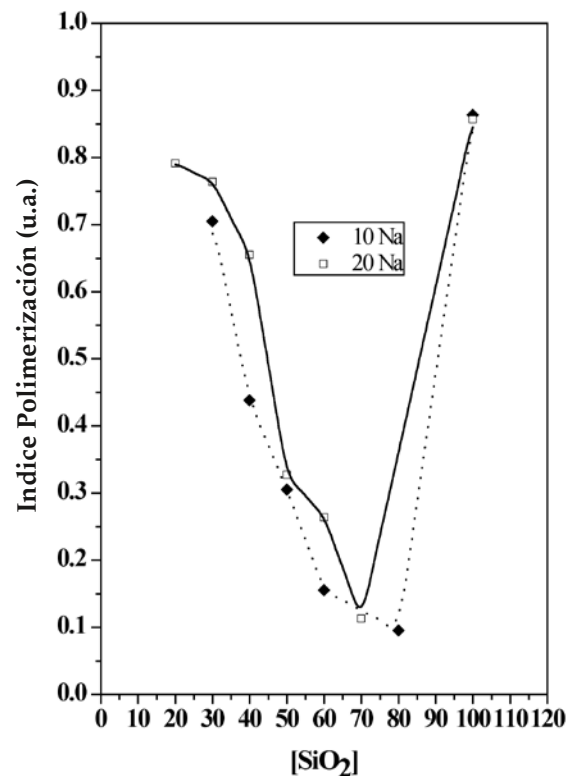


Fig. 7. Variación de IP en función del contenido en SiO_2 en los vidrios analizados.

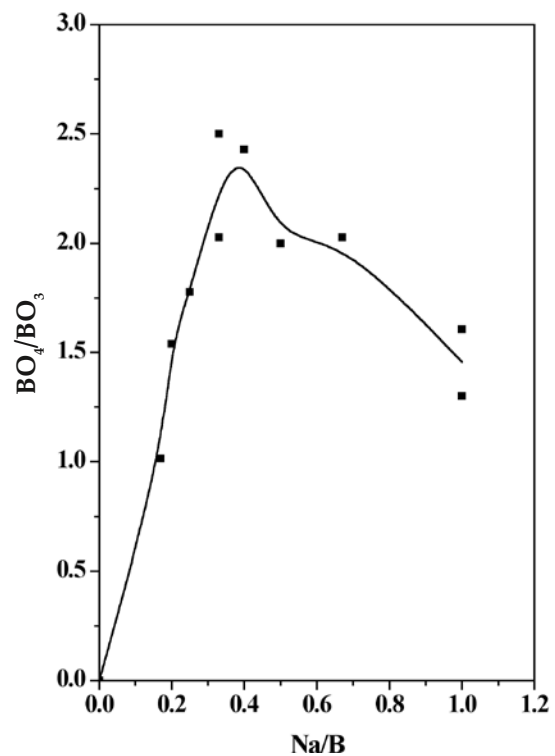


Figura 8. Evolución de las unidades BO_3 y BO_4 en vidrios de borosilicato de sodio.

Finalmente, tal y como propuso Bray ⁽²⁾ y se ha demostrado mediante diferentes técnicas, la incorporación de Na_2O a vidrios que contienen B_2O_3 da lugar a la formación de átomos de boro tetracoordinados (BO_4) a costa de los tricoordinados (BO_3) existentes en los grupos boroxol. En la Figura 8 se muestra la evolución de estos grupos en los vidrios estudiados en función de la relación Na/B. En esta Figura 8 puede comprobarse como la máxima concentración de grupos BO_4 tiene lugar para una relación Na/B comprendida entre 0.33 y 0.40, resultado similar al propuesto por Bray ⁽²⁾, lo que demuestra como la espectroscopía Raman es una técnica muy útil y rápida a la hora de analizar vidrios de borosilicato.

5. CONCLUSIONES

Las espectroscopías IR y Raman se han utilizado para caracterizar dos series de vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ en los que los contenidos de Na_2O eran constantes en cada serie, siendo del 10% y del 20% en cada una. Los resultados obtenidos son similares a los de otros autores, sin embargo en este trabajo se ha profundizado más en el denominado índice de polimerización, IP, de la estructura vítrea y su influencia con el contenido en B. Para ello se ha tomado como referencia a la sílice vítrea suponiendo que este vidrio posee el mayor valor de IP. Se ha observado que el IP disminuye al aumentar el contenido en Boro en las dos series de vidrios excepto para los contenidos mas bajos en B, resultado que se ha atribuido a la no completa homogenización de la estructura vítrea debido a las altas temperaturas que se requieren cuando el contenido en SiO_2 es elevado. También se ha estudiado la relación de unidades tri y tetracoordinadas pertenecientes a los átomos de boro (BO_4/BO_3) y su variación en función del contenido en Na_2O habiéndose observado cómo la concentración de unidades tetracoordinadas es mayor cuando el contenido en Na_2O está comprendido entre 0.3 y 0.4 molar.

Agradecimientos

José Luis Oteo, Miguel Ángel Rodríguez y Juan Rubio dedican este trabajo a José Ángel Hernández Povedano, miembro del grupo fundador del futuro Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos del Instituto de Cerámica y Vidrio, en el 25 aniversario de su fallecimiento.

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación de los proyectos del Ministerio de Educación y Ciencia de España (proyecto CTQ2006-15692-C02-02) y de la Comunidad de Madrid (proyecto S-0505/PPQ/000344).

BIBLIOGRAFÍA

- 1 J. M^a. Fernández Navarro. El vidrio. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 2003.
- 2 P. J. Bray, A.E. Geissberger, F. Bucholtz, I.A. Harris, *Glass Structure*, *J. Non-Cryst. Solids*, 52, 1-3, 45-66 (1982)
- 3 B. Gee, M. Janssen, H. Eckert, Local cation environments in mixed alkali silicate glasses studied by multinuclear single and double resonance magic-angle spinning NMR, *J. Non-Cryst. Solids*, 215, 1, 41-50 (1997)
- 4 R. Dupree, D. Holland, M. G. Mortuza, A MAS-NMR investigation of lithium silicate-glasses and glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids*, 116, 2-3, 148-160 (1990)
- 5 J.F. Stebbins, Identification of multiple structural species in silicate-glasses by Si-29 NMR, *Nature*, 330, 6147, 465-467 (1987)
- 6 H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The structural groups of alkali silicate-glasses determined from Si-29 MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids*, 127, 1, 53-64 (1991)
- 7 Z. N. Utegulov, J. P. Wicksted, G. Q. Shen, Role of Al formers and Na modifiers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-MgO-Eu}_2\text{O}_3$ glasses: Brillouin and Raman spectroscopy studies, *Phys. Chem. Glasses*, 45, 3, 166-172 (2004)
- 8 B. C. Bunker, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, Multinuclear nuclear-magnetic-resonance and raman investigation of sodium borosilicate glass structures, *Phys. Chem. Glasses*, 31, 1, 30-41 (1990)
- 9 D. De Sousa Meneses, G. Gruener, M. Malki, P. Echegut, Causal Voigt profile for modeling reflectivity spectra of glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 351, 124-129 (2005)
- 10 P. Colomban, Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics, *J. Non-Cryst. Solids*, 323, 180-187 (2003)
- 11 S. Pérez-Villar, J. Rubio, J. L. Oteo, Study of colour and structural changes in silver painted medieval glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 1833-1844 (2008)
- 12 S. Pérez-Villar, A. Tamayo, M. A. Mazo, F. Rubio, J. Rubio, Aplicación de las espectroscopias IR/ATR y Raman al estudio de la superficie de vidrios sometidos a molidura, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 47, 2, 89-94 (2008)
- 13 A. Agarwal, M. Tomozawa, Correlation of silica glass properties with the infrared spectra, *J. Non-Cryst. Solids*, 209, 166-174 (1997) 166
- 14 W.L. Konijnendijk, The structure of borosilicate glasses, *Philps Res. Repts. Suppl.*, 1, 1-223 (1975)
- 15 A. E. Geissberger, F. L. Galeener, Raman Studies of Vitreous SiO_2 versus fictive temperature, *Phys. Rev. B*, 28, 6, 3266-3271 (1983)
- 16 C. A. M. Mulder, Defect Structures in silica glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 95/96, 303-310 (1987)
- 17 W.L. Konijnendijk, J. M. Stevels, Structure of borate glasses studied by Raman-Scattering, *J. Non-Cryst. Solids*, 18, 3, 307-331 (1975)
- 18 W.L. Konijnendijk, J. M. Stevels, Structure of borosilicate glasses studied by Raman-Scattering, *J. Non-Cryst. Solids*, 20, 2, 193-224 (1976)
- 19 M. I. Nieto. Reacciones con Amoniaco de vidrios que contienen B_2O_3 como formador de Red. Tesis Doctoral. 1983
- 20 M. Lenoir, A. Grandjean, Y. Linard, B. Cochain, D.R. Neuville, The influence of Si,B substitution and of the nature of network-modifying cations on the properties and structure of borosilicate glasses and Melts, *Chemical Geology* 256, 316-325 (2008)
- 21 B. Mysen, L. W. Finger, D. Virgo, F. A. Seifert, Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses, *American Mineralogist*, 67, 686-695 (1982)

Recibido: 20-03-09

Aceptado: 28-07-09

Sociedad
Española
de Cerámica
y Vidrio

50

ANIVERSARIO
1960-2010

Octubre de 2010

Jornadas Técnicas y Actividades
en Andalucía, Aragón, Madrid
y Comunidad Valenciana

